

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**«Магнитные свойства замещенных ферритов на
основе никеля, цинка и кобальта»**

Выполнил студент:

419 группы

Шипкова Елизавета Дмитриевна

Подпись студента

Научный руководитель:

Д.ф.-м.н., профессор

Перов Николай Сергеевич

Подпись научного руководителя

Допущена к защите:

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

Москва

2021

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. Обзор литературы	5
Глава 2. Изучаемые образцы и методика измерений	25
2.1 Изучаемые образцы.....	25
2.2 Методика измерений.....	25
2.3 Обработка результатов.....	26
Глава 3. Результаты измерений и их обсуждение	28
3.1 Серия образцов $\text{Ni}_{10,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	28
3.2 Серия образцов $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{10,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	32
3.3 Серия образцов $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{10,7-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	36
Основные результаты и выводы	41
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	42

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты-шпинели на основе Ni, Zn или Co издавна привлекают внимание ученых. Благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокое удельное электрическое сопротивление и, соответственно, малые потери на вихревые токи, большая намагниченность насыщения и высокая температура Кюри, а также их универсальным свойствам как большие термодинамическая стабильность и коррозионная стойкость, высокая механическая твердость и сильные адсорбционные способности, они имеют впечатляющий спектр применений: постоянные магниты, сердечники трансформаторов, компьютерные компоненты, в системах адресной доставки лекарств и очистки воды и это только малая область их возможных применений. В связи с широтой их диапазона применений становится необходимым улучшение их магнитных свойств, например, путем добавления небольшого количества атомов других элементов, таким образом варьируя исходные магнитные свойства.

Основополагающим материалом класса ферритов-шпинелей является магнетит Fe_3O_4 или $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. В огромном количестве работ были рассмотрены ферриты-шпинели с двойным замещением, где один замещающий элемент, вытеснял атомы железа Fe^{2+} или Fe^{3+} , а другим легировали исходный состав. Например, $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где Zn заместил атомы Fe^{2+} и в свою очередь ионы Ni заместили атомы Zn или $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, здесь атомы Co замещают атомы Ni, которые вытеснили атомы Fe^{2+} . Такие замещения способствовали сильному изменению магнитных свойств – намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и температуры Кюри. Помимо магнитных свойств изменялись также и структурные – постоянная решетки, степень кристалличности, то есть изменение четкости структуры и объем элементарной ячейки.

Новый научный интерес для практических применений и исследований представляет изменение магнитных свойств феррита-шпинели с тройным замещением на основе Ni, Zn и Co. Здесь фиксируется концентрация одного из замещающих элементов, а концентрации двух других изменяются в определенных пределах. В паре работ было обнаружено, что магнитные параметры, такие как, например, намагниченность насыщения и коэрцитивная сила, полученные в результате тройного замещения значительно превосходят параметры исходных отдельно взятых компонент или систем с двойным замещением. Не менее интересным пунктом для изучения является сильная зависимость основных

магнитные параметров не только от концентрации легируемого элемента и соотношения между концентрациями трех замещающих компонентов Ni, Zn и Co, но и от условий проведения эксперимента, например, от температуры. Однако, несмотря на растущий интерес наблюдается недостаток публикаций, посвященный изучению тройного замещения, с использованием Zn, Co и Ni и отсутствие публикаций, где эксперимент проводился при температуре отличной от комнатной.

В связи с изложенным выше целью данной работы является изучение зависимости магнитных свойств (намагниченности насыщения и коэрцитивной силы при разных температурах) ферритов-шпинелей с тройным замещением на основе Co, Ni и Zn, от концентрации легирующих компонент, а также от температуры проведенных измерений.

Глава 1. Обзор литературы

В данное время большое внимание исследователей привлекает изучение «замещенных» материалов. «Замещенные» материалы представляют собой вещества, в состав которых в определенном количественном соотношении ввели атомы других элементов, которые замещают некоторые из исходных атомов вещества. Такие замещения могут способствовать улучшению (усилению) магнитных свойств. Благодаря такому простому, на первый взгляд, пути совершенствования магнитных свойств «замещенные» материалы имеют широчайший спектр применения, о чем будет сказано ниже.

Стремительное развитие технологий требует модернизации материалов, для улучшения их свойств и увеличения функциональности. И, как известно, магнитные свойства материала сильно зависят как от того, каким способом он был синтезирован, так и от состава легирующих элементов. Особый интерес вызывает возможность варьировать магнитные свойства ферритов, вводя в них атомы замещения. Интересными для изучения ферритами представляются ферриты-шпинели. Их общая структурная формула AB_2O_4 , где А – двухвалентный катион (здесь могут быть Fe, Ni, Zn, Co, Mn и т.д. или их комбинации), В – трехвалентный катион (Fe^{3+}). Ферриты-шпинели привлекли огромное внимание научного мира благодаря свои интересным магнитным свойствам, такими как высокая намагниченность насыщения и большая остаточная намагниченность [2]. Не менее интересными являются их электрические свойства. В силу того, что шпинельные ферриты являются материалами с высоким удельным электрическим сопротивлением, обеспечивающим малые потери на вихревые токи, традиционно, шпинельные-ферриты используются в области СВЧ-поглотителей. Авторы работы [3] в диапазоне частот 0,5 – 14 ГГц исследовали поглощающие свойства $Ni_{1-x-y}Co_xZn_yFe_2O_4$ феррита. Было показано, что полученные шпинельные ферриты являются хорошими поглотителями электромагнитных волн в микроволновом диапазоне. Благодаря таким универсальным свойствам, как высокие термодинамическая стабильность и коррозионная стойкость ферриты-шпинели являются активно применяемыми материалами в металлургической и высокотемпературной областях [4]. Такое признание шпинельные ферриты заслужили не только благодаря уникальным свойствам, как высокая температура Кюри, расширяющая спектр применения материала, так и высокая механическая твердость. Их неотъемлемым преимуществом перед остальными материалами

являются низкой стоимостью, за счет того, что нет необходимости применять редкоземельные металлы и относительная простота приготовления. Авторы статьи [5], опираясь на сильную зависимость свойств ферритов от температуры, высокие адсорбционные способности и сильные фотокаталитические свойства некоторых из них, рассмотрели применение нескольких возможных ферритов-шпинелей (в числе которых были NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4) в системе очистки воды. Было предложено вводить частицы феррита-шпинели в загрязненные сточные воды и после того, как частицы выполнят свою очистительную функцию, их легко удалить из раствора с помощью внешнего магнитного поля. Также авторы статьи отметили, что не менее важным преимуществом данной системы очистки является не только легкая извлекаемость частиц-очистителей и эффективность, но и низкая стоимость, с возможностью многократного повторного использования частиц.

Подобрав подходящий процесс синтеза, можно получить ферриты-шпинели с заданными свойствами. Аналогично, зная особенности легирующего атома (атомный радиус, величину магнитного момента и так далее), можно достаточно точно прогнозировать конечные свойства шпинельного феррита. Заменяя нужное количество атомов в нужном месте, можно получить феррит-шпинели с усиленными магнитными свойствами. При возникновении необходимости улучшить какие-либо свойства феррита, в него вводят небольшое количество атомов заместителя, позволяющим таким образом варьировать его магнитные свойства [1]. Ферриты, легированные различными атомами, могут в сильной степени изменять свои магнитные свойства [15]. Например, легирование хорошего магнитострикционного материала (CoFe_2O_4) в другой высокорезистивный материал (NiFe_2O_4) может привести к получению магнитоэлектрического материала с превосходными свойствами [12].

Чистый феррит никеля и чистый феррит кобальта обладают обратными шпинельными структурами. Магнитные характеристики ферритов-шпинелей зависят от типа и количества замещающих катионов металлов и их распределения между тетраэдрическими и октаэдрическими участками [11]. Различие заключается в их магнитной природе. NiFe_2O_4 – это магнитный материал, обладающий низкой коэрцитивностью, низким магнитным моментом и низкой магнитокристаллической анизотропией. CoFe_2O_4 является магнитным материалом, с большими значениями коэрцитивности и намагниченности. Представляется интересным изучение их объединённых свойств. Например, в работе [13], были подробно изучены структурные свойства легированного кобальтом NiFe_2O_4 .

Легирование кобальтом никелевого феррита увеличивает степень кристалличности шпинельного феррита, то есть появляется более четкая кристаллическая структура. Авторы наблюдали данное явление исходя из рентгеноструктурного анализа – с увеличением доли Co, ширина дифракционного пика уменьшалась. Помимо этого, авторы также отметили, что постоянная решетки монотонно увеличивается с ростом количества легированного кобальта. Это объясняется большим ионным радиусом Co^{2+} (0,74 Å) по сравнению Ni^{2+} (0,695 Å). Авторами работы [14], подобно статье [13] изучали магнитные свойства, замещенного атомами кобальта никелевого феррита- шпинели. Было показано, что намагниченность насыщения, с увеличением количества замещающих атомов кобальта, уменьшалась. Это обосновано выбором полости, где происходило замещение. Ионы Ni^{2+} замещались ионами Co^{2+} в октаэдрической полости. Также было акцентировано внимание на монотонном увеличении коэрцитивной силы из-за сильной анизотропии кобальта. В статье [12], напротив, при изучении магнитных свойств $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, был отмечен рост намагниченности насыщения с увеличением количества легированного Co, что может быть истолковано более высоким магнитным моментом у ионов Co^{2+} по сравнению с ионами Ni^{2+} . В обзорной работе [6] авторы в качестве изучаемого материала использовали феррит кобальта MFe_2O_4 (M=Co). Среди большого числа рассмотренных замещающих компонентов были также проанализированы атомы Ni. Подводя итоги, авторы отметили, что поведение Ni-Co феррита неоднозначно, для более явного его представления, оно будет достаточно подробно рассмотрено ниже.

В работе [7] авторы изучили магнитные характеристики никелезамещенного феррита кобальта $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), полученного способом совместного осаждения. Авторами работы было замечено, что при комнатной температуре намагниченность насыщения (Ms) и коэрцитивная сила (Hc) линейно уменьшаются с увеличением концентрации Ni (Рисунок 1). Уменьшение коэрцитивной силы было объяснено тем, что ионы Ni^{2+} обладают более слабой магнитокристаллической анизотропией, по сравнению с ионами Co^{2+} , за счет чего и ослабевает значение Hc. Спад намагниченности насыщения обосновывался меньшим значением величины магнитного момента Ni^{2+} (2 μB), в сравнении с Co^{2+} (3 μB).

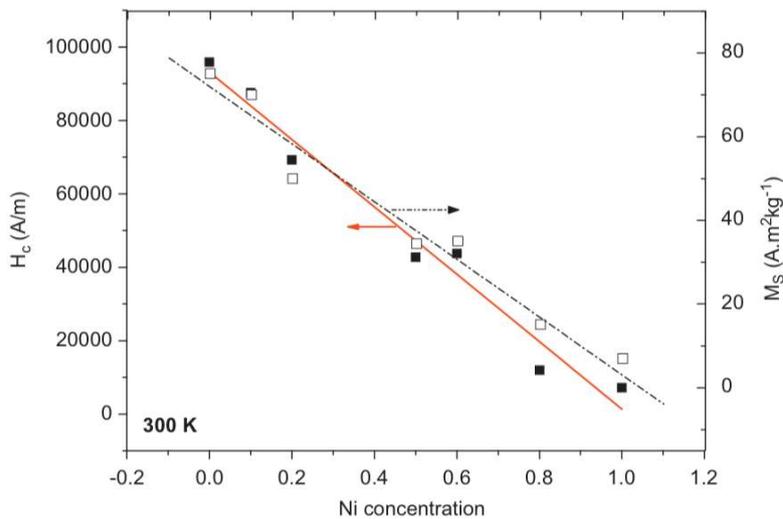


Рисунок 1. Концентрационная зависимость намагниченности насыщения (пунктирная линия) и коэрцитивной силы (толстая красная линия). [7]

В работе [8] авторы получили образцы феррита-шпинели методом золь-гель самовозгорания в следующем соотношении $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ и 1). При температуре $300K$ 25% замещение ионами Ni^{2+}

способствовало максимальному увеличению намагниченности насыщения (образец $Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$), в то время как величина коэрцитивной силы оставалась примерно равной по величине значению еще не замещенного Ni образца ($CoFe_2O_4$) (Рисунок 2 (б)). Авторы отметили, что монотонные спад H_c являлся ожидаемым, так как константа анизотропии $CoFe_2O_4 \sim 3 \cdot 10^5$ Дж/м³, а постоянная магнитной анизотропии $NiFe_2O_4 \sim 7 \cdot 10^3$ Дж/м³. Отклонение намагниченности насыщения от линейного закона авторы связали с распределением катионов по полостям (Рисунок 2 (б)).

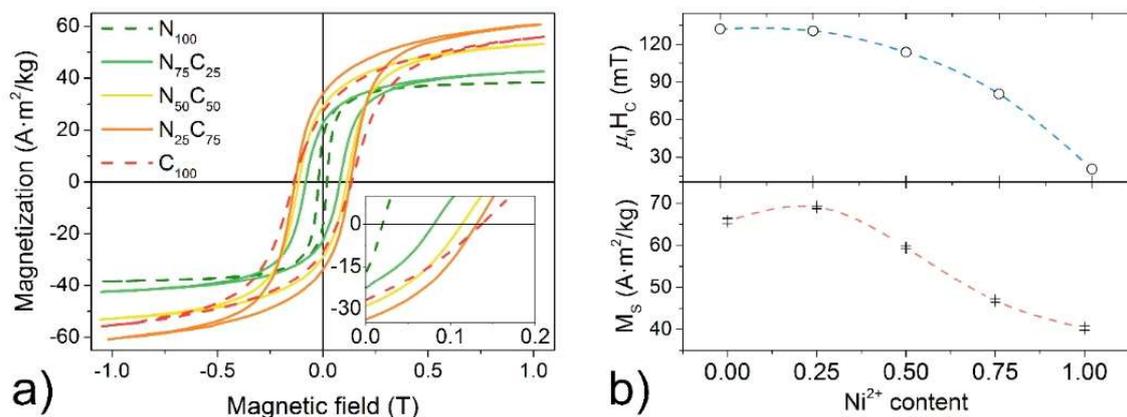


Рисунок 2. (а) Петли гистерезиса образцов; (б) зависимость коэрцитивности (H_c) и намагниченности насыщения (M_s) от содержания Ni^{2+} . [8]

Для дальнейшего изучения магнитных свойств ферритов-шпинелей при замещении их атомами вещества рассмотрим подробнее структуру феррита-шпинели [2]. Кубическая элементарная ячейка шпинельного феррита MFe_2O_4

содержит 32 аниона кислорода O^{2-} , 8 M^{2+} катионов и 16 Fe^{3+} катионов. Большие ионы кислорода образуют плотно упакованную гранецентрированную кубическую структуру с меньшими катионами двухвалентных металлов, занимающие промежуточные положения. Поскольку имеются два различных валентных катиона (+2 и +3), в структуре шпинели присутствует два типа кристаллографических полостей. Одна полость – тетраэдрическая, или в других обозначениях, “А”-положение, окруженная четырьмя ионами кислорода. Другая полость – октаэдрическая, или “В”-положение, окруженная шестью ионами кислорода (Рисунок 3). В элементарной ячейке шпинели имеется 8 А-положений и 16 В-положений. Основываясь на распределении ионов двухвалентных металлов и ионов трехвалентного железа, шпинельные ферриты широко классифицируют на две категории:

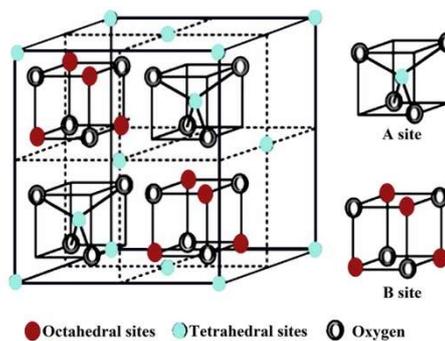


Рисунок 3. Схематическое изображение структуры шпинели. [2]

- Нормальные шпинели: эти шпинельные ферриты имеют 8 катионов двухвалентных металлов (M^{2+}) на 8 А-положениях и 16 катионов трехвалентного железа (Fe^{3+}) на 16 В-положениях, в соответствии с формулой $[M^{2+}\downarrow][Fe^{3+}\uparrow]O_4$. Стрелками \downarrow и \uparrow указаны противоположные направления спина в А и В-областях.
- Обратные шпинели: данные шпинельные ферриты имеют 8 катионов (M^{2+}) в 8 из доступных 16 В-положений и 16 катионов (Fe^{3+}) в равном соотношении распределены на 8 А-положениях и 8 В-положениях, в соответствии с формулой $[Fe^{3+}\downarrow][M^{2+}\uparrow Fe^{3+}\uparrow]O_4$.

Авторы работы [9] аналогично статье [8] работали с образцами феррита-шпинели $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ и 1). Получив в результате своего эксперимента петли гистерезиса, при комнатной температуре, авторы определили по ним значения намагниченности насыщения, коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и магнитный момент, приходящийся на атом. По полученным значениям были построены концентрационные зависимости. Из представленных зависимостей можно сделать вывод, что намагниченность насыщения уменьшается

с увеличением содержания Ni^{2+} , что объясняется следующим образом (Рисунок 4). Полный магнитный момент образца рассчитывается по формуле $\mu = \mu_B - \mu_A$, где μ_A и μ_B – магнитные моменты положений А и В соответственно. Магнитный момент Ni^{2+} , как уже было сказано ранее, составляет $2 \mu_B$, у Co^{2+} величина магнитного момента равна $3 \mu_B$. Магнитный момент Fe^{3+} в равной мере распределен между октаэдрическими и тетраэдрическими полостями. По мере увеличения содержания Ni ионы Fe^{3+} имеют тенденцию перемещаться из В-положения в А-положения, в то время как концентрация Co^{2+} уменьшается как из положения А,

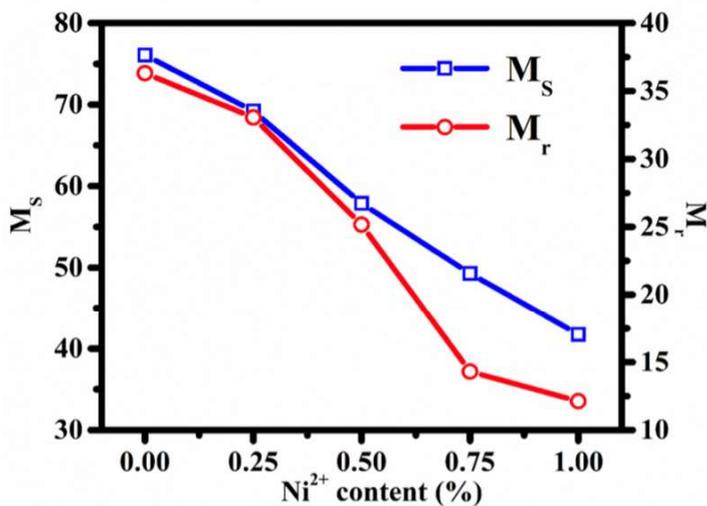


Рисунок 4. Зависимости намагниченности насыщения (M_s) и остаточной намагниченности (M_r) с содержанием Ni^{2+} . [9]

так и из положения В. Магнитный момент подрешетки В уменьшается и, соответственно, уменьшается разность $\mu_B - \mu_A$, то есть суммарный магнитный момент становится меньше. Поэтому с увеличением атомов Ni^{2+} намагниченность насыщения уменьшается во всех образцах. Поведение остаточной намагниченности можно объяснить тем, что с увеличением числа легированных атомов Ni^{2+} увеличивается доля суперпарамагнитных частиц, то есть доля частиц, магнитный момент которых не привязан к направлению анизотропии, за счет чего зависимость остаточной намагниченности от содержания Ni^{2+} – спадающая (Рисунок 4). Уменьшение коэрцитивной силы, представленное на Рисунке 5, всех образцов с увеличением концентрации Ni, аналогично выше рассмотренным работам [7] и [8], связано с более низкой магнитокристаллической магнитной анизотропией Ni^{2+} по сравнению с Co^{2+} . Кроме того, авторы также посчитали число магнетона η_B по следующей формуле:

$$\eta_B = \frac{M_w \times M_s}{N_A \times \mu_B}, \quad (1)$$

где M_w – молекулярная масса соединения в г, M_s – намагниченность насыщения в етм/г, N_A – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора. На Рисунке 5 представлена концентрационная зависимость магнитного момента, приходящегося на атом никеля, из которой видно,

что η_B уменьшается с увеличением содержания Ni^{2+} . Это позволяет предположить, что полученные значения намагниченности насыщения можно объяснить предположением о двухрешеточной модели ферримагнетизма Нееля. Согласно данной модели, результирующий магнитный

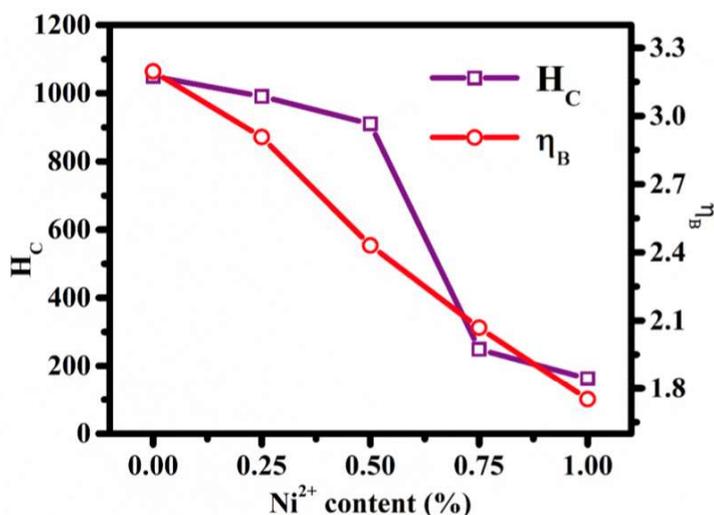


Рисунок 5. Зависимость коэрцитивной силы (H_c) и магнитного момента, приходящегося на атом (η_B) от содержания Ni^{2+} . [9]

момент ферритов-шпинелей является суммой магнитных моментов двух коллинеарных, но неэквивалентных магнитных подрешеток – тетраэдрической и октаэдрической. Иными словами, чистый магнитный момент обусловлен антиферромагнитным упорядочением между тетраэдрическими (А) и октаэдрическими (В) магнитными моментами. Интересно заметить, обобщая результаты работ [7], [8] и [9], что во всех трех работах исследовались магнитные свойства одного и того же образца феррита-шпинели, замещенного атомами Ni^{2+} , $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, причем в работах [8] и [9] параметр x изменялся идентично ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ и 1). Стоит также отметить, что образцы в вышепредставленных трех работах были синтезированы разными методами. Как можно заметить, что результаты всех трех работ немного отличаются друг от друга. Можно сделать вывод о сильной зависимости магнитных свойств от метода синтеза.

Представляется интересным изучение магнитных свойств легированного немагнитными ионами Zn^{2+} феррита кобальта. Феррит кобальта, как уже было сказано ранее, обладает привлекательными магнитными свойствам, такими как высокая коэрцитивная сила и достаточная большая намагниченность насыщения. Добавление цинка в такой феррит в сильной степени влияет на его свойства [17]. Изучая магнитные свойства Co-Zn феррита, в работе [16] авторы отметили достаточно сильный спад коэрцитивной силы, при этом намагниченность

насыщения при малых концентрациях Zn росла, достигала максимума и затем начинала спадать. Авторы также подчеркнули тот факт, что полученные петли гистерезиса узкие, что означает, что Co-Zn является мягким магнитным материалом и пригодным в таких областях применения, как магнитные покрытия или феррожидкости. В работе [6] авторы изучали изменение различных свойств образца феррита кобальта MFe_2O_4 ($M=Co$), при легировании его атомами различных металлов. Среди большого числа рассмотренных легирующих атомов были проанализированы атомы Zn. Обобщая результаты приведенных статей, авторы отметили, что влияние Zn на магнитные свойства кобальтового феррита противоречиво, так как добавление малого содержания никеля увеличивает величину намагниченности насыщения (M_s), а более высокое количество Zn приводит к ее снижению. Для более наглядной иллюстрации поведения, легирующего Zn, ниже будет детально рассмотрен ряд статей, где изучали легированный ионами Zn^{2+} феррит кобальта.

В работе [10] авторы изучали влияние легирования Zn на магнитные свойства наночастиц феррита кобальта $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7$ и 1.0), синтезированных с помощью способа совместного осаждения. Измерения проводились при температуре $T = 5K$ и приложенном магнитном поле до 30000 \AA .

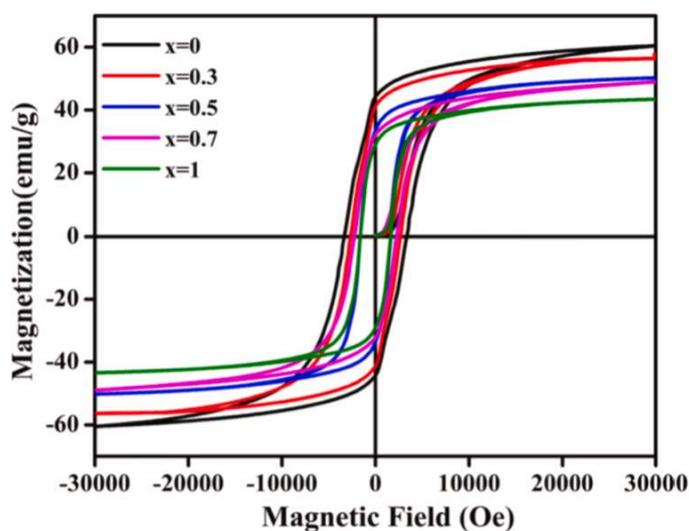


Рисунок 6. Петли гистерезиса наночастиц образцов $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ при $T = 5K$. [10]

На Рисунке 6 представлены петли гистерезиса для всех пяти образцов. Из данных петель авторами были измерены различные магнитные параметры образцов – намагниченность насыщения (M_s), остаточная намагниченность (M_r), коэрцитивная сила (H_c), отношение прямоугольности (M_r/M_s) и магнитный момент, приходящийся на

атом (η_B). Как уже было сказано выше, магнитные свойства шпинельного феррита зависят как от типов катионов, так и от распределения катионов между двумя участками шпинельной решетки. В свою очередь распределение катионов между участками А и В зависит от способа получения материала. Можно также отметить,

что магнитные свойства также зависят и от размера атомов (ионного радиуса). Намагниченность насыщения, как наглядно представлено на Рисунке 7, уменьшается с 60 emu/g до 43 emu/g, при увеличении количества атомов Zn. Такой спад намагниченности является результатом распределения катионов и, конечно же, выбором легирующего атома. Ион цинка имеет нулевой магнитный момент. Так как цинк предпочитает занимать октаэдрические положения, то, соответственно, при

увеличении концентрации ионов Zn^{2+} на тетраэдрической полости (A) происходит замещение магнитного иона Fe^{3+} , магнитный момент которого составляет $5 \mu_B$, ионами цинка с нулевым магнитным моментом. Это приводит к уменьшению магнитного момента на A-положении. В свою очередь, замещенное

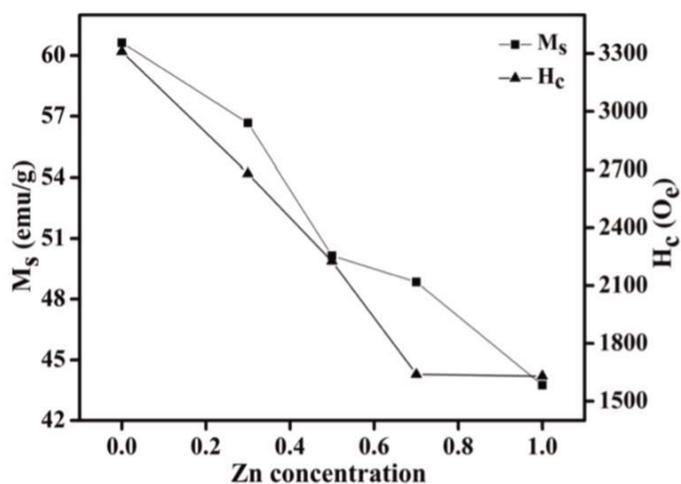


Рисунок 7. Концентрационные зависимости M_s и H_c при $T = 5K$. [10]

железо Fe^{3+} вытесняется ионами Zn^{2+} из тетраэдрической полости (A) в октаэдрическую полость (B), вытесняя из нее атомы Co^{2+} , что приводит к увеличению магнитного момента в подрешетке B. То есть суммарная намагниченность начнет увеличиваться. Однако, стоит подчеркнуть, что явление ферромагнетизма в шпинельных ферритах обусловлено обменным взаимодействием магнитных ионов тетраэдрической и октаэдрической полостей (или, другими словами, подрешеток A и B). За счет того, что число магнитных ионов Fe^{3+} , из-за замещения ионами цинка с нулевым магнитным моментом, в подрешетке A уменьшается, то и полное число магнитных ионов с увеличением параметра x также снижается. Соответственно, в какой-то момент возрастание намагниченности прекращается при некоторой величине параметра x . Равным образом в силу того, что из-за нехватки магнитных ионов уменьшается обменное взаимодействие между подрешетками A и B, намагниченность насыщения приобретает спадающий характер. На Рисунке 7 зависимость намагниченности насыщения от количества атомов кобальта является монотонно спадающей, без каких – либо пиков, характеризующих рост намагниченности. Такое поведение

M_s , связано с тем, что рост намагниченности с увеличением легирующего Zn^{2+} , наблюдается только при его малых концентрациях. При больших концентрациях отмечается монотонная спадающая зависимость. В подтверждение поведению намагниченности насыщения авторами работы были посчитаны магнитные моменты, приходящиеся на атом в соответствии с формулой (1), которые также проявили спадающую зависимость. В своей работе авторы также отметили уменьшение остаточной намагниченности с увеличением концентрации Co , ее изменение происходило в диапазоне от 43 emu/g до 29 emu/g. Подобно параметрам M_s и M_r , с увеличением атомной доли Co , коэрцитивная сила также показала спадающую тенденцию с 3309 Э до 1630 Э.

В вышепредставленных работах было рассмотрено изменения параметров M_s , M_r , H_c и других, за счет легирования образцов ферритов шпинелей ионами Ni , Co и Zn при комнатной температуре (300K). Можно предположить, что с понижением температуры магнитные свойства изучаемых ферритов-шпинелей также изменятся. Представляется любопытным понять на сколько сильным (слабым) будет влияние снижения температуры. Для этого рассмотрим несколько ранее опубликованных работ, где изучение магнитных свойств легированного различными атомами шпинельного феррита, в состав которого входили Ni , Zn или Co (или совокупность из них), проводилось при низких температурах. Совсем недавно (2020 год) авторы работы [15], изучая легированный ионами кобальта феррит магния, получили концентрационные зависимости при температурах 300K и 5K. Как и

предполагалось авторами, с увеличением доли Co , коэрцитивная сила и намагниченность насыщения возрастали (Рисунок 8). Однако, представляется интересным заметить, что при 5K наблюдался резкий рост H_c , между тем, как показано на

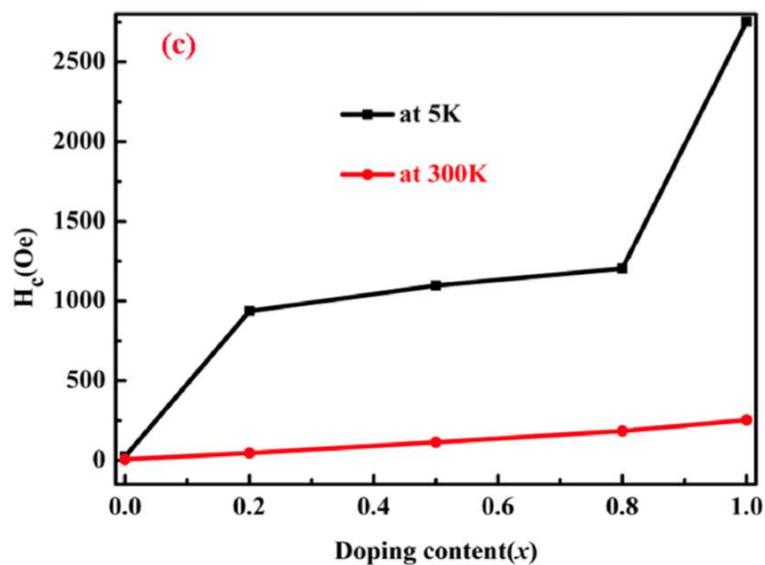
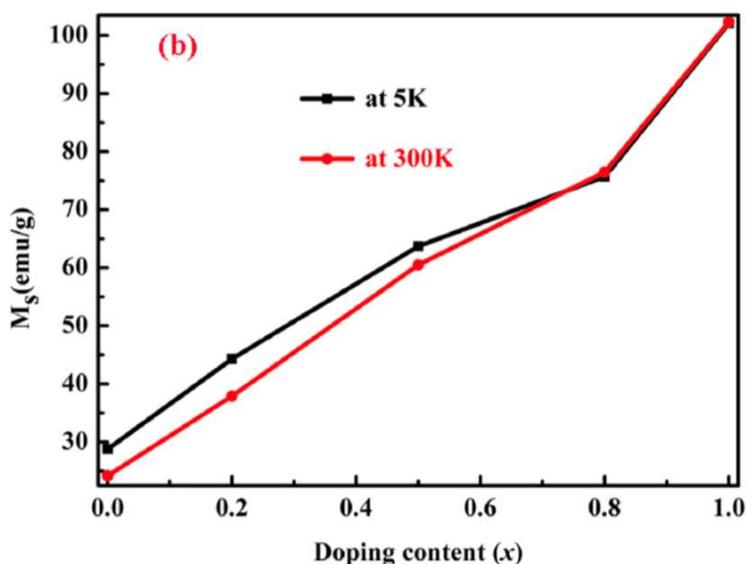


Рисунок 8. Зависимость коэрцитивной силы (H_c) от содержания Co^{2+} при 300K и 5K. [15]

Рисунке 9, поведение намагниченности насыщения было близким к поведению M_s

при 300К. Или, к примеру, в работе [22] авторы изучали Mn замещенный Ni-Zn феррит, легированный ионами Gd^{3+} . В ходе работы были получены петли



гистерезиса для серии образцов $Mn_{0.2}Ni_{0.6}Zn_{0.2}Gd_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$), откуда были посчитаны значения M_s , M_r и H_c при комнатной температуре и при температуре 77К. При температуре 300К намагниченность

Рисунок 9. Зависимость намагниченности насыщения (M_s) от содержания Co^{2+} при 300К и 5К. [15]

насыщения с увеличением содержания Gd^{3+}

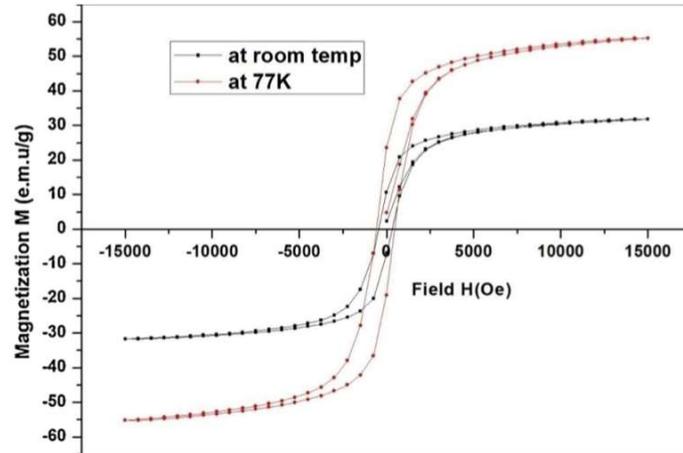
уменьшалась, что объяснялось распределением катионов по полостям. Было отмечено, что редкоземельные элементы проявляют низкотемпературное магнитное упорядочение и именно поэтому, несмотря на большой магнитный момент ионов Gd^{3+} , они ведут себя, как слабомагнитные вещества при комнатной температуре. Также при 300К уменьшалась коэрцитивность, что было связано со снижением анизотропии, которая достигала минимального значения при $x = 0.02$, что в свою очередь авторы связали с дефектами микроструктуры, которые зависят от деформации, пористости и так далее. Приступая к рассмотрению наиболее интересующей части работы, авторы отметили, что проводили низкотемпературные измерения только для двух образцов $x = 0.00$ и $x = 0.06$ (Рисунок 10). Так, при 77К образцы демонстрировали очень высокое значение намагниченности насыщения из-за малого спинового кантинга – отклонения магнитных моментов на поверхности образца из-за отсутствия соседей или наличия каких-либо дефектов. Действительно, при низкой температуре анизотропия сильнее, то есть, магнитные моменты крепко связаны между собой и не хотят “разъезжаться”, даже при отсутствии соседей. Помимо большого значения M_s , образцы также продемонстрировали увеличение коэрцитивной силы, с увеличением содержания Gd^{3+} . Объяснение поведения H_c было следующим. Коэрцитивная сила в ферритах зависит от движения доменных границ и,

соответственно, если их движение затруднено, например, из-за наличия дефектов, то необходимо приложить большее поле, для продолжения ее движения. Авторы также предположили, что увеличение коэрцитивной силы являлось следствием отсутствия температурных флуктуаций при низкой температуре и также, отметили возможным рост H_c в связи с очень большим значением анизотропии, которая подавляет вращение магнитных моментов.

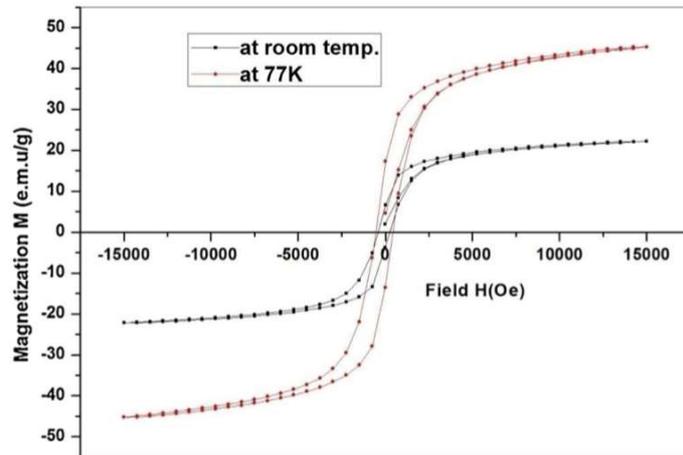
В работе [18] авторы изучали зависимость свойств феррита кобальта легированного атомами цинка. Интерес данной работы представляется в том, что измерения для подготовленных образцов проводились при различных температурах – 20К, 100К, 200К и 300К. Из полученных петель гистерезиса для всех образцов были рассчитаны такие магнитные параметры, как

намагниченность насыщения (M_s), остаточная намагниченность (M_r),

коэрцитивная сила (H_c), приведенную остаточную намагниченность (M_r/M_s) и числа магнетона (η_B). Полученные петли представлены на Рисунке 11. Рассмотрим поочередно для каждого параметра M_s и H_c зависимость от концентрации цинка магнитных свойств феррита кобальта (при $T = 300K$) и влияние температуры, при которой производились измерения. Намагниченность насыщения, как было упомянуто авторами, растет по мере увеличения степени легирующего цинка и растет до тех пор, пока доля легирования не достигает величины 10% (Рисунок 11).



a



b

Рисунок 10. Петли гистерезиса при температурах 300К и 77К для концентраций Gd (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.6$. [22]

Затем, M_s принимает спадающий характер. Аналогично работе [10], данное

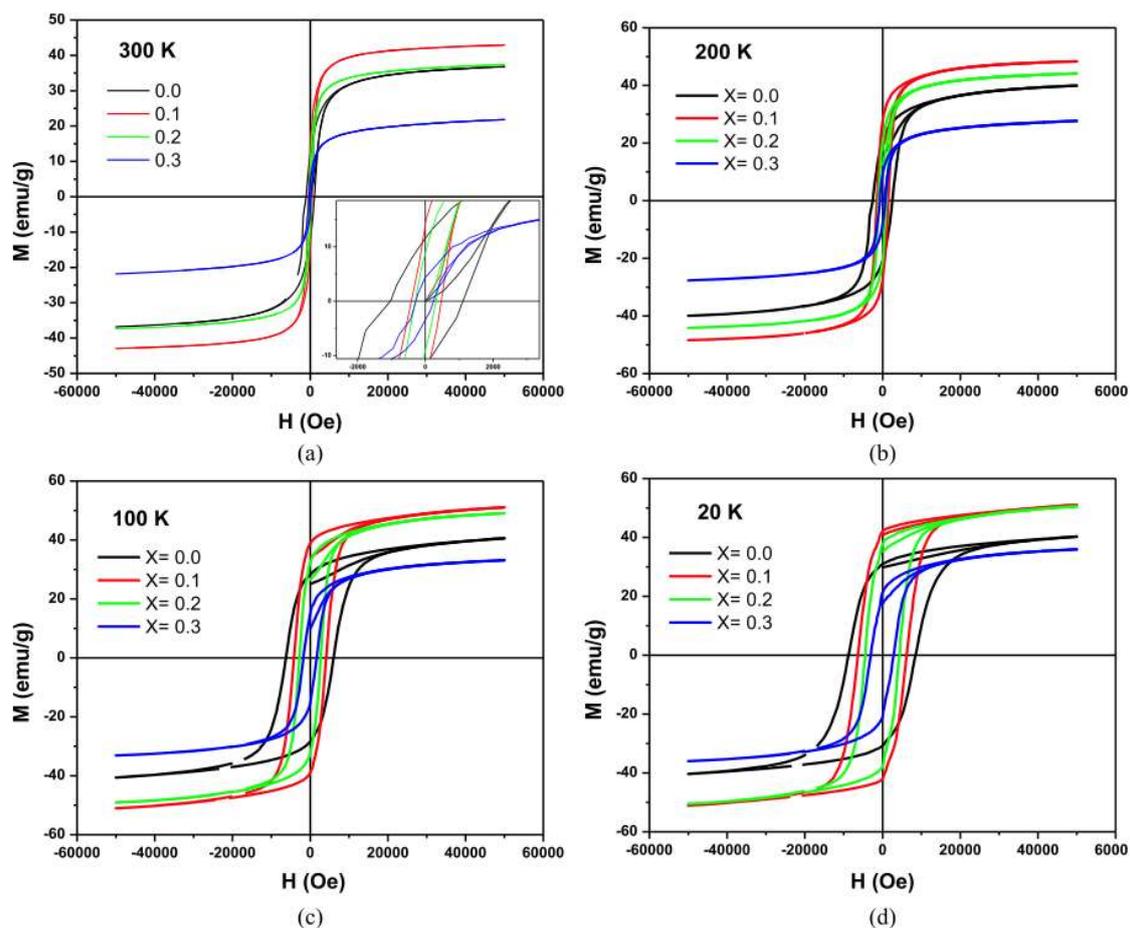


Рисунок 11. Петли гистерезиса $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ феррита при (a) 300K; (b) 200K; (c) 100K; (d) 20K. [18]

явление объясняется тем, что немагнитные ионы Zn^{2+} предпочитают встраиваться в тетраэдрическую полость. Тем временем ионы Fe^{3+} , изначально равномерно распределенные между тетраэдрическими и октаэдрическими полостями, перестраиваются из тетраэдрической области в октаэдрическую. В результате таких перемещений магнитный момент тетраэдрической (A) полости уменьшается, а за счет того, что в B – положении число магнитных ионов Fe^{3+} увеличивается, то магнитный момент октаэдрической (B) полости увеличивается. Вследствие того, что суммарный магнитный момент двух подрешеток определяется, как разница между магнитными моментами этих подрешеток A и B, то результирующий магнитный момент будет увеличиваться. Увеличение суммарного магнитного момента наблюдается до тех пор, пока A-B взаимодействие между подрешетками остается достаточно сильным для его поддержания (до $x = 0,1$). Дальнейшее увеличение концентрации Zn будет уменьшать доминирующее межподрешеточное A-B взаимодействие и увеличивать внутрирешеточное B-B взаимодействие. Соответственно, в какой-то момент межподрешеточное A-B взаимодействие

станет слишком слабым, а так как все же явление ферромагнетизма обусловлено наличием сильного А-В взаимодействия, то намагниченность примет спадающий характер. Небезынтересной является тенденция M_s при переходе от температуры 300К к 20К. Намагниченность насыщения растет с уменьшением температуры. Данный факт авторы объяснили тем, что при большей температуре наночастицы имеют непрерывный спектр возбуждений спиновых волн. В то время как при низкой температуре спектр дискретен. Большое количество одновременно существующих мод спиновых волн обеспечивает менее согласованное колебание магнитных моментов и меньший суммарный магнитный момент, что в свою очередь означает уменьшение M_s . При температуре 300К коэрцитивная сила увеличивается, что связано с уменьшением магнитокристаллической магнитной анизотропии. При снижении температуры от 300К до 20К петли гистерезиса становятся заметно шире, что говорит об увеличении коэрцитивной силы. Объяснение характера H_c было построено на следующих двух предположениях. Первое – из-за того, что с уменьшением температуры становится меньше температурных флуктуаций, то есть энергия тепловых флуктуаций ($k_B T$) уменьшается, соответственно, нужно приложить большую величину поля, чтобы преодолеть потенциальный барьер. Второе – так как с понижением температуры анизотропия становится больше, что в свою очередь способствует увеличению H_c . Намагниченность M_r с увеличением замещения цинком изменяет свои значения с 36,8 emu/g до 21,9 emu/g (Рисунок 11). Для удобства был введен параметр M_r/M_s и проанализировано его поведение. Авторы отметили общую спадающую тенденцию, за счет уменьшения магнитного момента путем включения немагнитного иона Zn^{2+} . Также общую тенденцию спада M_r/M_s авторы связали с уменьшением размера частиц, то есть, предполагается, что феррит кобальта легировали суперпарамагнитными частицами цинка. Представляется необходимым также отметить, что при переходе от $x=0$ к $x = 0.1$ значение M_r/M_s выросло, что связано с поведением M_s .

Несколькими строками выше были рассмотрены ферриты никеля, кобальта и цинка, легированные каким-то одним элементом. Результаты такого замещения были удивительными – намагниченность насыщения демонстрировала немонотонное поведение, при замещении одними элементами у нее была монотонно спадающая или растущая концентрационная зависимость [6,7,18], при замещении другими она росла, достигая максимума, и затем лишь монотонно спадала [8]. Помимо этого, M_s также при выборе одного и того же замещающего

элемента имела различные зависимости, что в свою очередь объяснялось различием методов синтеза образцов и внутриподрешеточным распределением катионов [8,9]. Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность изменялись также в соответствии с выбором легирующего катиона [7,11]. Все представленные результаты были весьма интересны. Однако представляется не менее интересным тройной вариант замещения, объединяющий атомы Ni, Co и Zn в один образец. Такой феррит демонстрирует очень интересные в перспективе свойства. К примеру, в работе [3] авторы получили композит $Ni_{0,407}Co_{0,207}Zn_{0,386}Fe_2O_4$, обладающий достойными СВЧ-поглощающими свойствами. Полоса поглощения такого композита составляла 8,64 – 11,2 ГГц, при этом толщина такого поглотителя была всего 3,15 мм. Авторы работы [20] заменяли ионы Fe^{3+} ионами Co^{2+} в шпинельном феррите Ni-Zn. Такое замещение существенно улучшило такие магнитные свойства Ni-Zn образца, как коэрцитивность и намагниченность насыщения, а также благоприятно повлияло на термическую стабильность. В статье [21] были изучены нанокристаллические пленки $Co_{2x}Zn_{0,5-x}Ni_{0,5-x}Fe_2O_4$. Проведя соответствующие измерения, авторы установили, что увеличением атомной доли Co способствовало росту остаточной намагниченности и намагниченности насыщения. В дальнейшем будет рассмотрен ряд статей, где представляется детально разобранное поведение параметров M_s , M_r и H_c .

В работе [19] авторы изучали структурные и магнитные характеристики кобальтзамещенных наночастиц Ni-Zn феррита с формулой $Ni_{0,4}Zn_{0,6-x}Co_xFe_2O_4$, где x изменялся от 0.00 до 0.25 с шагом 0.05. Полученные петли гистерезиса насыщены и представлены на Рисунке 12. Значения намагниченности насыщения

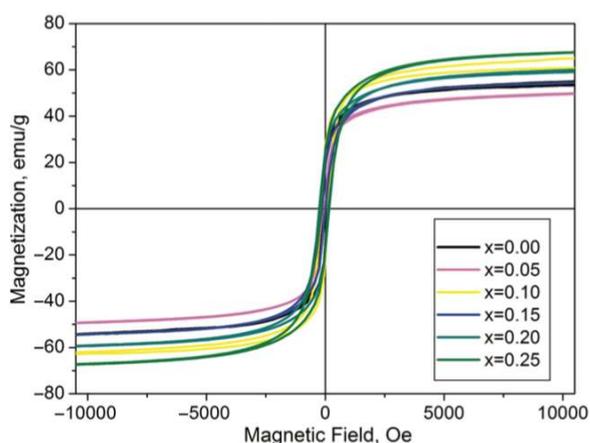


Рисунок 12. Петли гистерезиса $Ni_{0,4}Zn_{0,6-x}Co_xFe_2O_4$ феррита. [19]

(M_s) и коэрцитивности были (H_c) были получены из данных петель гистерезиса. Их поведение в зависимости от концентрации Co представлено на Рисунке 13. Из него видно, что M_s при замещении Co демонстрирует синусоидальное поведение. Также на Рисунке 13 представлена зависимость H_c от доли Co. Авторы предположили, что наблюдаемое изменение M_s может

быть связано с изменениями электростатической энергии. Для этого они

предложили для каждого из образцов рассчитать позиционный параметр кислорода, то есть определить расстояние между катионами и ближайшим кислородом (анионом). Параметр кислорода, свидетельствующий об идеальной неискаженной структуре решетки принимался равным 0,375 Å, расстояния, не совпадающие с данным значением, авторы сочли искажениями решетки, влияющими на поведение M_s . Для наглядности авторы графически изобразили зависимость параметра кислорода от концентрации кобальта и на этом же графике привели зависимость

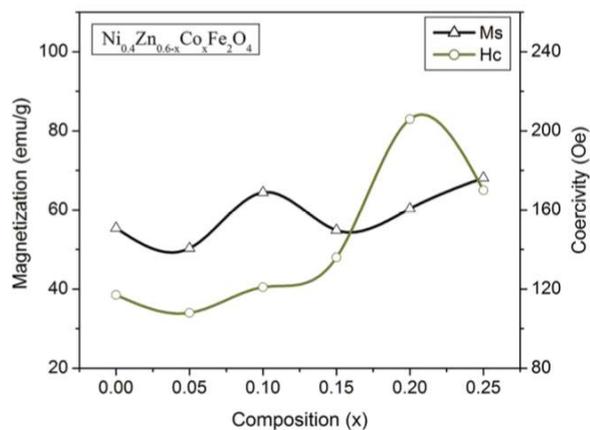


Рисунок 13. Зависимости намагниченности насыщения (M_s) и коэрцитивной силы (H_c) от содержания Co в Ni-Zn-Co феррите. [19]

магнитного момента от Co (Рисунок 14), рассчитанного по формуле (1). Анализируя полученные зависимости, авторы отметили, что с абсолютной ясностью наблюдаемые тенденции изменений магнитного момента и параметра кислорода выглядят одинаково для всего диапазона замещений Co, что говорит о том, что поведение намагниченности насыщения в большей степени зависит только от позиционного параметра кислорода. Действительно, так как в представленном

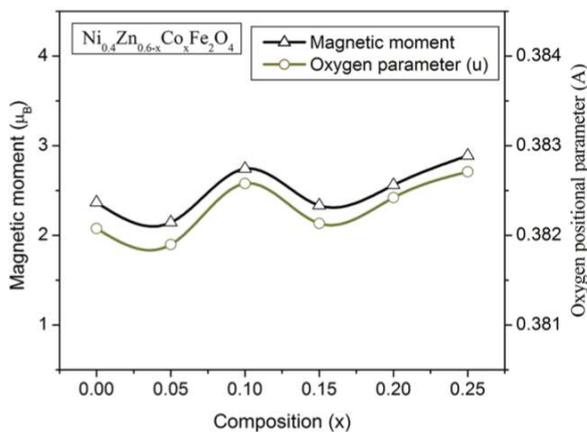


Рисунок 14. Концентрационные зависимости позиционного параметра кислорода и магнитного момента Ni-Zn-Co феррита. [19]

феррите-шпинели суперобменное взаимодействие является косвенным (через кислород), то изменение расстояния между катионами и кислородом окажет сильное воздействие на величину обменного взаимодействия, что в свою очередь повлияет на поведение намагниченности насыщения. Изучив зависимость коэрцитивной силы на Рисунок 13 авторы объяснили ее поведение сильной зависимостью от

доменной структуры, размера частиц и анизотропии. То есть, например, обычный процесс перемагничивания многодоменной структуры представляет собой движение доменных стенок, за счет переориентации векторов намагничивания и,

если движение затруднено, то нужно приложить большее поле для преодоления затруднения. Или, к примеру, размер суперпарамагнитной частицы очень маленький и величина ее H_c также мала, по сравнению с многодоменной частицей.

Представляется интересным рассмотреть магнитные свойства образца аналогичного состава Ni-Zn-Co, где в качестве замещающего элемента представлен также Co, но замещает он не атомы Zn, а атомы Ni. Небезынтересным является изучение изменения магнитных особенностей данного феррита-шпинели при температуре отличной от комнатной, это может способствовать улучшению магнитных свойств исходного композита и расширению спектра его применения.

В последующей представленной работе [23] авторы изучали влияние Co, при замещении им атомов в суперпарамагнитных частицах Ni-Zn феррита, на магнитные свойства, с молекулярной формулой $Co_xNi_{0,6-x}Zn_{0,4}Fe_2O_4$, где x принимал значения от 0.0 до 0.6 с шагом 0.1. Измерения $M(H)$ были проведены при температурах 300K (Рисунок 15) и 50K (Рисунок 16). Также, для каждого из образцов была рассчитана температура блокировки T_B , которая росла с увеличением доли атомов Co и при $x > 0.3$ остается почти постоянной (290K):

$$T_B = KV/0,25k_B,$$

где K – эффективная константа анизотропии, V – объем частицы и k_B – постоянная Больцмана. Такое поведение температуры блокировки авторы связали с энергией анизотропии и объемом частиц. Действительно, при температуре блокировки энергия тепловых флуктуаций ($k_B T$) равна энергии анизотропии (KV). Соответственно, чем больше Co, тем выше K или V , значит тем больше энергия анизотропии и больше T_B . Было отмечено, что зависимость M_s при 300K от концентрации Co немонотонна, что будет объяснено ниже. Авторы помимо всего прочего представили к рассмотрению то, что намагниченность насыщения увеличивается с уменьшением температуры измерения. Также было упомянуто увеличение H_c при 50K, что является следствием большой величины энергии анизотропии. Чтобы преодолеть энергию анизотропии, нужно либо приложить большее поле (что отмечается при 50K), либо большую температуру (что наблюдается при 300K). Соответственно, температура 50K очень мала, чтобы преодолеть анизотропию, следовательно, необходимо приложить большее поле, которое тем больше, чем больше энергия анизотропии. Сопоставляя поведение H_c при 300K и 50K, авторы акцентируют внимание на том, что температура

блокировки для всех замещений меньше 300К и, следовательно, при 300К большинство частиц для всех образцов серии находятся в разблокированном состоянии. То есть H_c при комнатной температуре показывает более скромные результаты по сравнению с 50К за счет того, что нет никаких препятствий для того, чтобы выстроить направления магнитных моментов по направлению магнитного поля (так как частицы при температуре выше температуры блокировки проявляют

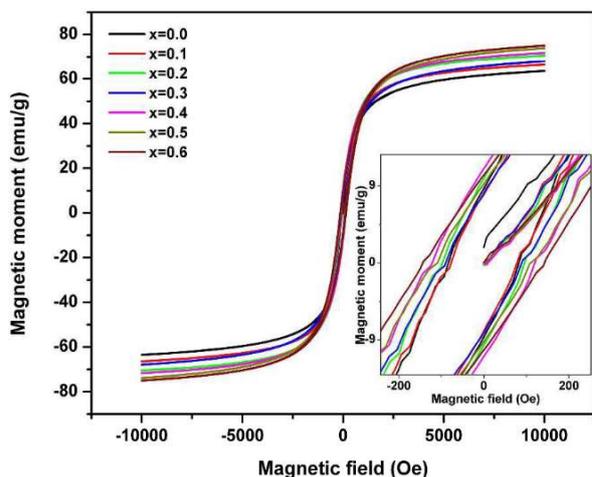


Рисунок 15. Петли гистерезиса при 300К. [23]

суперпарамагнитные свойства). Отдельно авторы выделили концентрацию замещения $x = 0.3$. При $x < 0.3$ наблюдается увеличение M_s с замещением Co, в $x = 0.3$ M_s уменьшается и затем снова при $x > 0.3$ увеличивается. Такое различие в поведении M_s авторы объяснили распределением катионов между полостями А и В. Магнитные моменты Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} составляют 5.0, 3.7, 2.3 и 0.0 μ_B , соответственно. Изначально, с ростом концентрации Co M_s увеличивалась за счет включения большого числа магнитных ионов Co^{2+} . То есть ионы Co^{2+} , встраиваясь в А-полость, провоцируют перемещение ионов Fe^{3+} в В-полость, тем самым увеличивая в ней магнитный момент. Затем при $x = 0.3$ одновременно с ионами Fe^{3+} начинают перемещаться ионы Zn^{2+} из полости А в В, что способствует уменьшению магнитного момента в В-полости и, следовательно, уменьшается и результирующее значение намагниченности насыщения. Последующее перераспределение катионов между октаэдрическими и тетраэдрическими областями вновь приводит к росту M_s .

суперпарамагнитные свойства). Отдельно авторы выделили концентрацию замещения $x = 0.3$. При $x < 0.3$ наблюдается увеличение M_s с замещением Co, в $x = 0.3$ M_s уменьшается и затем снова при $x > 0.3$ увеличивается. Такое различие в поведении M_s авторы объяснили распределением катионов между полостями А и В. Магнитные моменты Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} составляют 5.0, 3.7, 2.3 и 0.0 μ_B , соответственно. Изначально, с ростом концентрации Co M_s увеличивалась за счет включения большого числа магнитных ионов Co^{2+} . То есть ионы Co^{2+} , встраиваясь в А-полость, провоцируют перемещение ионов Fe^{3+} в В-полость, тем самым увеличивая в ней магнитный момент. Затем при $x = 0.3$ одновременно с ионами Fe^{3+} начинают перемещаться ионы Zn^{2+} из полости А в В, что способствует уменьшению магнитного момента в В-полости и, следовательно, уменьшается и результирующее значение намагниченности насыщения. Последующее перераспределение катионов между октаэдрическими и тетраэдрическими областями вновь приводит к росту M_s .

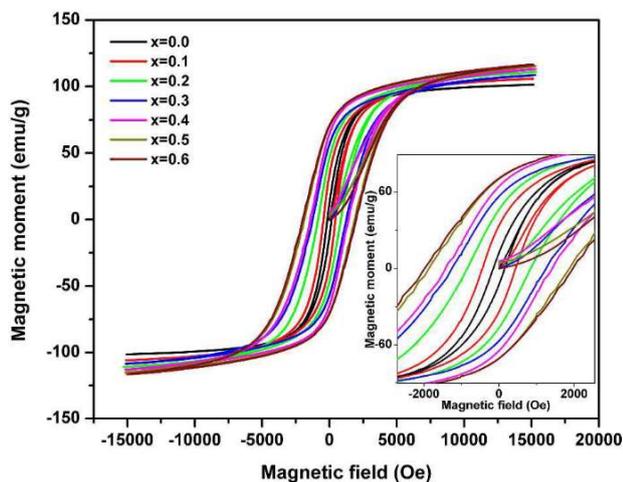


Рисунок 16. Петли гистерезиса при 50К. [23]

Как видно, понижение температуры измерений вносит существенный вклад в изменение магнитных свойств при легировании Zn-Ni-Co феррита ионами Co^{2+} .

Измерения при низкой температуре, в сравнении с комнатной, приводят к увеличению значений M_s и H_c . Сопоставляя работы [19] и [23], можно сделать вывод о том, как сильно зависят магнитные свойства феррита от того, какой элемент мы замещаем.

Аналогично двум выше представленным статьям [19, 23] рассмотрим Ni-Zn-Co феррит-шпинели, также замещенный ионами Co и по аналогии с работой [23] ионы Co^{2+} в ней замещают ионы Ni^{2+} , но в другом пропорциональном соотношении.

Авторы статьи [24] изучали влияние содержания Co на магнитные свойства и спиновые состояния в Ni-Zn шпинельном феррите в соответствии с формулой $Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$, где x принимал значения от 0.0 до 0.7. По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), авторы построили концентрационную зависимость от температуры Кюри (T_c), представленную на Рисунке 17. Из представленных зависимостей видно, что с увеличением

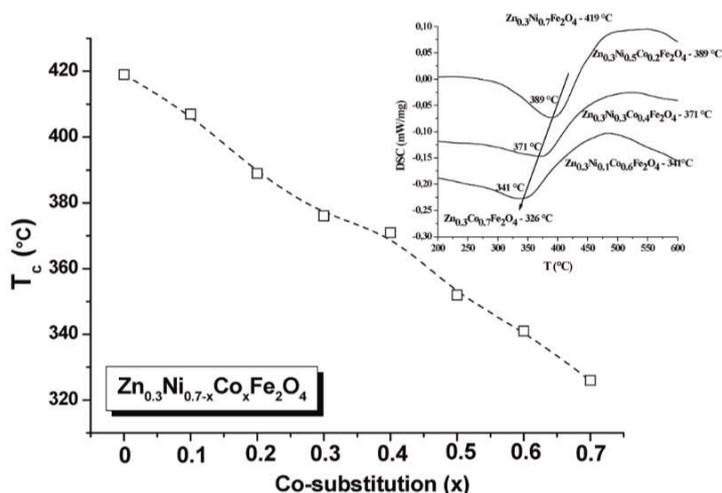


Рисунок 17. Концентрационная зависимость температуры Кюри (T_c), полученной методом ДСК (на вставке). [24]

концентрации Co T_c уменьшается. Это можно объяснить тем, что при добавлении атомов Co за счет того, что ионный радиус Co больше радиуса Ni атомы друг от друга отдаляются (Металл от кислорода), связь между атомами слабеет, ослабевает и обменное взаимодействие и, соответственно, магнитный порядок

нарушается уже при меньшей температуре. По полученным петлям гистерезиса авторы определили параметры M_r , M_s и H_c и графически представили их зависимости от доли атомов Co (Рисунок 18). Из представленных зависимостей видно, что все параметры увеличиваются с ростом содержанием Co. Ионы Co^{2+} имеют больший по величине магнитный момент ($= 3 \mu_B$), чем ионы Ni^{2+} ($= 2 \mu_B$), что обуславливает более высокую намагниченность насыщения и остаточную

намагниченность образцов. Коэрцитивная сила увеличивается за счет взаимодействия с соседними атомами. Полученные кривые для H_c , M_r и M_s авторы предложили разделить на 2 области и рассчитали для них соответствующие скорости изменения параметров – dX/dt , где $X = M_r, M_s$ или H_c . Полученные области авторы объяснили существованием двух спиновых состояний Co – высокоспиновое (HS) с $\mu = 3 \mu_B$ и низкоспиновое (LS) с $\mu = 1 \mu_B$. Изначально при встраивании в структуру $Zn_{0.3}Ni_{0.7-x}Co_xFe_2O_4$ феррита Co представляется более выгодным занимать HS состояния, то есть, заменяется меньший магнитный момент Ni, на больший момент Co. Затем, начиная с $x = 0.5$ Co начинает еще заполнять и LS состояния, от чего рост магнитных параметров H_c , M_r и M_s во 2 области не такой активный, как в первой.

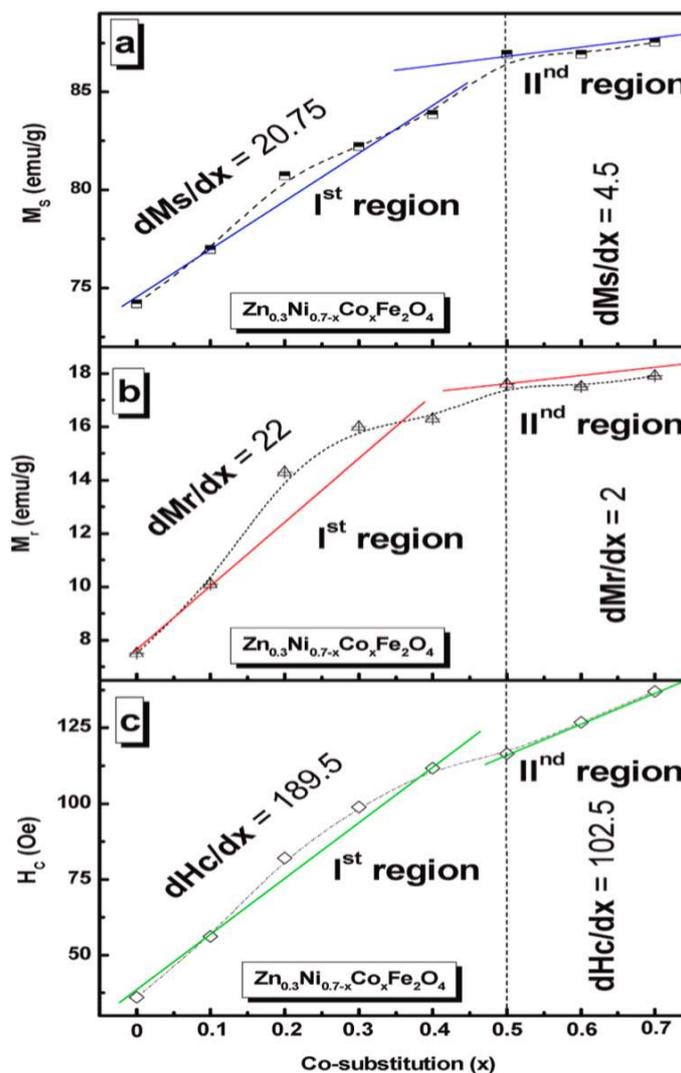


Рисунок 18. Концентрационные зависимости: (a) намагниченности насыщения (M_s), (b) остаточной намагниченности (M_r), (c) коэрцитивной силы (H_c). [24]

В дальнейшем в данной дипломной работе для образцов работы [24] будут проведены низкотемпературные измерения их магнитных свойств, с целью сравнения с данными, полученными при комнатной температуре.

Глава 2. Изучаемые образцы и методика измерений

2.1 Изучаемые образцы

В настоящей работе были исследованы образцы феррита-шпинели, изготовленные Винником Д. А. и синтезированные методом твердофазного синтеза. Всего было изготовлено 24 вида образцов. Для получения образцов исходные компоненты оксида никеля (NiO), оксида цинка (ZnO), оксида кобальта (CoO) и оксида железа (Fe₂O₃) смешивали в определенном стехиометрическом соотношении. Затем полученные составы тщательно смешивались в шаровой мельнице и сжимались в таблетки под гидравлическим прессом. Таблетки помещались в печь, где их изотермическая выдержка при температуре 1150°C составляла 5 часов. После, полученные соединения измельчали в порошки, которые и использовались в приготовлении образцов.

Экспериментально были изучены три серии образцов, в каждой из которых фиксировалась концентрация одного из элементов (Ni, Zn или Co), а концентрации двух других изменялись в пределах от $x = 0.0$ до $x = 0.7$. В первой серии образцов был зафиксирован Ni, а концентрации Zn и Co изменялись в соответствии с формулой Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe₂O₄. Во второй серии фиксировалась концентрация Zn, а две других изменялись по формуле Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe₂O₄. В третьей серии фиксировался Co и согласно формуле Co_{0,3}Ni_{0,7-x}Zn_xFe₂O₄ изменялись концентрации Ni и Zn. В Таблице 1 представлена сводная информация по всем образцам.

Образцы представляли собой порошки, запечатанные в пластиковые капсулы размером около 4мм × 4мм × 0.5мм. Как это было сделано: из ламинатной пленки были вырезаны небольшие капсулы, в которые засыпался порошок. Вес капсул измерялся дважды – с учетом порошка и без и, соответственно, масса образца представляла из себя их разность масс. Затем капсулу с порошком запечатывали посредством паяльника так, чтобы частицы порошка были как можно плотнее упакованы. Далее, для предотвращения перемещения частиц во время измерений пластиковые капсулы были ламинированы с помощью ламинатной машинки. Образцы готовы для дальнейших измерений.

2.2 Методика измерений

Все измерения проводились на вибрационном магнитометре (VSM фирмы LakeShore модель 7407) в магнитном поле ± 16 кЭ в температурном диапазоне от 100К до 300К. Основными магнитными параметрами, изучаемыми в данной работе, являлись намагниченность насыщения (M_s), остаточная намагниченность (M_r) и коэрцитивная сила (H_c). Проведенные измерения можно разделить на два типа: при комнатной температуре (300К) и низкотемпературные (100К). Компонентом, обеспечивающим низкую температуру, являлся азот. Для всех образцов в измерениях при комнатной температуре после установки образца и его позиционирования на магнетометре была измерена величина магнитного момента в поле ± 16 кЭ. В первой части низкотемпературных измерений предварительно размагниченный после предшествующих при 300К измерений образец, охлаждали до 100К и при данной температуре измерялся магнитный момент образца в поле ± 16 кЭ. Затем, во второй части была измерена зависимость магнитного момента образцов от температуры в интервале от 100К до 300К. В завершении, для сравнения измерений в криостате при 300К и измерений без него при той же комнатной температуре, во избежание больших погрешностей от позиционирования или наводки образцов, была измерена зависимость магнитного момента от величины поля.

Поле для всех измерений и образцов прикладывалось в плоскости капсулы, для минимизации влияния анизотропии формы.

Sample	$Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$	$Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$	$Co_{0,3}Ni_{0,7-x}Zn_xFe_2O_4$
	m, g	m, g	m, g
x = 0.0	0.01604	0.00972	0.01223
x = 0.1	0.016	0.01255	0.01345
x = 0.2	0.01708	0.00913	0.012705
x = 0.3	0.00941	0.01026	0.01202
x = 0.4	0.01602	0.01056	0.01072
x = 0.5	0.01102	0.01123	0.01178
x = 0.6	0.0136	0.00865	0.0097
x = 0.7	0.01054	0.01128	0.00998

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

2.3 Обработка результатов

По мере завершения измерений их результаты были обработаны по следующей методике. Для измерений при комнатной температуре полученные из эксперимента

данные величины магнитного момента делились на массу образца, таким образом была получена удельная величина намагниченности. Затем, в поле ± 16 кЭ по полученным значениям намагниченности были построены петли гистерезиса образцов. Из петель гистерезиса по координатам пересечения зависимости $M(H)$ и оси x были получены величины коэрцитивной силы H_c и, таким же образом по точкам пересечения петель гистерезиса с осью y были найдены значения намагниченности насыщения. Величина остаточной намагниченности была получена линейной аппроксимацией $ax + b$ участка петли, вышедшего на насыщение. Полученная из линейной аппроксимации величина b и являлась искомой остаточной намагниченностью. Для образцов были посчитаны коэффициенты прямоугольности (отношение M_r/M_s), для которых важно отметить следующее. Для частиц с кубической анизотропией коэффициент прямоугольности меньше 0.7 описывает систему однодоменных частиц и, соответственно, больше 0.7 – систему многодоменных частиц. Важно также упомянуть то, что данное суждение справедливо в случае отсутствия размагничивающего поля. В связи с чем возникла необходимость оценить величину размагничивающего поля NM , где N – размагничивающий фактор, M – намагниченность образца. Фактор $N = 0.098280$ был определен из таблицы Чена [25]. Далее для каждого образца были построены петли гистерезиса $M(H-NM)$, таким образом учитывающие влияние размагничивающего поля NM . Из полученных петель, аналогично петлям $M(H)$ были найдены значения M_r и M_s и затем было посчитано их отношение M_r/M_s . Для ясности рассмотрим образец $Ni_{0.3}Co_{0.7}Fe_2O_4$ при 300К. В петле $M(H)$ его значения M_r и M_s равны 21.3 emu/g и 64.5 emu/g, соответственно. Откуда коэффициент $M_r/M_s = 0.330$. В петле $M(H-NM)$ величина $M_r = 21,4$ emu/g, $M_s = 64.5$ emu/g и, следовательно, $M_r/M_s = 0.332$. Сопоставляя коэффициенты прямоугольности петель $M(H)$ и $M(H-NM)$ видно, что они отличаются на 0.002, что дает возможность пренебречь в вычислениях основных магнитных параметров величиной размагничивающего поля NM . Для всех других образцов величины NM также пренебрежимо малы. Аналогичные техники обработки результатов были применены и для измерений при 100К. Также из температурного хода от 100К до 300К по полученным данным $M(T)$ были построены зависимости намагниченности от температуры.

Глава 3. Результаты измерений и их обсуждение

3.1 Серия образцов $Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$

В результате измерений при комнатной температуре были определены значения удельной

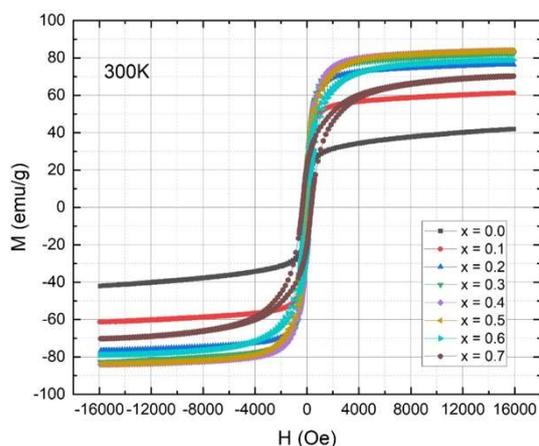


Рисунок 19. Петли гистерезиса $Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ феррита-шпинели при 300K

намагниченности насыщения (магнитный момент на массу образца) и получены их зависимости от приложенного поля – петли гистерезиса (Рисунок 19). Аналогичный анализ был проведен и для измерений при температуре 100K. Соответствующие петли гистерезиса приведены на Рис. 20.

Из представленных на Рисунках 19 и 20 данных видно, что образцы намагничиваются до состояния насыщения, что означает, что образцы являются ферромагнитно упорядоченными. Из петель гистерезиса были определены значения намагниченности насыщения (M_s), остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивной силы (H_c). Данные магнитные параметры представлены в Таблице 1. Для каждого параметра был построен график, представляющий зависимость этого параметра от содержания Co. Такая зависимость для M_s представлена на Рисунке 21. При 300K намагниченность насыщения растет с увеличением концентрации Co и достигает максимум при $x = 0,4$. Затем при дальнейшем увеличении числа атомов Co принимает спадающий характер. Такое поведение M_s представляется возможным объяснить

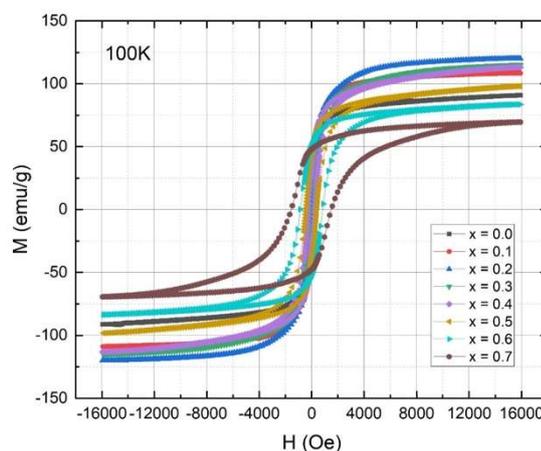


Рисунок 20. Петли гистерезиса $Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ феррита-шпинели при 100K

распределением катионов по полостям. Первоначальный рост M_s происходит за счет того, что немагнитные ионы Zn заменяются магнитными ионами Co . То есть, ионы Co^{2+} , встраиваясь в А-подрешетку, провоцируют перемещение ионов Fe^{3+} в

Sample	T = 300K			T = 100K		
	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	33,8	0,7	3,4	82,04	1,7	6,5
x = 0.1	56,3	2	7,6	102,8	9,13	40,14
x = 0.2	69	3,7	16	113,7	18,6	89,5
x = 0.3	77,2	9,3	42,4	105,5	31,2	179,3
x = 0.4	80	11,7	62,4	99,2	37	248,7
x = 0.5	79	16	107	86	44	420,5
x = 0.6	75,6	21	205,7	75,4	50,6	851,6
x = 0.7	64,5	21,3	335,3	63,3	47,7	1533,6

Таблица 2. Основные характеристики образцов $Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ феррита при температурах 300K и 100K (m - масса образцов, M_s - намагниченность насыщения, M_r - остаточная намагниченность, H_c - коэрцитивная сила)

подрешетку В, вытесняя из нее ионы Zn^{2+} , тем самым увеличивая в ней магнитный момент и, соответственно, увеличивая суммарный магнитный момент. Наряду с растущим внутриподрешеточным В-В взаимодействием, ослабевает межподрешеточное А-В взаимодействие, за счет того, что число магнитных ионов в подрешетке А уменьшается. Так как явление ферромагнетизма обусловлено сильным А-В взаимодействием, то увеличение суммарного магнитного момента наблюдается до тех пор, пока А-В взаимодействие между подрешетками остается достаточно сильным. После $x = 0.4$ А-В взаимодействие становится слишком слабым и M_s принимает спадающий характер. При 100K M_s также растет, однако достигает максимум не в точке $x = 0.4$, а в точке

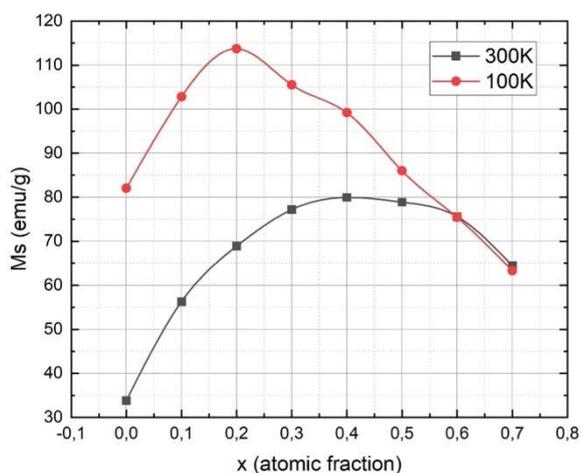


Рисунок 21. Зависимость намагниченности насыщения (M_s) от концентрации Co при температурах 300K и 100K

$x = 0.2$. Что может быть объяснено изменением взаимодействия между подрешетками при низкой температуре уже при содержании кобальта 0.2. На Рисунке 22 представлена концентрационная зависимость остаточной

намагниченности. M_r зависит от многих параметров, таких как магнитная анизотропия и размер частиц. Следовательно, представляется целесообразным рассчитать отношение прямоугольности (M_r/M_s). Известно, что структура, где $M_r/M_s > 0.7$ приближена к однодоменной. Если же в изучаемой структуре M_r/M_s

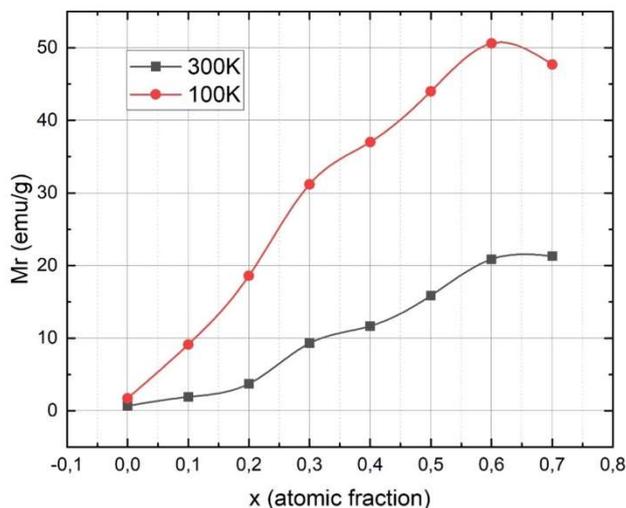


Рисунок 22. Зависимость остаточной намагниченности (M_r) от концентрации S_o при температурах 300K и 100K

однодоменной структуры. Можно также отметить, что при $x = 0.6$ отношение $M_r/M_s = 0.671$ близко к величине 0.7, что показывает стремление к образованию однодоменной структуры. Процесс перемещения доменной стенки в однодоменной структуре может быть затруднен наличием большой анизотропии, то есть для ее преодоления необходимо приложить большее поле H , чтобы развернуть магнитный момент по полю, в то время как перемещение в многодоменной структуре включает в себя процесс движения доменной стенки, который может быть немного затруднен в большей степени наличием каких-либо дефектов. За

< 0.7 , то структура является многодоменной. В Таблице 2 представлены рассчитанные отношения M_r/M_s . При 300K коэффициент прямоугольности изменяется от 0.02 до 0.318, что говорит об образовании многодоменной структуры. При температуре 100K величина M_r/M_s для x от 0.0 до 0.6 лежит в диапазоне 0.02-0.671, что свидетельствует о наличии многодоменной структуры, и с $x = 0.7$ $M_r/M_s = 0.753$, что является показателем

Sample	Mr/Ms	
	T = 300K	T = 100K
x = 0.0	0.02	0.02
x = 0.1	0.035	0.09
x = 0.2	0.054	0.16
x = 0.3	0.12	0.295
x = 0.4	0.146	0.372
x = 0.5	0.202	0.511
x = 0.6	0.277	0.671
x = 0.7	0.318	0.753

Таблица 2. Коэффициент прямоугольности (M_r/M_s) для всех образцов при температурах 300K и 100K

счет чего рост H_c , представленный на Рисунке 23, при 100K после точки $x = 0.5$ является более активным, чем до нее. Общий рост коэрцитивной силы при обеих

температурах измерений может быть обусловлен увеличением анизотропии с ростом концентрации Co . Также из зависимостей заметно, что H_c больше при

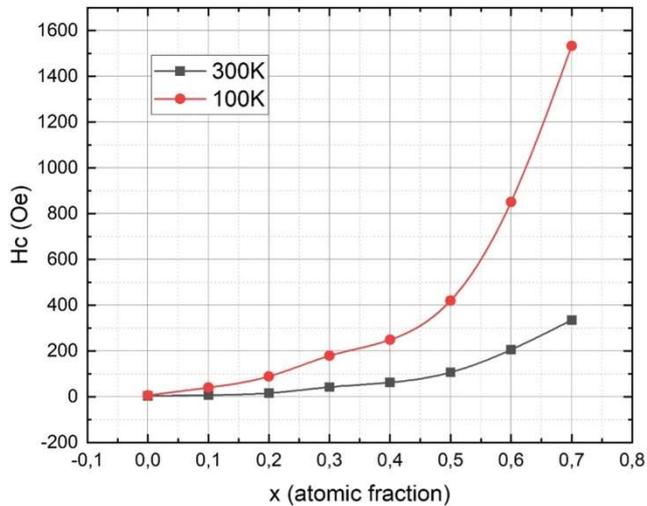


Рисунок 23. Зависимость коэрцитивной силы (H_c) от концентрации Co при температурах 300K и 100K

представленные на Рисунке 24. Из полученных зависимостей видно, что намагниченность с ростом температуры не для всех образцов проявляет монотонное поведение. Для образцов с $x = 0.6$ и $x = 0.7$ намагниченность изначально растет с температурой, затем достигнув максимума, уменьшается. Для остальных образцов функция $M(T)$ является монотонно спадающей. Можно отметить,

низкой температуре, что может являться следствием уменьшения температуры и соответственно, уменьшением и величины тепловых флуктуаций. Значит, необходимо приложить большую величину поля для преодоления анизотропии образца. По результатам измерений также были построены температурные зависимости намагниченности в промежутке от 100K до 300K,

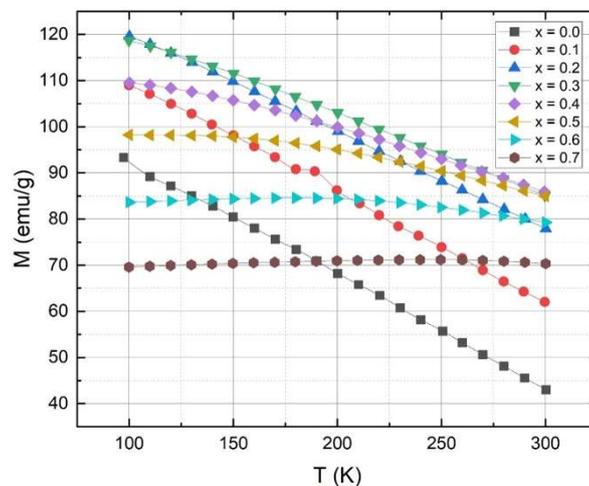


Рисунок 24. Зависимость намагниченности образцов от температуры в диапазоне 100K-200K

каких-либо фазовых переходов, так как зависимости являются монотонно спадающими без резких обрывов. Подразумевается возможность использования $Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ феррита-шпинели в данной области температур, не ожидая никаких фазовых переходов.

3.2 Серия образцов $Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$

Аналогично вышеописанной серии образцов $Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ в качестве результатов измерений на Рисунках 25 и 26 представлены петли гистерезиса при

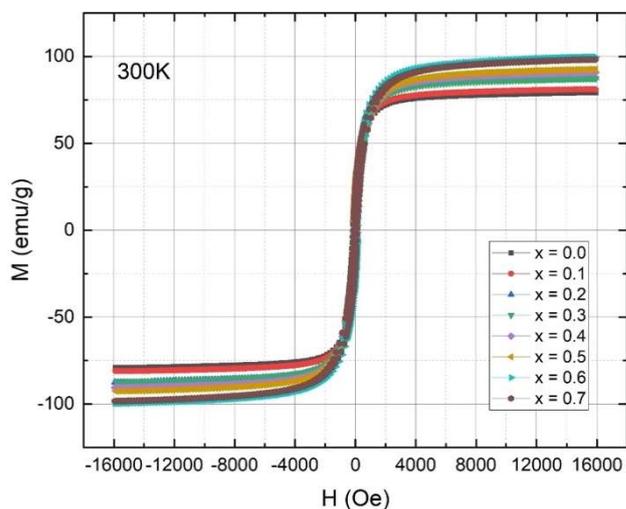


Рисунок 25. Петли гистерезиса $Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ феррита-шпинели при 300К

температуре измерений 300К и 100К соответственно. Намагниченность в полученных петлях является величиной удельной, деленной на массу образца. Можно заметить, что петли гистерезиса выходят на насыщение. То есть, приложенного поля 16кЭ хватает для того, чтобы выровнять все магнитные моменты вдоль направления магнитного поля. Сопоставляя

графики на Рисунках 25 и 26, можно обратить внимание на расширение петель при понижении температуры измерений. Это представляется возможным объяснить

большой величиной энергии анизотропии. Для того, чтобы преодолеть барьер энергии анизотропии нужно либо дать большую температуру образцу и, соответственно, в таком случае величина прикладываемого поля будет тем меньше, чем больше температура измерений – что и наблюдается при измерениях в 300К, либо, если температура измерений мала, необходимо приложить большую

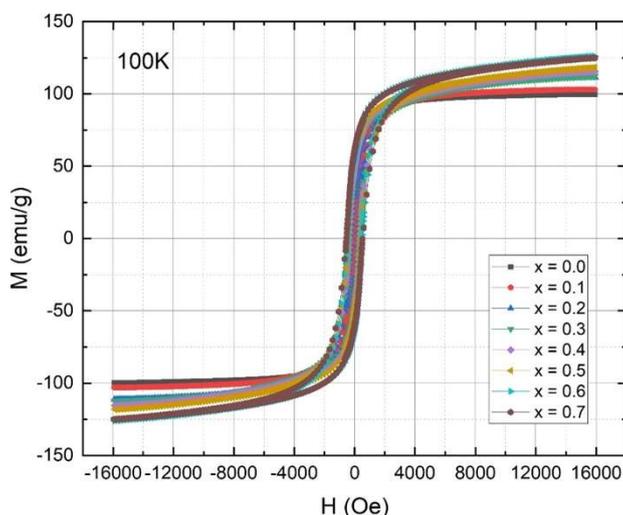


Рисунок 26. Петли гистерезиса $Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ феррита-шпинели при 100К

величину поля – что видно из измерений при температуре 100К. Таким образом,

100K температуры мало для того, чтобы изменить анизотропию и, соответственно, нужно приложить большее поле, чтобы переориентировать магнитные моменты. Для наглядности рост H_c для двух температур также представлен на Рисунке 27,

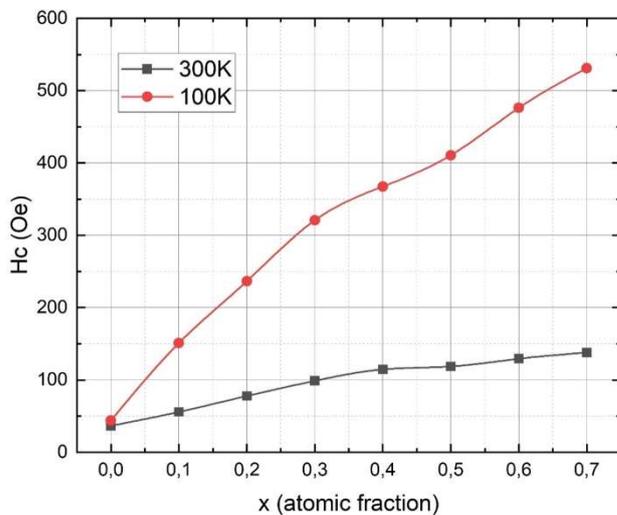


Рисунок 27. Концентрационная зависимость коэрцитивной силы (H_c) при температурах 300K и 100K

разбить на 2 области с линейной тенденцией роста. К первой области относится диапазон x от 0.0 до 0.4, во второй области x принадлежит промежуток от 0.5 до 0.7. Разделение зависимостей на две области будет объяснено далее.

Остаточная намагниченность при температурах 100K и 300K растет с увеличением концентрации Co (Рисунок 28), что можно объяснить более высоким по величине магнитным моментом Co^{2+} ($= 3 \mu_B$) относительно магнитного момента Ni^{2+} ($= 2 \mu_B$).

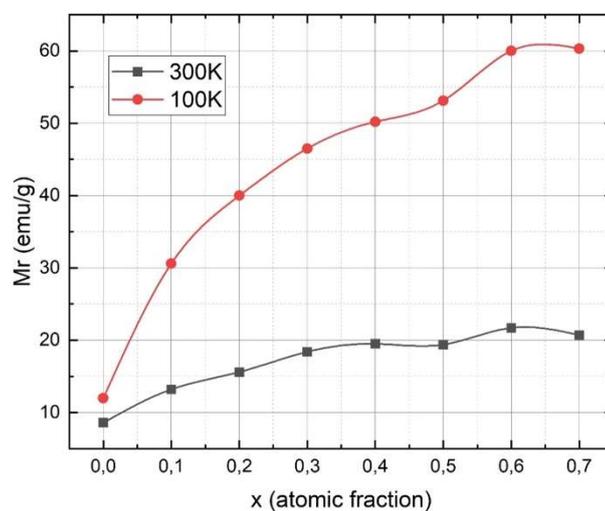


Рисунок 28. Концентрационная зависимость остаточной намагниченности (M_r) при температурах 100K и 300K

Аналогично коэрцитивной силе $M_r(x)$ больше при низкой температуре и ее можно разделить на два линейных участка – от $x = 0.0$ до $x = 0.4$ и от $x = 0.5$ до $x = 0.7$. Переходя к третьему параметру M_s отметим, что значения

откуда видно, что H_c при низкой температуре больше, чем при комнатной. Зависимости $H_c(x)$ имеют тенденцию к увеличению с ростом концентрации Co . Действительно, чем большим числом атомов Co легирован $Zn_{0.3}Ni_{0.7-x}Co_xFe_2O_4$ феррит, тем больше его величина анизотропии и тем больше величина коэрцитивной силы.

Важно также отметить, что на представленном графике рост коэрцитивной силы можно

всех магнитных параметров M_r , H_c и M_s отражены в приведенной Таблице 3.

Намагниченность насыщения при температуре 300К с увеличением концентрации

Sample	T = 300K			T = 100K		
	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	70,6	8,6	36,6	96,8	12	44
x = 0.1	74,6	13,2	55,8	99	30,6	151,15
x = 0.2	76,3	15,6	78	104	40	236,7
x = 0.3	78,2	18,4	98,8	100,4	46,5	320,7
x = 0.4	81,14	19,5	114,6	100,7	50,2	367,4
x = 0.5	82,3	19,4	118,7	102,12	53,11	410,5
x = 0.6	88	21,7	129,3	109,12	60	476,3
x = 0.7	85,2	20,7	137,8	108,4	60,3	531,11

Таблица 3. Основные характеристики образцов $Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ феррита при температурах 300К и 100К (m - масса образцов, M_s - намагниченность насыщения, M_r - остаточная намагниченность, H_c - коэрцитивная сила)

Со имеет общую растущую зависимость (Рисунок 29). Это можно объяснить распределением катионов по полостям А и В. Магнитные моменты Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} составляют 5.0, 3.0, 2.0 и 0.0 μ_B соответственно. Ион Co^{2+} в процессе встраивания в А-подрешетку способствует переходу ионов Fe^{3+} из А в В-подрешетку. Fe^{3+} перешедший в В-подрешетку вытесняет из нее ионы Ni^{2+} , тем самым увеличивая в ней магнитный момент. Аналогично образцам $Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ увеличение числа магнитных ионов в В-подрешетке является следствием их уменьшения в подрешетке А. Соответственно, происходит увеличение В-В взаимодействия и ослабление А-А взаимодействия, что в свою очередь приводит к уменьшению А-В взаимодействия. Однако, сопоставляя зависимости $M_s(x)$

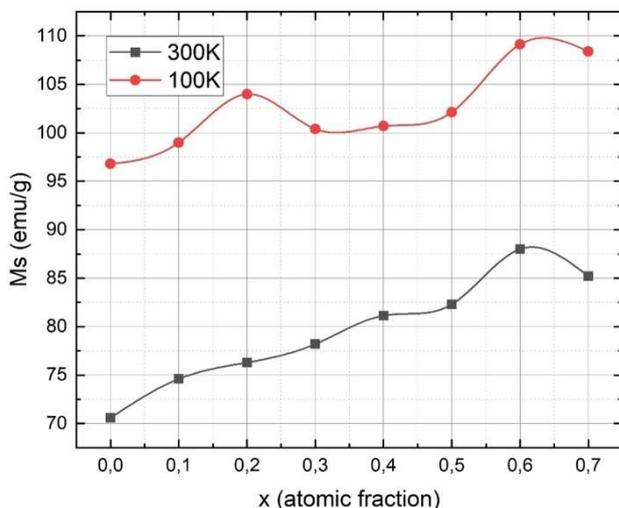


Рисунок 29. Концентрационная зависимость намагниченности насыщения (M_s) при температурах 100К и 300К

при 300К серий образцов $Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ и $Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$, видим, что в первом случае M_s после точки 0.4 спадает, а во втором после $x = 0.4$ по-прежнему растет, но немного изменяется (уменьшается) угол роста. Это представляется возможным объяснить тем, что у образца $Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ в В-подрешетке

железом Fe^{3+} вытесняются магнитные ионы Ni^{2+} , что не так резко увеличивает магнитный момент в подрешетке В и, соответственно, не приводит к сильному ослаблению А-В взаимодействия. У образца $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ магнитные ионы железа Fe^{3+} , вытесняют немагнитные ионы Zn^{2+} , что приводит к сильному росту В-В взаимодействия и, как следствие, достаточно сильному ослаблению А-В взаимодействия и спаду M_s при дальнейшем увеличении концентрации Со. Было отмечено ранее, что представленные зависимости при обеих температурах $M_r(x)$, $H_c(x)$ и при комнатной температуре $M_s(x)$ можно разделить на 2 области, различающиеся скоростью роста параметра (M_r , M_s или H_c). Полученные две области можно объяснить существованием высокоспинового (HS) состояния Со с $\mu = 3 \mu_B$ и низкоспинового (LS) с $\mu = 1 \mu_B$. При добавлении Со в структуру образца ему представляется более выгодным занимать HS состояния, таким образом заменяя магнитный момент Ni^{2+} ($= 2 \mu_B$) на магнитный момент Co^{2+} ($= 3 \mu_B$). Далее, после $x = 0.4$ ионы Co^{2+} начинают заполнять помимо HS состояний еще и LS состояния, тем самым снижая активность роста магнитных параметров во второй области. Интересно также обратить внимание на ход намагниченности насыщения при 100К с увеличением концентрации Со. Зависимость $M_s(x)$ больше при низкой температуре и является немонотонной. Она растет, достигая максимум при $x = 0.2$, затем спадает и вновь достигает максимума при $x = 0.6$. В одной из представленных в литературном обзоре статей авторы получили похожую

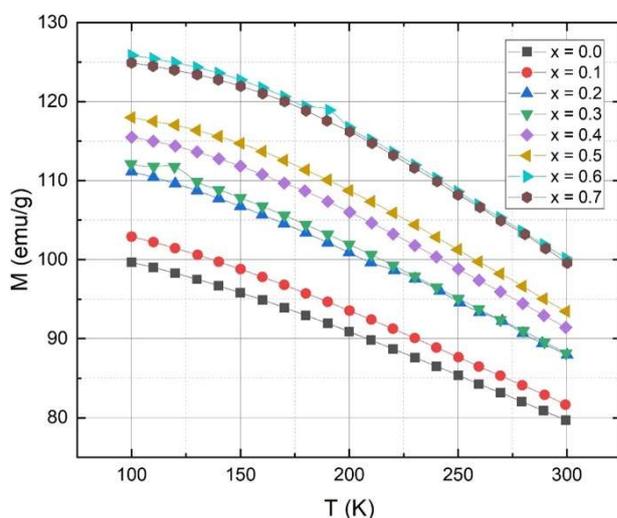


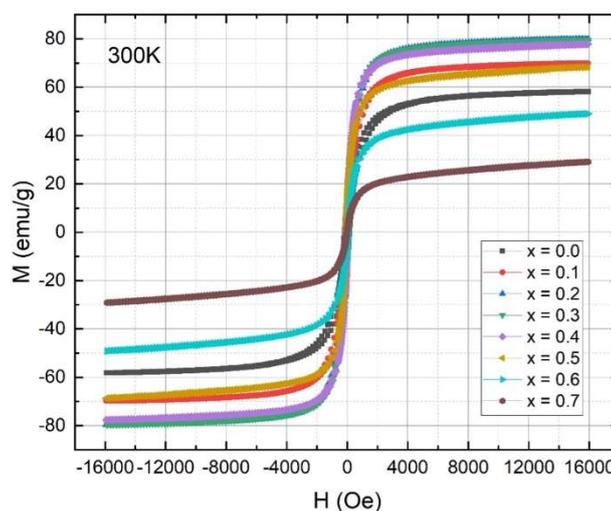
Рисунок 30. Зависимость намагниченности образцов от температуры в диапазоне 100К-200К

синусоидальную зависимость $M_s(x)$ [19]. Это было объяснено изменением расстояний между катионам и кислородом и для проверки данной гипотезы был рассчитан позиционный параметр кислорода для каждого из образцов. Было установлено, что расстояние между кислородом и близлежащими катионами действительно изменялось и представленная зависимость магнитного момента, представляющего намагниченность на единицу

атома, от концентрации Co была абсолютно идентичной зависимости параметра кислорода от Co, что подтвердило гипотезу авторов [19]. Возможно, в данной работе при температуре в 100К расстояние между катионами металлов и кислородом изменялось и в существенной степени повлияло на поведение Ms. В работе также были получены температурные зависимости намагниченности, представленные на Рисунке 30. Из представленных зависимостей можно увидеть, что намагниченность монотонно уменьшается с увеличением температуры. На графиках также, как и у образцов феррита из первой серии $Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ не обнаружено никаких фазовых переходов, что дает возможность использовать образцы $Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ феррита в диапазоне температур от 100К до 200К не ожидая каких-либо сильных структурных изменений, характерных для фазового перехода.

3.3 Серия образцов $Co_{0,3}Ni_{0,7-x}Zn_xFe_2O_4$

Петли гистерезиса для заключительной третьей серии образцов при 300К представлены на Рисунке 31 и при 100К репрезентированы на Рисунке 32. Петли, как можно увидеть из Рисунков 31 и 32 насыщены, что показывает наблюдение ферримагнитного упорядочения у $Co_{0,3}Ni_{0,7-x}Zn_xFe_2O_4$ серии образцов. Данные интересующих в работе магнитных параметров (M_r , H_c и M_s), полученные из петель гистерезиса на Рисунках 31 и 32, представлены в *Рисунок 31. Петли гистерезиса для образцов серии* Таблице 4. Изменение $Co_{0,3}Ni_{0,7-x}Zn_xFe_2O_4$ при 300К намагниченности насыщения



с добавлением атомов Zn представлено на Рисунке 33. При комнатной температуре с увеличением концентрации Co Ms растет, достигая максимального значения при $x = 0.4$ и затем принимает спадающий характер. Данная зависимость также, как и у

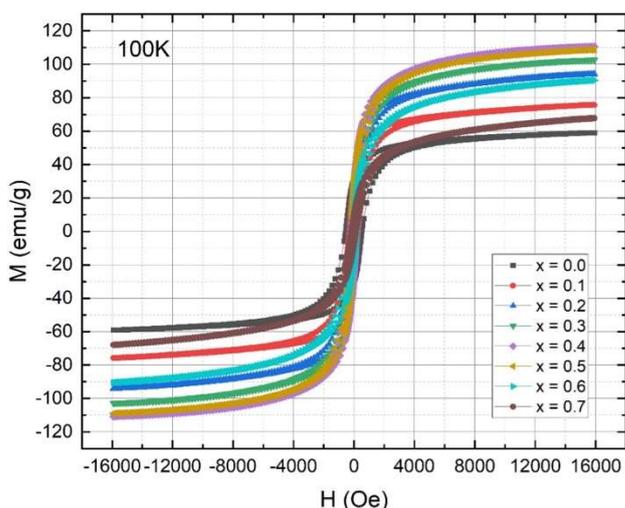


Рисунок 32. Петли гистерезиса для образцов серии $Co_{0,3}Ni_{0,7-x}Zn_xFe_2O_4$ при 100K

предыдущих двух серий образцов объясняется перераспределением катионов между тетраэдрической и октаэдрической полостями. Ионы Zn^{2+} добавляются в тетраэдрическую полость (А). В свою очередь ионы Fe^{3+} , провоцируемые встраиванием Zn^{2+} , переходят из тетраэдрической (А) полости в октаэдрическую (В), замещая в ней ионы Ni^{2+} . Переходя на язык

взаимодействия, мы получаем, что А-А взаимодействие сильно уменьшается, так как немагнитные ионы цинка вытесняют ионы железа с большим магнитным моментом и, соответственно, так как в В-полость добавляются магнитные ионы железа, но и вытесняются магнитные ионы никеля, это приводит к несильному увеличению (в сравнении с первой серии образцов образец $Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ феррита) В-В взаимодействия. Поэтому в отличии от первой серии образцов рост намагниченности более скромнен (В первой серии M_s росла от 33.8 emu/g до 80

Sample	T = 300K			T = 100K		
	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	54,11	13,3	163,6	53,05	30,4	531,15
x = 0.1	64,7	12,12	106,3	67,1	28	308,4
x = 0.2	74	11,4	68,7	83,3	28,9	227,7
x = 0.3	75	9	51,3	92,5	25,8	190,4
x = 0.4	72,6	7,7	38,4	101,13	26,5	171,2
x = 0.5	59,6	4,8	26	98,3	21,8	147,8
x = 0.6	41,6	3	24	77,2	14,4	160,6
x = 0.7	23	1,2	18,5	54,7	8,2	141,8

Таблица 4. Основные характеристики образцов $Co_{0,3}Ni_{0,7-x}Zn_xFe_2O_4$ феррита при температурах 300K и 100K (m - масса образцов, M_s - намагниченность насыщения, M_r - остаточная намагниченность, H_c - коэрцитивная сила)

emu/g, а в третьей серии от 54.11 emu/g до 75 emu/g). То есть до $x = 0.3$ M_s увеличивается за счет увеличения В-В взаимодействия и сильного уменьшения А-А, но затем спадает, за счет достаточного ослабления А-В взаимодействия.

Различие поведения образцов после достижения максимума второй $Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ серии феррита, где M_s росла, но не так активно, как до $x = 0.4$ и третьей $Co_{0,3}Ni_{0,7-x}Zn_xFe_2O_4$ феррита, где M_s спадает, обусловлено сильным уменьшением А-А взаимодействия на фоне слабого увеличения В-В взаимодействия.

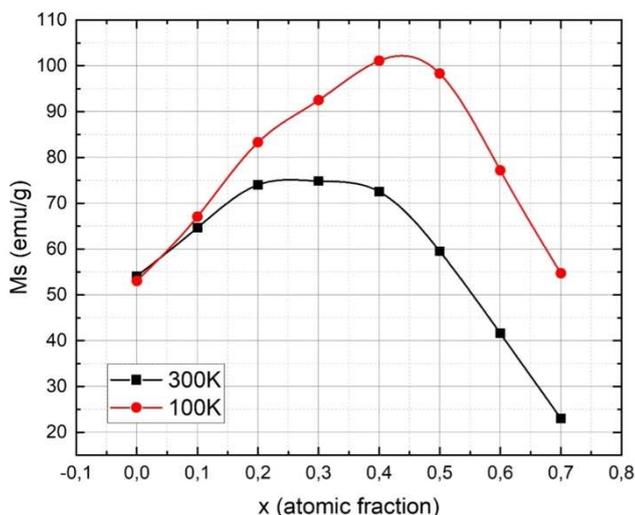


Рисунок 33. Зависимость намагниченности насыщения (M_s) от концентрации Co (x) при температурах 300К и 100К

Представляется не менее интересной зависимость $M_s(x)$ при 100К. При увеличении концентрации Co M_s растет, достигая максимум при $x = 0,4$ и затем спадает. Зависимость остаточной намагниченности от параметра x при температурах измерений 300К и 100К

представлена на Рисунке 34. При температуре 300К M_r монотонно уменьшается с ростом атомов Zn . При 100К M_r больше и с увеличением концентрации Zn немонотонно спадает, по виду напоминая синусоидальную зависимость. Для ясности представления зависимостей образцов был рассчитан коэффициент прямоугольности M_r/M_s для каждого образца из серии $Co_{0,3}Ni_{0,7-x}Zn_xFe_2O_4$ феррита.

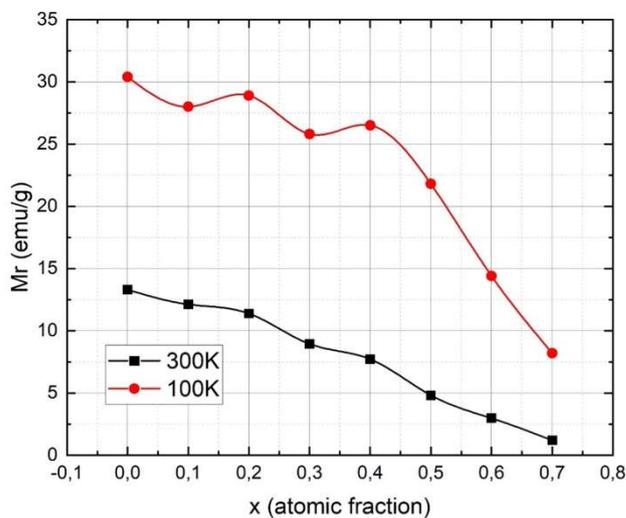


Рисунок 34. Зависимость остаточной намагниченности от концентрации Co (x) при 300К и 100К

Рассчитанные данные представлены в Таблице 5. При 300К отношение M_r/M_s уменьшается в диапазоне от 0.246 до 0.052, что свидетельствует о наличии многодоменной структуры. С температурой 100К M_r/M_s также спадает, но в

Sample	Mr/Ms	
	T = 300K	T = 100K
x = 0.0	0.246	0.573
x = 0.1	0.187	0.417
x = 0.2	0.154	0.347
x = 0.3	0.12	0.279
x = 0.4	0.106	0.262
x = 0.5	0.08	0.222
x = 0.6	0.072	0.186
x = 0.7	0.052	0.150

Таблица 5. Коэффициент прямоугольности (M_r/M_s) для всех образцов при температурах 300K и 100K

от температуры в диапазоне 100K-200K, представленные на Рисунке 36. Не все зависимости проявляют монотонный характер с ростом температуры. Образцы с концентрацией $x = 0.0$ и $x = 0.1$

с увеличением температуры растут, достигая максимума, и затем спадают. Для концентраций других образцов функции $M(T)$ являются монотонно спадающими. Аналогично двум выше представленным сериям образцов $Ni_{0,3}Zn_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ и $Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ ферритов на представленных зависимостях $M(T)$ никаких фазовых переходов не обнаружено.

промежутке от 0.573 до 0.150, что также означает наличие многодоменной структуры. Общую тенденцию к монотонному спаду H_c при обеих температурах можно объяснить уменьшением анизотропии, связанную с добавлением немагнитных ионов Zn^{2+} и вытеснением магнитных ионов Ni^{2+} .

Представляется важным акцентировать внимание на том, что H_c больше при низкой температуре. Были проведены измерения зависимости намагниченности

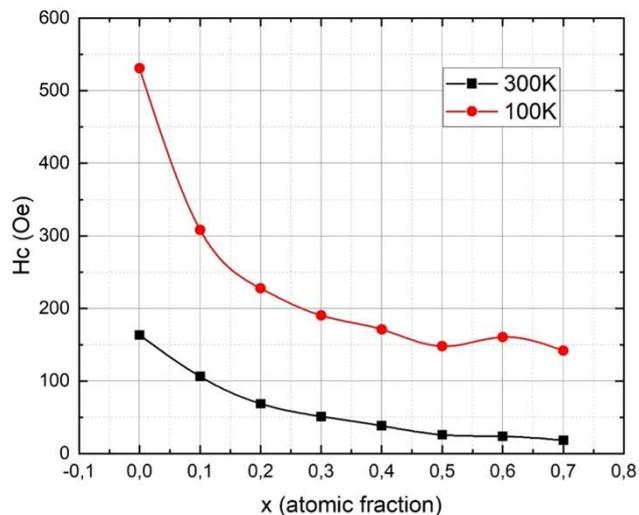


Рисунок 35. Зависимость коэрцитивной силы (H_c) от концентрации Co (x) при температурах 300K и 100K

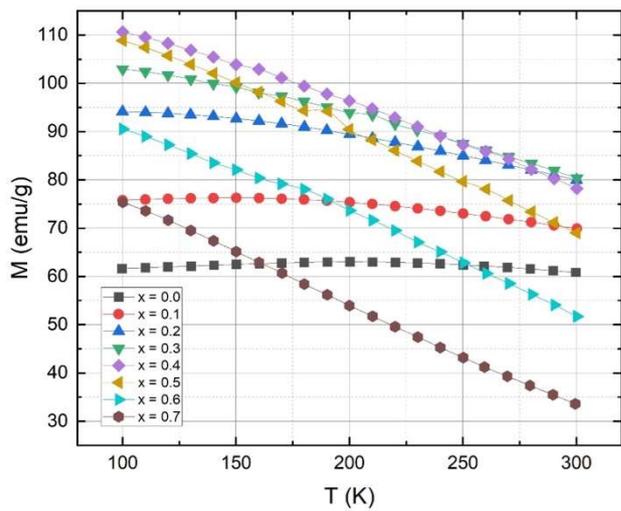


Рисунок 36. Зависимость намагниченности образцов от температуры в диапазоне 100К-200К

Основные результаты и выводы

1. Коэрцитивная сила при 100К для двух серий образцов $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ является монотонно растущей, с увеличением концентрации Co, для третьей серии образцов $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ H_c немонотонно спадает с ростом концентрации Zn.
2. Намагниченность насыщения при 100К для всех трех серий образцов является немонотонной функцией от атомной доли x. Причем для двух серий образцов $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ функция $M_s(x)$ растет, достигает максимум и затем спадает, а для серии образцов $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ зависимость немонотонна.
3. Остаточная намагниченность при 100К для первой $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и для третьей $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ серий образцов является немонотонной, для второй серии образцов $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ M_r растет с увеличением концентрации Co.
4. Коэрцитивная сила при 300К для серий образцов $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ монотонно увеличивается с ростом содержания Co, для серии с фиксированным кобальтом зависимость H_c от x немонотонна.
5. Поведение намагниченности насыщения при 300К для двух серий образцов $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ аналогично поведению при 100К. Функции $M_s(x)$ имеют максимум. Для серии образцов $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ M_s увеличивается с ростом концентрации Co.
6. Остаточная намагниченности при 300К для серии $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ образцов с фиксированным Co уменьшается с увеличением концентрации Zn. Для двух других серий зависимость $M_r(x)$ немонотонна.
7. Для всех трех серий образцов основные магнитные параметры M_r , M_s и H_c возрастают при низкой температуре.
8. Зависимости намагниченности от температуры для серии образцов $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ являются монотонно спадающими, для других двух серий образцов зависимости $M(T)$ не для всех концентраций x являются монотонно спадающими.
9. Для всех трех серий образцов в диапазоне температур 100К-300К не обнаружено фазовых переходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] E. Rezlescu, L. Sachelarie, P. D. Popa, and N. Rezlescu, Effect of Substitution of Divalent Ions on the Electrical and Magnetic Properties of Ni–Zn–Me Ferrites, J. IEEE Transactions on Magnetics, DOI: [10.1109/20.914348](https://doi.org/10.1109/20.914348)
- [2] Sukhleen Bindra Narang, Kunal Pubby, Nickel Spinel Ferrites: A Review, J. Magnetism and Magnetic Materials, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163>
- [3] JianLiang Xie, Mangui Han, Liang Chen, Renxiong Kuang, Longjiang Deng, Microwave-absorbing properties of NiCoZn spinel ferrites, J. Magnetism and Magnetic Materials, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.124>
- [4] L. John Berchmans, R. Kalai Selvan, C.O. Augustin, Evaluation of Mg²⁺-substituted NiFe₂O₄ as a green anode material, J. Materials Letters, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.12.008>
- [5] Kebede K. Kefeni, Bhekie B. Mamba, Titus A.M. Msagati, Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review, J. Separation and Purification Technology, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.015>
- [6] Fariborz Sharifianjazi, Mostafa Moradi, Nader Parvin, Ali Nemati, Azadeh Jafari Rad, Niloufar Sheysi, Aliasghar Abouchenari, Ali Mohammadi, Saeed Karbasi, Zohre Ahmadi, Amirhossein Esmaeilkhani, Mohammad Irani, Amirhosein Pakseresht, Saeid Sahmani, Mehdi Shahedi Asl, Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles doped with metal ions: A review, J. Ceramics international, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>
- [7] K. Maaz, S. Karim, A. Mashiatullah, J. Liu, M.D. Hou, Y.M. Sun, J.L. Duan, H.J. Yao, D. Mo, Y.F. Chen, Structural analysis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route, J. Physica B: Condensed Matter, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.07.134>
- [8] Alexander Omelyanchik, Gurvinder Singh, Mikhail Volochaev, Alexey Sokolov, Valeria Rodionova, Davide Peddis, Tunable magnetic properties of Ni-doped CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by the sol–gel citrate self-combustion method, J. Magnetism and Magnetic Materials, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.064>

- [9] K.M. Srinivasamurthy, Angadi V. Jagadeesha, S.P. Kubrin, Shiddaling Matteppanavar, D.A. Sarychev, P. Mohan Kumar, Haileeyesus Workineh Azale, B. Rudraswamy, Tuning of Ferrimagnetic nature and Hyperfine Interaction of Ni²⁺ doped Cobalt ferrite nanoparticles for Power Transformer Applications, J. Ceramics international, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.129>
- [10] Deepali D. Andhare, Supriya R. Patade, Jitendra S. Kounsalye, K.M. Jadhav, Effect of Zn doping on structural, magnetic and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized via. Co-precipitation method, J. Physica B: Condensed Matter, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412051>
- [11] Tetsuya Osaka, Electrodeposition of highly functional thin films for magnetic recording devices of the next century, J. Electrochimica Acta 45 (2000) 3311–3321, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00407-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00407-2)
- [12] R.C. Kambale, P.A. Shaikh, S.S. Kamble, Y.D. Kolekar, Effect of cobalt substitution on structural, magnetic and electric properties of nickel ferrite, J. of alloys and compounds, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.101>
- [13] Kunal Pubby, S.S. Meena, S.M. Yusuf, Sukhleen Bindra Narang, Cobalt substituted nickel ferrites via Pechini's sol–gel citrate route: X-band electromagnetic characterization, J. Magnetism and Magnetic Materials, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.038>
- [14] A.P.G. Rodrigues, D.K.S. Gomes, J.H. Araújo, D.M.A. Melo, N.A.S. Oliveira, R.M.Braga, Nanoferrites of nickel doped with cobalt: Influence of Co²⁺ on the structural and magnetic properties, J. Magnetism and Magnetic Materials, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.09.045>
- [15] Xiaohui Wang, Xucai Kan, Xiansong Liu, Shuangjiu Feng, Ganhong Zheng, Zhuhongbo Cheng, Wei Wang, Zuhua Chen, Chaocheng Liu, Characterization of microstructure and magnetic properties for Co²⁺ ions doped MgFe₂O₄ spinelferrites, J. Materials Today Communications, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101414>

- [16] G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, Characterization of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *J. Physica B: Condensed Matter*, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.08.219>
- [17] Chengyi Hou, Hao Yu, Qinghong Zhang, Yaogang Li, Hongzhi Wang, Preparation and magnetic property analysis of monodisperse Co–Zn ferrite nanospheres, *J. of alloys and compounds*, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.217>
- [18] Batoo, K. M., Raslan, E. H., Yang, Y., Adil, S. F., Khan, M., Imran, A., & Al-Douri, Structural, dielectric and low temperature magnetic response of Zn doped cobalt ferrite nanoparticles, *Batoo, AIP Advances*, <https://doi.org/10.1063/1.5078411>
- [19] S. Ramesh, B. Dhanalakshmi, B. Chandra Sekhar, P. S. V. Subba Rao, B. Parvatheeswara Rao, and CheolGi Kim, Structural and Magnetic Characterizations of Ni–Zn–Co Ferrite Nanoparticles Synthesized by Sol–Gel Autocombustion Method, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.13296>
- [20] Jiyu Hu, Yongqing Ma, Xucai Kan, Chaocheng Liu, Xian Zhang, Rui Rao, Min Wang, Ganhong Zheng, Investigations of Co substitution on the structural and magnetic properties of Ni-Zn spinel ferrite, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167200>
- [21] E. V Rebrov, P. Gao, T.M.W.G.M. Verhoeven, J.C. Schouten, R. Kleismit, Z. Turgut, G. Kozlowski, Structural and magnetic properties of sol–gel $\text{Co}_{2x}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ thin films, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.10.031>
- [22] Lovely George, Viji C, M. Maheen, E.M. Mohammed, Enhanced magnetic properties at low temperature of Mn substituted Ni-Zn mixed ferrite doped with Gd ions for magnetoresistive applications, *J. Materials Research Bulletin*, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110833>
- [23] Satu G. Gawas, Sher Singh Meena, Seikh M. Yusuf and Vidhyadatta M. S. Verenkar, Anisotropy and domain state dependent enhancement of single domain ferrimagnetism in Cobalt substituted Ni-Zn ferrites, *J. The Royal Society of Chemistry*, <https://doi.org/10.1039/c6nj02121b>

[24] D.P. Sherstyuk, A. Yu Starikov, V.E. Zhivulin, D.A. Zherebtsov, S.A. Gudkova, N. S. Perov, YuA. Alekhina, K.A. Astapovich, D.A. Vinnik, A.V. Trukhanov, Effect of Co content on magnetic features and SPIN states IN Ni–Zn spinel ferrites, J. Ceramics international, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.063>

[25] D.-X. Chen, E. Pardo, and A. Sanchez, Demagnetizing Factors for Rectangular Prisms, J. IEEE Transactions on Magnetics, <https://doi.org/10.1109/TMAG.2005.847634>