

Вплив температури на структурні та магнітні властивості наночастинок феритів системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

В.С. Бушкова*

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, 76025 Івано-Франківськ, Україна

(Одержано 28.12.2015; опубліковано online 15.03.2016)

В роботі однофазні порошки феритів системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ було синтезовано методом золь-гель за участі автогоріння. Виявлено, що середній розмір областей когерентного розсіювання отриманих порошків не перевищує 62 нм. Встановлено залежності параметра ґратки, X-променевої густини та площі питомої поверхні порошків феритів від вмісту нікелю. Параметр елементарної ґратки a зменшується лінійно з ростом концентрації нікелю за рахунок меншого його йонного радіусу. Після відпаду за температури 1300 °С феритових порошків, спресованих у формі тороїда під тиском $3,3 \cdot 10^8$ Па, X-променево дослідження показали, що отримано кільця з тільки однією фазою, що відповідає кубічній структурі шпінелі просторової групи $Fd3m$. Отримано залежність початкової магнітної проникності від ступеня заміщення катіонів кобальту катіонами нікелю. Виявлено, що розмір кристалітів має суттєвий вплив на магнітні властивості досліджуваних зразків. Зі зменшенням розміру кристалітів нікель-кобальтових феритів знижується температура Кюрі. Внаслідок посилення суперобмінної А-В взаємодії з ростом параметра x відбувається збільшення температури Кюрі. Показано, що чим менші частинки за розмірами, тим більшою є товщина поверхневого шару кристалітів зі значними порушеннями магнітної структури.

Ключові слова: Золь-гель технологія, Нікель-кобальтовий ферит, Питома площа поверхні, Параметр ґратки, Початкова магнітна проникність, Температура Кюрі

PACS numbers: 75.50.Tt, 81.07.Wx,
81.20.Fw, 75.30.Kz

1. ВСТУП

Феритові наночастинок, на сьогодні, представляють великий інтерес в науковому аспекті. Наноферити є перспективними матеріалами завдяки широкому спектру застосувань в сучасній науці і технології [1]. Останнім часом вони привертають значну увагу дослідників завдяки своїм структурним, магнітним та електричним властивостям [2]. Крім того, їх магнітні властивості можна контролювати з урахуванням практичного застосування шляхом правильного вибору декількох двохвалентних катіонів та їх співвідношення в структурі феритів.

Нанорозмірні порошки відкрили новий напрям у фізичному матеріалознавстві, а потреба у матеріалах з високим питомим опором призвела до синтезу феритів різного складу.

Крупнокристалічний ферит кобальту відомий як магніто-твердий матеріал з високою коерцитивною силою та низькою намагніченістю. Ці властивості, разом з високою фізичною та хімічною стабільністю, сприяють його використанню в пристроях накопичення інформації, а також в магнітно-оптичних та магнітно-електричних пристроях [3-6]. На відміну від $CoFe_2O_4$, ферит нікелю є типовим магніто-м'яким матеріалом, який має безліч застосувань в електронних пристроях: високочастотні котушки індуктивності, трансформатори, антени та інші [7-9].

Як магнітні, так і електричні властивості феритів, безумовно, залежать не тільки від їх хімічного складу, а й від методу синтезу. Дана робота присвячена дослідженню нанопорошків $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ фе-

ритів, отриманих з використанням методу золь-гель за участі автогоріння (ЗГА).

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Ферити системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, де $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ і 0.5 були синтезовані за допомогою ЗГА методу [10].

Фазовий склад контролювався за допомогою X-променевого аналізу, який проводився за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з використанням $Cu(K\alpha)$ -випромінювання в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ з кроком $0,02^\circ$.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик нікель-кобальтових порошків проведено шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту за температури 77 К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Питома площа поверхні порошків була розрахована з використанням багато точкового методу Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) [11] при лінійному графіку залежності $1/[W(P_0/P) - 1]$ від P/P_0 в області ізотерми адсорбції, обмеженої діапазоном $P/P_0 = 0,05-0,35$.

Феритові осердя у формі тороїда отримано шляхом пресування під тиском $3,3 \cdot 10^8$ Па синтезованих порошків із зовнішнім 2,3 см і внутрішнім 1,4 см діаметрами та висотою близько 0,2 см. Дані зразки піддавалися спіканню при температурі 1300 °С протягом 5 годин в атмосфері повітря з повільним охолодженням.

Для визначення початкової магнітної проникності створено котушки шляхом нанесення на феритові

* bushkovavira@gmail.com

кільця обмотки з тонкого мідного дроту. Для аналізу температурної залежності початкової магнітної проникності феритів складу $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ було проведено вимірювання індуктивності котушок з феритовим осердям на частоті 1 кГц за допомогою цифрового вимірювача LCR типу E7-8 в слабкому магнітному полі ($H \rightarrow 0$).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 X-променеві дослідження синтезованих порошків

На рис. 1 наведено отримані X-променеві дифрактограми порошків нікель-кобальтових феритів після проходження процесу автогоріння. Згідно проведеного аналізу піки дифрактограм вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи $Fd3m$.

Середні розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) порошків Ni-Co феритів, що встановлено з використанням формули Шеррера, значення параметра ґратки a та X-променевої густини d_x наведено в таблиці 1.

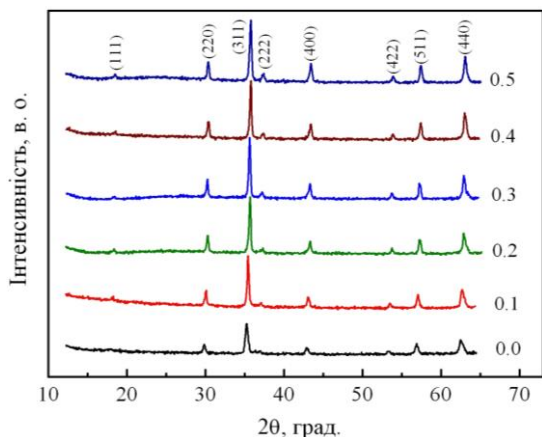


Рис. 1 – Дифрактограми нікель-кобальтових порошків

Таблиця 1 – Структурні параметри ЗГА-порошків феритів

Ступінь заміщення, x	$\langle D \rangle$, нм	a , нм	d_x , г/см ³
0.0	39	0,8381	5,293
0.1	52	0,8375	5,303
0.2	57	0,8368	5,316
0.3	63	0,8364	5,324
0.4	59	0,8358	5,335
0.5	57	0,8353	5,343

Зменшення параметра ґратки зі збільшенням кількості катіонів Ni^{2+} в структурі нікель-кобальтових феритів можна пояснити на основі різниці в йонних радіусах. У досліджуваній системі $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ більші йони Co^{2+} замінюються меншими йонами Ni^{2+} , тому при цьому знижується параметр постійної ґратки. Що стосується X-променевої густини, то її величина лінійно зростає з концентрацією нікелю, так як атом нікелю є важчим за атом кобальту.

3.2 Адсорбційна характеристика порошків феритів

Значення площі питомої поверхні досліджуваної системи феритів розраховано за експериментально отриманими ізотермами адсорбції азоту з використанням багато точкового методу BET. Значення питомої площі поверхні феритових порошків приведено в таблиці 2. Порошок складу $CoFe_2O_4$ має, як і очікувалося, найвищу площу поверхні. Слід зазначити, що питома площа поверхні порошків зменшується з додаванням катіонів Ni^{2+} в Ni-Co феритах до $x = 0.3$, мабуть, завдяки збільшенню розмірів ОКР та зростає внаслідок їх зменшення.

З використанням теорії BET можна оцінити розмір кристалітів. Оскільки питома площа поверхні описується формулою:

$$S_{num} = \frac{S}{m}, \tag{1}$$

де m – маса порошку, то для випадку сферичних частинок:

$$S = 4\pi r^2, \tag{2}$$

де r – радіус.

З іншого боку:

$$m = \rho V, \tag{3}$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3. \tag{4}$$

Тоді питома площа поверхні порошку може бути виражена співвідношенням:

$$S_{num} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{r \cdot \rho} = \frac{6}{d_{BET} \rho}. \tag{5}$$

Звідки отримаємо:

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho S_{num}}, \tag{6}$$

де ρ в кг/м³, S_{num} в м²/кг, а d_{cp} в м. Або:

$$d_{BET} = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho S_{num}}, \tag{7}$$

де ρ в г/см³, S_{num} в м²/г, а d_{BET} в нм.

Розраховані значення d_{BET} за наведеним вище співвідношенням приведено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Залежність питомої площі поверхні та середнього розміру агломератів від параметра x нікель-кобальтових феритових порошків

Ступінь заміщення, x	S_{num} , м ² /г	d_{BET} , нм
0.0	14,1	80
0.1	10,2	111
0.2	8,8	128
0.3	7,6	148
0.4	8,5	132
0.5	9,7	116

Порівнюючи середні розміри частинок, розраховані за формулою Шеррера та за формулою (7), можна припустити, що отримані значення $d_{ВЕТ}$ є середніми розмірами агломератів феритових порошків.

3.3 X-променеві дослідження нікель-кобальтових феритових кілець

На рис. 2 наведено X-променеві дифрактограми кілець феритів системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$. Як для порошків феритів, так і для їх кілець, спечених за температури 1300 °C протягом 5 годин, піки дифрактограм вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи $Fd3m$. Це свідчить про те, що за такої температури шпінель не розкладається на відповідні оксиди.

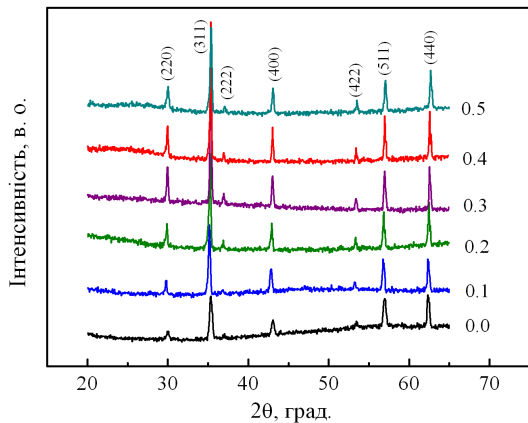


Рис. 2 – Дифрактограми нікель-кобальтових кілець

На рис. 3 показано залежність середніх розмірів ОКР ЗГА-порошків та спечених кілець від вмісту катіонів Ni^{2+} в складі досліджуваних феритів. Результат розрахунків показав, що середній розмір ОКР кілець феритів знаходиться в діапазоні 42-94 нм.

Для кілець феритів значення параметра ґратки a та X-променевої густини d_x отримано за наступними формулами:

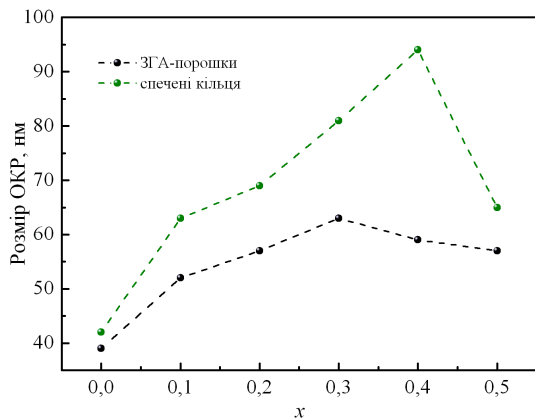


Рис. 3 – Залежність розміру ОКР від складу x

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (8)$$

де l – довжина хвилі X-променевого випромінюван-

ня, θ – кути, на яких спостерігались піки, h, k, l – індекси Міллера;

$$d_x = \frac{8M}{N_A a^3}, \quad (9)$$

де M – молярна маса феритів $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, N_A – число Авогадро, та наведено на рис. 4.

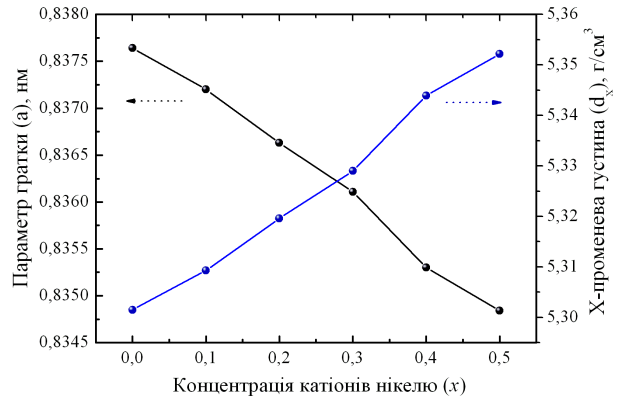


Рис. 4 – Залежність параметра ґратки і густини d_x кілець від Ni^{2+}

Судячи з рис. 4, зі збільшенням вмісту катіонів Ni^{2+} в складі системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ зменшується параметр ґратки кілець, при цьому X-променева густина зростає. Варто відмітити, що параметр ґратки кілець для кожного складу досліджуваних феритів є дещо менший за його значення для синтезованих ЗГА-порошків. Аналогічно зростає величина X-променевої густини кілець, в порівнянні з порошками феритів. Очевидно, ці зміни пов'язані зі збільшенням розміру кристалітів в кільцях, які відбулися внаслідок тривалого спікання.

В роботі [12] автори, досліджуючи вплив розміру частинок на властивості порошку $CoFe_2O_4$, виявили, що для частинок з розміром 6 нм параметр ґратки дорівнює 0,8177 нм. В свою чергу для частинок з розміром 50 нм, отриманих в процесі додаткового спікання за температури 900 °C, вказаний вище параметр становить 0,8379 нм, що є дуже близьким до значення $a = 0,8376$ нм, розрахованого для кільця фериту цього ж складу з середнім розміром ОКР 42 нм.

Пористість P зразків у формі тороїда (таблиця 3) розраховано за формулою:

$$P = 1 - \frac{d_m}{d_x}, \quad (10)$$

де d_m – об'ємна густина.

Таблиця 3 – Залежність об'ємної густини та пористості кілець від параметра x

Ступінь заміщення, x	$d_m, \text{г/см}^3$	$P, \%$
0.0	4,18	21,1
0.1	4,25	19,9
0.2	4,41	17,1
0.3	4,49	15,7
0.4	4,57	14,4
0.5	4,56	14,8

Табличні дані свідчать про те, що найбільшою пористістю володіє кільце складу CoFe_2O_4 , об'ємна густина якого є мінімальною, а найменшою – $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ з максимальним значенням d_m . Слід зауважити, що між розмірами ОКР кільць та їх об'ємною густиною існує чітка кореляція.

3.4 Температурна залежність початкової магнітної проникності кільць феритів

Початкова магнітна проникність μ_i є важливою магнітною характеристикою матеріалів. Як правило, величина μ_i залежить від двох факторів [13], а саме: вкладу обертання спінів та вкладу зміщення доменних стінок. Однак, вклад обертання спінів є набагато меншим за вклад зміщення доменних стінок [14], тому, зазвичай, початкова магнітна проникність описується виразом:

$$\mu_i - 1 = \frac{3\pi M_s^2 D}{4\gamma}, \quad (11)$$

де M_s – намагніченість насичення, D – середній розмір зерна, γ – енергія границі магнітних доменів, яка пропорційна константі кристаліграфічної анізотропії K_1 [15, 16].

Відомо, що намагніченість насичення і константа анізотропії зменшуються із збільшенням температури. Разом з цим K_1 спадає швидше за M_s . Початкова магнітна проникність набуде максимального значення при $K_1 \rightarrow 0$ [17] згідно з виразом:

$$\mu_i \approx \frac{M_s^2 D}{\sqrt{K_1}}. \quad (12)$$

Отже, відповідно до рівняння (12) μ_i прямо пропорційна до M_s і обернено пропорційна до K_1 .

На рис. 5 наведено залежність початкової магнітної проникності феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ від температури. З рис. 5 видно, що за певної температури для кожного складу досліджуваної системи магнітна проникність досягає свого максимального значення, після чого різко знижується. Аналогічне явище вже спостерігалось у літературі в Li-Cu [18], Cu-Zn [19], Mg-Cu-Zn [20] та інших феритах. Варто відзначити, що така поведінка залежності $\mu_i(T)$, відповідно до моделі Глобу, свідчить про високу однорідність всіх зразків [21]. Виходячи з цього, найбільш однорідним є зразок $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Відомо [22], що для початкової магнітної проникності спостерігається максимум при температурі дещо нижчій за точку Кюрі. Тому для визначення істинної температури Кюрі феритів було проведено лінійну екстраполяцію найбільш різкої ділянки залежності $\mu_i(T)$ до перетину з віссю абсцис.

Такий характер температурної залежності початкової магнітної проникності пояснюється підвищенням рухливості доменних стінок із зростанням температури, що сприяє росту намагніченості. Проте процес інтенсифікації руху меж доменів не може протікати безмежно. Дійсно, після досягнення температури Кюрі тепловий рух стає настільки інтенсивним, що його енергії досить для руйнації доменів. Це означає, що речовина втрачає свої феромагнітні

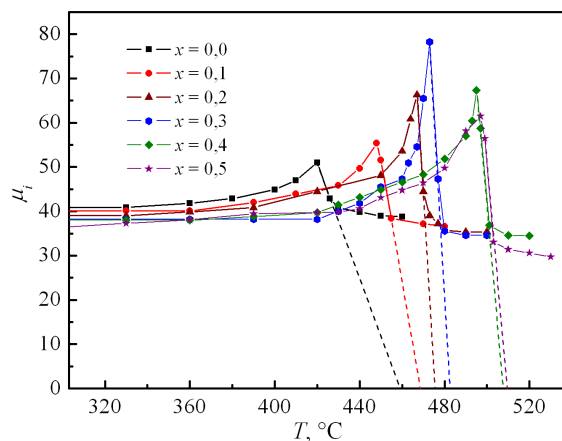


Рис. 5 – Температурна залежність магнітної проникності нікель-кобальтових феритів

властивості і переходить у парамагнітний стан.

З іншого боку, збільшення μ_i при підвищенні температури пояснюється зменшенням констант магнітострикції і магнітної кристаліграфічної анізотропії, тобто при нагріванні ферромагнетика послаблюються сили, що протидіють зміщенню доменних границь і повороту магнітних моментів доменів. Високотемпературний спад магнітної проникності за $T > T_{max}$ пов'язаний з різким зменшенням намагніченості доменів.

В таблиці 4 представлено значення температури Кюрі та магнітної проникності (за кімнатної температури) для всіх зразків. Аналізуючи табличні дані, варто відмітити, що зі збільшенням ступеня заміщення μ_i спадає, а T_c – зростає.

Таблиця 4 – Залежність початкової магнітної проникності та температури Кюрі від ступеня заміщення x

Степень заміщення, x	μ_i	T_c , °C
0.0	38,8	459
0.1	37,1	468
0.2	35,4	476
0.3	34,6	483
0.4	34,5	507
0.5	33,1	509

Температура Кюрі визначається найбільш сильною обмінною взаємодією, тобто суперобмінною A - B взаємодією. В роботі [23] було встановлено, що заміщення в системі $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ катіонів Co^{2+} на катіони Ni^{2+} призводить до посилення суперобмінної A - B взаємодії, що виражається в монотонному зростанні температури Кюрі. Разом з цим, посилення обмінної взаємодії між катіонами A та B підґрунок шпінелі при збільшенні параметра x призводить до збільшення констант кристаліграфічної анізотропії і магнітострикції. Завдяки цьому в слабких полях, як правило, спадає початкова магнітна проникність.

З літературних даних відомо [24], що для крупнокристалічного фериту CoFe_2O_4 , отриманого за допомогою керамічної технології, температура Кюрі становить близько 520 °C. Однак, судячи по даних таблиці 4, T_c для зразка цього ж складу є значно нижчою за вище вказану температуру. Більше того,

така ж тенденція зберігається і для інших зразків системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$. Зниження температури Кюрі, в порівнянні з крупнокристалічними зразками, може бути пов'язано зі збільшенням відстані між магнітними моментами A і B підґраток досліджуваної системи, що підтверджується збільшенням параметра ґратки a .

Окрім цього, відомо, що чим менший розмір зерен, тим більш помітним є вплив різних факторів на стан поверхневих шарів, а відповідно, і на властивості зразка в цілому. Очевидно, чим більша частина атомів в складі цих дрібних частинок відноситься до поверхневого шару, тим більше обмінних зв'язків між атомами виявляються обірваними. Тому за даними точки Кюрі існує можливість отримання кількісної інформації про особливості будови поверхневого шару наночастинки.

Вважаючи частинки сферичними з однаковим радіусом r , можна припустити, що у поверхневих магнітно-активних атомів буде обірваною половиною обмінних зв'язків, завдяки яким й існує магнітне впорядкування всередині частинки нижче її точки Кюрі. У випадку крупнокристалічної частинки число обмінних зв'язків на одиницю об'єму дорівнює n , тоді для поверхневих магнітно-активних атомів наночастинки це число становитиме $n/2$. Вважаючи, що температура Кюрі для наночастинки пропорційна середньому для неї числу обмінних зв'язків, то відношення температур Кюрі нано- та крупнокристалічної частинки можна виразити формулою:

$$\frac{T_c'}{T_c} = 1 - \frac{3\Delta r}{2r}, \quad (13)$$

де Δr – товщина шару з наполовину обірваними обмінними зв'язками. В даному випадку Δr – усереднений параметр, що характеризує особливості дефектної структури наночастинок. Тобто, чим менші частинки за розмірами, тим на більшу ефективну товщину Δr поширюються порушення їх магнітної структури. З виразу (13) випливає, що при $T_c' \rightarrow T_c$ параметр $\Delta r \rightarrow 0$.

При дослідженні нікель-кобальтових феритів, синтезованих з використанням механохімічного процесу, автори роботи [25] отримали для фериту кобальту з розміром кристалітів близько 200 нм значення температури Кюрі, що дорівнює 516 °С в той час як для фериту того ж хімічного складу, одержаного за допомогою керамічної технології, $T_c = 520$ °С. Провівши нескладні розрахунки, встановлено параметр дефектності для фериту $CoFe_2O_4$, з розміром

200 нм, який становить 0,51 нм. Виходячи з аналогічних міркувань, для досліджуваного кільця при $x = 0.0$ ($\langle D \rangle = 42$ нм) отримано $\Delta r = 1,64$ нм. Очевидно, що отримані значення температури Кюрі для феритів системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ можна пояснити проявом розмірних ефектів.

Підтвердженням цього є близькі за величиною експериментально отримані значення температури Кюрі для зразків з $x = 0.4$ та $x = 0.5$. З рис. 3 чітко видно, що розмір частинок спеченого зразка $Ni_{0.4}Co_{0.6}Fe_2O_4$ є значно більшим за частинки $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$. Саме тому температура Кюрі кільця $Ni_{0.4}Co_{0.6}Fe_2O_4$ відхиляється в сторону вищих температур від лінійної залежності $T_c(x)$.

4. ВИСНОВКИ

Отже, методом ЗГА вдалося синтезувати однофазні нанопорошки нікель-кобальтових феритів. Середній розмір ОКР порошоків феритів зі структурою шпінелі знаходиться в діапазоні 39-62 нм, в той час як розмір кристалітів кілець не перевищує 94 нм. Встановлено, що середні розміри агломератів порошоків знаходяться в межах 80-148 нм.

Як для ЗГА-порошків, так і для спечених за температури 1300 °С феритів розраховано параметр ґратки та X-променеву густину. Виявлено, що зі збільшенням концентрації катіонів Ni^{2+} для двох систем нікель-кобальтових феритів параметр a зменшується, в той час як X-променева густина лінійно зростає.

Варто відмітити, що між розмірами ОКР кілець та їх об'ємною густиною існує чітка кореляція. Зразком, пористістю якого є найнижчою, виявився тороїд складу $Ni_{0.4}Co_{0.6}Fe_2O_4$ з найбільшим числовим значенням ОКР, а саме 94 нм.

Для кожного складу досліджуваної системи встановлено початкову магнітну проникність та температуру Кюрі. При збільшенні кількості катіонів нікелю в складі системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ відбувається спад магнітної проникності, при цьому величина T_c зростає. Збільшення температури Кюрі з ростом параметра x відбувається внаслідок посилення суперобмінної A - B взаємодії, так як катіони Ni^{2+} займають виключно B підґратку, витісняючи при цьому катіони Fe^{3+} в A підґратку.

Отримані значення температури Кюрі, у порівнянні з її величинами для масивних зразків, вказують на суттєвий вплив товщини поверхневого шару кристалітів з порушеннями магнітної структури на властивості кілець феритів, що пов'язано з розмірними ефектами.

Effect of Temperature on the Structural and Magnetic Properties of $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ Nanoparticles

V.S. Bushkova

Vasyl Stefanyk Pre-Carpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine

In work ferrite single phase ferrite powders of systems $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ were synthesised using sol-gel technology with participation of auto-combustion. It was found that the average size of coherent scattering regions not exceeding 62 nm. The dependences of the lattice parameter, X-ray density and specific surface area of the ferrite powders from nickel content were found. The unit cell parameter a decreases linearly with the nickel concentration due to smaller ionic radius of nickel. After annealing at a temperature of

1300 °C of ferrite powders, which were pressed in the form of toroid at pressure of $3.3 \cdot 10^8$ Pa, X-ray analysis showed that the received rings are single phase with the cubic structure of spinel space group $Fd\bar{3}m$. Dependence of the initial permeability from the degree of substitution of cobalt cations on nickel cations is obtained. It is revealed that the crystallite size has a significant influence on the magnetic properties of the samples. With decreasing of crystallite size of nickel-cobalt ferrite Curie temperature decreases. Because of strengthening of the *A-B* exchange interaction the increase the Curie temperature occurs with increasing parameter *x*. It is shown that the smaller the particle size, the greater the thickness of the surface layer with significant violations of magnetic structure.

Keywords: Sol-gel technology, Nickel-cobalt ferrite, Lattice parameter, Specific surface area, Initial permeability, Curie temperature.

Влияние температуры на структурные и магнитные свойства наночастиц ферритов системы $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

В.С. Бушкова

*ГВНЗ «Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника»,
ул. Шевченко, 57, 76025 Ивано-Франковск, Украина*

В работе однофазные порошки ферритов системы $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ было синтезировано методом золь-гель с участием автогорения. Обнаружено, что средний размер областей когерентного рассеяния полученных порошков не превышает 62 нм. Установлены зависимости параметра решетки, X-лучевой плотности и площади удельной поверхности порошков ферритов от содержания никеля. Параметр элементарной решетки *a* уменьшается линейно с ростом концентрации никеля за счет меньшего его ионного радиуса. После отжига при температуре 1300 °C ферритовых порошков, спрессованных в форме тороида под давлением $3.3 \cdot 10^8$ Па, X-лучевые исследования показали, что получено кольца с только одной фазой, которая соответствует кубической структуре шпинели пространственной группы $Fd\bar{3}m$. Получена зависимость начальной магнитной проницаемости от степени замещения катионов кобальта катионами никеля. Выявлено, что размер кристаллитов оказывает существенное влияние на магнитные свойства изучаемых образцов. С уменьшением размера кристаллитов никель-кобальтовых ферритов снижается температура Кюри. Вследствие усиления суперобменного *A-B* взаимодействия с ростом параметра *x* происходит увеличение температуры Кюри. Показано, что чем меньше частицы по размерам, тем больше толщина поверхностного слоя кристаллитов со значительными нарушениями магнитной структуры.

Ключевые слова: Золь-гель технология, Никель-кобальтовый феррит, Удельная площадь поверхности, Параметр решетки, Начальная магнитная проницаемость, Температура Кюри.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Q. Song, Z.J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6164 (2004).
- Y.H. Hou, Y.J. Zhao, Z.W. Liu, H.Y. Yu, X.C. Zhong, W.Q. Qiu, D.C. Zeng, L.S. Wen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 445003 (2010).
- J. Ding, Y.J. Chen, Y. Shi, S. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3621 (2000).
- Y. Suzuki, R.B. van Dover, E.M. Gyorgy, J.M. Philips, V. Korenivski, D.J. Werder, C.H. Chen, R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck, K.B. Do, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 714 (1996).
- J. Ding, T. Reynold, W.F. Miao, P.G. McCormick, R. Street, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 7074 (1994).
- B. Zhou, Y.W. Zhang, Y.J. Yu, C.S. Liao, C.H. Yan, L.Y. Chen, S.Y. Wang, *Phys. Rev. B* **68**, 24426 (2003).
- Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, G. Zou, *Mater. Lett.* **60**, 3548 (2006).
- M.H. Sousa, F.A. Tourinho, *J. Phys. Chem. B* **105**, 1168 (2001).
- F. Mazaleyrat, L.K. Varga, *J. Magn. Magn. Mater.* **215**, 253 (2000).
- V.S. Bushkova, *Int. J. Chem., Nucl., Mater. Metallurg. Eng.* **9**, 357 (2015).
- S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- K. Vasundhara, S.N. Achary, S.K. Deshpande, P.D. Babu, S.S. Meena, et al. *J. Appl. Phys.* **113**, 194101 (2013).
- O.F. Caltun, L. Spinub, A.L. Stancua, L.D. Thungb, W. Zhou, *J. Magn. Magn. Mater.* **242**, 160 (2002).
- G. Baca, R. Valenzuela, M.A. Escobar, L.F. Magaña, *J. Appl. Phys.* **57**, 4183 (1985).
- T.Y. Byun, S.C. Bycon, K.S. Hong, *IEEE T. Magn.* **35**, 3445 (1999).
- M. Guyot, A. Globus, *phys. status solidi b* **52**, 427 (1972).
- J. Loaec, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 963 (1993).
- S.M. Hoque, M.S. Ullah, F.A. Khan, M.A. Hakim, D.K. Saha, *Physica B: Condens. Matt.* **406**, 1799 (2011).
- A.A. Sattar, M.A. Samy, *J. Mater. Sci.* **37**, 4499 (2002).
- M.M. Haque, M. Huq, M.A. Hakim, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 2792 (2008).
- A. Globus, H. Pascard, V.J. Cagan, *J. Physique* **38**, 1 (1977).
- F. Nesa, A.K.M. Zakaria, M.A. Saeed Khan, S.M. Yunus, A.K. Das, S.-G. Eriksson, M.N.I. Khan, D.K. Saha, M.A. Hakim, *World J. Condens. Matt. Phys.* **2** No 1, 27 (2012).
- V.S. Bushkova, *J. Nano- Electron. Phys.* **7** No 3, 03021 (2015).
- С. Крупичка, *Физика ферритов и родственных им материалов* (Мир: Москва: 1976) (S. Krupichka, *Fizika ferritov i rodstvennykh im materialov* (Mir: Moskva: 1976)).
- B. Liu, J. Ding, J. Yi, J. Yin, *J. Korean Phys. Soc.* **52**, 1483 (2008).