Письма в ЖЭТФ, том 117, вып. 10, с. 765 – 769

Связь между магнитными и электрическими свойствами в серии наночастиц $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

Д. А. Петров[+1)], *И. С. Эдельман*[+*], *А. Тхакур*[×2)], *П. Тхакур*[×2)], *А. Л. Сухачев*[+], *С. Г. Овчинников*[+*]

[+]*Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН – обособленное подразделение Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Сибирский Федеральный Университет, 660041 Красноярск, Россия*

[×]*Amity University Haryana, Gurugram, 122413 Haryana, India*

Поступила в редакцию 30 марта 2023 г.
После переработки 11 апреля 2023 г.
Принята к публикации 11 апреля 2023 г.

Представлены зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля и температуры для наночастиц $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,\ 0.1,\ 0.2,\ 0.3,\ 0.4,\ 0.5$), синтезированных методом цитратного прекурсора. Ферримагнитный порядок в наночастицах с $x \geq 0.2$ возникал при температурах T, превышающих комнатную, а в наночастицах с $x = 0$ и 0.1 при T около 100 K. Намагниченность насыщения, M_s, остаточная намагниченность, M_r, и коэрцитивная сила, H_c, увеличиваются с увеличением x и понижением температуры. M_s достигло очень высокого значения: M_s наночастиц с $x = 0.5$ равно 106.6 Гс $\cdot$ см^3/г при 100 K, а по литературным данным M_s стехиометрического объемного феррита Co равна 90 Гс $\cdot$ см^3/г при 4.2 K. Выявлены и качественно объяснены корреляции между концентрационными зависимостями магнитных и электрических свойств.

DOI: 10.31857/S1234567823100087, EDN: cnfluf

Смешанные ферриты шпинели ($Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$) привлекают большое внимание благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокое удельное электрическое сопротивление и низкие потери на вихревые токи [1–5], высокая намагниченность насыщения и температура Кюри [6], термодинамическая стабильность, коррозионная стойкость, высокая механическая твердость, высокая адсорбционная способность. Наночастицы (НЧ) с различной относительной концентрацией Co и Zn имеют впечатляющий спектр применения: активные компоненты ферромагнитных (ФМ) жидкостей, постоянные магниты, компоненты компьютеров, системы адресной доставки лекарств, резонансная томография и многие другие (см., например, [7]). Предельные члены – $ZnFe_2O_4$ и $CoFe_2O_4$ имеют одинаковую структуру кристаллической шпинели пространственной группы Fd-3m, но отличаются распределением катионов между кристаллическими позициями. $ZnFe_2O_4$ – нормальная шпинель, в которой двухвалентные ионы Zn^{2+} занимают тетраэдрические позиции, а трехвалентные ионы Fe^{3+} – октаэдрические. В обращенной шпинели $CoFe_2O_4$ половина ионов Fe^{3+} занимает тетраэдрические, а другая половина – октаэдрические позиции, тогда как ионы Co^{2+} предпочитают октаэдрические позиции. Согласно этим распределениям катионов, $ZnFe_2O_4$ характеризуется антиферромагнитным порядком с низкой температурой Нееля, $T_N = 10$ K, а $CoFe_2O_4$ является ферримагнетиком с высокой температурой Кюри, $T_c = 793$ K, а намагниченность насыщения при комнатной температуре $M_s = 66.3$ Гс $\cdot$ см^3/г [7]. Однако в случае НЧ часто наблюдаются отклонения от этого идеального распределения из-за малого размера частиц, поверхностных эффектов и высокой концентрации поверхностных дефектов [8]. Степень инверсии можно представить формулами $(Zn_{1-\delta}Fe_\delta)\ [Zn_\delta Fe_{2-\delta}]\ O_4$, где круглые и квадратные скобки относятся к тетраэдрической (A) и октаэдрической (B) позициям, соответственно. Ряд авторов синтезировали частично инвертированные НЧ феррита цинка, ферримагнитные при комнатной температуре с намагниченностью насыщения, изменяющейся от 10 до 88 Гс $\cdot$ см^3/г в зависимости от метода синтеза. Большое разнообразие распределений катионов по кристаллическим позициям и магнитных свойств наблюдалось несколькими авторами для случая смешанных шпинелей $Zn_{1-x}Co_xFe_3O_4$ (например, [9–13]). Таким об-

1)e-mail: irbiz@iph.krasn.ru
2)A. Thakur, P. Thakur.

разом, технологические условия оказывали чрезвычайно сильное влияние на свойства синтезированных НЧ, что подчеркивает необходимость тщательного изучения магнитных характеристик полученных образцов в каждом конкретном случае.

Недавно серия НЧ $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ с x в диапазоне от 0.0 до 0.5, приготовленная методом цитратного прекурсора, продемонстрировала выдающееся электрическое сопротивление и улучшенные диэлектрические свойства [14]. Величина тангенса угла диэлектрических потерь варьировалась в диапазоне 0.003–0.052 на частоте 1 МГц для различных концентраций Co, и образцы оказались очень хорошими изоляторами. Исследование магнитных свойств этой системы НЧ, предпринятое в настоящей работе, представляется важным с точки зрения взаимосвязи между электронной и магнитной подсистемами и приложениями НЧ.

Технология синтеза НЧ $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ с ($x = 0$, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) (образцы 1–6 соответственно) подробно описана в [14]. Рентгеноструктурное исследование выявило кубическую структуру фазы шпинели пространственной группы Fd-3m. Средний размер кристаллитов образцов оказался в пределах $28 \div 36$ нм. Постоянная решетки уменьшалась с 8.443 до 8.403 Å с увеличением концентрации кобальта, что было связано с меньшим радиусом иона Co^{2+} (0.72 Å) по сравнению с радиусом иона Zn^{2+} (0.74 Å). Зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля и температуры изучались на вибрационном магнитометре Lake Shore 8604 в магнитном поле до 15 кЭ при температурах от 90 до 350 K.

Кривые намагничивания (M) образцов 1–6 в зависимости от приложенного магнитного поля (H) при 300 и 100 K представлены на рис. 1a и b, соответственно. Только образец 1 с $x = 0$ демонстрирует чисто парамагнитное поведение при комнатной температуре. Даже для образца 2 с $x = 0.1$ кривая намагничивания при комнатной температуре отклоняется от линейной зависимости от H, характерной для парамагнетика, а в случае образца 3 с $x = 0.2$ хорошо видна очень узкая петля гистерезиса.

В то же время с увеличением магнитного поля намагниченность этих трех образцов линейно возрастает по полю, существенно отличаясь от хода кривых намагничивания образцов 4–6. Можно предположить, что часть НЧ в образцах 2 и 3 находится в суперпарамагнитном состоянии при комнатной температуре, тогда как большинство частиц в этих образцах являются парамагнитными. В случае образцов 4–6 форма кривых намагничивания указывает на суперпарамагнитное состояние основной части НЧ, а

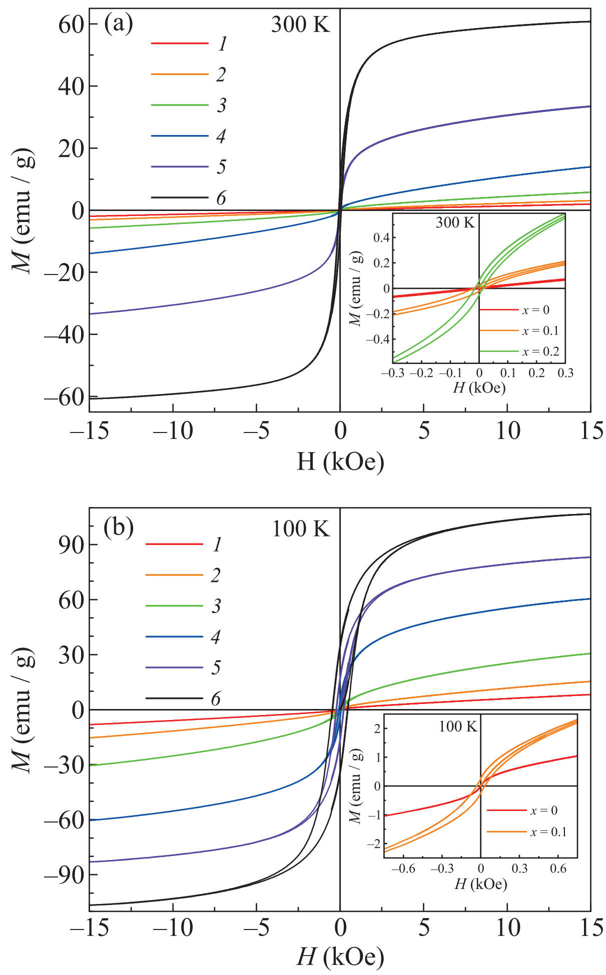

Рис. 1. (Цветной онлайн) Полевые зависимости намагниченности образцов 1–6, измеренные при $T = 300$ (a) и 100 K (b). Вставки: (a) – кривые намагничивания образцов 1–3; (b) – для образцов 1 и 2

наличие гистерезиса может означать, что часть суперпарамагнитных НЧ заблокирована при комнатной температуре. При этом наблюдается резкий рост намагниченности при переходе от образца 3 к образцу 4, что можно интерпретировать как переход от гетерогенного магнитного состояния всего ансамбля НЧ, в котором сосуществуют парамагнитные и суперпарамагнитные НЧ, к суперпарамагнитному состоянию большинство НЧ. Аналогичная картина наблюдалась в [12, 13, 15, 16].

При понижении температуры до 100 K в образце 1, не содержащем Co, появляется суперпарамагнитная составляющая. Это следует из изменения формы кривой намагничивания: вблизи нуля появляется характерный s-образный изгиб. Появление магнитного момента в НЧ $ZnFe_2O_4$ наблюдалось ранее (например, в [9]), но не всегда. Например, магнитное упорядочение не наблюдалось вплоть до 50 K в НЧ Zn-шпинели, полученных методом соосаждения [2, 12]. Для всех остальных образцов при охлаждении наблюдается сильный рост намагниченности. Остаточная намагниченность M_r и коэрцитивная сила H_c также увеличиваются при охлаждении, но в разной степени.

Температурные зависимости намагниченности (рис. 2) образцов 1–5, снятые в магнитном поле 5 кЭ,

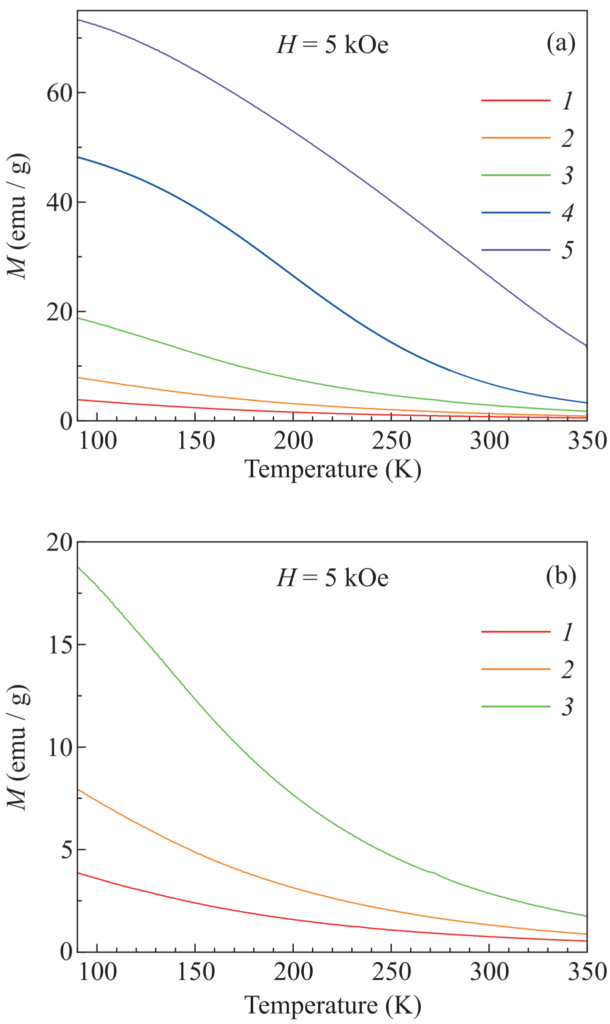

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Температурные зависимости намагниченности образцов 1–5 с $x = 0{-}0.4$ соответственно в магнитном поле 5 кЭ; (b) – то же для образцов с $x = 0{-}0.2$, кривые *1–3*

аналогичны FC-кривым для НЧ $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, синтезированых методом высокотемпературного синтеза, показанных в [12]. Несколько механизмов ответственны за увеличение намагниченности НЧ с понижением температуры. Среди них увеличение собственного магнитного момента каждой НЧ, подчиняющееся закону Кюри для парамагнетиков или закону Ланжевена для магнитоупорядоченных сред, а также выравнивание магнитных моментов в направлении приложенного магнитного поля. Форма кривых температурной зависимости подтверждает сделанный при интерпретации кривых намагничивания вывод о концентрационном переходе НЧ из преимущественно парамагнитного в суперпарамагнитное состояние между концентрациями Co $x = 0.2$ и $x = 0.3$.

Интересно отметить некоторые корреляции между концентрационными зависимостями магнитных и электрических свойств исследованных образцов. На рисунке 3 показаны концентрационные зависимости коэрцитивной силы и остаточной намагниченности в сравнении с концентрационными зависимостями электрического тока, протекающего через образец при напряжении 3 В, полученными из вольт-амперных характеристик. НЧ феррита Co-Zn прессовали в таблетки для проведения исследования электрических свойств.

Увеличение электрического тока с увеличением концентрации Co, показанное на рис. 3, означает уменьшение удельного сопротивления. В смеси $ZnFe_2O_4$ и $CoFe_2O_4$ уменьшение удельного сопротивления происходит из-за меньшего удельного сопротивления $CoFe_2O_4$ по сравнению с $ZnFe_2O_4$. Чтобы понять, почему удельное сопротивление ферритов Co может быть меньше, мы можем рассмотреть расчеты электронной структуры в рамках теории функционала плотности (DFT). Такой расчет для $CoFe_2O_4$ был сделан [17]. В данной работе приближение обобщенного градиента с потенциалом PBE и поправкой Хаббарда U использовалось для расчета электронной структуры для различного набора обменных параметров: конфигурация MS1 с ФМ Co-Co и Fe-Fe и АФМ Co-Fe обменами, MS2 со всеми ФМ обменами, MS3 с АФМ взаимодействиями Co-Co и ФМ Fe-Fe и MS4 с ФМ Co-Co и АФМ Fe-Fe. В то время как щель в плотности состояний (DOS) была получена для конфигураций MS1, MS2 и MS3, состояние MS4 является почти проводником с шириной запрещенной зоны, близкой к нулю.

В обсуждаемых в данной статье нанокристаллических образцах присутствует смесь катионов Fe, Co и Zn в разных подрешетках, которую можно рассматривать как смесь всех 4 возможных конфигураций. Если эта смесь является случайной, то 25 % проводящей фазы приведут к макроскопической проводимости всего образца в соответствии с идеями теории перколяции. В трехмерных решетках со случайной смесью изолирующей и проводящей фаз макроскопическая проводимость возникает выше порога перколяции $x_c = 0.16$ [18].

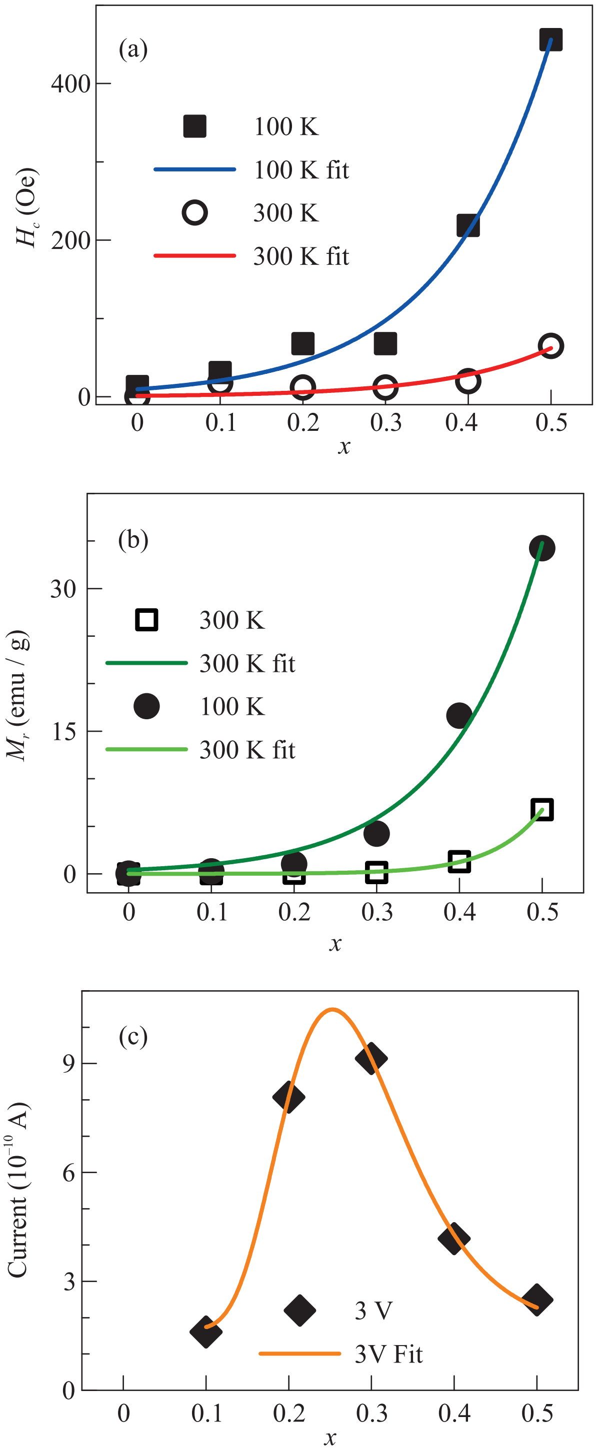

Рис. 3. (Цветной онлайн) Концентрационные зависимости H_c, M_r и электрического тока при напряжении 3 В

Корреляция магнитных и электрических свойств на рис. 3, а также концентрационная зависимость сопротивления на постоянном токе от концентрации Co на рис. 12 статьи [14] могут быть объяснены в рамках теории перколяции. Минимальное сопротивление в $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ на рис. 12 статьи [14] найдено при $x = 0.2$ и 0.3, чуть выше порога перколяции.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН за помощь в проведении магнитных измерений.

Авторы А. Тхакур и П. Тхакур хотели бы отметить поддержку, оказанную в рамках гранта DST-FIST # SR/FST/PS-I/2018/48 Правительства Индии. Авторы также выражают признательность Gurujal, инициативе районной администрации Gurugram за финансовую помощь, см. проект # 176 Gurujal от 10 сентября 2019 г., грант Amity Incubation от Министерства электроники и информационных технологий: (Meity) программу в рамках Технологического инкубирования и развития предпринимателей (TIDE 2.0) и стартап Nanolattice X.

1. M. A. Mousa, A. M Summan, M. A. Ahmed, and A. M. Badawy, J. Mater. Sci. **24**, 2478 (1989).
2. T. Slatineanu, A. R. Iordan, V. Oancea, M. N. Palamaru, I. Dumitru, C. P. Constantin, and O. F. Caltun, J. Mater. Sci. Eng. B **178**, 1040 (2013).
3. A. S. Kamzin, I. M. Obaidat, V. G. Semenov, V. Narayanaswamy, I. A. Al-Omari, B. Issa, and I. V. Buryanenko, Phys. Solid State **6**, 714 (2022).
4. A. S. Kamzin, I. M. Obaidat, V. G. Semenov, V. Narayanaswamy, I. A. Al-Omari, B. Issa, and I. V. Buryanenko, Phys. Solid State **65**(3), 482 (2022).
5. Yu. S. Gaiduk, E. V. Korobko, K. A. Shevtsova, D. A. Kotikov, I. A. Svito, A. E. Usenko, D. V. Ivashenko, A. Fahmy, and V. V. Pankov, Phys. Solid State **22**(1), 28 (2022).
6. J. Smit and H. P. Wijn, *Ferrites. Physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications*, Philips' Techn. Libr., Eindhoven (1959).
7. R. Sagayaraj, S. Aravazhi, and G. Chandrasekaran, Int. Nano Lett. **11**, 307 (2021).
8. C. Yao, Q. Zeng, G. F. Goya, T. Torres, J. Liu, H. Wu, M. Ge, Y. Zeng, Y. Wang, and J. Z. Jiang, J. Phys. Chem. C **111**, 12274 (2007).
9. R. Ramadan, M. K. Ahmed, and V. Uskokovic, J. Alloys Compd. **856**, 157013 (2021).
10. F. Gozuak, Y. Koseoglu, A. Baykal, and H. Kavasa, J. Magn. Magn. Mater. **321**, 2170 (2009).
11. S. G. C. Fonseca, L. S. Neiva, M. A. R. Bonifácio, P. R. C. dos Santos, U. C. Silva, and J. B. L. de Oliveira, Mater. Res. **21**, 20170861 (2018).
12. P. A. Asogekar, S. K. Gaonkar, A. Kumar, and V. M. S. Verenkar, Mater. Res. Bull. **141**, 111330 (2021).

13. T. Tatarchuk, M. Bououdina, W. Macyk, O. Shyichuk, N. Paliychuk, I. Yaremiy, B. Al-Najar, and M. Pacia, Nanoscale Res. Lett. **12**, 141 (2017).
14. D. Chahar, S. Taneja, P. Thakur, and A. Thakur, J. Alloys Comp. **843**, 155681 (2020).
15. G. Fan, J. Tong, and F. Li, Ind. Eng. Chem. Res. **51**, 13639 (2012).
16. W.S. Mohamed, M. Alzaid, M.S.M. Abdelbaky, Z. Amghouz, S. García-Granda, and A.M. Abu-Dief, Nanomaterials **9**, 1602 (2019).
17. I.P. Duru, Physica B: Physics of Cond. Matter. **627**, 413548 (2022).
18. J.M. Ziman, *Models of Disorder*, Cambridge Univ. Press, N.Y. (1979).