

## Связь между магнитными и электрическими свойствами в серии наночастиц $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Д. А. Петров<sup>+1)</sup>, И. С. Эдельман<sup>+\*</sup>, А. Тхакур<sup>×2)</sup>, П. Тхакур<sup>×2)</sup>, А. Л. Сухачев<sup>+</sup>, С. Г. Овчинников<sup>+\*</sup>

<sup>+</sup>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

<sup>\*</sup>Сибирский Федеральный Университет, 660041 Красноярск, Россия

<sup>×</sup>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  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ), синтезированных методом цитратного прекурсора. Ферромагнитный 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 К. 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  $106.6 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  при 100 К, а по литературным данным  $M_s$  стехиометрического объемного феррита Со равна  $90 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  при 4.2 К. Выявлены и качественно объяснены корреляции между концентрационными зависимостями магнитных и электрических свойств.

DOI: 10.31857/S1234567823100087, EDN: cnfluf

Смешанные ферриты шпинели ( $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) 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 Со 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 –  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  имеют одинаковую структуру кристаллической шпинели пространственной группы Fd-3m, но отличаются распределением катионов между кристаллическими позициями.  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  – нормальная шпинель, в которой двухвалентные ионы  $\text{Zn}^{2+}$  занимают тетраэдрические позиции, а трехвалентные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  – октаэдрические. В обращенной шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  половина ионов  $\text{Fe}^{3+}$  занима-

ет тетраэдрические, а другая половина – октаэдрические позиции, тогда как ионы  $\text{Co}^{2+}$  предпочитают октаэдрические позиции. Согласно этим распределениям катионов,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  характеризуется антиферромагнитным порядком с низкой температурой Нееля,  $T_N = 10 \text{ К}$ , а  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  является ферромагнетиком с высокой температурой Кюри,  $T_c = 793 \text{ К}$ , а намагниченность насыщения при комнатной температуре  $M_s = 66.3 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  [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  $(\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta) [\text{Zn}_\delta\text{Fe}_{2-\delta}] \text{O}_4$ , где круглые и квадратные скобки относятся к тетраэдрической (А) и октаэдрической (В) позициям, соответственно. Ряд авторов синтезировали частично инвертированные НЧ феррита цинка, ферромагнитные при комнатной температуре с намагниченностью насыщения, изменяющейся от 10 до  $88 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  в зависимости от метода синтеза. Большое разнообразие распределений катионов по кристаллическим позициям и магнитных свойств наблюдалось несколькими авторами для случая смешанных шпинелей  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (например, [9–13]). Таким об-

<sup>1)</sup>e-mail: irbiz@iph.krasn.ru

<sup>2)</sup>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  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  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  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  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  $\text{Co}^{2+}$  (0.72 Å) по сравнению с радиусом иона  $\text{Zn}^{2+}$  (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 К.

Кривые намагничивания ( $M$ ) образцов 1–6 в зависимости от приложенного магнитного поля ( $H$ ) при 300 и 100 К представлены на рис. 1а и б, 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

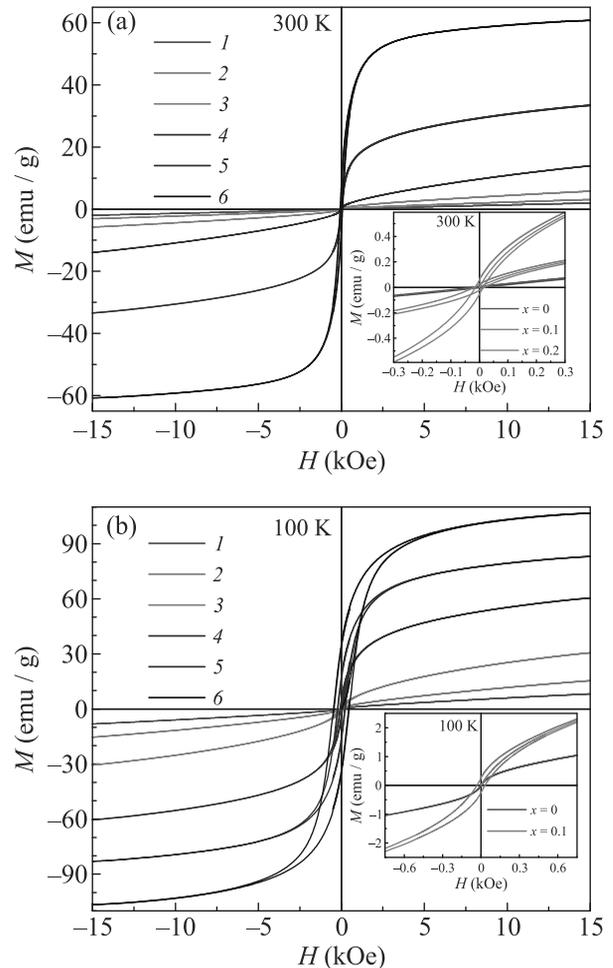


Рис. 1. (Цветной онлайн) Полевые зависимости намагниченности образцов 1–6, измеренные при  $T = 300$  (а) и 100 К (б). Вставки: (а) – кривые намагничивания образцов 1–3; (б) – для образцов 1 и 2

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 К 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  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  наблюдалось ранее (например, в [9]), но не всегда. Например, магнитное упорядочение не наблюдалось вплоть до 50 К

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,

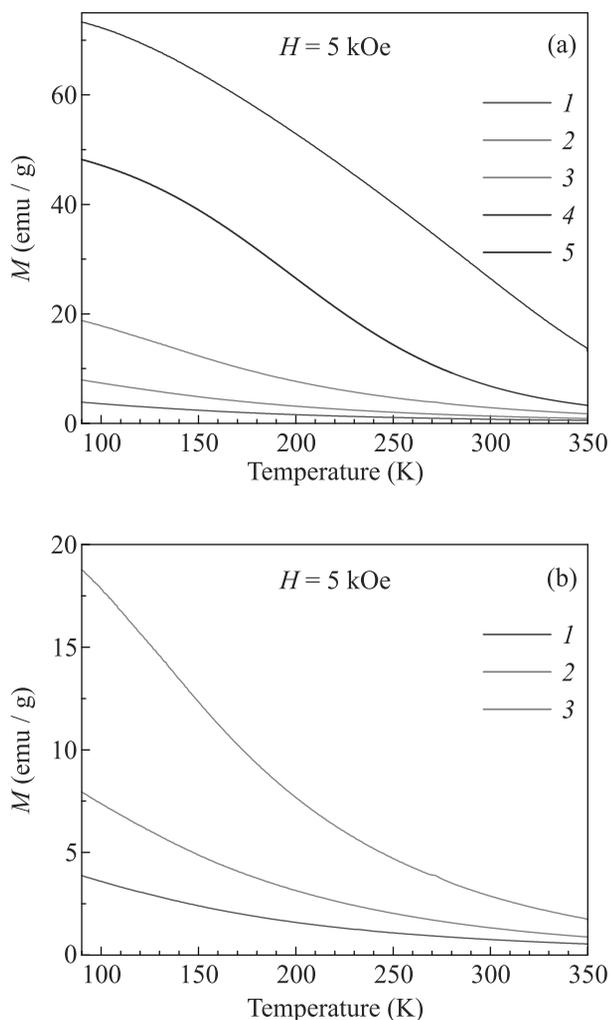


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Температурные зависимости намагниченности образцов 1–5 с  $x = 0-0.4$  соответственно в магнитном поле 5 кЭ; (б) – то же для образцов с  $x = 0-0.2$ , кривые 1–3

аналогичны FC-кривым для НЧ  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , синтезированных 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  $\text{Co}$   $x = 0.2$  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  $\text{Co-Zn}$  прессовали в таблетки для проведения исследования электрических свойств.

Увеличение электрического тока с увеличением концентрации  $\text{Co}$ , показанное на рис. 3, означает уменьшение удельного сопротивления. В смеси  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  уменьшение удельного сопротивления происходит из-за меньшего удельного сопротивления  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  по сравнению с  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Чтобы понять, почему удельное сопротивление ферритов  $\text{Co}$  может быть меньше, мы можем рассмотреть расчеты электронной структуры в рамках теории функционала плотности (DFT). Такой расчет для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  был сделан [17]. В данной работе приближение обобщенного градиента с потенциалом РВЕ и поправкой Хаббарда  $U$  использовалось для расчета электронной структуры для различного набора обменных параметров: конфигурация MS1 с ФМ  $\text{Co-Co}$  и  $\text{Fe-Fe}$  и АФМ  $\text{Co-Fe}$  обменами, MS2 со всеми ФМ обменами, MS3 с АФМ взаимодействиями  $\text{Co-Co}$  и ФМ  $\text{Fe-Fe}$  и MS4 с ФМ  $\text{Co-Co}$  и АФМ  $\text{Fe-Fe}$ . 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  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Zn}$  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 макроско-

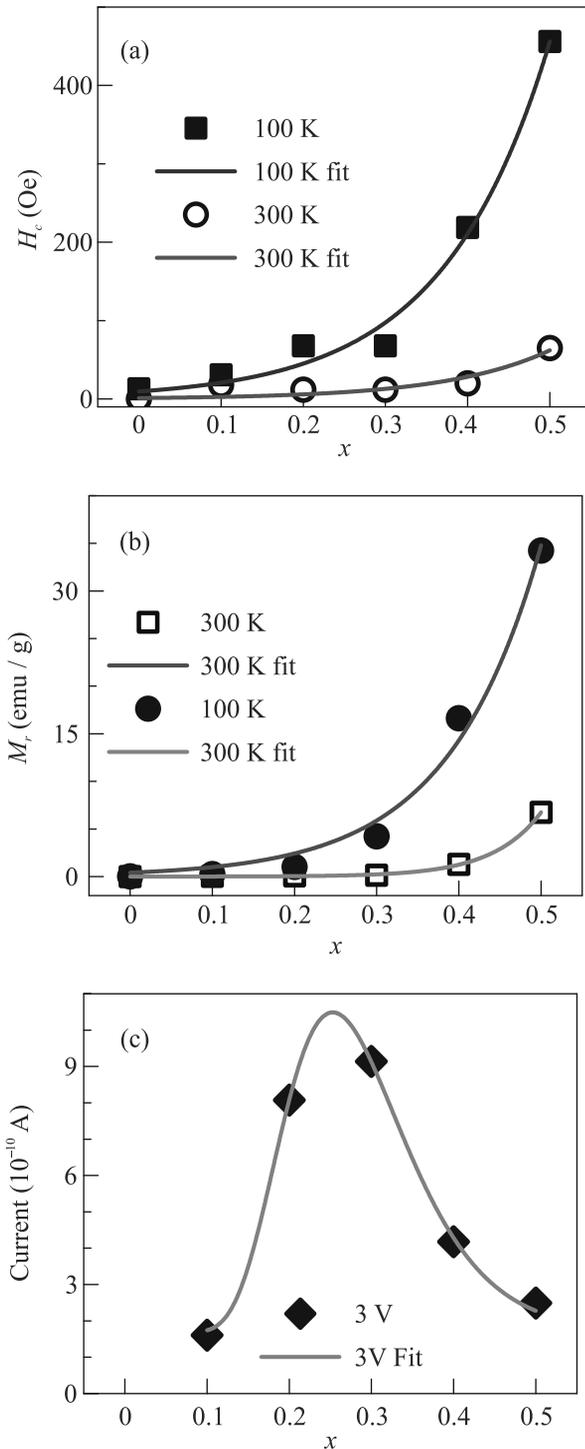


Рис. 3. (Цветной онлайн) Концентрационные зависимости  $H_c$ ,  $M_r$  и электрического тока при напряжении 3 В

пическая проводимость возникает выше порога перколяции  $x_c = 0.16$  [18].

Корреляция магнитных и электрических свойств на рис. 3, а также концентрационная зависимость сопротивления на постоянном токе от концентрации  $\text{Co}$

на рис. 12 статьи [14] могут быть объяснены в рамках теории перколяции. Минимальное сопротивление в  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  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. Masyk, 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).