

В.С. БУШКОВА

ДВНЗ “Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника”  
(Вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ 76025, Україна; e-mail: bushkovavira@gmail.com)**МАГНІТНИЙ ГІСТЕРЕЗИС І ТЕМПЕРАТУРА  
КЮРІ НІКЕЛЬ-ХРОМОВИХ ФЕРИТІВ, ОТРИМАНИХ  
МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ЗА УЧАСТІ АВТОГОРІННЯ**

УДК 537

Нанорозмірні нікель-хромові порошки феритів із загальною формулою  $NiCr_xFe_{2-x}O_4$  синтезовано методом золь-гель за участі автогоріння (ЗГА). Всі склади феритів мають кубічну структуру шпінелі. Середній розмір порошоків знаходиться в межах 23–43 нм. Після пресування порошоків та їх спікання за температури 1573 К середній розмір кристалітів становить 65–83 нм. Форма петель магнітного гистерезису підтверджує, що досліджувані зразки є магніто-м'якими матеріалами завдяки низькій коерцитивній силі  $H_c$ . Залишкова індукція  $B_r$  магнітного поля з ростом концентрації йонів  $Cr^{3+}$  зменшується за рахунок послаблення взаємодії між підґратками шпінелі в той час, як  $H_c$  зростає. Зі збільшенням у феритових зразках йонів  $Cr^{3+}$  зменшується значення питомої намагніченості насичення  $\sigma_s$  від  $33,9 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  до  $7,7 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , що свідчить про те, що менші магнітні йони хрому заміщують йони  $Fe^{3+}$  в октапідґратці феритів. Магнітні моменти, розраховані з використанням двопідґраткової моделі Нееля за розподілом катіонів, є децю нижчі за значення, отримані експериментальним шляхом. Це зумовлено проявом ефекту скошених спінів та впливом товщини поверхневого шару  $t$  з порушеннями магнітної структури, який знаходиться в межах 0,22–2,01 нм. Зі зниженням температури вимірювань до 77 К магнітні параметри феритових осердь зростають, що зумовлено їх суперпарамагнітними властивостями. Температура Кюрі  $T_c$  спадає від 831 К до 685 К з ростом ступеня заміщення  $x$ .

**Ключові слова:** ферит, наночастинка, коерцитивна сила, питома намагніченість насичення, температура Кюрі.

**1. Вступ**

У результаті фундаментальних досліджень були виявлені нові групи магнітних речовин – неметалево-магнітні матеріали, а саме ферити [1]. Нанодисперсні порошки феритів все частіше стають об'єктами досліджень їх магнітних властивостей, які істотно залежать від розмірів частинок та морфології кластерів, що вони утворюють [2]. Найбільш застосовним для отримання складних оксидних нанопорошків є метод золь-гель за участі автогоріння (ЗГА), де використовують водні розчини солей металів [3]. Високий ступінь однорідності і нижча температура синтезу дрібнодисперсних порошоків феритів є основними перевагами такого методу над керамічною технологією. Водночас мікроструктура, а також і магнітні властивості отриманих таким способом диспергованих матеріалів є мінливими і залежать від багатьох чинників, осо-

бливо від умов синтезу матеріалів та їх температурної обробки.

Нанопорошки фериту нікелю  $NiFe_2O_4$  сьогодні мають успішне практичне використання: традиційно в ролі наповнювача магнітних рідин, а також можуть бути використані в медицині для магнітокерованої доставки ліків [4], під час розроблення пристроїв електроніки з новими функціональними можливостями [5] тощо. В залежності від сфери застосування властивості фериту нікелю можна покращити за допомогою належного заміщення вибраних йонів і технології обробки. Такі магнітні параметри, як залишкова намагніченість і коерцитивна сила, що має найбільше технологічне значення, можуть бути модифіковані шляхом заміщення йонів  $Fe^{3+}$  на йони  $Cr^{3+}$  [6]. Відомо, що розподіл катіонів  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  та  $Cr^{3+}$  за підґратками шпінелі в нікель-хромових феритах критично залежить від методу синтезу і є мінливим з температурою відпалу [7], що, безумов-

но, визначає магнітні та електричні властивості зразків [8].

Ефект заміщення іонів  $\text{Fe}^{3+}$  на йони  $\text{Cr}^{3+}$  у фериті нікелю, отриманого керамічною технологією, вивчали автори роботи [9], використовуючи метод дифракції нейтронів. Окрім цього, автори роботи [10] дослідили серію Ni-Cr феритів ( $0,0 \ll x \ll 1,4$ ), відпалених за температури 1473 К протягом 12 годин та встановили, що при концентрації хрому  $x = 1,4$  незначна частина іонів  $\text{Ni}^{2+}$  переходить з октапідгратки ( $B$ ) в тетрапідгратку ( $A$ ). В статті [11] автори, використовуючи метод подвійного спікання за температур 1273 К та 1473 К протягом 12 годин, виявили, що така міграція іонів  $\text{Ni}^{2+}$  відбувається вже при  $x = 1,2$ . Що стосується нікель-хромових феритів у нанорозмірному стані, то в роботі [12] досліджено структурні та магнітні властивості порошоків складу  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,1$  і  $x = 0,2$ ), синтезованих шляхом спільного осадження водних розчинів  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з додаванням розчину  $\text{NaOH}$  та додатковим спіканням порошоків за високих температур для досягнення однієї фази шпінелі. З проблемою монофазності також зіткнулися автори роботи [13], які отримали Ni-Cr ферити ( $x = 0,0; 0,5$  і  $1,0$ ) одним з різновидів золь-гель методів, а саме способом автоспалювання з використанням нітратів металів та сечовини ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) як паливної суміші. В роботі [14] автори вивчили структурні та магнітні властивості феритів  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0,0 \ll x \ll 1,0$  з кроком 0,2) з середніми розмірами 20–30 нм, синтезованих мокрим хімічним методом осадження з використанням сульфатів відповідних іонів металів. Результат досліджень показав, що перехід частини іонів  $\text{Ni}^{2+}$  з  $B$  в  $A$  підгратку спостерігається при концентрації хрому  $x = 0,8$ . За літературними даними [15] такий перехід можливий вже при незначному вмісту іонів  $\text{Cr}^{3+}$  в складі нікелевого фериту, а саме при  $x = 0,2$ . Автори роботи [16] отримали порошоків досліджуваних феритів з середніми розмірами 23–32 нм так званім “мікрохвильовим” способом з використанням розчинів нітратів металів та мікрохвильової печі, вивчили структурні та магнітні властивості шляхом вимірювання петель гістерезису за кімнатної температури. Разом з цим в даній роботі відсутні відомості про такі магнітні параметри, як питома намагніченість насичення  $\sigma_s$  і коерцитивна сила  $H_c$ .

Підсумовуючи наведене вище, варто відзначити, що при певній обізнаності про кристалічну та магнітну структури та інші фізичні властивості об’ємних нікель-хромових феритів, морфологія малорозмірних частинок, зміна їх магнітної мікроструктури і фізичних властивостей залежно від способу отримання, а також режимів температурної обробки ще залишаються мало дослідженими та не знаходять широкого відображення в науковій літературі. Що стосується безпосередньо магнітних властивостей нікель-хромових феритів за низьких температур, то їх вивчення за допомогою мессбауерівської спектроскопії за температури 77 К проведено в роботі [10]. Попри все, дослідження низькотемпературних магнітних властивостей Ni-Cr феритів, зокрема отриманих з використанням ЗГА методу, шляхом вимірювання петель гістерезису в низькочастотному діапазоні на сьогодні не представлено в науковій літературі, що і стало метою проведення таких досліджень в даній роботі.

## 2. Методика експерименту

Порошки феритів системи  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ , де  $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$  і  $0,5$ , були отримані за допомогою методу ЗГА [17]. Фазовий склад контролювався за допомогою  $X$ -променевого аналізу з використанням дифрактометра ДРОН-3 у випромінюванні  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,154051$  нм). Зйомку проведено в інтервалі кутів  $20^\circ \ll 2\theta \ll 60^\circ$  з кроком  $0,05^\circ$ . Середній розмір порошоків  $\langle D \rangle$ , який становить 23–43 нм, розраховано з використанням формули Шеррера за даними розширення дифракційних максимумів на дифрактограмах зразків.

Феримагнетики можуть мати різну форму, але в імпульсних пристроях переважно застосовують осердя тороїдної форми, що дозволяє якісно використовувати магнітні властивості матеріалів. Тому феритові осердя у формі тороїда із зовнішнім  $2,3 \cdot 10^{-2}$  м і внутрішнім  $1,4 \cdot 10^{-2}$  м діаметрами і висотою близько  $0,2 \cdot 10^{-2}$  м отримано шляхом пресування синтезованих порошоків під тиском  $3,3 \cdot 10^8$  Па. Дані зразки піддавалися спіканню за температури 1573 К протягом 5 годин в атмосфері повітря з повільним охолодженням, після чого отримано тільки одну фазу, що відповідає кубічній структурі шпінелі просторової групи  $Fd3m$ . Середній розмір кристалітів відпалених феритів стано-

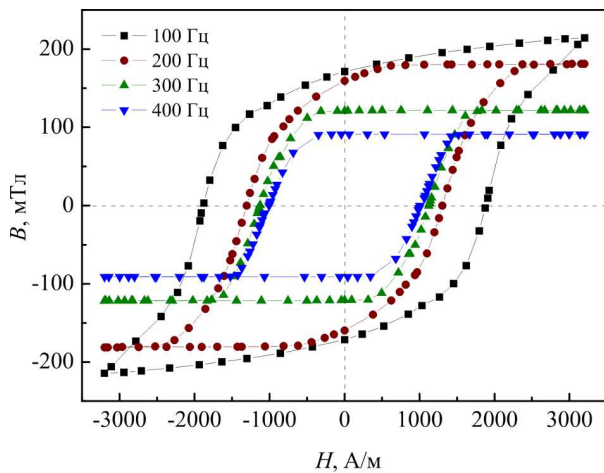


Рис. 1. Частотне перемагнічування фериту NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

виль 65–82 нм. Для визначення початкової магнітної проникності  $\mu$  виготовлено котушки шляхом нанесення на феритові кільця обмотки з тонкого мідного дроту. Вимірювання індуктивності  $L$  котушок проведено на частоті 1 кГц за допомогою цифрового вимірювача LCR типу E7-8 в слабкому магнітному полі в температурному діапазоні 293–873 К.

Теоретично передбачити основні параметри петель гістерезису при виготовленні феромагнітного матеріалу дуже складно, зазвичай їх отримують експериментальним шляхом. Дослідження магнітних властивостей зразків проведено шляхом побудови магнітних петель гістерезису, отриманих за допомогою електронного цифрового ферометра Ф-5064 в частотному діапазоні 100–400 Гц. Петлі гістерезису записані при  $T = 77$  К і  $T = 300$  К в інтервалі значень напруженості магнітного поля  $H$  від 1600 А/м до 12000 А/м з точністю  $\pm 5$  А/м.

### 3. Отримані результати та їх аналіз

На рис. 1 наведено перемагнічування фериту нікелю в діапазоні частот 100–400 Гц при напруже-

Таблиця 1. Параметри петель гістерезису NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при  $H = 3200$  А/м

$f$ , Гц	$H_c$ , А/м	$B_r$ , мТл	$B_{max}$ , мТл	$k_s$
100	1878	173	216	0,80
200	1298	160	181	0,88
300	1129	122	123	0,99
400	982	91	91	1,00

ності магнітного поля 3200 А/м. Зі збільшенням частоти магнітних вимірювань петля гістерезису звужується, при цьому коерцитивна сила  $H_c$  і залишкова магнітна індукція  $B_r$  зменшуються. Відношення індукції до напруженості поля за цією кривою називають динамічною магнітною проникністю  $\mu_d$ :

$$\mu_d = \frac{1}{\mu_0} \frac{B_{max}}{H_{max}}, \quad (1)$$

де  $\mu_d$  – магнітна стала. Зі збільшенням частоти поля динамічна проникність зменшується внаслідок інерційності магнітних процесів. Площа петлі гістерезису, отримана за певної частоти та напруженості магнітного поля, характеризує собою втрати  $S_d$ , що перетворюються у тепло електромагнітної енергії в одиниці об'єму за один цикл перемагнічування. Ці втрати створюються вихровими струмами, магнітною в'язкістю та гістерезисом. В слабких полях  $S_d$  можна виразити за формулою [18]:

$$S_d = \pi B_{max} H_c. \quad (2)$$

Особливістю феритів є високий питомий опір – приблизно у  $10^6$  більший, ніж у електротехнічної сталі, що практично виключає втрати на вихрові струми. Таким чином, вплив струмів Фуко на величину магнітної індукції є незначним. В цьому випадку зі зростанням частоти магнітна індукція всередині осердя внаслідок різних причин уже не може слідувати за магнітним полем, тому спостерігається зменшення магнітних характеристик з ростом частоти. Однією з причин частотної залежності коерцитивної сили є процеси зміщення границь між доменами.

Оскільки з ростом частоти зменшується площа петлі гістерезису, то відповідно зменшуються втрати магнітного поля на перемагнічування зразка. Відзначимо, що при цьому форма петлі гістерезису наближається до прямокутної. Ферити з прямокутною петлею гістерезису є особливо цікавими для пристроїв пам'яті обчислювальної техніки. До матеріалів і виробів цього типу є ряд специфічних вимог, основним з таких параметрів є коефіцієнт прямокутності петлі гістерезису  $k_s$  (табл. 1), що є відношенням залишкової індукції  $B_r$  до максимальної індукції  $B_{max}$ :

$$k_s = \frac{B_r}{B_{max}}. \quad (3)$$

Як видно, при частоті 400 Гц коефіцієнт прямокутності петлі гістерезису  $k_s$  дорівнює одиниці, що дозволяє використовувати ферит нікелю як магнітну систему нагромадження інформації електронно-лічильних пристроїв, а також у ролі осердя для магнітних перемикачів та підсилювачів.

На рис. 2 зображено сім'ю петель гістерезису для зразка  $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ . Як і очікувалось, з ростом магнітного поля  $H$  збільшуються залишкова магнітна індукція  $B_r$  та коерцитивна сила  $H_c$ .

На рис. 3 наведено петлі магнітного гістерезису для нікель-хромових феритів при частоті 200 Гц. Видно, що зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  у системі  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  магнітна індукція  $B$  зменшується, а коерцитивна сила  $H_c$  – зростає. Зменшення магнітної індукції пов'язане з тенденцією йонів  $\text{Cr}^{3+}$  займати октапозиції [19], що призводить до послаблення суперобмінної  $A-B$  взаємодії. Коерцитивна ж сила зростає за рахунок збільшення магнітокристалічної анізотропії [20]. Відзначимо, що коерцитивність залежить не тільки від анізотропії, а й від таких факторів, як мікрODEформація, магнітна морфологія частинок, розподіл їх за розмірами, розмір магнітного домену.

Окрім цього, для всіх складів досліджуваних феритів з пониженням температури від 300 К до 77 К величина магнітної індукції збільшується. Відомо, що для об'ємних зразків феритів з розмірами кристалітів  $\geq 100$  мкм, найбільш імовірно причиною збільшення магнітної індукції феритів зі зниженням температури є стабілізація напрямку магнітних моментів підґраток в результаті зменшення теплових збуджень при охолодженні зразків феритів. Що стосується феритів у нанокристалічному стані, то альтернативною причиною цього може бути присутність в складі зразків частинок, які за температури 300 К знаходяться в суперпарамагнітному стані [21], причому з ростом концентрації йонів  $\text{Cr}^{3+}$  кількість таких частинок стає більшою. Що стосується коерцитивної сили, то вона при зниженні температури також зростає.

Залежність магнітних характеристик від складу феритів на частоті 200 Гц у магнітному полі 12000 А/м представлено в табл. 2. Відзначимо, що для феритів системи  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ , отриманих подвійним керамічним методом за температур 1273 К та 1473 К протягом 12 годин, питома намагніченість насичення  $\sigma_s$  зменшується з ростом  $x$  і

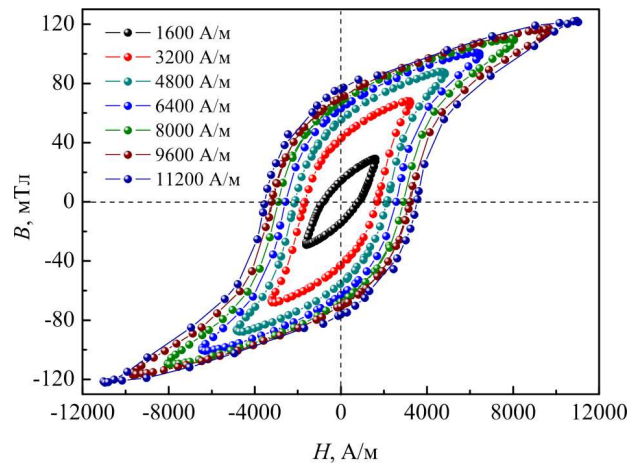


Рис. 2. Циклічне перемагнічування  $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$  при  $f = 200$  Гц

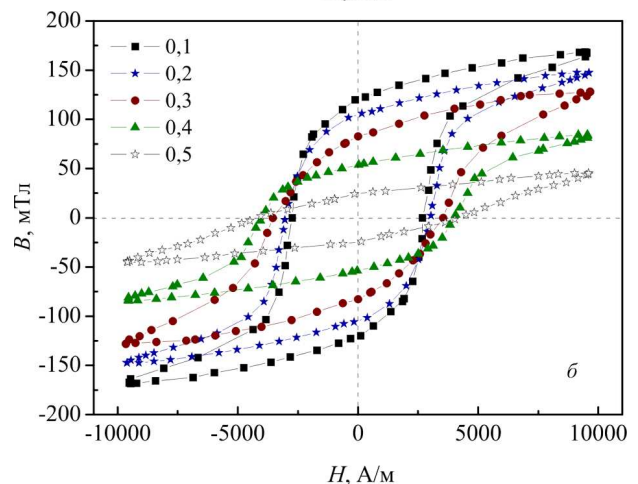
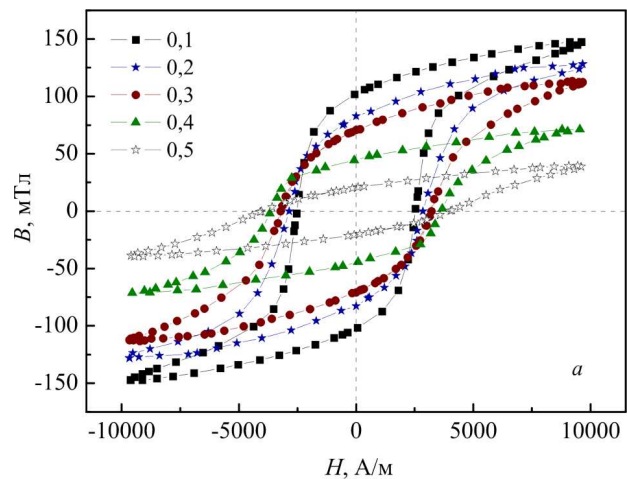


Рис. 3. Петлі гістерезису феритів  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ : а – за температури 300 К, б – 77 К

Таблиця 2. Характеристики петель магнітного гістерезису Ni–Cr феритів

Склад $x$	$T = 300 \text{ K}$				$T = 77 \text{ K}$			$T = 0 \text{ K}$ (екстраполяція)
	$H_c, \text{ A/M}$	$\sigma_s, \text{ A} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	$\sigma_s [24], \text{ A} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	$t, \text{ нм}$	$H_c, \text{ A/M}$	$\sigma_s, \text{ A} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	$t, \text{ нм}$	$\sigma_{s0}, \text{ A} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$
0,0	2100	33,9	–	0,22	2484	34,3	0,04	34,45
0,1	2525	31,0	28,2	1,51	2740	33,8	0,40	34,84
0,2	2848	26,8	24,3	0,97	3064	28,4	0,28	29,00
0,3	3179	22,9	10,1	1,60	3517	25,4	0,42	26,32
0,4	3618	14,7	–	1,77	3989	16,5	0,44	17,17
0,5	3971	7,7	–	2,01	4283	8,9	0,51	9,33

Таблиця 3. Розподіл катіонів та магнітні параметри феритів  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

$x$	Розподіл катіонів [17]	$M, \text{ г/моль}$	$m_{\text{th}}, \text{ мВ}$	$m_{\text{exp}}, \text{ (300 K) мВ}$	$m_{\text{exp}}, \text{ (77 K) мВ}$
0,0	(Fe)[NiFe]O <sub>4</sub>	234,4	2,0	1,42	1,44
0,1	(Fe)[NiCr <sub>0,1</sub> Fe <sub>0,9</sub> ]O <sub>4</sub>	234,0	1,8	1,30	1,41
0,2	(Fe)[NiCr <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> ]O <sub>4</sub>	233,6	1,6	1,12	1,19
0,3	(Fe)[NiCr <sub>0,3</sub> Fe <sub>0,7</sub> ]O <sub>4</sub>	233,2	1,4	0,96	1,06
0,4	(Fe)[NiCr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> ]O <sub>4</sub>	232,8	1,2	0,61	0,69
0,5	(Fe)[NiCr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> ]O <sub>4</sub>	232,5	1,0	0,32	0,37

знаходиться в діапазоні  $14\text{--}39 \text{ A} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  [10]. Питома намагніченість насичення прямо пропорційно залежить від розміру кристалітів. Так, для не заміщеного йонами  $\text{Cr}^{3+}$  фериту з середнім розміром кристалітів  $147 \text{ нм}$ , синтезованого оксалатним методом просочення,  $\sigma_s$  становить  $47,7 \text{ A} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  [22]. Визначена за кімнатної температури питома намагніченість насичення  $\sigma_s$  для  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  добре узгоджується з результатами роботи [23], де  $\sigma_s = 34,5 \text{ A} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ , а от в статті [24] автори отримали дещо нижчі значення  $\sigma_s$  (табл. 2).

Розподіл катіонів у нанорозмірних порошках Ni–Cr феритів підпорядковується формулі  $(\text{Fe}^{3+})[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Cr}_x^{3+}]\text{O}_4^{2-}$  [17]. Магнітний момент  $m_{\text{th}}$  на формульну одиницю визначається як алгебраїчна сума магнітних моментів тетраедричної (A) та октаедричної (B) підґраток:

$$m_{\text{th}} = m(B) - m(A). \quad (4)$$

З розподілу катіонів між підґратками шпінелі і значень магнітних моментів йонів у A- та B-

позиціях оцінено магнітний момент на молекулу. Заміщення йонів  $\text{Fe}^{3+}$ , що мають магнітний момент  $5\mu_B$ , на йони  $\text{Cr}^{3+}$  з магнітним моментом  $3\mu_B$  призводить до зменшення магнітного моменту феритової системи в цілому. Така тенденція до послаблення магнітного моменту зразків з ростом заміщення  $x$  відбувається за рахунок зменшення  $m$  у B-підґратці через домінуючу присутність йонів  $\text{Cr}^{3+}$ . Експериментальні спінові магнітні моменти в магнетонах Бора отримано з використанням формули [25]:

$$m_{\text{exp}} = \frac{M \sigma_s}{N_A \mu_B}, \quad (5)$$

де  $M$  – молярна маса,  $N_A$  – число Авогадро,  $\mu_B$  – магнетон Бора, звідки маємо:

$$m_{\text{exp}} = \frac{M \sigma_s}{5585}, \quad (6)$$

і наведено в табл. 3. Слід відзначити, що чистий ферит нікелю має найбільший магнітний момент серед досліджуваних зразків. Судячи з усього,  $m_{\text{exp}}$  зменшується із вмістом хрому в зразках як за кімнатної температури, так і за температури  $77 \text{ K}$ .

В роботі [23] для  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  значення  $m_{\text{exp}}$  за кімнатної температури становить  $1,44 \mu_B$ , що є дуже близьким до  $1,42 \mu_B$ . Проте, варто відзначити, що в порівнянні з теоретичними значеннями  $m_{\text{th}}$ , експериментально отримані величини магнітного моменту є значно нижчими. Подібне розходження між значеннями магнітного моменту для цього ж хімічного складу феритів отримали автори роботи [10]. З одного боку, цю невідповідність можна витлумачити за рахунок ефекту скошених

спінів [26] в межах однієї і тієї самої  $A$  чи  $B$  підґратки згідно з розширеною Яфетом і Кіттелем [27] моделлю Нееля. Окрім цього, спресовані феритові порошки піддавались тривалому високотемпературному спіканню, внаслідок чого, швидше за все, відбувся перерозподіл катіонів за підґратками шпінелі.

З іншого боку, добре відомо, що, на відміну від об'ємних феритів з крупними кристалітами, на намагніченість дрібнодисперсних зерен має суттєвий вплив товщина поверхневого шару  $t$  з порушеннями магнітної структури [28]. Питома намагніченість насичення пов'язана з параметром  $t$  виразом:

$$\sigma_s = \sigma_{s0} \left(1 - \frac{2t}{D}\right)^3, \quad (7)$$

де  $\sigma_s$  і  $\sigma_{s0}$  питома намагніченість нанорозмірних зерен за кімнатної температури і за  $T = 0$  К відповідно,  $D$  – середній діаметр зерна,  $t$  – товщина немагнітної оболонки. Звідси маємо [29]:

$$t = \frac{D}{2} \left(1 - \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_{s0}}\right)^{1/3}\right). \quad (8)$$

Питому намагніченість насичення  $\sigma_{s0}$  визначено за допомогою екстраполяції функції  $\sigma_s(T)$  до перетину з прямою  $T = 0$  (див. табл. 2).

Важливою характеристикою магнітних властивостей феритів є початкова магнітна проникність  $\mu_i$ . Залежність магнітної проникності  $\mu_i$  від температури наведено на рис. 4, з якого видно, що за певної температури для кожного складу досліджуваної системи феритів магнітна проникність досягає свого максимального значення, після чого різко знижується. Відомо [30], 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  $\mu(T)$  до перетину з віссю абсцис.

В табл. 4 наведено значення температури  $T_c$ , при якій речовина втрачає свої феромагнітні властивості і переходить у парамагнітний стан. Варто відзначити, що зі збільшенням ступеня заміщення спадає як  $\mu_i$  – так і  $T_c$ . Монотонне зменшення температури Кюрі зумовлене послабленням суперобмінної  $A$ – $B$  взаємодії з ростом ступеня заміщення  $x$  у системі  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  [31].

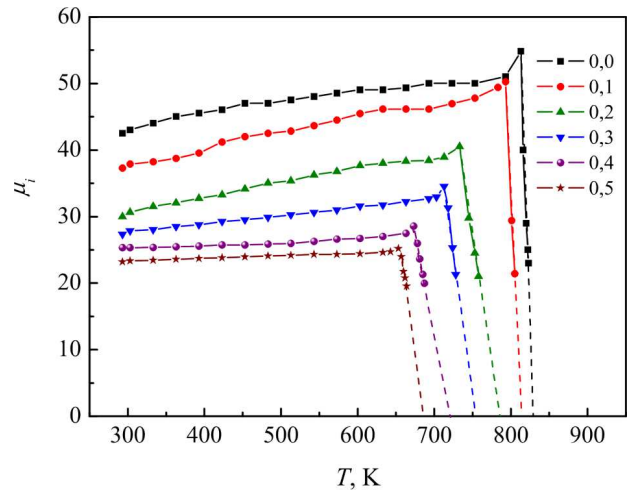


Рис. 4. Температурна залежність магнітної проникності феритів  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Як відомо [32], що для крупнокристалічного фериту  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , отриманого за допомогою керамічної технології, температура Кюрі становить 853 К. В роботі [15] для фериту нікелю, синтезованого спіканням оксидів  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  за температури 1623 К протягом 12 годин, автори отримали значення температури Кюрі 846 К. Окрім цього, автори роботи [33] для зразка цього ж складу, синтезованого з використанням прекурсорів  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  за температури 1473 К протягом цього ж часу, одержали  $T_c = 856$  К. Разом з цим для фериту  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , отриманого методом ЗГА, температура Кюрі є нижчою на 15 К і 25 К відповідно (табл. 3). Більше того, така ж тенденція зберігається і для інших зразків системи  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ .

Зниження температури Кюрі, в порівнянні з об'ємними феритами, що містять крупні кристаліти, може бути пов'язане зі зменшенням розміру

Таблиця 4. Залежність  $\mu_i$  та  $T_c$  від ступеня заміщення  $x$

$x$	$\mu_i$	$T_c$ (ЗГА), К	$T_c$ [15], К	$T_c$ [33], К
0,0	42,6	831	846	856
0,1	37,3	814	–	–
0,2	30,1	784	804	818
0,3	27,3	753	–	–
0,4	25,4	719	744	752
0,5	23,3	685	–	692



частинок, що пояснюється на основі теорії молекулярного поля феримагнетизму [34]. Відповідно до цієї теорії при підвищенні температури намагніченість зменшується монотонно до тих пір, поки не стане рівною нулю за  $T = T_c$ . Чим менший розмір магнітних частинок, тим нижча намагніченість насичення феритів і нижча температура Кюрі. Так, наприклад, в роботах [35] та [36] для частинок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  із середнім розміром 32 нм і 53 нм, отриманих хімічним методом спільного осадження, температура Кюрі становить 798 К та 820 К відповідно. В роботі [31] виявлено, що на зниження величини  $T_c$  для дрібнодисперсних частинок, по відношенню з крупнокристалічними нікель-кобальтовими феритами, має суттєвий вплив товщина поверхневого шару кристалітів з порушеннями магнітної структури.

#### 4. Висновки

Серед багатьох методів синтезу, ЗГА технологія забезпечує отримання нанорозмірних порошків із цікавими магнітними властивостями. Так, наприклад, виявлено, що зі збільшенням частоти магнітних вимірювань зменшуються залишкова магнітна індукція та коерцитивна сила, при цьому коефіцієнт прямокутності петлі гістерезису  $k_s$  зростає і для фериту  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  при  $H = 3200$  А/м за частоти 400 Гц дорівнює одиниці.

Виявлено, що зі збільшенням вмісту хрому в складі досліджуваних зразків за кімнатної температури питома намагніченість насичення  $\sigma_s$  спадає з  $33,9 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  до  $7,7 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  в той час, як коерцитивна сила збільшується з 2100 А/м до 3971 А/м. Зауважимо, що для всіх феритів системи  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  з пониженням температури від 300 К до 77 К магнітні характеристики покращуються.

Що стосується магнітного моменту  $m$ , то в порівнянні з теоретичними значеннями, експериментально отримані його величини є дещо нижчими. Таку невідповідність можна пояснити проявом ефекту скошених спінів відповідно до моделі Яфета і Кіттеля та значним впливом на магнітні властивості феритів товщини поверхневого шару  $t$  з порушеннями магнітної структури, при цьому за кімнатної температури параметр  $t$  знаходиться в межах 0,22–2,01 нм. Окрім цього, товщина поверхневого шару істотно впливає на зниження темпе-

ратури Кюрі Ni–Cr феритів у порівнянні з крупнокристалічними їх аналогами.

1. Є.О. Чемес, Ю.С. Ямпольський. *Електротехнічні пристрої радіоелектронних засобів* (Бахва, 2014).
2. В.О. Леонтєв, С.В. Бевз, В.А. Видмиш. *Електротехнічні матеріали* (ВНТУ, 2013).
3. Б.К. Остафійчук, В.С. Бушкова, В.В. Мокляк, Р.В. Ільницький. Синтез та магнітна мікроструктура наночастинок магнієвих феритів, заміщених цинком. *Укр. фіз. журн.* **60**, 1236 (2015).
4. C.H. Cunningham, T. Arai, P.C. Yang, M.V. Connell, J.M. Pauly, S.M. Connolly. Positive contrast magnetic resonance imaging of cells labeled with magnetic nanoparticles. *Magn. Reson. Med.* **53**, 999 (2005).
5. N.E. Kazantseva, Y.I. Bespyatykh, I. Sapurina, J. Stejskal, J. Vilcakova, P. Saha. Magnetic materials based on manganese-zinc ferrite with surface-organized polyaniline coating. *J. Magn. Magn. Mater.* **301**, 155 (2006).
6. M. Patange, S.E. Shirsath, S.S. Jadhav, K.S. Lohar, D.R. Mane, K.M. Jadhav. Rietveld refinement and switching properties of  $\text{Cr}^{3+}$  substituted  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ferrites. *Mater. Lett.* **64**, 722 (2010).
7. S. Mitra, M. Bidyananda, A. Kumar Samanta. Cation distribution in Cr-spinels from the Sittampundi layered complex and their intracrystalline thermodynamics. *Current Sci.* **90**, 435 (2006).
8. I.S. Ahmed Farag, M.A. Ahmed, S.M. Hammad, A.M. Moustafa. Study of cation distribution in  $\text{Cu}_{0.7}(\text{Zn}_{0.3-x}\text{Mg}_x)\text{Fe}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$  by X-ray diffraction using rietveld method. *Egypt. J. Sol.* **24**, 215 (2001).
9. A.K. Ghatage, S.A. Patil, S.K. Paranjpe. Neutron diffraction study of chromium substituted nickel ferrite. *Solid State Commun.* **98**, 885 (1996).
10. A. Rais, A.M. Gismelseed, I.A. Al-Omari. Cation distribution and magnetic properties of nickel–chromium ferrites  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.4$ ). *Phys. Stat. Sol. B* **242**, 1497 (2005).
11. Abbasher M. Gismelseed, Ali A. Yousif. Mössbauer study of chromium-substituted nickel ferrites. *Physica B* **370**, 215 (2005).
12. E.H. El-Ghazzawy, S.N. Alamri.  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ferrite nanoparticles and their composites with polypyrrole: Synthesis, characterization and magnetic properties. *Bull. Mater. Sci.* **38**, 915 (2015).
13. A.C.F.M. Costa, D.A. Vieira, P. Sarubo-Junior, D.R. Cornejo, R.H.G.A. Kiminami. Avaliação de diferentes rotas de síntese para preparação de nanopós de ferritas de níquel dopadas com cromo. *Revista Eletronica de Materias Processos* **3**, 40 (2008).
14. S.M. Patange, S.E. Shirsath, S.S. Jadhav, K.M. Jadhav. Cation distribution study of nanocrystalline  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ferrite by XRD, magnetization and Mössbauer spectroscopy. *Phys. Status Solidi A* **209**, 347 (2012).

15. S.H. Lee, S.J. Yoon, G.J. Lee, H.S. Kim, Ch.H. Yo, K. Ahn, D.H. Lee, K.H. Kim. Electrical and magnetic properties of  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  spinel ( $0 \leq x \leq 0.6$ ). *Mater. Chem. Phys.* **61**, 147 (1999).
16. A. Baykal, A.Z. Elmal, M. Sertkol, H. Sozeri. Structural and magnetic properties of  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  nanoparticles synthesized via microwave method. *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 3405 (2015).
17. V.S. Bushkova, I.P. Yaremiy, R.P. Lisovskiy, B.V. Karpyk. Structure and sorption characteristics of  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ferrite powders. *J. Nano-Electron. Phys.* **9**, 02011 (2017).
18. С. Крупичка. *Фізика феритов и родственных им материалов* (Мир, 1976).
19. K. Maaz, W. Khalid, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, J. Liu, J.L. Duan. Magnetic characterization of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) nanoparticles prepared by co-precipitation route. *Physica E* **41**, 593 (2009).
20. S.T. Alone, S.E. Shirsath, R.H. Kadam, K.M. Jadhav. Chemical synthesis, structural and magnetic properties of nano-structured Co–Zn–Fe–Cr ferrite. *J. Alloys and Compounds* **509**, 5055 (2011).
21. А.А. Елисеєв, А.В. Лукашин. *Фізическіє свойства веществ в нанокристаллическом состоянии* (Государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2007).
22. M.A. Gabal, Y.M. Al Angari. Effect of chromium ion substitution on the electromagnetic properties of nickel ferrite. *Mater. Chem. Phys.* **118**, 153 (2009).
23. M.A. Gabal, S. Kosa, T.S. El Muttairi. Magnetic dilution effect of nano-crystalline  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  synthesized via sucrose-assisted combustion route. *Ceramics International* **40**, 675 (2014).
24. D.B. Pawar, S.M. Rathod. Synthesis of nano sized chromium ( $\text{Cr}^{3+}$ ) substituted nickel ferrite and their magnetic properties by sol-gel pethnique. *Bionano Frontiervol* **8**, 123 (2015).
25. M.A. Hakim, S.K. Nath, S.S. Sikder, K.H. Maria. Cation distribution and electromagnetic properties of spinel type Ni–Cd ferrites. *J. Phys. Chem. Solids* **74**, 1316 (2013).
26. S.M. Patange, S.E. Shirsath, B.G. Toksha, S.S. Jadhav, K.M. Jadhav. Electrical and magnetic properties of  $\text{Cr}^{3+}$  substituted nanocrystalline nickel ferrite. *J. Appl. Phys.* **106**, 023914 (2009).
27. Y. Yafet, C. Kittel. Antiferromagnetic arrangements in ferrites. *Phys. Rev.* **87**, 290 (1952).
28. M.K. Rangolia, M.C. Chhandbar, A.R. Tanna, K.B. Modi, G.J. Baldha, H.H. Joshi. Magnetic behaviour of nano-sized and coarse powders of Cd–Ni ferrites synthesized by wet-chemical route. *Indian J. of Pure and Appl. Phys.* **46** (1), 60 (2008).
29. П.П. Горбик, І.В. Дубровін, М.В. Абрамов. Синтез, структура і магнітні характеристики однодомених наночастинок твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ . *Поверхность* **7**, 186 (2015).
30. 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. Structural and magnetic properties of  $\text{Cr}^{3+}$  doped Mg ferrites. *World J. Condens. Matt. Phys.* **2**, 27 (2012).
31. V.S. Bushkova. Effect of temperature on the structural and magnetic properties of  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles. *J. Nano-Electron. Phys.* **8**, 01002 (2016).
32. Ю. Ситидзе, Х. Саго. *Ферриты* (Мир, 1960).
33. A. Rais, A. Addou, M. Ameri, N. Bouhadouza, A. Merine. On the magnetic compensation of magnesium doped Ni-Cr ferrites. *Appl. Phys. A* **111**, 665 (2013).
34. G. Nabyouni, M.J. Fesharaki, M. Mozafari, J. Amighian. Characterization and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles prepared by ball milling technique. *Chin. Phys. Lett.* **27**, 126401 (2010).
35. A.K. Nikumbh, A.V. Nagawade, G.S. Gugale, M.G. Chaskar, P.P. Bakare. The formation, structural, electrical, magnetic and Mossbauer properties of ferrispinel,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . *J. Mater. Sci.* **37**, 637 (2002).
36. S.P. Jadhav, B.G. Toksha, K.M. Jadhav, N.D. Shinde. Effect of cadmium substitution on structural and magnetic properties of nano sized nickel ferrite. *Chin. J. Chem. Phys.* **23**, 459 (2010).

Одержано 22.06.17

V.S. Bushkova

MAGNETIC HYSTERESIS AND CURIE TEMPERATURE IN NICKEL-CHROMIUM FERRITES SYNTHESIZED BY SOL-GEL AUTO-COMBUSTION METHOD

S u m m a r y

Nanopowders of nickel-chromium ferrites with the general formula  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  are synthesized, by using the sol-gel auto-combustion method. Specimens of all ferrite compositions had a cubic spinel structure. The average size of powder crystallites varied from 23 to 43 nm. After the powders were pressed and sintered at a temperature of 1573 K, the average size of crystallites grew to 65–83 nm. The shape of a hysteresis loop (the low coercivity  $H_c$ ) showed that the specimens were soft magnetic materials. The residual magnetic field induction  $B_r$  decreased with the growing concentration of  $\text{Cr}^{3+}$  ions due to the weakening of the interaction between the spinel sublattices, whereas  $H_c$  increased at that. The increase of the  $\text{Cr}^{3+}$  ion content in the ferrite specimens diminished the value of specific saturation magnetization  $\sigma_s$  from 33.9 to 7.7 A m<sup>2</sup>/kg, which testifies that less magnetic  $\text{Cr}^{3+}$  ions substitute  $\text{Fe}^{3+}$  ones in the ferrite octahedral sublattice. The magnetic moments calculated for the proposed cation distribution in the framework of the Néel two-sublattice model turned out some lower than the experimentally measured values, which can be explained as a manifestation of the tilted spin effect and the influence of a surface layer 0.22–2.01 nm in thickness with a violated magnetic structure. As the temperature was lowered to 77 K, the magnetic parameters of the ferrite cores increased owing to their superparamagnetic properties. The Curie temperature decreased from 831 to 685 K with the growth of Cr content.