

В.С. Бушкова, О.В. Копаєв, Н.І. Бушков, Б.В. Карпик, О.М. Матківський

## Температурна залежність початкової магнітної проникності феритів системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: bushkovavira@rambler.ru

В даній роботі порошки нікель-кобальтових феритів було синтезовано методом золь-гель за участі автогоріння. 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. Показано, що чим менші частинки за розмірами, тим більшою є товщина поверхневого шару зі значними порушеннями магнітної структури.

**Ключові слова:** золь-гель технологія, нікель-кобальтовий ферит, початкова магнітна проникність, температура Кюрі.

Стаття поступила до редакції 12.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

### Вступ

Завдяки своїм властивостям, що пов'язані з процесами намагнічування, на сьогодні ферити охоплюють широкий спектр застосування [1]. Наприклад, феритові осердя використовують як високочастотні котушки індуктивності, трансформатори, антени, які, як правило, застосовуються в слабких високочастотних полях. Також слід відмітити феритові осердя для запам'ятовуючих пристроїв з прямокутною петлею гістерезису, які працюють в режимі імпульсного перемагнічування [2,3].

В даному випадку, зазвичай, використовують полікристалічні ферити. З точки зору практичного застосування, такі важливі параметри, як коерцитивна сила та магнітна проникність, не є властивостями самого фериту, а залежать, окрім хімічного складу, також від різних дефектів і полікристалічної структури, тобто від форми та розмірів зерен і пор [4-6].

Отримання феритів, які б одночасно володіли усіма оптимальними параметрами, не вдається реалізувати. Неможливо, наприклад, синтезувати ферит, який мав би високе значення магнітної проникності та одночасно його можна було б застосувати на високих частотах. Однак, все ж таки можна виділити спільну вимогу, виконання якої є необхідним для отримання більшості феритових матеріалів. Цією вимогою є однорідність хімічного та фазового складу.

Оскільки ферити, в переважній більшості,

використовують в області слабких магнітних полів, то важливим параметром є величина їх початкової магнітної проникності [7]. При намагнічуванні в слабких полях можуть вносити вклад в початкову магнітну проникність три механізми: оборотне зміщення доменних границь, вигин границь і обертання вектора намагніченості. Проте, незалежно від того, у відповідності з яким механізмом проходить намагнічування, для отримання високих значень проникності необхідне не тільки достатньо високе значення намагніченості  $M_s$ , а й мале значення констант кристаллографічної анізотропії  $K_1$  і магнітострикції  $I_s$ .

Відомо [8], що в нанорозмірному твердому тілі проявляються фізичні властивості і явища, які неможливо передбачити, виходячи з будови і властивостей масивних зразків. Так, перехід магнітних матеріалів в нанорозмірний стан супроводжується значними змінами його магнітних властивостей, перш за все величини намагніченості, поля магнітної кристаллографічної анізотропії, температури Кюрі  $T_c$ . Відмінність в температурах самовільного встановлення паралельної і антипаралельної орієнтації спінів наночастинок і відповідних макроскопічних фаз може досягати сотень градусів [9].

Метою даної роботи є визначення закономірності впливу розмірних ефектів на температурну залежність початкової магнітної проникності нанорозмірних нікель-кобальтових феритів зі структурою шпінелі.

## I. Експериментальна частина

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 порошоків феритів контролювався за допомогою X-променевого аналізу, який проводився за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з використанням  $Cu(K\alpha)$ -випромінювання в діапазоні кутів сканування  $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ . X-променеві дифрактограми порошоків нікель-кобальтових феритів після проходження процесу автогоріння вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи  $Fd\bar{3}m$  [11].

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

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

## II. Результати досліджень та їх обговорення

Експериментальні дослідження показали, що всі речовини в більшій чи меншій мірі мають магнітні властивості. Якщо два витки із струмами помістити в будь-яке середовище, то сила магнітної взаємодії між струмами зміниться. Цей досвід показує, що індукція магнітного поля, що створюється електричними струмами в речовині, відрізняється від індукції магнітного поля, що створюється тими ж струмами у вакуумі. Фізична величина, що показує, у скільки разів індукція магнітного поля у однорідному середовищі відрізняється за модулем від індукції магнітного поля у вакуумі, називається магнітною проникністю.

Магнітні властивості речовин визначаються магнітними властивостями атомів або елементарних часток (електронів, протонів і нейтронів), що входять до складу атомів. В даний час встановлено, що магнітні властивості протонів і нейтронів майже в 1000 разів слабші за магнітні властивості електронів. Тому магнітні властивості речовин в основному визначаються електронами, що входять до складу атомів.

Однією з найважливіших властивостей електрона є наявність у нього не лише електричного, але і власного магнітного поля. Власне магнітне поле електрона називають спіном. Електрон створює

магнітне поле також і за рахунок орбітального руху навколо ядра, яке можна уподібнити круговому мікроструму. Поля спінів електронів і магнітні поля, обумовлені їх орбітальними рухами, і визначають широкий спектр магнітних властивостей речовин.

Речовини вкрай різноманітні за своїми магнітними властивостями. У більшості речовин ці властивості виражені слабо. Слабо-магнітні речовини діляться на дві великі групи парамагнетики і діамагнетики. Вони відрізняються тим, що при внесенні до зовнішнього магнітного поля парамагнітні зразки намагнічуються так, що їх власне магнітне поле є направленим за зовнішнім полем, а діамагнітні зразки намагнічуються проти зовнішнього поля. Тому у парамагнетиків початкова магнітна проникність  $m_i > 1$ , а у діамагнетиків –  $m_i < 1$ .

Магнітна проникність феромагнетиків не є постійною величиною, вона сильно залежить від індукції зовнішнього поля. Непостійність магнітної проникності приводить до складної нелінійної залежності індукції магнітного поля у феромагнетику від індукції зовнішнього магнітного поля. Характерною особливістю процесу намагнічування феромагнетиків є так званий гістерезис.

Зазвичай основну увагу приділяють польовим залежностям магнітних властивостей матеріалів. У той же час експерименти показують, що параметр  $m_i$  знаходиться в складній функціональній залежності від багатьох зовнішніх умов, зокрема від температури.

Залежність магнітної проникності феритів системи  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  від температури приведена на рис. 1. Як випливає з рис. 1 при певній температурі магнітна проникність досягає свого максимального значення. Відомо [12], 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  $m_i(T)$  до перетину з віссю абсцис  $T$ .

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 властивості і переходить у парамагнітний стан. Таким чином, температурний інтервал функціонування феромагнітних матеріалів у приладах електронної техніки обмежується температурою Кюрі.

З іншого боку, збільшення  $m_i$  при підвищенні температури пояснюється зменшенням констант магніострикції і магнітної кристалографічної анізотропії, тобто при нагріванні феромагнетика

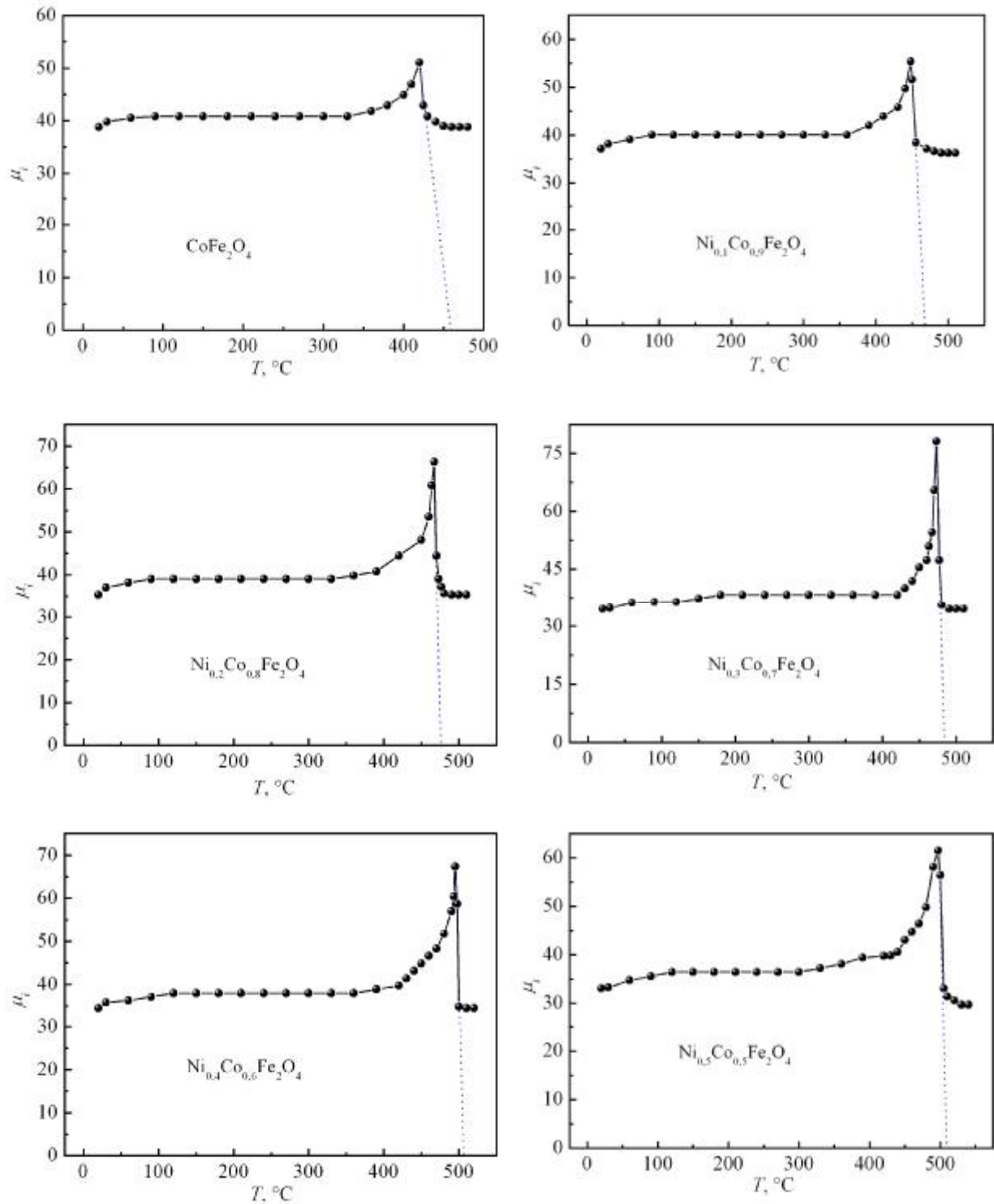


Рис. 1. Температурна залежність магнітної проникності нікель-кобальтових феритів.

послаблюються сили, що протидіють зміцненню доменних границь і повороту магнітних моментів доменів. Високотемпературний спад магнітної проникності за  $T > T_{\max}$  пов'язаний з різким зменшенням намагніченості доменів.

Оскільки  $m_i$  є похідною другого порядку від термодинамічних потенціалів, то за класифікацією Ландау перехід із феромагнітного в парамагнітний стан є фазовим переходом II роду. Варто зауважити, що, як правило, при переході через точку Кюрі різко зростає електричний опір.

Характер залежності  $m_i(T)$  є неоднаковим для початкової магнітної проникності, виміряної в слабких і сильних магнітних полях. Для  $m_i$  в слабких полях спостерігається максимум при температурі дещо нижчій за точку Кюрі в той час, коли температурна залежність магнітної проникності, що відповідає сильним магнітним полям, якісно повторює температурні зміни намагніченості насичення.

З рис. 2 видно, що зі збільшенням параметра  $x$  збільшується значення  $T_c$ . Температура Кюрі визначається найбільш сильною обмінною взаємодією, тобто суперобмінною **A–B** взаємодією. Раніше в роботі [13] було встановлено, що заміщення в системі  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  катіонів  $Co^{2+}$  на катіони  $Ni^{2+}$  призводить до посилення суперобмінної **A–B** взаємодії, що виражається в монотонному зростанні температури Кюрі.

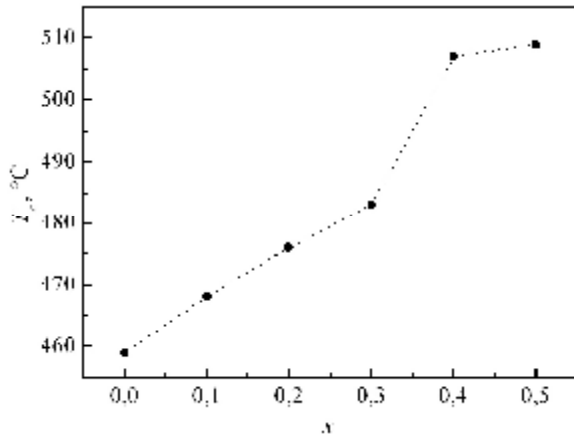


Рис. 2. Залежність температури Кюрі від складу феритів.

Посилення обмінної взаємодії між катіонами **A** та **B** підграток шпінелі при збільшенні параметра  $x$  призводить до збільшення констант кристаліграфічної анізотропії і магнітострикції. Завдяки цьому в слабких полях, як правило, спадає початкова магнітна проникність. Очевидно, що ферити з високою початковою магнітною проникністю повинні мати невисоку температуру Кюрі.

Разом з цим, значення початкової магнітної проникності, а також і коерцитивної сили, визначаються не тільки хімічним складом матеріалу, але і його структурою. Перешкодами, що заважають вільному переміщенню доменних границь при впливі на ферит слабого магнітного поля, є мікроскопічні пори, включення побічних фаз та ділянки з дефектною кристалічною ґраткою. Усунення цих структурних бар'єрів, що значно ускладнюють процес намагнічування, дозволяє істотно підвищити магнітну проникність матеріалу.

Великий вплив на значення початкової магнітної проникності феритів надає розмір кристалічних зерен. Чим менший розмір частинок, тим більш помітним є вплив різних факторів на стан поверхневих шарів, а відповідно, і на властивості частинки в цілому. При дослідженні нанорозмірних часток, одним з найбільш важливих можна вважати завдання встановлення взаємозв'язку будови поверхневих шарів і макроскопічними характеристиками частинки як цілого.

Очевидно, чим більша частина атомів в складі частинки відноситься до поверхневого шару, тим більше обмінних зв'язків між атомами виявляться обірваними. Тому за даними точки Кюрі існує можливість отримання кількісної інформації про

особливості будови поверхневого шару наночастинки. Якщо вважати частинки сферичними з однаковим радіусом  $r$ , то можна припустити, що у поверхневих магнітно-активних атомів буде обірваною половина 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:

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

де  $\Delta r$  – товщина шару з наполовину обірваними обмінними зв'язками. В даному випадку  $\Delta r$  – усереднений параметр, що характеризує особливості дефектної структури наночастинок. З виразу (1) випливає, що при  $T_c' \rightarrow T_c$  параметр  $\Delta r \rightarrow 0$ .

Якщо параметр  $\Delta r$  не залежав би від радіуса частинки, тобто  $\Delta r = \text{const}$ , то згідно виразу (1) відносна поправка до температури Кюрі зі зменшенням  $r$  змінювалася б за гіперболічним законом :

$$\frac{\Delta T_c}{T_c} = \frac{3\Delta r}{2r}, \quad (2)$$

де  $\Delta T_c = T_c - T_c'$ .

Однак, автори роботи [14], досліджуючи залежність температури Кюрі для наночастинок магнетиту  $Fe_3O_4$ , вияснили, що  $\Delta r$  – параметр, що характеризує вплив поверхневого шару на температуру Кюрі, а не просто товщина шару з обірваними зв'язками. Більше того, чим менші частинки за розмірами, тим на більшу ефективну товщину  $\Delta r$  поширюються порушення їх магнітної структури.

Так, наприклад для частинок  $Fe_3O_4$  з розміром 35 нм температура Кюрі становила 575 °C в той час, як для частинок з розміром 5 нм –  $T_c = 347$  °C. Варто зауважити, що для магнетиту, отриманого керамічною технологією,  $T_c = 585$  °C.

Якщо з рівняння (2) виразити  $\Delta r$ , то отримаємо формулу:

$$\Delta r = \frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta T_c}{T_c} r, \quad (3)$$

звідки:

$$\Delta r = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta T_c}{T_c} d, \quad (4)$$

де  $d$  – діаметр частинки. Враховуючи наведене вище, для систем наночастинок магнетиту різної дисперсності, відношення  $\Delta r_{5\text{нм}} / \Delta r_{35\text{нм}} = 3,45$ .

При дослідженні нікель-кобальтових феритів, синтезованих з використанням механохімічного процесу, автори роботи [15] отримали для зразка

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  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 [16]. Провівши нескладні розрахунки за формулою (4), встановлено параметр дефектності для фериту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  з  $d = 200$  нм, який становить  $\Delta r = 0,51$  нм. Виходячи з аналогічних міркувань, для досліджуваного нами зразка при  $x = 0.0$  ( $d = 42$  нм) отримано  $\Delta r = 1,64$  нм. Очевидно, що отримані значення температури Кюрі для феритів системи  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  можна пояснити проявом розмірних ефектів.

Підтвердженням цього є робота [17], де для частинок  $\text{La}_{0,52}\text{Sr}_{0,28}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_3$  розміром 60 нм  $T_c = 77$  °С в той час, коли для частинок з  $d \approx 200$  нм

– 97 °С. Таким чином, можна зробити висновок, що вже при розмірах кристалітів 60 – 70 нм проявляється розмірний ефект.

## Висновки

Отже, методом ЗГА вдалося синтезувати однофазні нанопорошки нікель-кобальтових феритів. Для кожного складу досліджуваної системи встановлено початкову магнітну проникність та температуру Кюрі. При збільшенні кількості катіонів нікелю в складі системи  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  відбувається збільшення величини  $T_c$ .

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

- [1] Y. Li, J.P. Zhao, J.C. Han, Bulletin of Materials Science, 25, 263 (2002).
- [2] B.D. Cullity, C.D. Graham. Introduction to Magnetic Materials (John Wiley and Sons, Hoboken, 2009).
- [3] E. Olsen, J. Thonstad, Journal of Applied Electrochemistry, 29, 293 (1999).
- [4] M.M. Barakat, M.A. Henaish, S.A. Olofa and A.Tawfik, J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 37, 241 (1991).
- [5] O.F. Caltun, L. Spinu, Al Staneu, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 4, 337 (2002).
- [6] A.M. Kumar, M.C. Verma, C.L. Dube, K.H. Rao, S.C. Kashyap, J. of Magn. and Magn. Mater., 320, 1995 (2008).
- [7] R. Lebourgeois, C. Le Fur, M. Labyre, M. Pate, J.-P. Ganne, J. of Magn. and Magn. Mater., 160, 329 (1996).
- [8] S.A. Jadhav, J. of Mat. Sci. Lett., 224, 167 (2001).
- [9] S.P. Gubin, Ju.A. Koksharov, G.B. Homutov, G.Ju. Jurkov, Uspehi himii, 74, 539 (2005).
- [10] A. Kopaev, V. Bushkova, B. Ostafiychuk. Sol-Gel Synthese und Eigenschaften der weichmagnetischen Nanoferrite und Verbundwerkstoffen. Physik und Technologie der Nanoferrite mit dem Bariumtitanat (Lap Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2013).
- [11] B.K. Ostafiychuk, V.S. Bushkova, I.P. Yaremij, Materials of the HV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Play, Ivano-Frankivsk, 2015), p. 197.
- [12] F. Nesa1, A.K.M. Zakaria, M.A. Saeed Khan1, S.M. Yunus, A.K. Das, S.-G. Eriksson, M.N.I. Khan, D.K. Saha, M.A. Hakim, World Journal of Condensed Matter Physics, 2, 27 (2012).
- [13] V.S. Bushkova, Fizika i himija tverdogo tila, 16, 506 (2015).
- [14] B. Sadeh, M. Doi, T. Shimuzi, M. Matsui. Magn. Soc. Jap., 24, 511 (2000).
- [15] B. Liu, J. Ding, J. Yi, J. Yin, J. of the Korean Physical Society, 52, 1483 (2008).
- [16] S. Krupichka, Fizika ferritov i rodstvennyh im materialov (Mir, Moskva, 1976).
- [17] V.T. Dovgij, A.I. Linnik, S.Ju. Prilipko, G.Ja. Akimov, Ju.F. Revenko, A.A. Novohackaja, T.A. Linnik, N.V. Davydejko, V.N. Spiridonov, Fizika i tehnika vysokih davlenij, 21, 62 (2011).

V.S. Bushkova, A.V. Kopayev, N.I. Bushkov, B.V. Karpyk, O.M. Matkivsky

## Temperature Dependence of Initial Permeability of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrite System

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

The aim of this work was to create and study of ferrite nickel-cobalt powders, using sol-gel technology with participation of auto-combustion. 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. 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, initial permeability, Curie temperature.