

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**«Магнитные свойства ферритов с тройным
замещением»**

Работу выполнила:
студентка 219 М группы
Шипкова Елизавета Дмитриевна

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор
Перов Николай Сергеевич

Зав. кафедрой магнетизма
д. ф.-м. н., профессор Перов Н.С.

Москва
2023

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Обзор литературы.....	5
1.1 Ферриты	5
1.2 Магнитнотвердые и магнитномягкие ферриты-шпинели.....	10
1.3 Ферриты-шпинели с двойным замещением.....	11
1.4 Ферриты-шпинели с тройным замещением	15
1.5 Температурная зависимость намагниченности насыщения	19
Глава 2. Исследуемые образцы и методика измерений	21
2.1 Синтез.....	21
2.2 Структурная характеристика образцов	21
2.3 Методика измерений.....	23
Глава 3. Результаты и их обсуждение	25
3.1 Серия образцов $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	25
3.2 Серия образцов $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	29
3.3 Серия образцов $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	33
Основные результаты	38
Заключение	39
Список литературы	41

Введение

Создание новых магнитных материалов является постоянной актуальной задачей, так как оно способствует развитию и прогрессу новых технологий. Можно выделить 2 основных подхода к созданию новых магнитных материалов: первый – это создание абсолютно нового материала с новым элементным составом, и второй – это изменение состава уже известного материала, путем добавления в него других химических элементов. На практике первый вариант редко реализуется, так как существует множество разнообразных материалов и довольно сложно создать среди них абсолютно новый. Поэтому наиболее перспективным является вариант создания новых материалов путем добавления или замещения в уже известных материалах исходных элементов другими, причем этот вариант актуален для создания не только магнитных, но и абсолютно любых материалов. Таким образом под заданные требования можно создавать материалы, которые будут сочетать в себе магнитные свойства исходного материала и новых добавленных элементов, получая материал с новыми магнитными характеристиками.

Дополнительная возможность тонкого настраивания магнитных свойств материала, путем использования малого шага степени замещения дает возможность плавно варьировать магнитные свойства под заданные требования и расширяет диапазон применения этого материала. Одним из таких материалов является феррит. Сами по себе ферриты обладают широким диапазоном магнитных свойств, так как они включают в себя два класса материалов: магнитотвердые и магнитномягкие. Магнитотвердые обладают большим значением коэрцитивной силы, поэтому часто их используют в качестве среды, сохраняющей магнитное состояние, например, в устройствах хранения и записи информации или в качестве постоянных магнитов. Магнитномягкие ферриты, в отличие от магнитотвердых, обладают малым значением коэрцитивной силы, их основной областью применения являются устройства для высоких частот: они входят в состав морских, авиационных и сухопутных радиолокаторов, а также могут использоваться в качестве радио поглощающих материалов, где необходима маскировка объектов.

При замещении ионами других элементов ферриты могут переходить из магнитномягкого состояния в магнитотвердое и наоборот, что расширяет их потенциальную область применения.

Говоря о возможных областях применения ферритов, стоит выделить тот факт, что образцы в конечном счете могут использоваться в абсолютно разных климатических условиях, поэтому не менее важным является изучение магнитных характеристик при разных значениях температур, для определения их возможностей и широты диапазона приложений. Главным достоинством ферритов, отличающим их от других материалов,

является относительная простота и дешевизна производства. Во многих сферах этот параметр является основополагающим при подборе материалов.

Известно, что магнитные материалы изготавливают исходя из определенной области применения, так как метод приготовления, форма, размер и конечно же химический состав образца очень сильно влияют на конечные магнитные характеристики. Если же фиксировать методику изготовления и параметры образцов, и понемногу легировать образец ионами другого химического элемента, можно получать новые образцы с отличными магнитными характеристиками. Таким образом можно тонко настраивать магнитные свойства материалов, замещая в них одни химические элементы на другие.

Целью настоящей работы являлось изучение магнитных свойств и их температурных зависимостей трех серий образцов, легированных ионами $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ с малым шагом по степени замещения $x = 0,1$: $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных методом твердофазного синтеза.

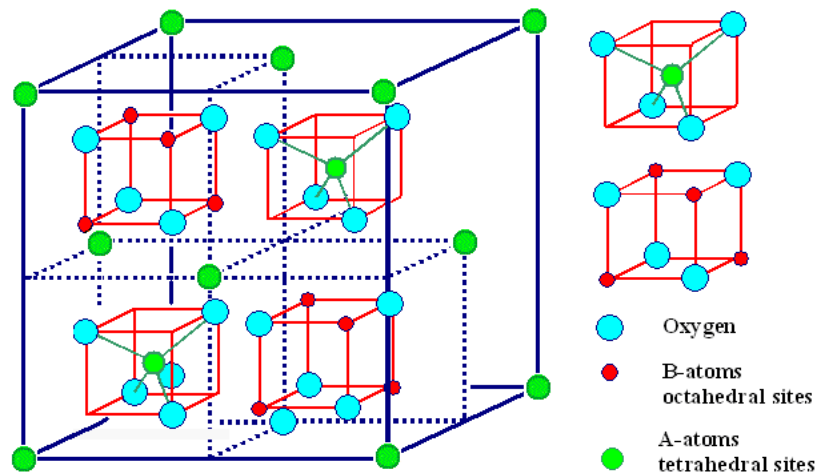
1.1 Ферриты

Ферримагнетики или, другими словами, ферриты представляют собой материалы, у которых, согласно теории Нееля, аналогично антиферромагнетикам магнитный момент различных подрешеток ориентирован антипараллельно, при этом намагниченности этих подрешеток сильно отличаются друг от друга, благодаря чему величина результирующего магнитного момента отлична от нуля. Поэтому наиболее емким определением ферримагнетика является термин “нескомпенсированный антиферромагнетик” [1]. Ферриты представляют собой оксидные соединения, одной из составляющих которых является окись трехвалентного железа Fe_2O_3 . Как правило, эти соединения можно описать следующей химической формулой: $xM_aO_b \cdot yFe_2O_3$, где M – какой-либо металл (Mn , Ni , Gd , Y и т.д.), a и b – целые числа. Основываясь на кристаллической структуре, ферриты могут быть разделены на 4 основных типа: ферриты-шпинели, ферриты-гранаты, гексаферриты и ортоферриты [2]. Рассмотрим кристаллическую структуру каждого из этих типов по отдельности.

Ферриты-шпинели

Данный тип ферритов обладает кристаллической решеткой минерала шпинели $MgAl_2O_4$. Общая структурная формула ферритов-шпинелей может быть записана как $MO \cdot Fe_2O_3$ или MFe_2O_4 , где M – двухвалентный металл (Ni , Co , Zn , Mn и т.д.).

Структура кристаллической решетки имеет плотную кубическую упаковку (рис. 1) [3]. Для описания структуры удобно разделить элементарный куб на 8 октанов (кубов). Анионы кислорода размещаются одинаково во всех октанах. Большие ионы кислорода O^{2-} , занимая положения в узлах решетки, образуют гранецентрированную кубическую решетку,



AB_2O_4 spinel The red cubes are also contained in the back half of the unit cell

Рисунок 1. Элементарная ячейка ферритов-шпинелей [3]

в междоузлиях которой находятся катионы – небольшие металлические ионы. Распределение ионов кислорода таково, что имеется 2 типа междоузельных позиций: тетраэдрическая позиция, окруженная 4 ионами кислорода и октаэдрическая, окруженная 6 ионами кислорода. Далее в работе будем называть тетраэдрическую позицию – А-позицией, октаэдрическую – В-позицией. Соответственно, назовем совокупность ионов, расположенных в узлах типа А – подрешетка А, совокупность ионов типа В – подрешетка В.

Элементарная ячейка шпинели содержит 8 молекул MFe_2O_4 , состоящий из 32 анионов кислорода, между которыми имеются 64 тетраэдрических (А) и 32 октаэдрических (В) позиций, частично заселенных катионами Fe^{3+} и M^{2+} . В зависимости от типа катионов (Fe^{3+} или M^{2+}) и их распределения по А и В-позициям, различаются 3 вида шпинелей: нормальная, обратная и смешанная [4].

- Нормальная шпинель – все ионы M^{2+} занимают А-позиции, а ионы Fe^{3+} занимают В-позиции: $(M^{2+}\downarrow)_A[Fe^{3+}\uparrow]_B O_4^{2-}$. Стрелками \downarrow и \uparrow указаны противоположные направления спина в А и В-позициях. К таким ферритам относятся феррит цинка ($ZnFe_2O_4$) и феррит кадмия ($CdFe_2O_4$).
- Обратная шпинель – все ионы M^{2+} занимают В-позиции, а ионы Fe^{3+} равномерно распределены между А и В-позициями: $(Fe^{3+}\downarrow)_A[M^{2+}\uparrow Fe^{3+}\uparrow]_B O_4^{2-}$. К таким ферритам относятся магнетит (Fe_3O_4) и ферриты Ni, Co, Mg, Cu[5], [6].
- Смешанная шпинель – ионы M^{2+} и ионы Fe^{3+} распределены по А и В-позициям произвольно: $(M_{1-\lambda}^{2+}\downarrow Fe_{\lambda}^{3+}\downarrow)_A[M_{\lambda}^{2+}\uparrow Fe_{2-\lambda}^{3+}\uparrow]_B O_4^{2-}$, где λ – параметр степени обращенности, соответствующий доли катионов А, находящихся в октаэдрических позициях. К таким ферритам чаще относятся смешанные ферриты или, например, ферриты, катионное распределение которых меняется с температурой [7], [8]. В общем случае при помощи параметра λ можно рассчитать распределение катионов.

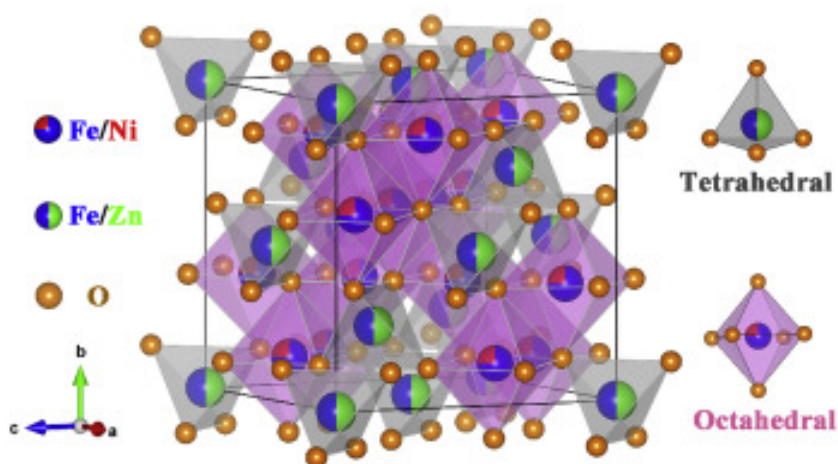


Рисунок 2. Смешанная шпинель Ni-Zn-феррита [7]

Из формулы видно, что при $\lambda = 0$ мы получаем нормальную шпинель, а при $\lambda = 1$ – обратную. На рисунке 2 представлена смешанная шпинель Ni-Zn-феррита.

В реальных структурах ферритов-шпинелей наблюдаются смещения ионов кислорода от их идеальных позиций, вследствие несовпадения объема ионов металлов и размера позиций, которые они занимают. Поэтому говоря о структуре ферритов-шпинелей следует упомянуть о параметре кислорода u , определяющем деформацию гранецентрированной кубической структуры. Он является количественной мерой смещения кислорода от идеального положения в шпинели и характеризует расстояние au между ионами кислорода и гранью куба, где a – параметр решетки. Для идеальной гранецентрированной кубической решетки кислородный параметр равен $u_{\text{идеал}} = \frac{3}{8}$ [9]

Так как образующие кристалл атомы (Fe) или ионы (M) обладают собственными магнитными моментами и эти моменты определенным образом упорядочены, то помимо кристаллической структуры можно также говорить и о магнитной структуре кристалла [10]. Согласно теории Нееля, спины ионов в узлах А и В в ферритах со структурой шпинели ориентированы в противоположных направлениях. Таким образом, результирующая намагниченность представляет собой разность между намагниченностями подрешеток – октаэдрической (В) и тетраэдрической (А) [11]. Обменная энергия в ферритах обусловлена косвенным (сверхобменным) взаимодействием между двумя ионами металлов А и В через

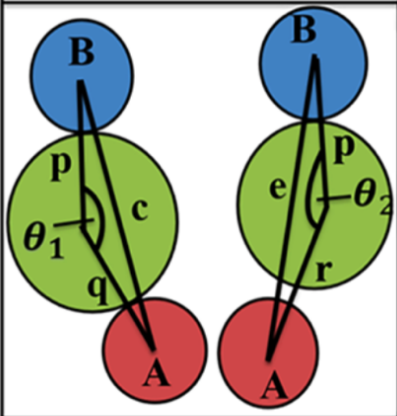
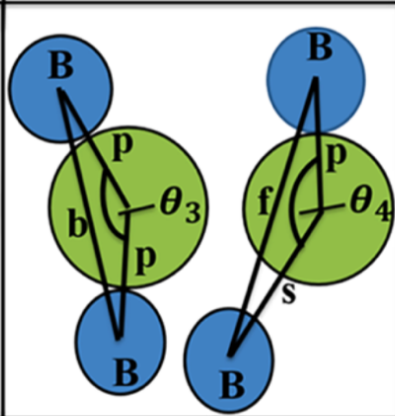
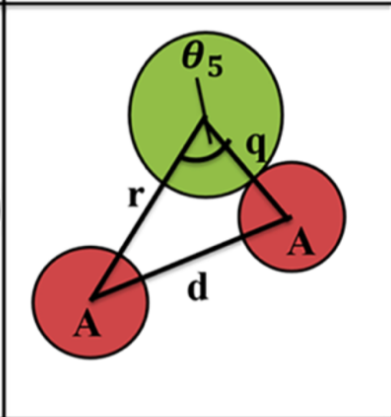
A-B	B-B	A-A
		
$\theta_1 = 125^{\circ}9'$ $\theta_2 = 154^{\circ}34'$	$\theta_3 = 90^{\circ}$ $\theta_4 = 125^{\circ}2'$	$\theta_5 = 79^{\circ}38'$

Рисунок 3. Конфигурации ионных пар в структуре шпинели между катионами металлов и анионом кислорода, дающие наибольший вклад в обменную энергию [12]

кислород О. Поэтому величина энергии обменного взаимодействия зависит от расстояния этих ионов до иона кислорода и от угла А – О – В. На рисунке 3 из работы [12] представлены все возможные конфигурации ионных пар в структуре шпинели, дающие наибольший

вклад в обменную энергию. Так как наибольшая обменная энергия соответствует углу 180° , а также она быстро уменьшается с увеличением расстояния, то из сравнения различных типов взаимодействия следует, что взаимодействия типа АВ сильнее других. Затем по

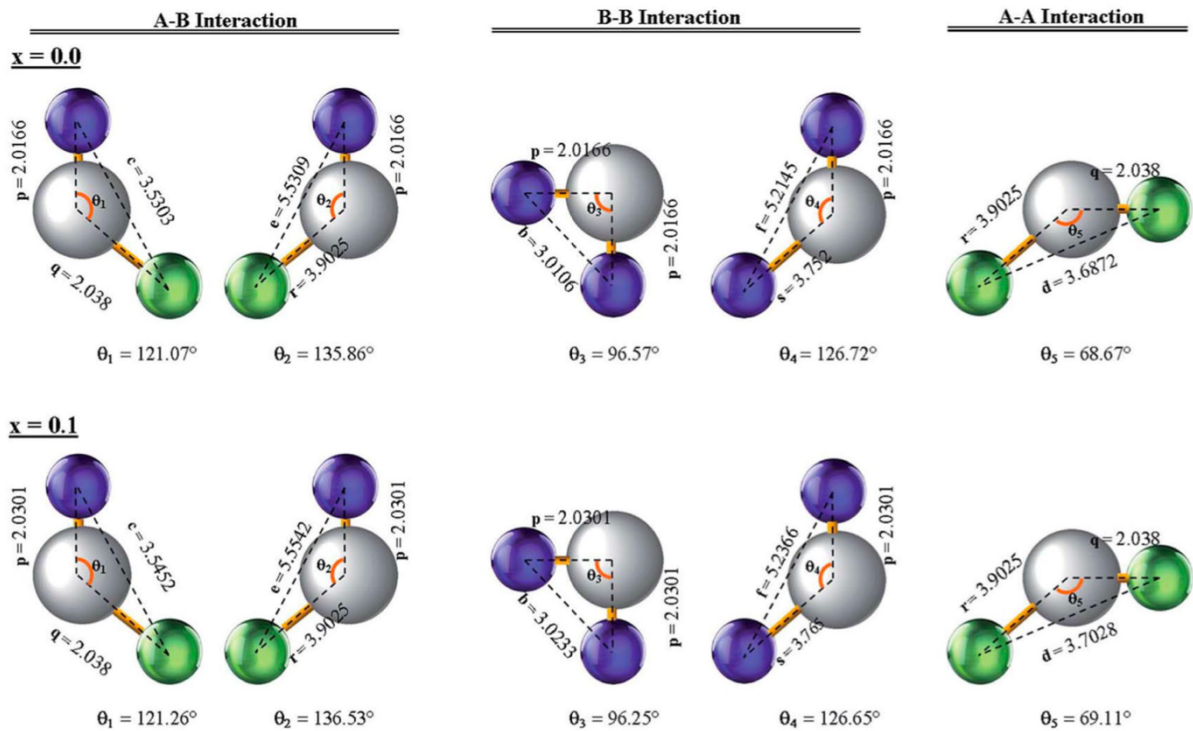


Рисунок 4. Межионные расстояния и валентные углы феррита $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Gd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ [13]

убыванию следует ВВ-взаимодействие и самое слабое АА-взаимодействие. В работе [13] был представлен обзор легированных ферритов со структурой шпинели, где на основе данных рентгеноструктурного анализа были рассчитаны их межионные расстояния и валентные углы. Результаты расчётов этих параметров для легированного феррита $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Gd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, при степени замещения $x = 0$ и $0,1$ авторы изобразили графически

Me-Me	Me-O	Bond angles
$b = \sqrt{2}\left(\frac{a}{4}\right)$	$p = a\left(\frac{5}{8} - u\right)$	$\theta_1 = \cos^{-1}\left[\frac{p^2+q^2-c^2}{2pq}\right]$
$c = \sqrt{11}\left(\frac{a}{8}\right)$	$q = a\sqrt{3}\left(u - \frac{1}{4}\right)$	$\theta_2 = \cos^{-1}\left[\frac{p^2+r^2-e^2}{2pr}\right]$
$d = \sqrt{3}\left(\frac{a}{4}\right)$	$r = a\sqrt{11}\left(u - \frac{1}{8}\right)$	$\theta_3 = \cos^{-1}\left[\frac{2p^2-b^2}{2p^2}\right]$
$e = 3\sqrt{3}\left(\frac{a}{8}\right)$	$s = a\sqrt{3}\left(\frac{1}{3}u + \frac{1}{8}\right)$	$\theta_4 = \cos^{-1}\left[\frac{p^2+s^2-f^2}{2ps}\right]$
$f = \sqrt{6}\left(\frac{a}{4}\right)$		$\theta_5 = \cos^{-1}\left[\frac{r^2+q^2-d^2}{2rq}\right]$

Рисунок 5. Выражения для определения расстояний катион-катион (Me-Me), катион-анион (Me-O) и валентных углов [13]

(рис. 4). Было получено, что магнитные свойства этого феррита зависели от А – О – В (АВ) взаимодействия, так как легирование Gd способствовало увеличению длины связи и изменению валентных углов, в результате намагниченность насыщения увеличивалась с ростом концентрации Gd.

Все межионные расстояния были определены согласно представленным на рисунке 5 формулам. Из них видно, что параметр кислорода u также влияет на величину обменной энергии [14].

Ферриты-гранаты

Кристаллическая структура этих ферритов изоморфна структуре минерала граната $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. Общая структурная формула ферритов-гранатов имеет вид $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, где R – трехвалентный ион редкоземельного элемента (Y, Cd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu и т.д.).

Структура граната относится к кубической сингонии. Аналогично шпинели, ячейка граната может быть разбита на 8 октанов с одинаковым расположением ионов в них. Ионы кислорода O^{2-} образуют структуру, где в междоузлиях между ионами кислорода размещены катионы железа Fe^{3+} или редкоземельные ионы R^{3+} . Распределение ионов кислорода таково, что имеется 3 типа междоузельных позиций: тетраэдрическая позиция, окруженная 4 ионами кислорода, октаэдрическая, окруженная 6 ионами кислорода и додекаэдрическая, окруженная 8 ионами кислорода. Октаэдрическая и тетраэдрическая позиции заселены ионами Fe^{3+} , а додекаэдрическая – ионами R^{3+} .

Намагниченность редкоземельных ионов с повышением температуры спадает очень быстро $\sim 1/T$, поэтому результирующий магнитный момент определяется в основном ионами железа, находящимися в тетраэдрической и октаэдрической позициях. Однако при низких температурах, магнитный момент редкоземельных ионов может значительно превышать результирующий магнитный момент ионов железа.

Гексаферриты

Гексагональные ферриты рассматривают, как родственные ферромагнитному магнетоплюмбиту $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Существует несколько типов гексаферритов (M, W, Y, Z, X). Их общая структурная формула записывается в виде $\text{M}^1\text{O} \cdot \text{M}^2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, где M^1 – двухвалентный ион металла, с ионным радиусом близким к кислороду (Ba, Sr, Ca, Pb), M^2 – двухвалентный ион металла, с малым ионным радиусом (Mn, Co, Ni, Zn и т.д.).

Кристаллическая структура гексаферритов имеет плотную упаковку ионов кислорода. В общем виде для всех гексагональных ферритов кристаллическая структура может быть рассмотрена, как усложненная структура шпинели, состоящая из трех типов блоков: шпинельных S (ось [111] которых направлена вдоль оси c) и гексагональных R и T. Блок S состоит из двух слоев кислорода, содержащих 8 ионов кислорода и 6 ионов железа.

Блок R состоит из трех слоев атомов кислорода, содержащих атомы железа и кислорода, и ион M^1 . Блок T состоит из четырех кислородных слоев, который помимо атомов железа и кислорода содержит ионы M^2 и M^1 [9]. Распределение ионов кислорода таково, что имеются три типа катионных позиций: тетраэдрическая, окруженная 4 ионами кислорода, октаэдрическая, окруженная 6 ионами кислорода и гексаэдрическая, окруженная 10 ионами кислорода. В общем виде кристаллическая структура гексагональных ферритов является комбинацией блоков S, R и T. Например, структура элементарной ячейки M-гексаферрита выглядит следующим образом: SRS^*R^* , где S^* и R^* – блоки S и R, повернутые на 180° вокруг выделенной оси c [15].

Ортоферриты

Данный тип ферритов имеет искаженную кристаллическую структуру перовскита $CaTiO_3$. Поэтому общая структурная формула ортоферритов $RFeO_3$, где R – трехвалентный ион редкоземельного элемента (Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd и т.д.). Искажение обусловлено малыми радиусами R-ионов по сравнению с ионами идеальной структуры перовскита.

Структура ортоферритов относится к ромбической сингонии. Орторомбическая элементарная ячейка ортоферритов содержит 4 молекулы $RFeO_3$ – 4 иона Fe^{3+} размещаются практически в центрах октаэдров, образованных ионами кислорода. Ионы редкоземельных элементов R^{3+} находятся в центрах простых кубов, образованных ионами Fe^{3+} и окруженные двенадцатью ионами кислорода.

Магнитная структура ортоферритов такова, что они имеют малую по значению намагниченность, так как обладают неколлинеарным антиферромагнетизмом и только при очень низких температурах, порядка нескольких кельвин, ферримагнетизмом.

В дальнейшем в работе будут рассматриваться ферриты со структурой шпинели. Их выбор был обусловлен следующими преимуществами: элементный состав шпинелей содержит широко распространенные в природе элементы – ионы двухвалентных металлов, благодаря чему шпинели являются доступными материалами. Их кристаллическая структура позволяет в широком температурном диапазоне наблюдать ферримагнетизм, который у ферритов-шпинелей наблюдается уже при комнатных значениях температуры, благодаря чему они являются активно используемыми материалами в разных областях.

1.2 Магнитнотвердые и магнитномягкие ферриты-шпинели

Ферриты разделяются на магнитнотвердые, характеризующиеся большим значением коэрцитивной силы (превышающим 100Э) и магнитномягкие, коэрцитивная сила которых, соответственно, много меньше 100Э. Примером магнитнотвердого феррита со структурой шпинели является феррит кобальта ($CoFe_2O_4$), а магнитномягким – ферриты

никеля (NiFe_2O_4) и цинка (ZnFe_2O_4). На рисунке 6 из работы [16] представлены петли гистерезиса, на которых ярко выражено различие магнитных свойств (коэрцитивной силы и намагниченности насыщения) магнитнотвердых и магнитномягких ферримагнетиков. Под сокращенным обозначением CFO подразумевается CoFe_2O_4 , а NZFO – никель-цинковый феррит ($\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

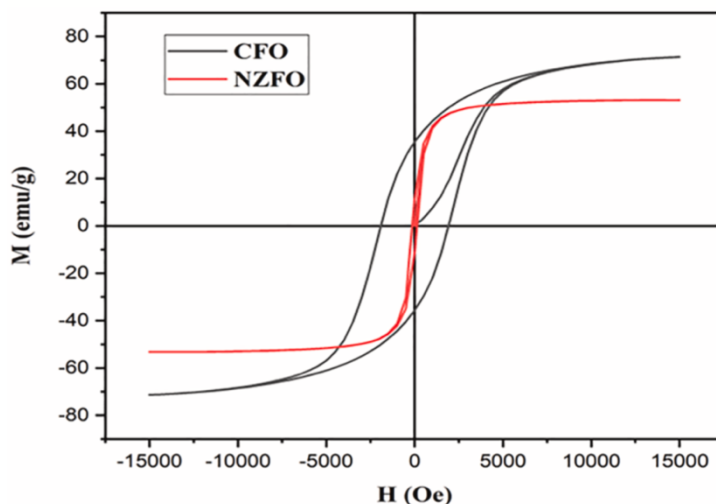


Рисунок 6. Петли гистерезиса [16]

1.3 Ферриты-шпинели с двойным замещением

Как известно магнитные материалы изготавливают исходя из заданной области применения, поэтому большой интерес представляют те материалы, магнитные свойства которых можно тонко настраивать, замещая в них одни химические элементы на другие, тем самым увеличивая функциональность материала [17]. К таким материалам относятся ферриты с двойным и более замещением, где присутствуют два и больше видов замещающих элементов [18]–[20]. В главе 1.3 будут рассмотрены $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x$ – ферриты со структурой шпинели с двойным замещением.

Цинк замещенные ферриты

В работе [21] авторы исследовали магнитные свойства замещенных цинком ферритов кобальта и никеля. Анализируя магнитные свойства, авторы работы отметили, что замена ионов на ионы с большим радиусом способствует, увеличению длины связи между А и В-подрешетками и изменению величины валентных углов. Соответственно, изменяется определяющее ферримагнетизм – АВ-взаимодействие и изменяются основные магнитные параметры: коэрцитивная сила (H_c) и намагниченность насыщения (M_s). При легировании ионами Zn^{2+} феррита $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,5$), наблюдался рост намагниченности насыщения и спад коэрцитивной силы. Рост M_s был объяснен перераспределением катионов между А и В-позициями: $(\text{Zn}_x^{2+} \downarrow \text{Fe}_{1-x}^{3+} \downarrow)_A$ $[\text{Ni}_{1-x}^{2+} \uparrow$

$Fe_{1+x}^{3+} \uparrow]_B O_4^{2-}$. Так как Zn стремится занимать А-позиции (нормальная шпинель) и он, обладая нулевым магнитным моментом вытесняет из А в В-позицию ионы Fe^{3+} , магнитный момент которых составляет $5\mu_B$, то магнитный момент подрешетки А убывает, а подрешетки В возрастает. Соответственно, уменьшается АА-взаимодействие и увеличиваются ВВ и АВ-взаимодействия, за счет которых и наблюдался рост M_s . Авторы работы также отметили, что рост намагниченности насыщения наблюдается до пропорции замещения Zn 50%. Далее должен наблюдаться спад M_s , вызванный последующим уменьшением АВ-взаимодействия. Это подтверждают результаты работы [22]. Аналогичное поведение намагниченности насыщения характерно и для феррита кобальта замещенного цинком, так как он имеет подобное перераспределение катионов: $(Zn_x^{2+} \downarrow Fe_{1-x}^{3+} \downarrow)_A [Co_{1-x}^{2+} \uparrow Fe_{1+x}^{3+} \uparrow]_B O_4^{2-}$. Более подробное объяснение спада M_s представлено в работе [23] на примере Zn-замещенного $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (рис. 7). Как и в предыдущей работе [21], в соответствии с двухподрешеточной моделью Нееля в начале наблюдался рост M_s . После достижения максимума при концентрации $x = 0,2$ намагниченность насыщения начала уменьшаться, что авторы объяснили при помощи трехподрешеточной модели Яфета и Киттеля [24]. Когда магнитные моменты небольшого числа ионов Fe^{3+} в А-узлах уже не могут ориентировать магнитные моменты всех ионов в В-узлах антипараллельно магнитным моментам ионов в А-узлах, так как этому препятствует отрицательное ВВ-обменное взаимодействие, то согласно модели Яфета и Киттеля, решетка В разделяется на 2 подрешетки В' и В'', каждая из которых имеет равные по величине магнитные моменты, наклоненные на один и тот же угол в противоположные стороны от суммарного направления намагниченности (рис.8). При этом угол отклонения магнитных моментов увеличивается с ростом концентрации ионов Zn. Подобная неколлинеарная спиновая структура усиливает ВВ-взаимодействие и тем самым ослабляет АВ-взаимодействие. Так

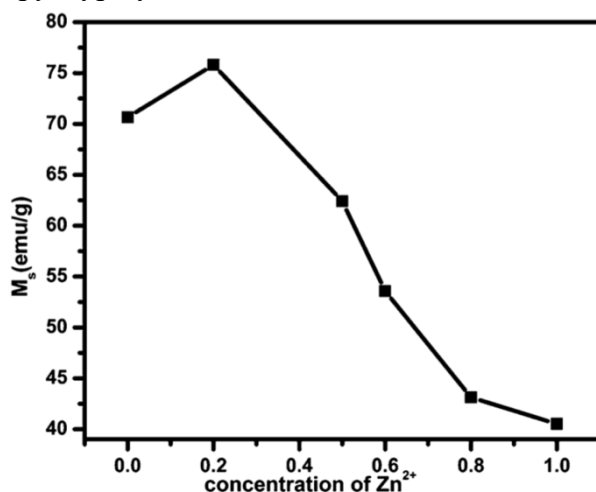


Рисунок 7. Зависимость намагниченности насыщения от концентрации ионов Zn в феррите $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [23]

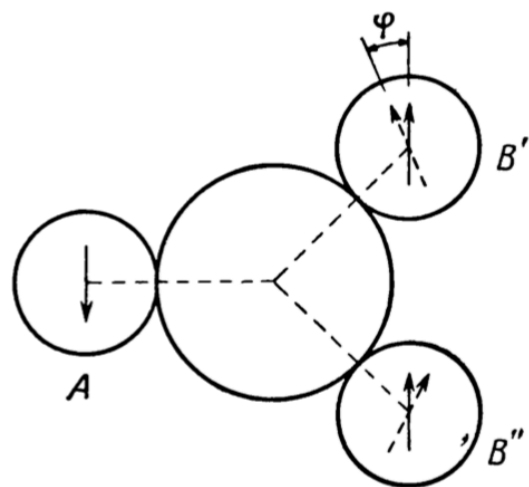


Рисунок 8. Расположение ионов в ферримагнитном кристалле, где А, В', В'' ионы металлов, а ион в центре — O_2 [9]

как ферромагнетизм обусловлен АВ-взаимодействием, то M_s начинает спадать, что и наблюдается при концентрации $Zn\ x > 0,2$.

Аналогичный анализ зависимости $M_s(x)$ при замещении феррита кобальта ионами Zn^{2+} был представлен в работах [25]–[27].

В работе [23] из результатов рентгеноструктурного анализа была рассчитана величина параметра кислорода u . Он принимал значения с 0,387 до 0,391 Å, что больше его величины, соответствующей идеальной структуре шпинели (0,375 Å). Авторы пришли к выводу, что ионы кислорода смещаются таким образом, что при А – О – В взаимодействии расстояние между ионами А – О увеличивается, а между ионами В – О уменьшается. Соответственно, это приводит к уменьшению АА-взаимодействия и увеличению ВВ-взаимодействия, что подтверждает предложенную теорию перераспределения катионов по А и В-позициям.

Температура Кюри, определенная в работах [21] [28] уменьшалась с увеличением концентрации Zn^{2+} в феррите $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Авторы объяснили это уменьшением АВ-взаимодействия. Подобное объяснение было приведено и в работе [29]

Никель замещенные ферриты

В работе [30] авторы исследовали магнитные и структурные свойства Ni замещенного феррита $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$, с шагом $x = 0,2$. В начале намагниченность насыщения с ростом концентрации Ni^{2+} увеличивается, затем после достижения максимума $M_s(x)$ при концентрации замещающего Ni^{2+} $x = 0,8$ спадает. Такой характер зависимости намагниченности насыщения от содержания легированного Ni^{2+} авторы работы охарактеризовали перераспределением катионов по А и В позициям. Более подробного объяснения авторы не представили, однако можно предположить, что перераспределение катионов происходило следующим образом: $(Zn_{1-x}^{2+} \downarrow Fe_x^{3+} \downarrow)_A [Ni_x^{2+} \uparrow Fe_{2-x}^{3+} \uparrow]_B O_4^{2-}$. Аналогичные исследования были проведены в работе [31], где изучался также замещенный Ni феррит $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($x = 0,5, 0,6, 0,7$). Зависимость $M_s(x)$ имеет тот же вид: возрастает, достигая максимум при $x = 0,6$ и затем спадает. Сдвиг максимума M_s при сопоставлении работ [30] и [31] может быть обусловлен различием методов изготовления образцов. Прямого объяснения зависимости $M_s(x)$ авторы не нашли, однако представили имеющиеся предположения по перераспределению катионов по А и В позициям.

А) Были представлены значения валентных углов, обозначения которых соответствуют принятым на рисунке 3. Валентные углы θ_1, θ_2 и θ_5 увеличивались при замещении ионами Ni^{2+} , что показывает увеличение АВ-взаимодействия, в то время как углы θ_3 и θ_4 уменьшались, с увеличением доли Ni^{2+} , что иллюстрирует уменьшение ВВ-взаимодействия. То есть, опираясь на значения валентных углов, намагниченность

насыщения должна была бы увеличиваться с ростом концентрации Ni^{2+} так, что $M_s(x=0,7) > M_s(x=0,6) > M_s(x=0,5)$.

Б) С другой стороны, в соответствии с двухподрешеточной моделью Нееля для каждого образца было рассчитано теоретическое значение магнитного момента n_B , как разность магнитных моментов октаэдрической и тетраэдрической подрешеток: $n_B = \mu_B - \mu_A$. Было обнаружено, что значение n_B уменьшается с замещением Ni^{2+} . То есть, согласно модели Нееля намагниченность насыщения должна была бы уменьшаться с увеличением доли Ni^{2+} в следующем порядке: $M_s(x=0,5) > M_s(x=0,6) > M_s(x=0,7)$.

Как видно оба предложенных объяснения слабо коррелируются с реальной зависимостью, но твердого объяснения $M_s(x)$ авторы не дали. Подобные теории были представлены и в работе [32] для никель-цинкового феррита $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x = 0, 0.2, 0.4 \dots 1$. Зависимость $M_s(x)$ представлена на рисунке 9, ее вид идентичен предыдущим в работах [30] и [31]. Рост намагниченности насыщения авторы объяснили следующим образом: ионы Ni^{2+} , стремясь занять В-позиции, на каждом шаге замещения вытесняют из них равное количество ионов Fe^{3+} в А-позиции. В свою очередь, ионы Fe^{3+} , переходя из В-позиций в А, замещают ионы Zn^{2+} , занимающие позиции А. Такое перераспределение катионов должно увеличивать обменное АВ-взаимодействие, и как следствие, M_s . Для проверки своего предположения авторы рассчитали величины валентных углов и аналогично результатам работы [31] углы θ_1 и θ_2 увеличивались с ростом Ni^{2+} , что говорит об увеличении АВ-взаимодействия, угол θ_5 возрастал, характеризуя рост АА-взаимодействия, а углы θ_3 и θ_4 уменьшались, соответственно, уменьшалось и ВВ-взаимодействие. Анализируя спад $M_s(x)$, авторы работы пришли к выводу, что предыдущее объяснение ее роста с перераспределением

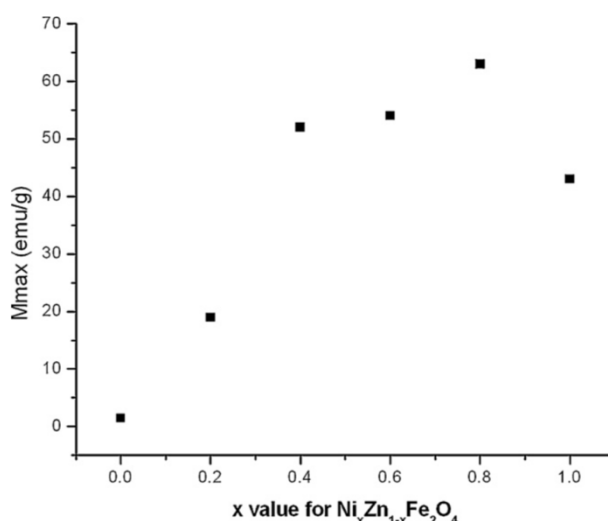


Рисунок 9. Зависимость намагниченности насыщения от концентрации (x) легированного Ni^{2+} [32]

катионов на основе двухподрешеточной модели Нееля недостаточно для объяснения $M_s(x)$.

Поэтому, обратившись к результатам структурных измерений, авторы предположили, что с увеличением Ni уменьшается кристаллический размер частиц и, соответственно, в изменение $M_s(x)$ могут вносить вклад поверхностные эффекты, например, спиновый кантинг. Исходя из рентгеноструктурного анализа, было предложено перераспределение катионов по позициям: $(Zn_{(1-x-a)}^{2+} \downarrow Ni_{x-b}^{2+} \downarrow Fe_{(a+b)}^{3+} \downarrow)_A [Zn_a^{2+} \uparrow Ni_b^{2+} \uparrow Fe_{2-(a+b)}^{3+} \uparrow]_B O_4^{2-}$, где a и b – величины, зависящие от межионных расстояний, параметра решетки и кислорода. Как видно, для объяснения перераспределения катионов по А и В позициям необходимо учитывать структурные данные образцов.

Коэрцитивная сила в работе [31] увеличивается с ростом концентрации Ni^{2+} . Ее рост авторы объяснили увеличением магнитной анизотропии.

1.4 Ферриты-шпинели с тройным замещением

В этой главе будут рассматриваться ферриты со структурой шпинели на основе трех замещающих элементов – Ni, Zn и Co.

Цинк замещенные ферриты

В работе [33] был изучен $Ni_{0,5}Co_{0,5}Zn_xFe_2O_4$ феррит в интервале $0 \leq x \leq 0,5$ с шагом по концентрации $x = 0,1$. Аналогично представленным в главе 1.3 работам [21] и [23], где замещающим компонентом был Zn^{2+} зависимость $M_s(x)$ имеет схожий характер: растет, затем достигает максимум при $x = 0,3$ и спадает. Авторы представили очень подробное объяснение зависимости $M_s(x)$, изображенной на рисунке 10. Рост M_s был объяснен согласно двухподрешеточной модели Нееля, со следующим распределением катионов:

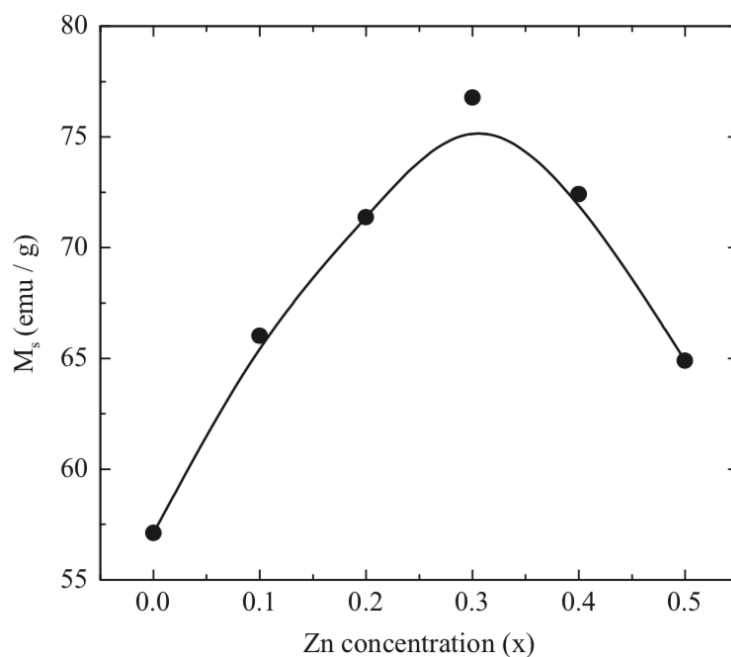


Рисунок 10. Зависимость намагниченности насыщения от концентрации Zn [33]

$(Zn_x^{2+} \downarrow Fe_{1-x}^{3+} \downarrow)_A [Ni_{0,5}^{2+} \uparrow Co_{0,5-x}^{2+} \uparrow Fe_{1+x}^{3+} \uparrow]_B O_4^{2-}$. Zn^{2+} , обладающий нулевым магнитным моментом ($0\mu_B$) стремится занимать А-позиции и вытесняет из них ионы Fe^{3+} ($5\mu_B$) в В-позиции. В свою очередь, ионы Fe^{3+} , занимающие В-позиции замещают ионы Co^{2+} . При вытеснении ионов Fe^{3+} из А в В-позиции, магнитный момент подрешеток А уменьшается, а В – увеличивается, соответственно, согласно модели Нееля, увеличивается результирующий магнитный момент: $n = \mu_B - \mu_A$. Для дальнейшего объяснения спада M_s авторы представили теоретические значения магнитного момента n_B^t , рассчитанные согласно модели Нееля по представленному распределению катионов и экспериментальные n_B^e , полученные из формулы $n_B^e = M_w M_s / 5585$, где M_w – молекулярная масса. Результаты этих расчётов представлены в виде зависимостей $n(x)$ на рисунке 11 (а), откуда видно, что теоретическая и экспериментальная зависимости совпадают только в первой точке с концентрацией Zn^{2+} $x = 0$. Несовпадение теоретической и экспериментальной

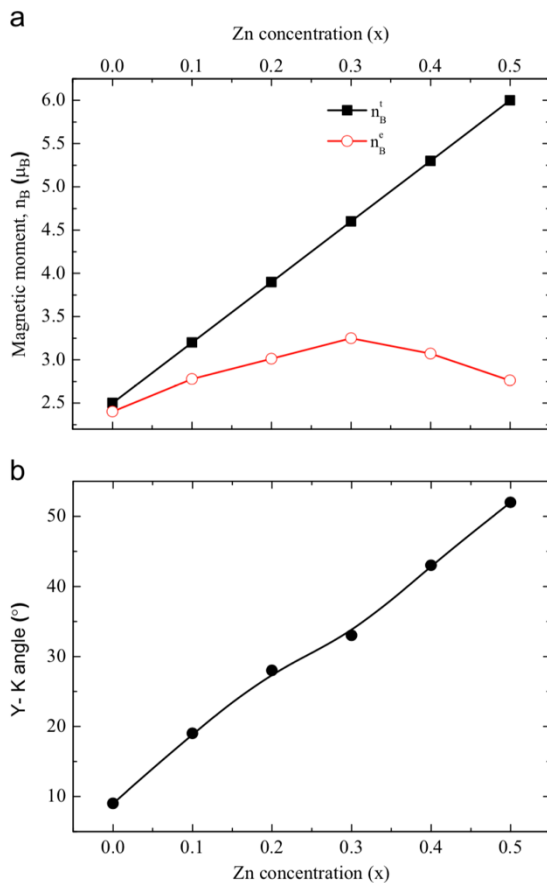


Рисунок 11. Концентрационные зависимости: (а) экспериментального (n_B^e) и теоретического (n_B^t) магнитных моментов; (б) угла наклона спинов θ_{YK} [33]

зависимостей, а также спад намагниченности насыщения с ростом концентрации Zn^{2+} авторы объяснили, основываясь на трехподрешеточной модели предложенной Яфетом и Киттелем. Как уже ранее было сказано в разделе 1.3, в результате легирования ионами Zn^{2+} решетка В разделяется на 2 подрешетки, спины которых равны по величине и наклонены на угол θ_{YK} по отношению к спином решетки А. Отклонения спинов от результирующего направления намагниченности способствуют ее уменьшению, что и наблюдается на рисунке 10 при $x > 0,3$. Для объяснения разницы между рассчитанными экспериментальными и теоретическими значениями магнитного момента, авторы рассчитали величину угла скоса спина с увеличением концентрации Zn^{2+} по формуле $n_B^e = \mu_B \cos \theta_{YK} - \mu_A$ и представили значения в виде зависимости $\theta_{YK}(x)$ на рисунке 11 (б). Из представленной зависимости видно, что при концентрации Zn^{2+} $x = 0$ уже есть небольшой угол отклонения спинов, который с ростом доли ионов Zn^{2+} увеличивается. Это говорит о существовании спиновой структуры со скосом в подрешетке В, неколлинеарное магнитное

упорядочение которой усиливается с увеличением концентрации Zn. Значит, как отметили авторы, вид $M_s(x)$ при $x > 0$ должен объясняться не только при помощи двухподрешеточной модели Нееля, но и при помощи модели Яфета и Киттеля. Правда авторы отметили, что у образца с $x = 0$ угол наклона спинов θ_{YK} небольшой, поэтому его упорядочение катионов должно проходить согласно коллинеарной двухподрешеточной модели Нееля. Аналогичный подход для анализа $M_s(x)$ был предложен в работах [34], [35].

Коэрцитивная сила в работе [33] уменьшалась с увеличением концентрации Zn^{2+} . Авторы объяснили это уменьшением величины эффективной магнитной анизотропии.

Никель замещенные ферриты

Достаточно небольшое количество работ посвящено изучению магнитных свойств Ni-Zn-Co ферритов, где легирующим элементом является Ni^{2+} . Из них единичное количество содержит ферриты со структурой замещения Ni_xZn_{a-x} , соответствующим тематике данной работы. Однако, существует множество работ, где легирующим элементом является Co^{2+} . Учитывая, что Zn^{2+} с магнитным моментом $0\mu B$ предпочитает занимать тетраэдрические позиции, а $Ni^{2+}(2\mu B)$ и $Co^{2+}(3\mu B)$ стремятся занимать октаэдрические позиции, схема перераспределения катионов в структурах Ni_xZn_{a-x} и Co_xZn_{b-x} , должна быть аналогичной. Поэтому, далее преимущественно будут рассматриваться работы с аналогичными схемами перераспределения катионов.

В работе [36] авторы исследовали магнитные и структурные свойства феррита $Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ в интервале $0 \leq x \leq 0,7$ с шагом по концентрации $x = 0,1$. Основные магнитные параметры (M_s , M_r и H_c) авторы представили графически (рис. 12). Как видно из представленной зависимости на рисунке 12 (a) $M_s(x)$ увеличивается с ростом концентрации Co, достигает максимум при $x = 0,4$ и затем спадает, что согласуется с [37], [38]. Прямого объяснения $M_s(x)$ авторы не дали, однако предположили, что рост M_s может быть обусловлен разницей электронных конфигураций и величиной магнитного момента

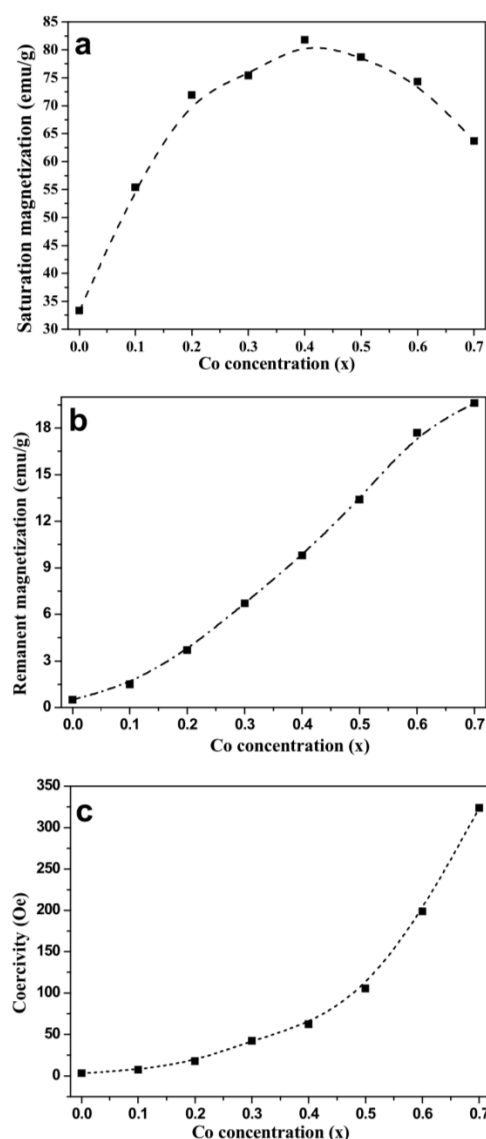
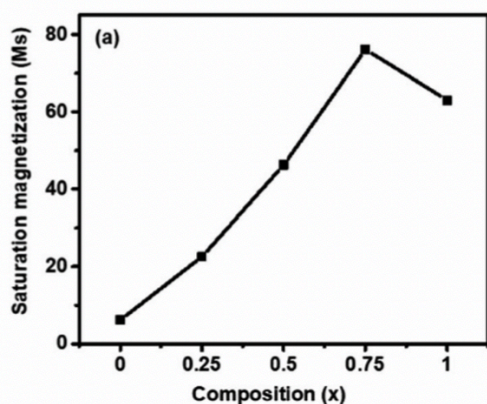


Рисунок 12. Концентрационные зависимости а) намагниченности насыщения (M_s), б) остаточной намагниченности (M_r) и в) коэрцитивной силы (H_c) [36]

$Zn^{2+}(3s^2sp^63d^{10} - 0\mu B)$ и $Co^{2+}(3s^2sp^63d^7 - 3\mu B)$, имеющих 3 неспаренных электрона на 3d оболочке. Спад намагниченности насыщения авторы объяснили, сославшись на предложенное перераспределение катионов: $(Zn_{0,7-x}^{2+} \downarrow Co_{x-y}^{2+} \downarrow Fe_{0,3+y}^{3+} \downarrow)_A [Ni_{0,3}^{2+} \uparrow Co_y^{2+} \uparrow Fe_{1,7-y}^{3+} \uparrow]_B O_4^{2-}$.

Общий рост остаточной намагниченности и коэрцитивной силы с увеличением доли ионов Co^{2+} (рис. 12 б и с) авторы объяснили замещением ионов Zn^{2+} с меньшим магнитным моментом ($0\mu B$) на больший $Co^{2+}(3\mu B)$. Причем наиболее интенсивный рост $H_c(x)$ при $x > 0,5$ авторы объяснили увеличенным содержанием Co^{2+} . Рост коэрцитивной силы был также охарактеризован двумя возможными причинами: 1) ростом внутрирешеточных и межрешеточных обменных взаимодействий $Fe^{3+} - O^{2-} - Ni^{2+}$, $Fe^{3+} - O^{2-} - Co^{2+}$ и $Co^{2+} - O^{2-} - Ni^{2+}$, с увеличением доли Co^{2+} , что приводит к увеличению среднего объема доменов и, соответственно, росту H_c ; 2) уменьшением длины связей $Fe - O$, $Ni - O$ и $Co - O$, способствующее увеличению перекрытия электронных оболочек и увеличению косвенного обмена, что также приводит к увеличению H_c . Исходя из значений H_c авторы отметили, что до $x = 0,5$ образцы проявляли магнитномягкие свойства, после – магнитнотвердые.

Похожий с [36], [38] вид зависимости $M_s(x)$ представлен в работе [39], где исследовался феррит $Zn_{1-x}Co_{0,5x}Mg_{0,5x}Fe_2O_4$ с $0 < x < 1$, с шагом $x = 0,25$, замещенный в равной степени ионами Mg^{2+} и Co^{2+} (рис. 13). Рост $M_s(x)$ с последующим спадом при увеличении концентрации ионов $Mg^{2+}(0\mu B)$ и $Co^{2+}(3\mu B)$ был объяснен перераспределением катионов по А и В позициям. Общей формулы перераспределения катионов авторы не представили, но для простоты понимания попробуем ее изобразить, опираясь на приведенные из рентгеноструктурного анализа конечные перераспределения катионов (рис. 13): $(Zn_{1-x}^{2+} \downarrow Mg_a^{2+} \downarrow Co_b^{2+} \downarrow Fe_{1+x}^{3+} \downarrow)_A [Mg_{0,5x-a}^{2+} \uparrow Co_{0,5x-b}^{2+} \uparrow Fe_{1-x}^{3+} \uparrow]_B O_4^{2-}$, где а и b – величины, зависящие от структурных параметров (при $x = 0$, $a = b = 0$). Известно, что ионы



A site	B site
Zn_1	Fe_2
$Zn_{0,75}Mg_{0,0125}Co_{0,1125}Fe_{0,225}$	$Mg_{0,1125}Co_{0,0125}Fe_{1,775}$
$Zn_{0,50}Mg_{0,12}Co_{0,015}Fe_{0,365}$	$Mg_{0,13}Co_{0,235}Fe_{1,635}$
$Zn_{0,25}Mg_{0,2}Co_{0,02}Fe_{0,53}$	$Mg_{0,175}Co_{0,355}Fe_{1,47}$
$Mg_{0,3}Co_{0,025}Fe_{0,675}$	$Mg_{0,2}Co_{0,350}Fe_{1,325}$

Рисунок 13. Слева – зависимость намагниченности насыщения от концентрации ионов Co^{2+} и Mg^{2+} ; справа – перераспределение катионов, полученное методом ДСК [39]

$Zn^{2+}(0\mu B)$ предпочитают занимать тетраэдрические позиции, а ионы $Mg^{2+}(0\mu B)$ и $Co^{2+}(3\mu B)$

октаэдрические. Ионы Mg^{2+} и Co^{2+} , встраиваясь в подрешетку В, вытесняют из нее ионы Fe^{3+} из В-позиций в А. При этом часть ионов Mg^{2+} и Co^{2+} также занимают положения в позиции А, вытесняя из них ионы Zn^{2+} . По всей видимости, при замещении до концентраций $x = 0,75$ АВ-взаимодействие увеличивается, за счет перемещения ионов $Fe^{3+}(5\mu B)$ из В в А позиции, соответственно, наблюдается рост $M_s(x)$. Однако количество перемещающихся из В в А ионов Fe^{3+} при $x > 0,75$ уменьшается, соответственно уменьшается и АВ-взаимодействие, наблюдается спад $M_s(x)$. Уменьшение Fe^{3+} может быть связано с предпочтением Fe^{3+} занимать В-позиции в связи с, например, величиной ионного радиуса.

1.5 Температурная зависимость намагниченности насыщения

Так как ферриты-шпинели содержат 2 вида подрешеток (А и В), то их зависимость намагниченности насыщения от температуры $M(T)$ будет определяться суммарным вкладом каждой из подрешеток. В зависимости от вида намагниченности тетраэдрической и октаэдрической подрешеток существует пять видов кривых $M(T)$, изображенные на рисунке 14 [40]. По теории Нееля, кривые типа Q наиболее характерны для ферритов-

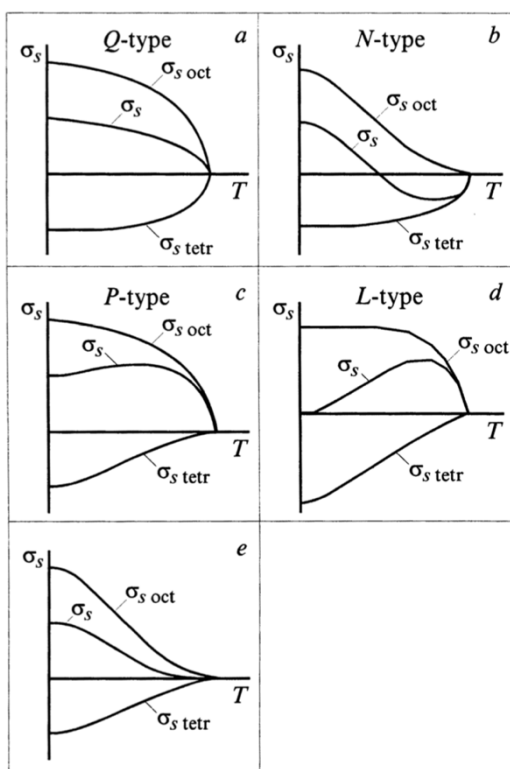


Рисунок 14. Схематические кривые зависимости намагниченности от температуры для ферритов-шпинелей [40]

шпинелей. Они называются “нормальными” и наблюдаются в случаях, когда в обеих подрешетках отсутствует фрустрированная магнитная структура. Другие типы кривых принято считать аномальными для шпинелей, так как они должны наблюдаться в тех случаях, когда внутренне взаимодействие в одной из подрешеток значительно больше, чем взаимодействие внутри второй подрешетки, однако они также наблюдаются у некоторых из них. Кривая типа N характерна для ферритов, где фрустрированная структура имеет место в октаэдрической (В) подрешетке, а в тетраэдрической (А) подрешетке фрустрированная магнитная структура отсутствует. Кривая P-типа образуется в случае, если фрустрированная магнитная структура наблюдается в А-подрешетке, а в В – отсутствует. Если же при 0 К намагниченности обеих подрешеток равны, то зависимость $M(T)$ соответствует кривой типа L. Аномальная кривая, изображенная на

рисунке 14 (е) считается кривой нового типа, описанная в работе [41]. Она имеет место в случае, если фрустрированная магнитная структура наблюдается в обеих подрешетках. Примеры зависимостей $M(T)$ для различных шпинелей представлены на рисунке 15.

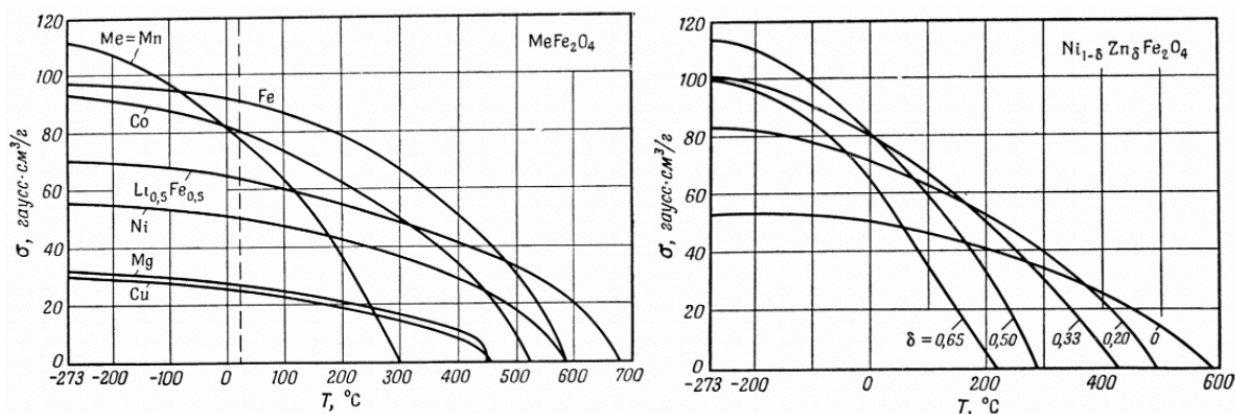


Рисунок 15. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения для ферритов со структурой шпинели [9]

Несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованиям магнитных свойств замещенных ферритов-шпинелей, из них небольшое количество работ содержит трижды и более замещенные ферриты и единичное количество работ посвящено исследованию магнитных свойств Ni-Zn-Co ферритов. До настоящего момента не было проведено исследования магнитных свойств феррита на основе Ni-Zn-Co, где концентрация Co была бы фиксирована, а концентрации двух других элементов изменялись бы в определенных пределах.

В настоящей работе была поставлена задача впервые исследовать магнитные свойства серий образцов $Co_{0.1}Zn_{0.9-x}Ni_xFe_2O_4$; $Co_{0.2}Zn_{0.8-x}Ni_xFe_2O_4$; $Co_{0.4}Ni_{0.6-x}Zn_xFe_2O_4$, полученных методом твердофазного синтеза.

2.1 Синтез

Образцы представляют собой порошки ферритов-шпинелей на основе Ni, Zn и Co с различным соотношением между замещающими атомами. Всего было исследовано 26 видов образцов, разделенных на три серии. В каждой из серий фиксировалась концентрация Co, а соотношения между двумя другими элементами изменялись в определенных пределах: $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Образцы были изготовлены методом твердофазного синтеза в Лаборатории роста кристаллов Южно-Уральского государственного университета (руководитель д.х.н. Винник Д.А.). В качестве исходных реагентов были взяты оксиды NiO, ZnO и CoO и Fe_2O_3 в определенных пропорциях для каждой серии образцов. Исходные оксиды перемешивались до состояния однородности в шаровой мельнице, затем на гидравлическом прессе полученную смесь прессовали в виде таблеток с диаметром 20 мм. Усилие составляло 6 тонн на квадратный сантиметр. Далее проводилось спекание образцов при 1150 °C с изотермической выдержкой 5 часов в трубчатой высокотемпературной печи. При завершении последующего охлаждения образцы были готовы для дальнейших измерений.

2.2 Структурная характеристика образцов

Коллегами из Южно-Уральского НИИ в лаборатории роста кристаллов была проведена первичная характеристика исследуемых образцов, а именно рентгенофазовый анализ (РФА) и фото морфологии поверхности образцов. На рисунке 16 показаны результаты РФА анализа для серии образцов $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. По количеству и положению пиков было подтверждено наличие только одной фазы в образцах, которая соответствует шпинельному ферриту. Такое же положение пиков соответствует РФА для двух других серий образцов, так как их элементный состав не отличается. Поэтому можно ограничиться представлением результатов РФА для одной произвольной серии. На увеличенной части РФА анализа видно, что с ростом концентрации Ni^{2+} рефлексы сдвигаются в сторону больших значений 2θ , то есть происходит искажение кристаллической решетки. Это объясняется разницей ионных радиусов $R(\text{Zn}^{2+}) = 0,6 \text{ \AA}$ и $R(\text{Ni}^{2+}) = 0,55 \text{ \AA}$. Действительно, при уменьшении ионного радиуса, решетка сжимается и уменьшается межплоскостное расстояние (d). В соответствии с законом Брэгга $\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$, при уменьшении параметра решетки d , $\sin\theta$ увеличивается и, соответственно, 2θ смещается

вправо. На рисунке 17 представлены фото морфологии поверхности образцов для каждой серии, взятые при концентрации замещения $x = 0,3$.

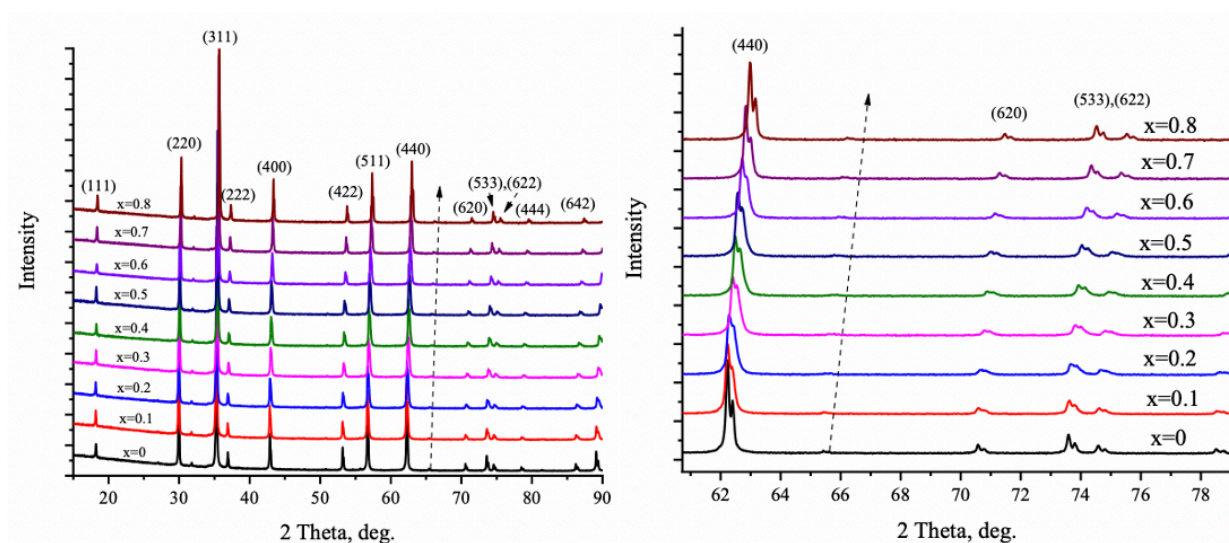


Рисунок 16. Дифрактограммы серии образцов $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

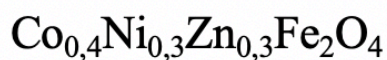
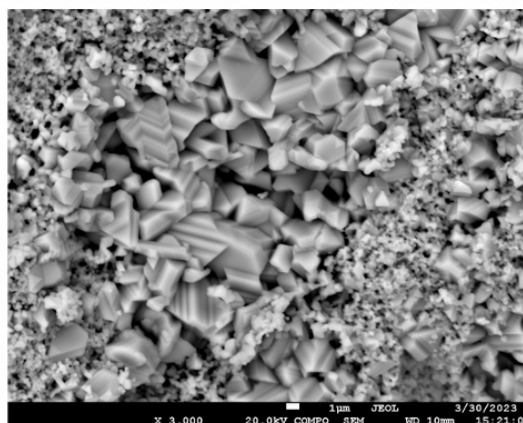
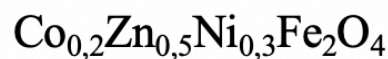
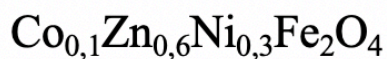
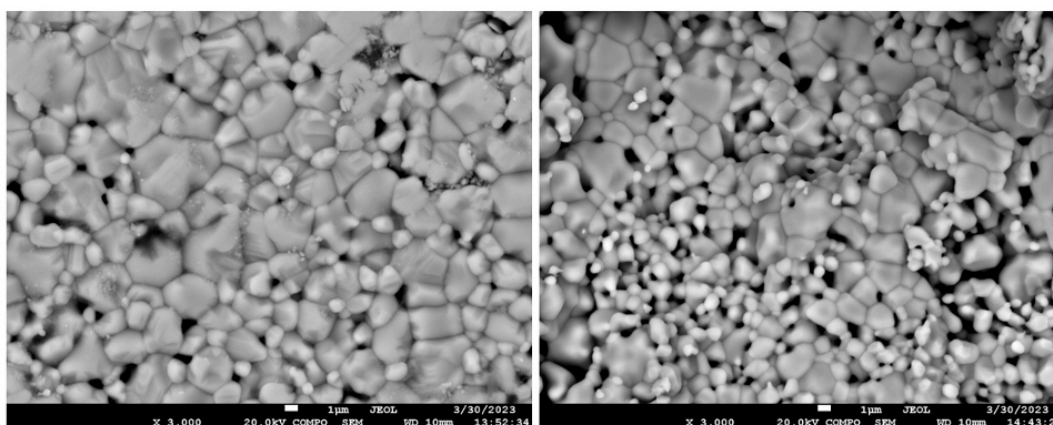


Рисунок 17. Фото морфологии поверхности для трех серий образцов при концентрации замещения $x = 0,3$

2.3 Методика измерений

Низкотемпературные измерения

Для данного вида измерений образцы запечатывались в пластиковые капсулы размером 4мм × 4мм × 0.5мм, вырезанные из ламинатной пленки. Для взвешивания использовались электронные весы Rawdag с разрешением по массе 0.01 мг. Вес полученных капсул измерялся дважды – с учетом порошка и без, соответственно, масса образца представляла собой их разность масс. Для предотвращения перемещения частиц во время измерений капсулы были заламинированы с помощью ламинатора. В таблице 1 представлены данные масс для всех трех серий образцов.

Измерения проводились на вибрационном магнитометре VSM серии LakeShore 7407 в магнитном поле ± 16 кЭ и температурном диапазоне от 100 до 420 К. Образец крепился на кварцевый штوك при помощи фум-ленты. В дальнейшем диамагнитный вклад штока с фум-лентой был вычтен из результатов измерений $M(H)$. Программа измерений была следующей: 1) При 300 К в поле ± 16 кЭ измерялась петля гистерезиса $M(H)$, затем образец охлаждали до температуры 100 К. 2) При 100 К в поле ± 16 кЭ измерялась петля гистерезиса $M(H)$. 3) Далее измерялся температурный ход $M(T)$ при нагреве образца от 100 до 420 К в поле 16 кЭ. 4) В завершении измерений при 420 К в поле ± 16 кЭ была измерена петля гистерезиса $M(H)$.

Для минимизации влияния анизотропии формы поле для всех измерений прикладывалось в плоскости капсулы.

Sample	Co _{0,1} Zn _{0,9-x} Ni _x Fe ₂ O ₄ (№12-21)	Co _{0,2} Zn _{0,8-x} Ni _x Fe ₂ O ₄ (№22-30)	Co _{0,4} Ni _{0,6-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ (№39-45)
	m, g	m, g	m, g
x = 0	0.0116	0.01514	0.00744
x = 0.1	0.01417	0.01585	0.00927
x = 0.2	0.01229	0.01099	0.00815
x = 0.3	0.01323	0.00814	0.0108
x = 0.4	0.01248	0.01249	0.00813
x = 0.5	0.01504	0.00766	0.00862
x = 0.6	0.0138	0.009279	0.00794
x = 0.7	0.01485	0.01045	-
x = 0.8	0.01403	0.01309	-
x = 0.9	0.01559	-	-

Таблица 1. Данные масс (m) для всех трех серий образцов при различных концентрациях (x)

Высокотемпературные измерения

Для данного вида измерений частицы приклеивались на кварцевый шток при помощи “Zircar Cement” клея. В дальнейшем его диамагнитный вклад был вычтен из результатов измерений $M(H)$.

Измерения проводились также на вибрационном магнитометре VSM серии LakeShore 7407 в магнитном поле ± 16 кЭ в температурном диапазоне от 300 до 1000 К. Методика измерений была следующей: образец нагревался от 300 до 1000 К в поле 16 кЭ в высокотемпературной печи в потоке $100 \text{ см}^3/\text{минуту}$. В это время снималась зависимость намагниченности от температуры $M(T)$.

Для контроля химического состояния образцов с клеем при нагреве, в начале и в конце измерений был сняты петли гистерезиса при 300 К.

3.1 Серия образцов $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Полевые зависимости намагниченности

Для образцов $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ были измерены петли гистерезиса $M(H)$ при 100, 300 и 420 К, изображенные на рисунке 18. Из них были рассчитаны основные магнитные параметры M_s , M_r , H_c , представленные в таблице 2.

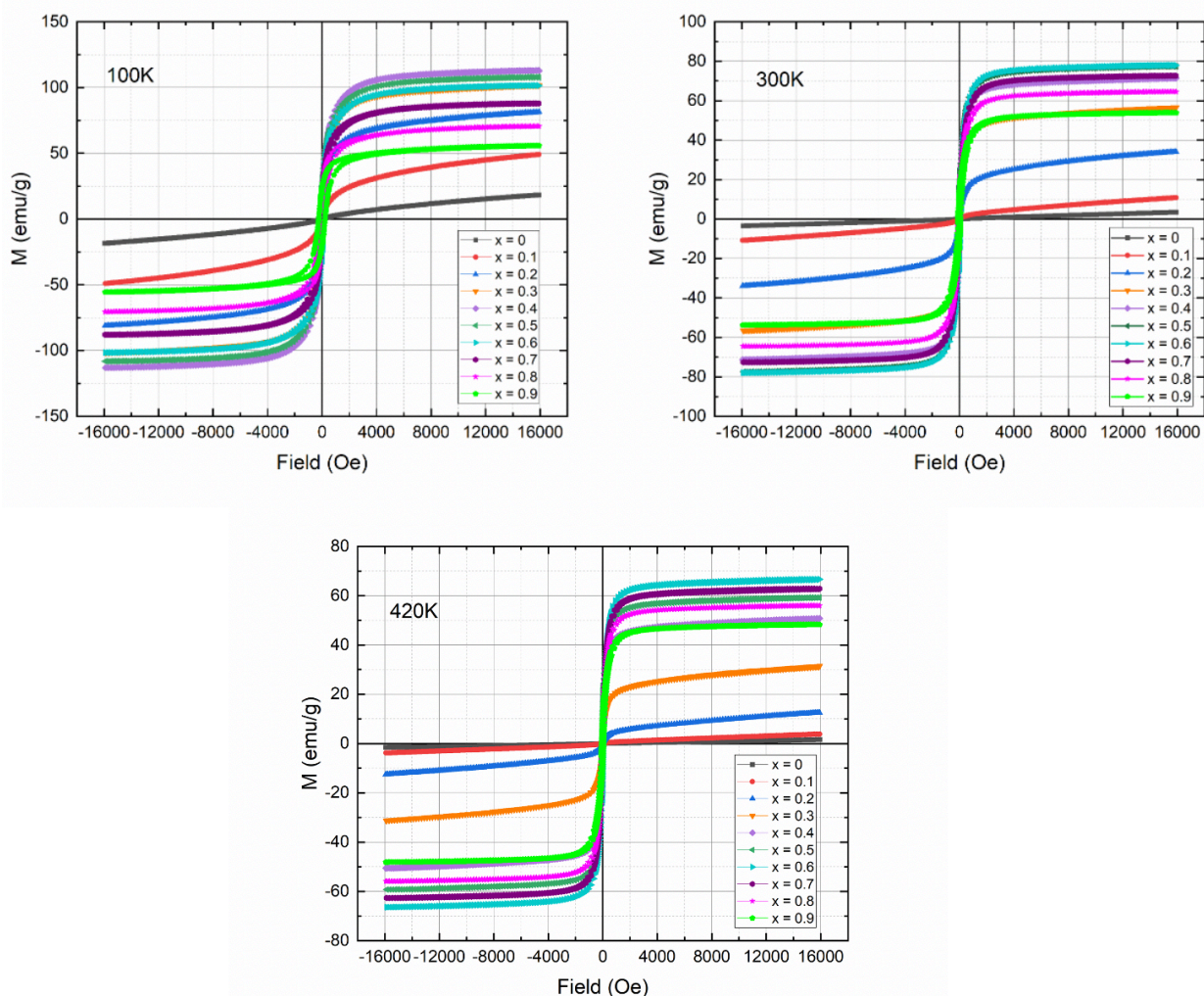


Рисунок 18. Петли гистерезиса феррита $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ при 100, 300 и 420 К

Sample	T = 100K			T = 300K			T = 420K		
	M_s , (emu/g)	M_r , (emu/g)	H_c , (Oe)	M_s , (emu/g)	M_r , (emu/g)	H_c , (Oe)	M_s , (emu/g)	M_r , (emu/g)	H_c , (Oe)
x = 0	-	0,2	43,5	-	0,0	8,3	-	0,0	17,1
x = 0,1	31,6	1,0	21,4	-	0,0	10,4	-	0,0	9,4
x = 0,2	71,2	5,4	28,5	26,1	0,7	7,1	6,7	0,1	7,1
x = 0,3	98,6	7,5	41,5	52,5	1,6	8,7	25,1	0,8	7,0
x = 0,4	111,9	12,2	48,4	69,5	3,2	11,7	48,4	2,1	7,7
x = 0,5	107,6	14,6	67,1	76,6	5,1	21,4	58,1	3,3	12,7
x = 0,6	100,9	18,0	82,9	77,5	7,0	28,3	66,4	4,6	17,3
x = 0,7	87,5	16,7	104,8	72,3	6,6	36,8	63,2	4,7	21,1
x = 0,8	69,6	19,2	145,0	64,3	10,5	57,1	56,3	7,0	39,0
x = 0,9	54,1	21,3	226,2	53,5	11,6	84,7	48,4	8,1	54,4

Таблица 2. Основные магнитные параметры для феррита $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ при температурах измерений 100, 300 и 420 К

Зависимость $M_s(x)$ для всех трех температур измерений изображена на рисунке 19. С увеличением концентрации легированного Ni^{2+} $M_s(x)$ возрастает, затем достигает максимума и спадает, что наблюдается для всех трех температур – 100, 300 и 420 К. Такой характер зависимости $M_s(x)$ может быть объяснен перераспределением катионов по А и В-позициям шпинели. Как было ранее замечено в главах 1.3 и 1.4, Zn^{2+} стремится занимать А-позиции, в то время как ионы Ni^{2+} и Co^{2+} предпочитают занимать В-позиции. Поэтому ориентировочная формула перераспределения катионов может быть следующей: $(Zn_{0,9-x}^{2+} \downarrow Fe_{1+x}^{3+} \downarrow)_A [Co_{0,1}^{2+} \uparrow Ni_x^{2+} \uparrow Fe_{1-x}^{3+} \uparrow]_B O_4^{2-}$. Величина магнитных моментов каждого из представленных химических элементов: Zn^{2+} ($0\mu B$), Ni^{2+} ($2\mu B$), Co^{2+} ($3\mu B$), Fe^{3+} ($5\mu B$). Рост $M_s(x)$ может быть обусловлен перераспределением катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям шпинели. Ионы Ni^{2+} , встраиваясь в В-подрешетку, вытесняют из нее ионы с большим магнитным моментом Fe^{3+} в А-подрешетку, тем самым уменьшая магнитный момент В-подрешетки. В свою очередь вытесненные в А-подрешетку ионы Fe^{3+} замещают в ней ионы Zn^{2+} , таким образом увеличивая магнитный момент А-подрешетки. Тогда, согласно модели Нееля, результирующий магнитный момент, определяющийся разностью магнитных моментов А и В-подрешеток будет увеличиваться и, соответственно, на зависимости $M_s(x)$ будет наблюдаться рост намагниченности. Спад $M_s(x)$ не согласуется с теорией Нееля, соответственно, для объяснения уменьшения $M_s(x)$ необходима другая

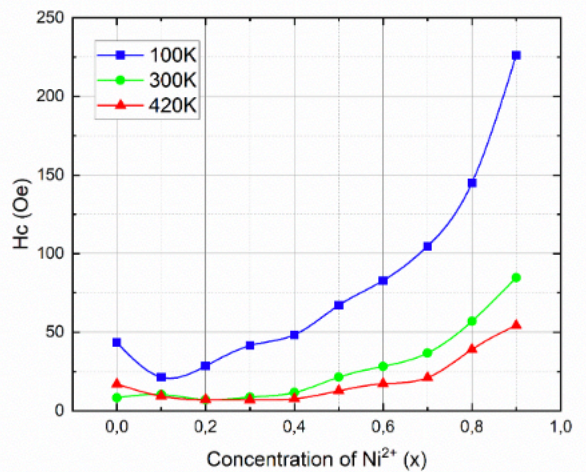
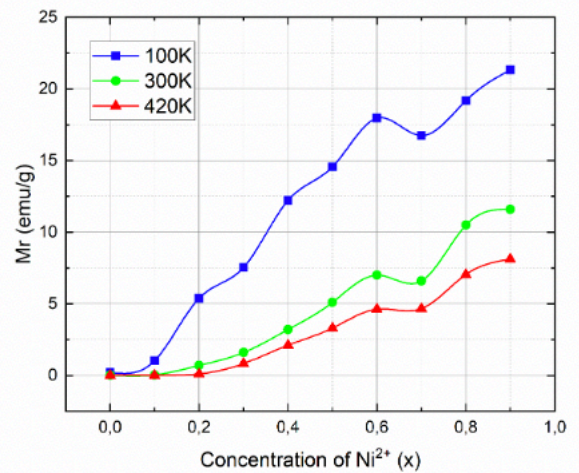
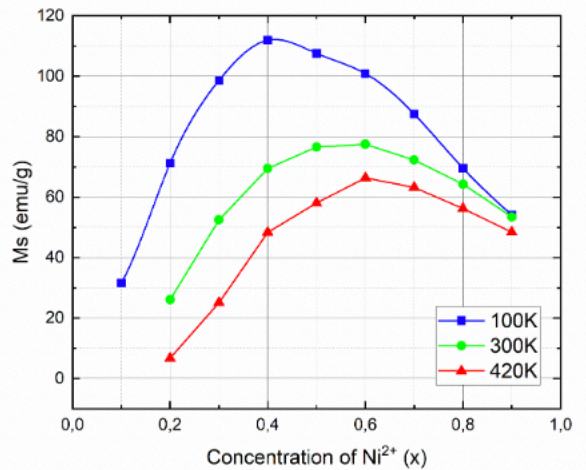


Рисунок 19. Концентрационные зависимости намагниченности насыщения $M_s(x)$, остаточной намагниченности $M_r(x)$ в поле 16кЭ и коэрцитивной силы $H_c(x)$

модель. Из изученного литературного обзора пока такая модель не найдена. Из зависимости $M_s(x)$ также видно, что величина намагниченности больше при температуре 100К. Это можно объяснить уменьшением тепловых флуктуаций при понижении температуры.

Зависимости коэрцитивной силы и остаточной намагниченности представлены на рисунке 19. Коэрцитивная сила растет с увеличением концентрации ионов Ni^{2+} , что может быть связано с ростом величины магнитной анизотропии. По данным для $H_c(x)$, представленным в таблице 2 при температурах 300 и 420К образцы демонстрируют магнитномягкое поведение. Для образцов при $T = 100К$ с $x < 0,7$ наблюдается магнитномягкое состояние, при $x \geq 0,7$ образцы переходят в магнитнотвердое состояние.

Температурные зависимости намагниченности

Зависимости намагниченности от температуры для всех концентраций легированного Ni^{2+} представлены на рисунке 20. Из графика видно, что зависимости $M(T)$ являются кривыми Q-типа, что говорит об отсутствии фрустраций в обеих подрешетках.

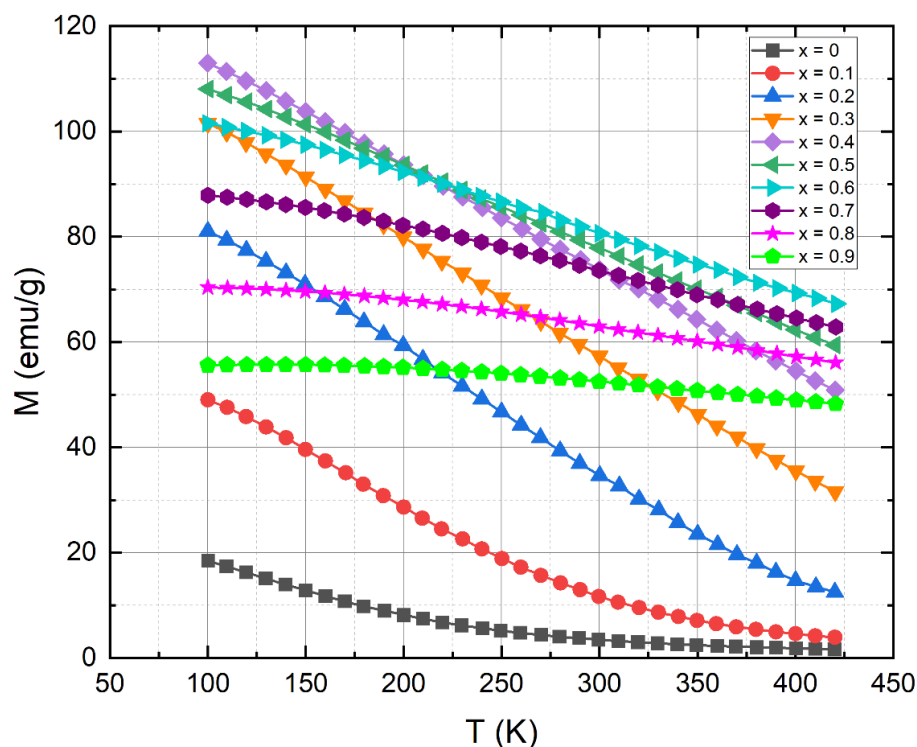


Рисунок 20. Зависимость намагниченности насыщения образцов от температуры во внешнем поле 16 кЭ

Определение температуры Кюри

По результатам высокотемпературных измерений была определена температура Кюри (T_c). Известно, что в области высоких температур $T > T_c$ (в парамагнитной области) обратная величина магнитной восприимчивости χ^{-1} линейно зависит от температуры T .

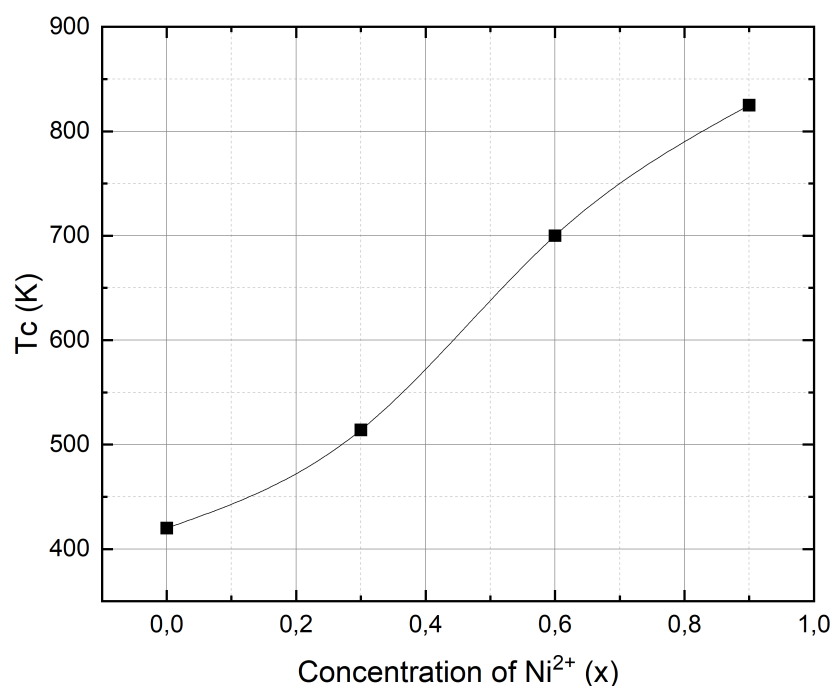


Рисунок 21. Концентрационная зависимость температуры Кюри, измеренная в поле 16 кЭ

Поэтому T_c во всех сериях образцов были определены аппроксимацией $\chi^{-1}(T)$ прямой линией, согласно $\frac{M}{H} = \chi = \frac{C}{T}$. Температура Кюри была определена для нескольких образцов в серии, выбранных произвольным образом: $x = 0, 0,2, 0,4$ и $0,6$. Зависимость $T_c(x)$ представлена на рисунке 21. Из нее видно, что температура Кюри растет с увеличением доли легируемого Ni^{2+} . В основном изменение температуры Кюри от концентрации x является следствием изменения межподрешеточного АВ-взаимодействия, так как T_c зависит от силы АВ-взаимодействия. Из РФА диаграммы был получен сдвиг пиков в сторону больших углов тета при замещении ионами Ni^{2+} , что говорит о сужении структуры (уменьшении параметра решетки, межионных связей и т.д.). В этом случае АВ-взаимодействие становится сильнее, и значит для разупорядочивания магнитных моментов необходима уже большая величина тепловой энергии. То есть уже при большем значении температуры материал перейдет из состояния ферромагнетика в парамагнетик, что по определению является увеличением T_c .

Основные результаты серии образцов $Co_{0,1}Zn_{0,9-x}Ni_xFe_2O_4$

Замещение ионами Ni^{2+} феррита $Co_{0,1}Zn_{0,9-x}Ni_xFe_2O_4$ влияет не только на изменение структуры образца, но и на магнитные свойства (M_s , H_c , T_c). Сдвиг пиков на РФА с ростом доли Ni^{2+} объясняется разницей ионных радиусов Zn^{2+} и Ni^{2+} . $M_s(x)$ увеличивается с ростом количества Ni^{2+} , достигает максимум и спадает, что можно объяснить перераспределением катионов по А и В-позициям шпинели. Рост H_c с увеличением концентрации x происходит

вследствие роста величины магнитной анизотропии. $T_c(x)$ также увеличивается с ростом количества ионов Ni^{2+} вследствие усиления АВ-взаимодействия.

3.2 Серия образцов $Co_{0.2}Zn_{0.8-x}Ni_xFe_2O_4$

Полевые зависимости намагниченности

Данная серия образцов аналогична предыдущей $Co_{0.1}Zn_{0.9-x}Ni_xFe_2O_4$. Серии различаются количественным содержанием Co и Zn, поэтому логично предположить, что

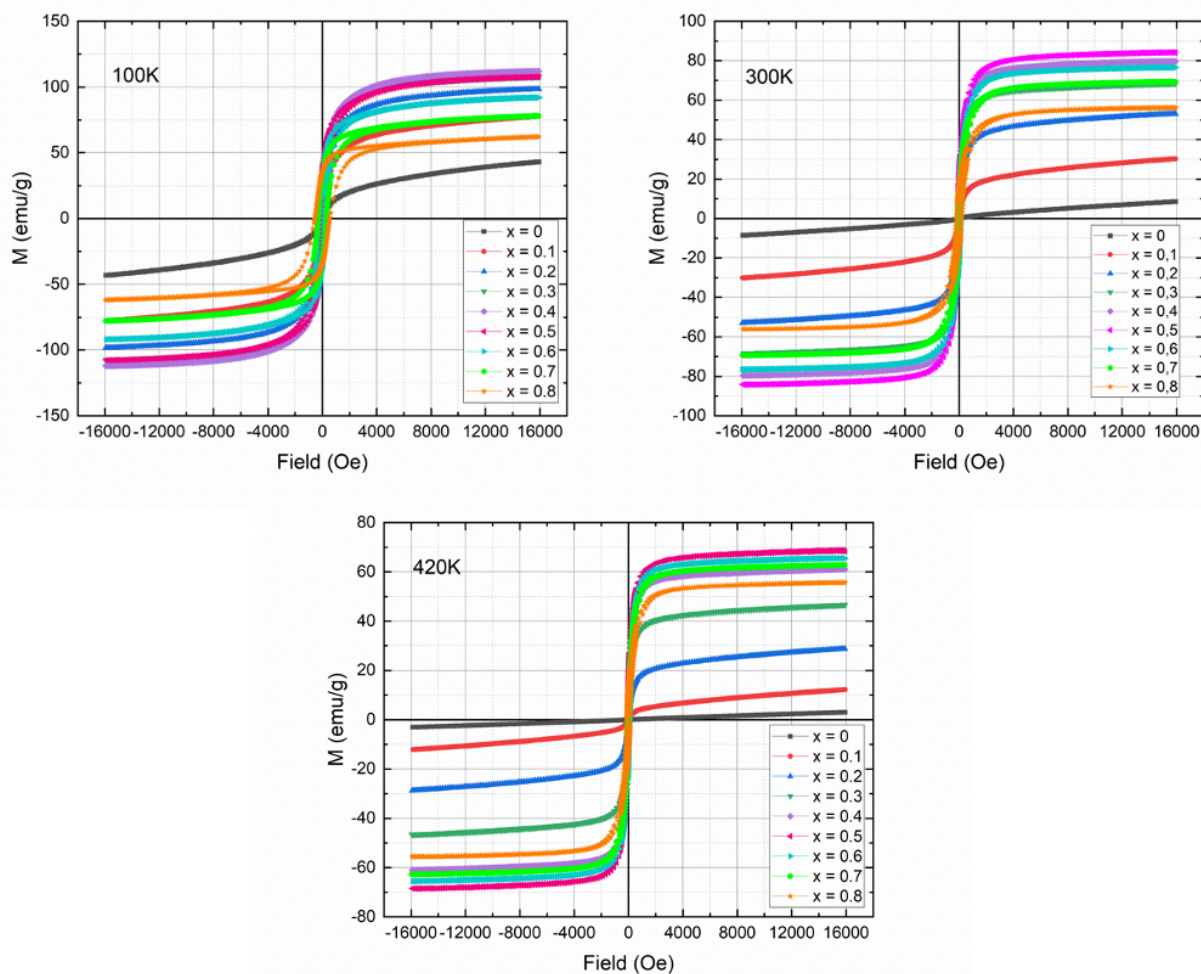


Рисунок 22. Петли гистерезиса феррита $Co_{0.2}Zn_{0.8-x}Ni_xFe_2O_4$ при 100, 300 и 420 К

Sample	T = 100K			T = 300K			T = 420K		
	Ms, (emu/g)	Mr, (emu/g)	Hc, (Oe)	Ms, (emu/g)	Mr, (emu/g)	Hc, (Oe)	Ms, (emu/g)	Mr, (emu/g)	Hc, (Oe)
x = 0	28,9	1,1	30,8	2,3	0,0	9,8	0,2	0,0	9,9
x = 0,1	68,0	6,7	53,9	22,6	0,7	10,6	6,6	0,1	8,9
x = 0,2	94,7	12,7	77,0	48,3	2,4	13,7	23,6	0,8	9,2
x = 0,3	105,3	19,9	101,9	66,1	5,0	21,8	44,4	3,0	12,6
x = 0,4	110,6	22,0	110,6	78,4	7,0	33,7	59,5	4,4	18,5
x = 0,5	106,2	29,2	167,2	83,1	13,0	54,2	67,9	8,2	32,9
x = 0,6	90,9	31,7	203,0	75,8	13,6	71,4	65,4	9,7	43,2
x = 0,7	74,9	31,4	298,5	68,5	15,6	110,2	62,5	11,2	70,9
x = 0,8	58,3	34,7	540,3	55,5	15,2	181,3	55,2	12,4	113,6

Таблица 3. Основные магнитные параметры для феррита $Co_{0.2}Zn_{0.8-x}Ni_xFe_2O_4$ при температурах измерений 100, 300 и 420 К

конечные результаты для обеих серий будут схожими. Петли гистерезиса $M(H)$, измеренные при 100, 300 и 420 К, изображены на рисунке 22. Из них были рассчитаны основные магнитные параметры M_s , M_r и H_c , представленные в таблице 3.

Зависимость $M_s(x)$ для всех трех температур измерений изображена на рисунке 23. Вне зависимости от температуры измерений, общий вид намагниченности насыщения одинаков для всех температур: в начале $M_s(x)$ растет с увеличением концентрации Ni^{2+} , затем достигает максимум и спадает. Как видно из рисунка 23, зависимость $M_s(x)$ для данной серии очень напоминает $M_s(x)$ ранее рассмотренной серии $Co_{0.1}Zn_{0.9-x}Ni_xFe_2O_4$, различаются они лишь сдвинутыми по намагниченности значениями. Это объясняется наличием одинакового легирующего компонента Ni и разным содержанием Co в сериях. В силу схожести представленных результатов их анализ также будет идентичным. Ориентировочная формула перераспределения катионов по тетраэдрической и октаэдрической позициям: $(Zn_{0,8-x}^{2+} \downarrow Fe_{1+x}^{3+} \downarrow)_A [Co_{0,2}^{2+} \uparrow Ni_x^{2+} \uparrow Fe_{1-x}^{3+} \uparrow]_B O_4^{2-}$. Аналогично ранее рассмотренной серии ионы Ni^{2+} , встраиваясь в B-решетку, вытесняют из нее ионы Fe^{3+} в подрешетку A, уменьшая магнитный момент B-подрешетки. В свою очередь вытесненные в подрешетку A ионы

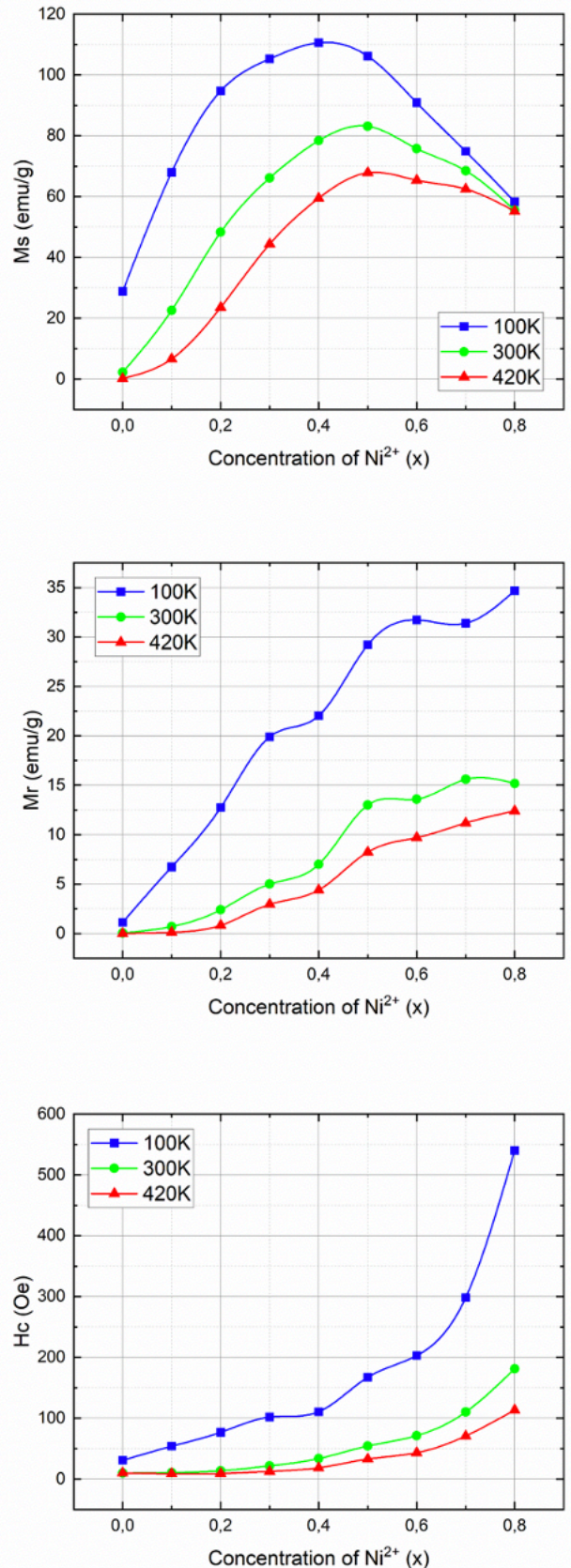


Рисунок 23. Концентрационные зависимости намагниченности насыщения $M_s(x)$, остаточной намагниченности $M_r(x)$ в поле 16кЭ и коэрцитивной силы $H_c(x)$

Fe^{3+} будут замещать в ней ионы Zn^{2+} , увеличивая магнитный момент подрешетки А. Таким образом суммарный магнитный момент по модели Нееля увеличивается, поэтому на зависимости $M_s(x)$ наблюдается рост M_s . Аналогично ранее рассмотренной серии образцов $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ уменьшение $M_s(x)$ не согласуется с предложенной моделью Нееля, соответственно, для объяснения спада $M_s(x)$ необходима другая модель. Пока подходящая модель не найдена.

Аналогично серии $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ коэрцитивная сила имеет общую тенденцию роста с увеличением концентрации легируемого Ni^{2+} (рис. 23). Это может быть обусловлено увеличением анизотропии с ростом доли замещающих ионов Ni^{2+} . Из значений $H_c(x)$, представленных в таблице 3 видно, что при легировании ионами Ni^{2+} образцы переходят из магнитномягкого состояния в магнитнотвердое при всех температурах измерений. Для $T = 100$ К переход наблюдается при $x \geq 0,3$, для $T = 300$ К при $x \geq 0,7$ и для $T = 420$ К при $x \geq 0,8$. Сопоставляя эти результаты с ранее рассмотренной серией образцов $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ можно заметить, что смена магнитномягкого состояния на магнитнотвердое в данной серии происходит уже при меньших концентрациях Ni^{2+} для всех температур измерений. Это можно объяснить большим содержанием Со в данной серии образцов $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Температурные зависимости намагниченности

На рисунке 24 представлены температурные зависимости намагниченности образцов в насыщающем поле 16 кЭ. Аналогично серии $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ данные образцы соответствуют кривым типа Q, что говорит об отсутствии фрустраций в октаэдрической и тетраэдрической подрешетках.

Определение температуры Кюри

Температура Кюри была определена для произвольно выбранных образцов с $x = 0,2$; $0,4$; $0,6$ и $0,8$ из аппроксимации зависимости обратной величины магнитной восприимчивости от температуры $\chi^{-1}(T)$. Точка пересечения с осью абсцисс являлась искомой T_c . Полученные значения T_c графически изображены на рисунке 25. Аналогично ранее рассмотренной серии образцов $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, зависимость $T_c(x)$ увеличивается с ростом концентрации ионов Ni^{2+} , что и ожидалось получить для данной серии образцов. Так как ионы Ni^{2+} обладающие меньшим радиусом, замещают ионы Zn^{2+} с большим радиусом, кристаллическая структура уменьшается и, соответственно, увеличивается сила обменного АВ-взаимодействия. Значит, с усилением АВ-взаимодействия увеличивается тепловая энергия, необходимая для компенсации выравнивания магнитного момента. То есть температура Кюри увеличивается с ростом доли легированных ионов Ni^{2+} .

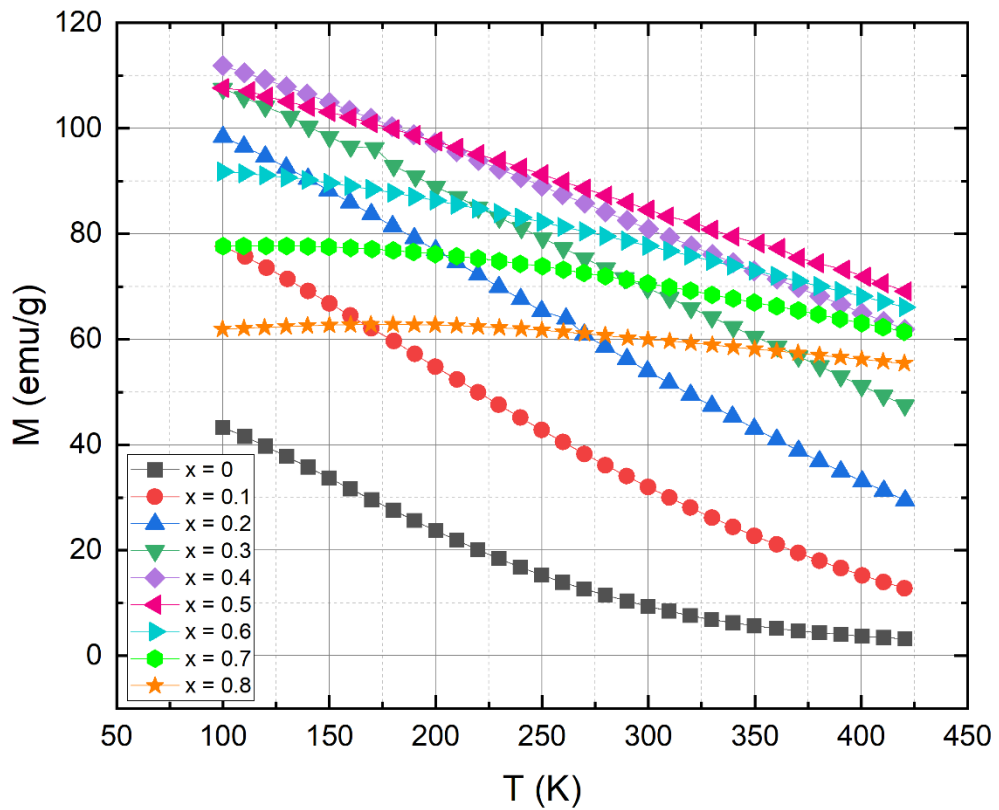


Рисунок 24. Зависимость намагниченности насыщения образцов от температуры в приложенном поле 16 кЭ

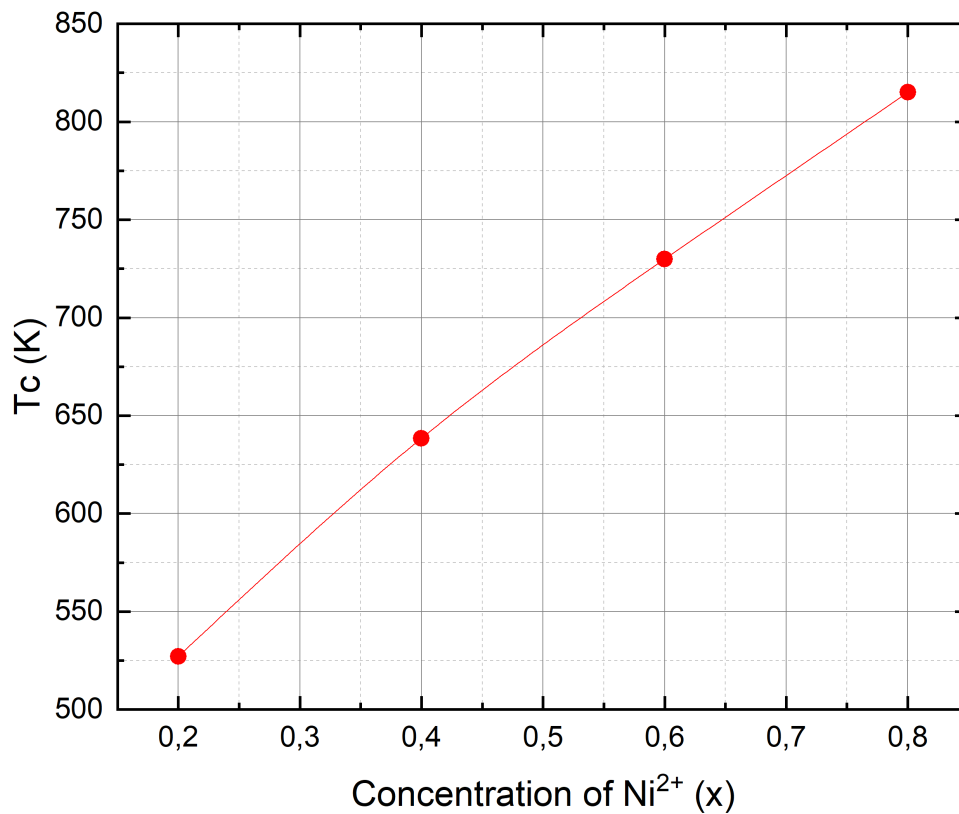


Рисунок 25. Концентрационная зависимость температуры Кюри, измеренная в поле 16 кЭ

Основные результаты серии образцов $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Легирование ионами Ni^{2+} феррита $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ способствует изменению его основных магнитных параметров (M_s , H_c , T_c). Характеры зависимостей $M_s(x)$ и $H_c(x)$ схожи с зависимостями для первой серии образцов $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, что объясняется их схожим элементарным составом. $M_s(x)$ увеличивается с ростом ионов Ni^{2+} , затем достигает максимум и спадает, что объясняется перераспределением катионов по А и В-позициям. Рост $H_c(x)$ при увеличении концентрации Ni^{2+} можно объяснить увеличением магнитной анизотропии. Увеличение $T_c(x)$ объясняется усилением АВ-взаимодействия.

3.3 Серия образцов $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Полевые зависимости намагниченности

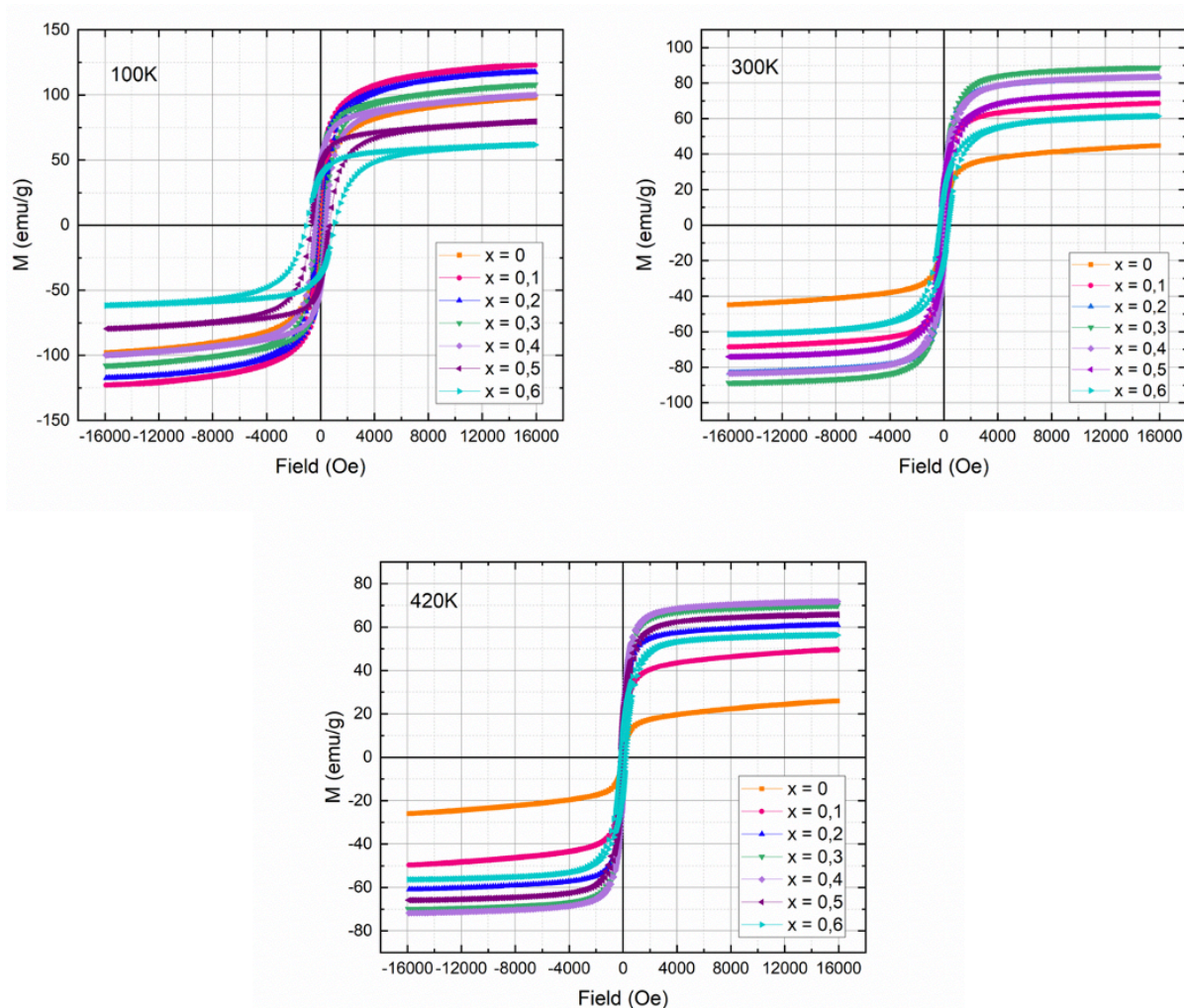


Рисунок 26. Петли гистерезиса феррита $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ при 100, 300 и 420 К

Эта серия образцов отличается от двух ранее рассмотренных $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, так как в ней легирующим компонентом является Zn. Соответственно, в этой серии образцов процесс перераспределения катионов по позициям шпинели будет отличным от предыдущих двух и, поэтому ожидается получить отличные от предыдущих

двух серий зависимости основных магнитных параметров от концентрации легируемого элемента. На рисунке 26 представлены петли гистерезиса, сняты при температурах 100, 300 и 420 К. Из них были получены основные магнитные параметры M_s , M_r и H_c , представленные в таблице 4.

Sample	T = 100K			T = 300K			T = 420K		
	M_s , (emu/g)	M_r , (emu/g)	H_c , (Oe)	M_s , (emu/g)	M_r , (emu/g)	H_c , (Oe)	M_s , (emu/g)	M_r , (emu/g)	H_c , (Oe)
x = 0	91,1	22,2	162,4	39,4	3,2	26,3	20,2	1,0	15,7
x = 0,1	118,4	35,9	203,4	65,2	8,4	41,0	47,1	4,1	23,5
x = 0,2	114,0	40,1	254,4	81,0	13,0	60,0	60,8	7,8	32,6
x = 0,3	101,7	41,3	335,0	87,2	16,2	101,2	69,4	10,7	58,9
x = 0,4	93,8	46,9	389,9	82,0	18,4	113,2	71,2	12,4	62,3
x = 0,5	75,1	45,1	670,6	72,6	20,5	200,1	65,0	14,9	124,9
x = 0,6	59,2	37,7	1054,1	59,4	19,1	315,2	56,1	14,5	190,1

Таблица 4. Основные магнитные параметры для феррита $Co_{0,4}Ni_{0,6-x}Zn_xFe_2O_4$ при температурах измерений 100, 300 и 420 К

Представленная на рисунке 27 зависимость $M_s(x)$ имеет схожий с ранее рассмотренными сериями образцов вид: с ростом концентрации Zn^{2+} увеличивается, достигает максимум и уменьшается. Данный вид зависимости $M_s(x)$ характерен для всех трех температур измерений. Аналогично предыдущим двум сериям, общий вид $M_s(x)$ объясняется перераспределением катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям шпинели. Ориентировочная формула перераспределения катионов имеет следующий вид: $(Zn_x^{2+} \downarrow Fe_{1-x}^{3+} \downarrow)_A [Co_{0,4}^{2+} \uparrow Ni_{0,6-x}^{2+} \uparrow Fe_{1+x}^{3+} \uparrow]_B O_4^{2-}$. Как видно, в отличие от ранее двух рассмотренных серий, замещающие атомы занимают тетраэдрические позиции. Ионы Zn^{2+} , встраиваясь в тетраэдрические позиции, вытесняют из них ионы железа Fe^{3+} в октаэдрические позиции. В свою очередь вытесненные из А-позиций в В ионы Fe^{3+} замещают ионы Ni^{2+} . За счет того, что ионы Zn^{2+} с меньшим магнитным моментом ($0\mu_B$), занимая позиции в подрешетке А, вытесняют из нее ионы Fe^{3+} , обладающие большим магнитным моментом ($5\mu_B$), магнитный момент подрешетки А уменьшается, а подрешетки В увеличивается. Тогда, в соответствии с моделью Нееля, результирующий магнитный момент, определяющийся разностью магнитных моментов А и В-подрешеток, будет увеличиваться $n_B = \mu_B - \mu_A$, за счет чего будет наблюдаться рост $M_s(x)$. Однако, модель Нееля объясняет только рост намагниченности насыщения, а спад при дальнейшем легировании ионами Zn^{2+} объяснить не может. Уменьшение $M_s(x)$ объяснили Яфет и Киттель. Согласно их модели, когда магнитные моменты оставшихся в подрешетке А ионов Fe^{3+} уже не могут ориентировать магнитные моменты всех ионов решетки В антипараллельно магнитным моментам решетки А то, решетка В разделяется на 2 подрешетки, магнитные моменты которых наклонены на один и тот же угол в противоположные стороны от суммарного направления намагниченности. При этом угол отклонения должен увеличиваться с ростом концентрации ионов Zn^{2+} , как следствие $M_s(x)$

уменьшается. Также можно заметить, что значения $M_s(x)$ больше при низких значениях температур. Это объясняется уменьшением тепловых флуктуаций, с понижением температуры измерений.

Коэрцитивная сила имеет общую тенденцию роста, с увеличением концентрации ионов Zn^{2+} , что может быть следствием роста величины магнитной анизотропии. Из таблицы 4 данные $H_c(x)$ показывают, что при низкой температуре измерений (100 К) исследуемые образцы демонстрируют магнитотвердое поведение, при комнатном значении температуры (300 К) до концентрации $x = 0,3$ образцы являются магнитномягкими, после $x = 0,3$ магнитотвердыми и при высокой температуре (420 К) образцы начинают проявлять магнитотвердые свойства при концентрации легируемого Zn^{2+} $x = 0,5$.

Температурные зависимости намагниченности

Зависимости $M(T)$ для данной серии образцов представлены на рисунке 28. Вид зависимостей при малых значениях концентраций Zn^{2+} похож на кривые типа Q, однако вид $M(T)$ для конечных концентраций $x = 0,5$ и $0,6$ имеет отчетливое сходство с кривыми типа P, согласно которым в А-подрешетке наблюдается фрустрированная магнитная, а в В – отсутствует. То есть в данной серии образцов наблюдается переход кривых от типа Q к P с увеличением доли ионов Zn^{2+} . Действительно, с ростом доли ионов Zn^{2+} в подрешетке А, обладающих нулевым

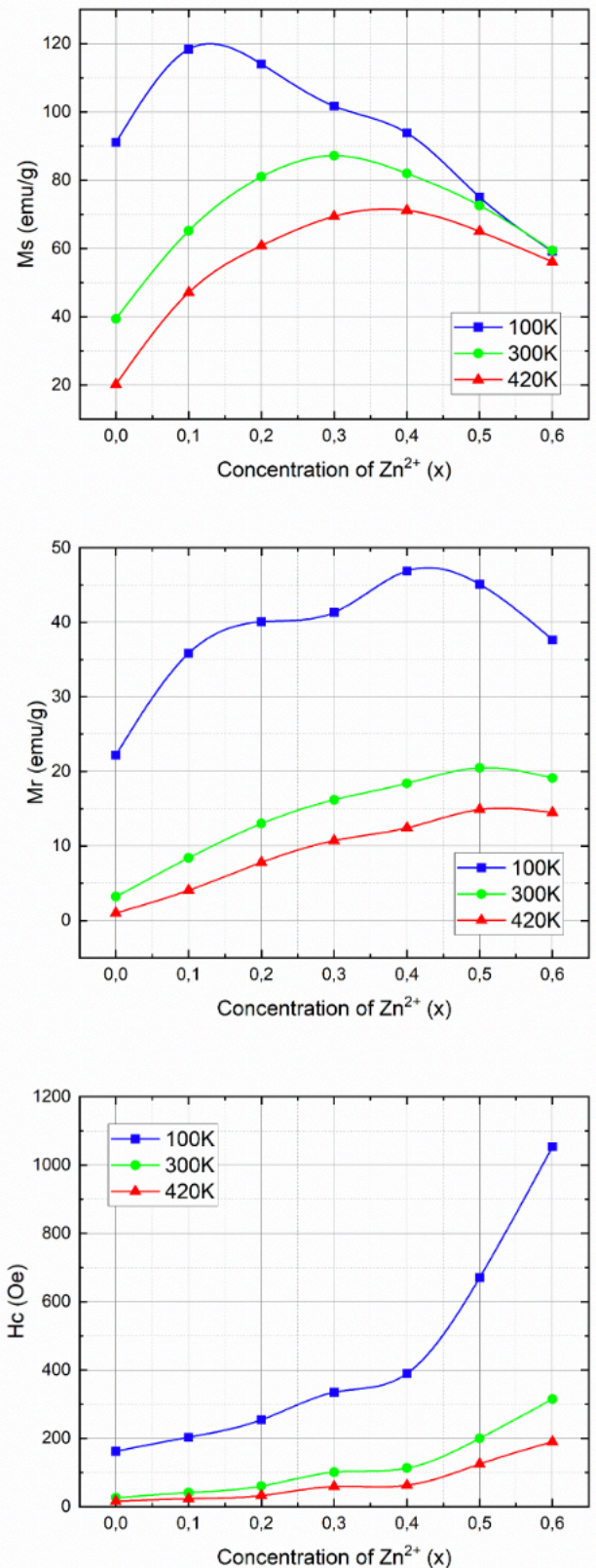


Рисунок 27. Концентрационные зависимости намагниченности насыщения $M_s(x)$, остаточной намагниченности $M_r(x)$ в поле 16кЭ и коэрцитивной силы $H_c(x)$

магнитным моментом, увеличивается количество фрустрированных состояний и тем сильнее намагниченность этой подрешетки начинает зависеть от температуры. В следствие наблюдается переход кривых от Q к P-типу.

Определение температуры Кюри

Температура Кюри была определена для произвольно выбранных образцов с концентрациями $x = 0; 0,2; 0,4$ и $0,6$ при помощи линейной аппроксимации зависимости обратной величины магнитной восприимчивости от температуры $\chi^{-1}(T)$. Полученные

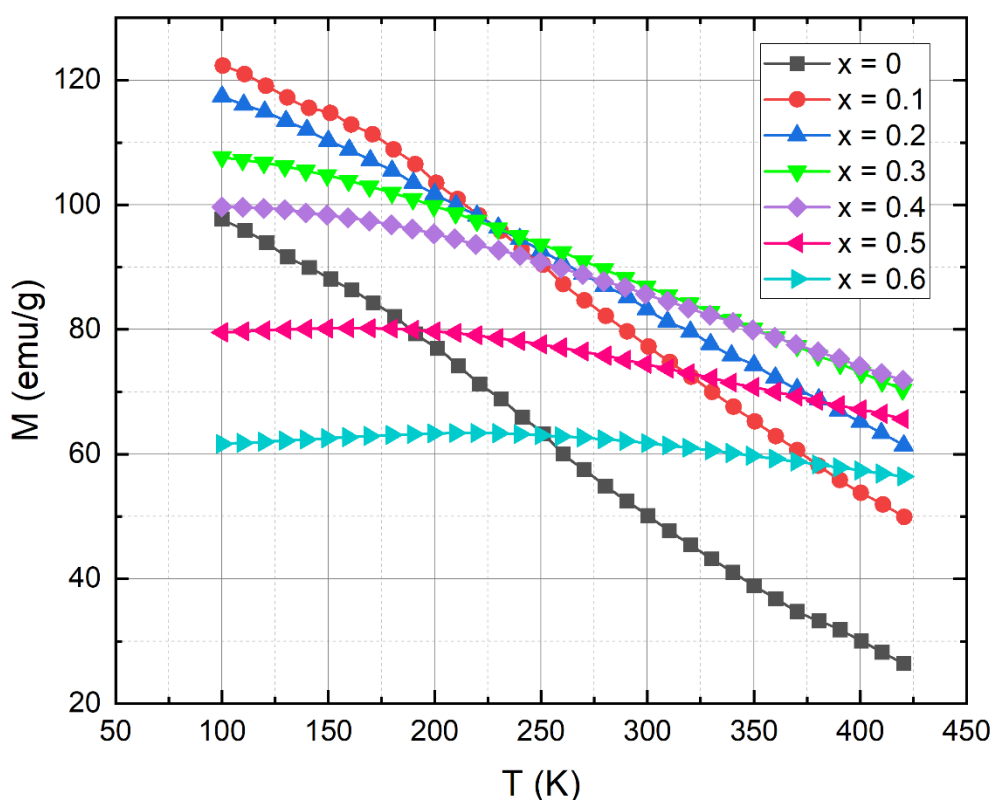


Рисунок 28. Зависимость намагниченности насыщения образцов от температуры в приложенном поле 16 кЭ

значения температуры Кюри представлены графически на рисунке 29. Из зависимости $T_c(x)$ видно, что T_c увеличивается с ростом концентрации ионов Zn^{2+} . Хотелось бы объяснить зависимость $T_c(x)$ тем же способом, что и в двух ранее рассмотренных сериях – увеличением АВ-взаимодействия. Однако, так как ионы Zn^{2+} с большим радиусом замещают ионы Ni^{2+} с меньшим радиусом, кристаллическая структура образцов расширяется и уменьшается межподрешеточное АВ-взаимодействие. В свою очередь ослабление АВ-взаимодействия должно было бы способствовать уменьшению $T_c(x)$, что не согласуется с полученными результатами. Поэтому можно предположить, что в данной серии образцов $T_c(x)$ определяется усиливающимся ВВ-взаимодействием. Вторым

фактором, способствующим росту $T_c(x)$, может быть увеличение магнитной анизотропии. Так как более высокая анизотропия потребует более высокой температуры для преобразования упорядоченного состояния в неупорядоченное, что приведет к увеличению температуры перехода – T_c .

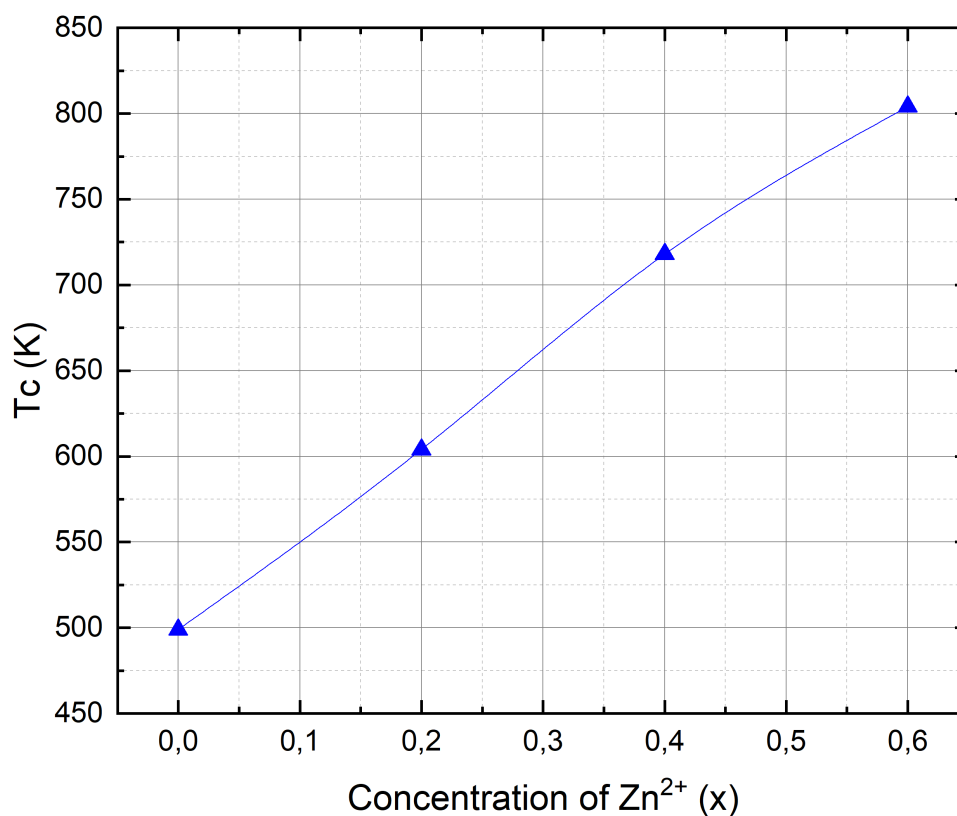


Рисунок 29. Концентрационная зависимость температуры Кюри, измеренная в поле 16 кЭ

Основные результаты серии образцов $Co_{0.4}Ni_{0.6-x}Zn_xFe_2O_4$

При легировании ионами Zn^{2+} феррита $Co_{0.4}Ni_{0.6-x}Zn_xFe_2O_4$ изменяются его магнитные (M_s , M_r , H_c) и структурные свойства. Изменение структурных свойств характеризуется сдвигом рефлексов на РФА-диаграмме в сторону больших углов 2θ , с увеличением концентрации ионов Zn^{2+} . Зависимость намагниченности насыщения от концентрации x имеет схожий с ранее рассмотренными сериями вид: увеличивается, достигает максимум и затем спадает. Однако, процесс перераспределения катионов при замещении ионами Zn^{2+} отличен от процесса при замещении ионами Ni^{2+} и в его основе лежат модели Нееля и Яфета и Киттеля. Рост $H_c(x)$ при увеличении концентрации замещающего Zn^{2+} может быть обусловлен увеличением магнитной анизотропии. Зависимость температуры Кюри от концентрации Zn^{2+} увеличивается с ростом доли замещающих ионов, что объясняется усилением ВВ-взаимодействия.

Основные результаты

- Для каждой серии образцов были проведены низкотемпературные измерения, по результатам которых были получены концентрационные зависимости основных магнитных параметров M_s , M_f и H_c . Вид данных зависимостей был объяснен при помощи перераспределения катионов по тетраэдрической и октаэдрической позициям;
- Для каждого образца был измерен температурный ход в диапазоне температур от 100 до 420К, вид которого представлен на зависимостях $M(T)$;
- Для всех серий образцов были проведены высокотемпературные измерения, по результатам которых были найдены температуры Кюри. Зависимости $T_c(x)$ были объяснены конкуренцией вкладов межрешеточного и внутрирешеточного обменных взаимодействий.

Заключение

Далее будут приведены основные выводы и сопоставления магнитных результатов между тремя сериями образцов: серий, легированных ионами Ni^{2+} $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, и серии, легированной ионами Zn^{2+} $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. При легировании ионами $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ изменились следующие магнитные параметры:

$M_s(x)$

- Зависимости намагниченности насыщения от концентрации $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ для любой температуры измерений (100, 300 и 420 К) имеют общий характер: с увеличением замещающих ионов $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ M_s растет, достигает максимум и затем спадает. Это можно объяснить перераспределением катионов по тетраэдрической и октаэдрической позициям шпинели;
- При понижении температуры измерений значение намагниченности насыщения образцов увеличивается, что объясняется уменьшением тепловых флуктуаций магнитных моментов подрешеток;
- Из графиков $M_s(x)$ видно, что с понижением температуры измерений максимум намагниченности сдвигается левее в сторону меньших значений концентраций x , что может быть также связано с уменьшением тепловых флуктуаций.

$H_c(x)$

- Для всех трех серий образцов зависимость коэрцитивной силы от концентрации ионов $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ для любой температуры измерений (100, 300 и 420 К) имеет общую тенденцию роста, что объясняется увеличением магнитной анизотропии;
- При понижении температуры измерений значения H_c увеличиваются, что может быть связано с уменьшением тепловой энергии;
- В каждой серии образцов при увеличении доли легируемого элемента $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ образцы переходят из магнитномягкого состояния в магнитнотвердое, причем при разных температурах измерений переходя осуществляется при разных значениях концентраций x ;
- С увеличением доли кобальта при переходе от одной серии к другой максимум значения $H_c(x)$ смещается в сторону больших значений.

$M(T)$

- Зависимости намагниченности от температуры для двух серий образцов $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ относятся к зависимостям типа Q. Это свидетельствует об отсутствии фрустраций в тетраэдрической и октаэдрической подрешетках ферритов.

- Зависимости намагниченности от температуры для третьей серии образцов $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ отличны от двух предыдущих серий. У начальных значений концентраций их вид напоминает зависимости типа Q, а для конечных концентраций – зависимости P-типа, что говорит о появлении фрустрированных состояний в тетраэдрической подрешетке и их отсутствие в октаэдрической подрешетке, при увеличении доли Zn^{2+} .

$T_c(x)$

- Температуры Кюри, определенные для произвольно взятых из всех трех серий образцов, увеличиваются с ростом концентрации ионов $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$. При легировании ионами Ni^{2+} это объясняется увеличением межрешеточного АВ-взаимодействия. В случае легирования ионами Zn^{2+} механизм роста $T_c(x)$ основан на усилении внутривещеточного ВВ-взаимодействия. Общим вкладом в рост $T_c(x)$ для каждой серии образцов может быть увеличивающаяся магнитная анизотропия. Ниже на рисунке 30 приведен общий вид зависимостей $T_c(x)$ для всех трех серий образцов.

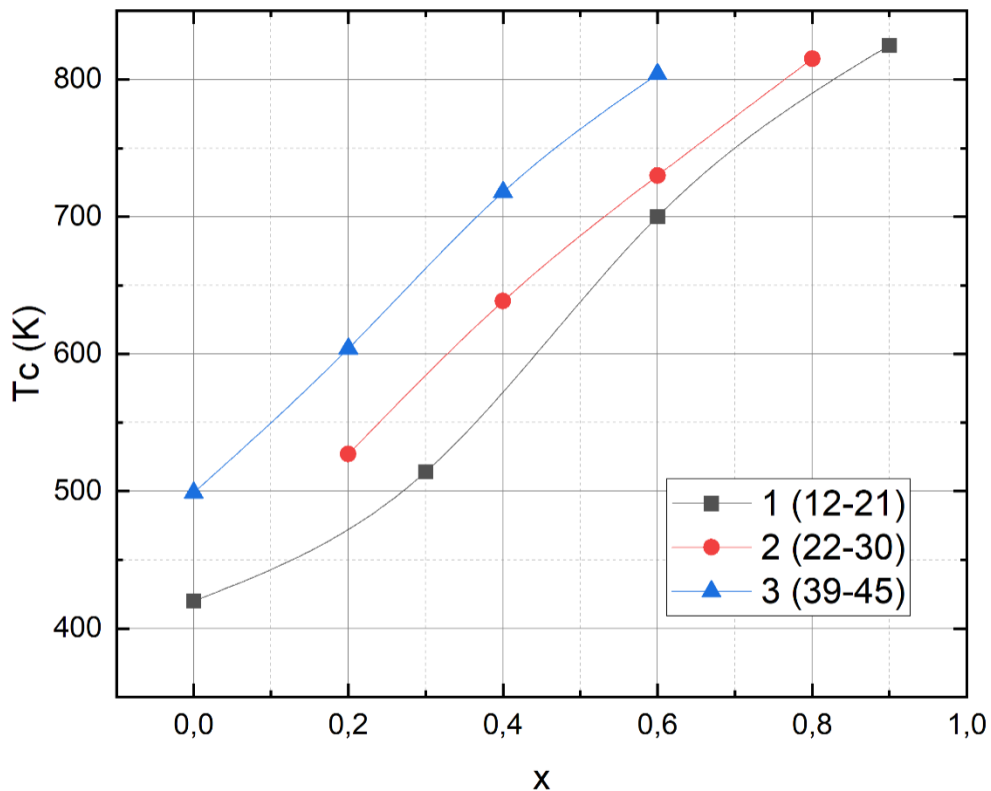


Рисунок 30. Концентрационные зависимости Температуры Кюри для каждой серии образцов, измеренные в поле 16кЭ

Список литературы

- [1] Г. С. Кринчик, *Физика магнитных явлений*, vol. 367. 1976.
- [2] S. I. Ahmad, “Nano cobalt ferrites: Doping, Structural, Low-temperature, and room temperature magnetic and dielectric properties – A comprehensive review,” *J Magn Magn Mater*, vol. 562, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.JMMM.2022.169840.
- [3] B. Issa, I. M. Obaidat, B. A. Albiss, and Y. Haik, “Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 14, no. 11. pp. 21266–21305, Oct. 25, 2013. doi: 10.3390/ijms141121266.
- [4] А. Вест, *Химия твердого тела. Теория и приложения в 2-х частях, Часть 2*, vol. 336. 1988.
- [5] L. Eduardo Caldeira *et al.*, “Correlation of synthesis parameters to the structural and magnetic properties of spinel cobalt ferrites (CoFe₂O₄) – an experimental and statistical study,” *J Magn Magn Mater*, vol. 550, p. 169128, May 2022, doi: 10.1016/J.JMMM.2022.169128.
- [6] K. V. Siva, A. Kumar, and A. Arockiarajan, “Structural, magnetic and magnetoelectric investigations on CoFe₂O₄ prepared via various wet chemical synthesis route: A Comparative Study,” *J Magn Magn Mater*, vol. 535, p. 168065, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.JMMM.2021.168065.
- [7] Y. Luo, Y. Li, S. Li, M. Qu, Q. Wen, and F. Li, “Effect of Y₂O₃-doping on the electromagnetic properties of Ni-Zn-Co ferrite,” *J Magn Magn Mater*, vol. 570, p. 170533, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.JMMM.2023.170533.
- [8] V. S. Veena *et al.*, “Structure, microstructure, magnetic and low temperature Mössbauer spectroscopy studies of Bismuth substituted zinc ferrite composite,” *J Magn Magn Mater*, vol. 571, p. 170561, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.JMMM.2023.170561.
- [9] Я. Смит and X. Вейн, *Ферриты. Физические свойства и практические применения*, vol. 504. 1962.
- [10] С. Крупичка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов, Том 1*, vol. 374. 1976.
- [11] J. George, K. E. Abraham, and K. J. Thomas, “Influence of zinc on the multifunctional properties of ferrites M_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (M = Cu, Mg, Ni, x = 0, 0.35),” *J Magn Magn Mater*, vol. 546, p. 168904, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.JMMM.2021.168904.
- [12] R. Kumar, D. Rawat, P. B. Barman, and R. R. Singh, “Experimental and theoretical verification of cation distribution and spin canting effect via structural and magnetic studies of NiZnCo ferrite nanoparticles,” *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 58, no. 1, pp. 101–111, Feb. 2022, doi: 10.1007/s41779-021-00671-5.
- [13] R. Jain, “A Review on the Development of XRD in Ferrite Nanoparticles,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 35, no. 5. Springer, pp. 1033–1047, May 01, 2022. doi: 10.1007/s10948-022-06213-9.
- [14] S. Ramesh, B. Dhanalakshmi, B. Chandra Sekhar, P. S. V. Subba Rao, B. Parvatheeswara Rao, and C. G. Kim, “Structural and magnetic characterizations of Ni-Zn-Co ferrite nanoparticles synthesized by sol-gel autocombustion method,” *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 16, no. 10, pp. 11094–11098, Oct. 2016, doi: 10.1166/jnn.2016.13296.
- [15] P. D. Thang *et al.*, “Structural, magnetic and electric properties of Sr_{0.95}Y_{0.05}Fe_{12-x}Zr_xO₁₉ (x = 0–2) M-type hexaferrites,” *J Magn Magn Mater*, vol. 544, p. 168648, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.JMMM.2021.168648.
- [16] K. Rekha and R. E. Vizhi, “Exploring the structural, magnetic and magnetothermal properties of (CoFe₂O₄)_x/(Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄)_{1-x} nanocomposite ferrites,” *Results Phys*, vol. 44, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.rinp.2022.106139.
- [17] B. L. Choudhary *et al.*, “Low temperature field dependent magnetic study of the Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles,” *J Magn Magn Mater*, vol. 536, p. 168102, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.JMMM.2021.168102.

- [18] S. R. Daf, D. S. Badwaik, S. M. Suryawanshi, V. S. Harode, and B. R. Balbudhe, "Physical, spectroscopic and antibacterial investigation of $Mg_{0.3}Zn_{0.5}Mn_{0.2}Fe_2O_4$ via temperature dependent hydrothermal approach," *J Magn Magn Mater*, vol. 567, p. 170346, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.JMMM.2022.170346.
- [19] T. C. Darvade, P. S. Kadhane, D. S. Sidhaye, A. R. James, V. R. Reddy, and R. C. Kambale, "Magneto-Mechano-Electric generator of lead-free piezoelectric $Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.95}Zr_{0.025}Sn_{0.025}O_3 / Co_{0.8}Ni_{0.2}Fe_2O_4$ magnetostrictive multiferroic laminate structure," *J Magn Magn Mater*, vol. 569, p. 170470, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.JMMM.2023.170470.
- [20] J. Suresh *et al.*, "Micro-structural, dielectrical and magnetic properties of Cu^{2+} substituted $Ni_{0.7}Mn_{0.3-x}Cu_xFe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15$ and 0.2) nano-ferrites," *J Magn Magn Mater*, vol. 540, p. 168464, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JMMM.2021.168464.
- [21] P. V. V. Romanholo, T. E. P. Alves, J. Swapnalini, P. Banerjee, and A. Franco, "Tailoring the magnetic properties of Zn doped nickel, magnesium and cobalt ferrite ceramics," *Mater Chem Phys*, vol. 284, May 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126072.
- [22] P. P. Hankare *et al.*, "Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc substituted nickel ferrites," *J Alloys Compd*, vol. 496, no. 1–2, pp. 256–260, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.01.009.
- [23] D. S. Nikam *et al.*, "Cation distribution, structural, morphological and magnetic properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0-1$) nanoparticles," *RSC Adv*, vol. 5, no. 3, pp. 2338–2345, 2015, doi: 10.1039/c4ra08342c.
- [24] C. Kittel, "NUMB ER 2 JULY 15, 19§2 Verwey and E. L. Heilmann," 1947.
- [25] Z. Jia, D. Ren, Q. Wang, L. Xu, and R. Zhu, "Structural and magnetic properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanorods prepared by the solvothermal annealing method," *Ceram Int*, vol. 39, no. 6, pp. 6113–6118, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.01.029.
- [26] I. Sharifi and H. Shokrollahi, "Nanostructural, magnetic and Mössbauer studies of nanosized $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ synthesized by co-precipitation," *J Magn Magn Mater*, vol. 324, no. 15, pp. 2397–2403, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.03.008.
- [27] W. Li and L. Fa-Shen, "Structural and magnetic properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles Chinese Physics B Structural and magnetic properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles," 2008. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/1674-1056/17/5/052>
- [28] T. J. Shinde, A. B. Gadkari, and P. N. Vasambekar, "Magnetic properties and cation distribution study of nanocrystalline Ni-Zn ferrites," *J Magn Magn Mater*, vol. 333, pp. 152–155, May 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.12.049.
- [29] S. B. Narang and K. Pubby, "Nickel Spinel Ferrites: A review," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 519. Elsevier B.V., Feb. 01, 2021. doi: 10.1016/j.jmmm.2020.167163.
- [30] S. S. Kumbhar *et al.*, "Structural, dielectric and magnetic properties of Ni substituted zinc ferrite," *J Magn Magn Mater*, vol. 363, pp. 114–120, 2014, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.03.024.
- [31] C. Srinivas *et al.*, "Study of structural, vibrational, elastic and magnetic properties of uniaxial anisotropic Ni-Zn nanoferrites in the context of cation distribution and magnetocrystalline anisotropy," *J Alloys Compd*, vol. 873, p. 159748, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2021.159748.
- [32] T. Slatineanu, A. R. Iordan, M. N. Palamaru, O. F. Caltun, V. Gafton, and L. Leontie, "Synthesis and characterization of nanocrystalline Zn ferrites substituted with Ni," *Mater Res Bull*, vol. 46, no. 9, pp. 1455–1460, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.materresbull.2011.05.002.
- [33] K. Raju, G. Venkataiah, and D. H. Yoon, "Effect of Zn substitution on the structural and magnetic properties of Ni-Co ferrites," *Ceram Int*, vol. 40, no. 7 PART A, pp. 9337–9344, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.01.157.

- [34] R. Topkaya, A. Baykal, and A. Demir, “Yafet-Kittel-type magnetic order in Zn-substituted cobalt ferrite nanoparticles with uniaxial anisotropy,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, no. 1, Jan. 2013, doi: 10.1007/s11051-012-1359-6.
- [35] A. Franco and F. C. E Silva, “Effect of the Zn content in the magnetic properties of Co 1-xZnxFe2O4 mixed ferrites,” in *Journal of Applied Physics*, May 2013. doi: 10.1063/1.4796173.
- [36] D. A. Vinnik *et al.*, “Impact of the Zn–Co content on structural and magnetic characteristics of the Ni spinel ferrites,” *Ceram Int*, vol. 48, no. 13, pp. 18124–18133, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.03.070.
- [37] L. Cervera-Gabalda, A. Zielińska-Jurek, and C. Gómez-Polo, “Tuning the photocatalytic performance through magnetization in Co-Zn ferrite nanoparticles,” *J Magn Magn Mater*, vol. 560, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.jmmm.2022.169617.
- [38] M. Ben Ali *et al.*, “Effect of zinc concentration on the structural and magnetic properties of mixed Co-Zn ferrites nanoparticles synthesized by sol/gel method,” *J Magn Magn Mater*, vol. 398, pp. 20–25, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.08.097.
- [39] K. Jangam, K. Patil, S. Balgude, S. Patange, and P. More, “Magnetically separable Zn1-xCo0.5 xMg0.5 xFe2O4 ferrites: Stable and efficient sunlight-driven photocatalyst for environmental remediation,” *RSC Adv*, vol. 10, no. 70, pp. 42766–42776, Nov. 2020, doi: 10.1039/d0ra08172h.
- [40] Антошина Л.Г., “Температурная зависимость спонтанной намагниченности ферритов-шпинелей с фрустрированной магнитной структурой,” *Физика твердого тела*, vol. 42, pp. 1446–1448, 2000.
- [41] © Л Г Антошина, “Температурная зависимость спонтанной намагниченности ферритов-хромитов $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$ с фрустрированной магнитной структурой,” *Физика твердого тела*, vol. 48, 2006.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю Перову Николаю Сергеевичу, за всестороннюю поддержку, внимание и помощь при проведении исследовательской работы, Алехиной Юлии Александровне за уделенное время и силы на обучение при подготовке исследуемых образцов к измерениям, работе с экспериментальной установкой и анализе научных работ и Комлеву Алексею Степановичу за ценные советы при проведении измерений. Также автор выражает признательность Шерстюк Дарье Петровне и Виннику Денису Александровичу за участливое отношение, синтез и структурную характеристику исследуемых образцов.

Автор выражает глубокую признательность всему коллективу кафедры магнетизма за обучение, направление, внимательное отношение и содействие на всех этапах исследовательской работы.