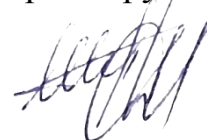


Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Шерстюк Дарья

Физико-химические основы получения твердых растворов на основе
Ni-Zn-Co ферритов со структурой шпинели

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор, профессор РАН
Винник Денис Александрович

Челябинск – 2025

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Литературный обзор.....	12
1.1 Краткая история исследования феррит-шпинелей	12
1.2 Кристаллическая структура ферритов со структурой шпинели	13
1.3 Свойства материалов со структурой шпинели.....	16
1.3.1 Ферромагнетизм феррит-шпинелей	16
1.3.2 Физика ферромагнетизма.....	18
1.4 Анализ возможностей применения соответствующих материалов в различных областях	22
1.4.1 Радиопоглощение и фильтрация ЭМИ	24
1.4.2 Устройства хранения энергии.....	26
1.4.3 Электроника.....	28
1.4.4 Сенсорика.....	31
1.5 Методы синтеза феррит-шпинелей	34
1.5.1 Метод твердофазной реакции	34
1.5.2 Золь-гель синтез	35
1.5.3 Гидротермальный метод.....	36
1.5.4 Метод соосаждения.....	36
1.6 Твердые растворы на основе Ni–Zn ферритов	37
1.6.1 Влияние катионов–заместителей на структуру и свойства Ni–Zn феррита	38
1.6.2 Система твердых растворов Ni–Zn–Co ферритов.....	44
1.7 Определение дальнейших перспектив исследований в данной области...	46
Выводы по главе 1	49
Глава 2. Методики проведения эксперимента	51
2.1 Методика получения системы твердых растворов NiFe ₂ O ₄ –ZnFe ₂ O ₄ – CoFe ₂ O ₄	51
2.2 Сканирующая электронная микроскопия.....	52
2.3 Рентгеновский фазовый анализ	52

2.4 Мессбауэровская спектроскопия	52
2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия	53
2.6 Вибрационная магнитометрия	53
2.7 Индукционная магнитометрия.....	54
2.8 Исследование электрофизических параметров.....	54
Выводы по главе 2.....	54
Глава 3. Исследование микро- и макроструктуры системы твердых растворов $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$	56
3.1 Исследование морфологии и химического состава.....	56
3.2 Установление фазового состава, расчет параметра элементарной ячейки и размера кристаллитов	59
3.3 Особенности распределения катионов металлов на подрешетках феррита	68
Выводы по главе 3.....	74
Глава 4. Свойства системы твердых растворов $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$	76
4.1 Исследование термостабильности ферритов	76
4.2 Определение магнитных параметров.....	79
4.2.1 Температура Кюри	79
4.2.2 Намагниченность насыщения	82
4.2.3 Остаточная намагниченность	86
4.2.4 Коэрцитивная сила.....	88
4.3 Определение электродинамических параметров.....	90
Выводы по главе 4.....	98
ВЫВОДЫ	101
Список литературы	103

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Создание новых материалов с адаптируемыми свойствами для решения конкретных задач является одной из фундаментальных проблем современного материаловедения. Анализ существующего опыта реализации научных проектов и современных научных публикаций показал, что класс ферритов со шпинельной структурой $[A_{(1-x-y)}B_xC_y]Fe_2O_4$ занимает важное место в современной функциональной электронике благодаря уникальному сочетанию магнитных и электрических свойств. Эти соединения находят применение в ключевых технологических областях: в СВЧ-устройствах (изоляторы, фильтры), спинтронных элементах (сенсоры, устройства памяти) и биомедицинских приложениях (агенты для гипертермии, контрастные вещества МРТ). В качестве компонентов А, В и С могут быть использованы Ni, Zn, Co, Cu, Fe, Mg, Mn и др. Варьирование соотношения этих элементов обеспечивает возможность контролируемого управления рабочими характеристиками материалов феррит содержащей системы. В данной диссертационной работе в качестве компонентов А, В и С рассматриваются двухвалентные металлы Ni, Zn и Co.

На основании проведенного анализа литературных данных можно утверждать, что в настоящее время, несмотря на кажущееся обилие накопленных результатов работ различных научных групп в мире по тематике ферритов, отсутствуют систематические исследования указанной феррит содержащей системы, включающие отработку физико-химических условий синтеза и характеризацию составов полного концентрационного треугольника $NiFe_2O_4$ – $ZnFe_2O_4$ – $CoFe_2O_4$.

Реализация системного подхода к изучению полного концентрационного треугольника обеспечит установление закономерностей влияния изменения химического состава на структуру и свойства создаваемых ферритов. Определение функциональных характеристик составов полного

концентрационного треугольника обеспечит возможность оперативного выбора составов под задачи конкретных практических приложений. Так, например, наличие данных о распределении значений температуры Кюри по всему концентрационному треугольнику (в диапазоне от -110°C до 566°C) обеспечит возможность выбора конкретных составов ферритов с необходимыми для самокалибрующегося датчика температуры параметрами, что даст возможность оптимизировать устройство под требуемый для конкретной отрасли промышленности интервал температур. Таким образом, построение полей распределения значений рабочих характеристик составов полного концентрационного треугольника системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ актуально, как с точки зрения накопления системных фундаментальных результатов выявления взаимосвязей между составом, структурой и свойствами, так и с точки зрения перспектив трансляции полученных знаний в прикладные разработки.

Актуальность проведения работ в области создания ферритов также подтверждает тот факт, что в 2025 году одна из трёх премий Президента Российской Федерации в области науки и инноваций для молодых учёных была вручена за результаты исследований и внедрений именно шпинельных ферритов.

Цель диссертационного исследования – определить физико-химические параметры, обеспечивающие формирование поликристаллических монофазных составов полного концентрационного треугольника $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ с последующей всесторонней характеристикой структуры, магнитных и электродинамических характеристик созданных материалов.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи**:

1) определить физико-химические параметры, обеспечивающие фазообразование ферритов полного концентрационного треугольника $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$;

2) разработать методику синтеза и получить монофазные ферритовые материалы в достаточных для всесторонней характеристики количествах с общей брутто формулой $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где x и/или $y = 0 \dots 1$ с шагом 0,1;

3) исследовать фазовый состав и кристаллическую структуру синтезированных образцов; установить закономерности изменения параметров кристаллической решётки в зависимости от степени замещения x и y в $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$;

4) определить магнитные характеристики (намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила, температура Кюри) полученных материалов и установить их зависимости от химического состава;

5) изучить электродинамические параметры созданных материалов при частотах до 20 ГГц.

Научная новизна:

1) впервые проведён системный эксперимент по определению влияния физико-химических параметров синтеза на фазообразование составов полного концентрационного треугольника системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ в диапазоне температур 1000...1200 °С в условиях твердофазного синтеза;

2) впервые получены ферриты составов $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где x и/или $y = 0...1$ с шагом 0,1 методом твёрдофазного синтеза при температуре 1150 °С и времени изотермической выдержки 5 ч;

3) впервые для созданных материалов полного набора составов $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ определены закономерности влияния химического состава на параметры кристаллической решетки, а именно: параметры элементарной ячейки образцов меняются в порядке $a(\text{NiFe}_2\text{O}_4) < a(\text{CoFe}_2\text{O}_4) < a(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$ при варьировании коэффициентов x и y катионов брутто-формулы $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$;

4) впервые для ферритов системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ получены карты распределения значений магнитных характеристик по полному концентрационному треугольнику: значения температуры Кюри варьируются от максимального значения 566 °С (NiFe_2O_4) до определяемого минимума значений –110 °С по мере продвижения к составу ZnFe_2O_4 ; значения коэрцитивной силы возрастают от нулевых значений для составов ZnFe_2O_4 и NiFe_2O_4 до максимального значения 442 Э по мере продвижения к вершине CoFe_2O_4 ; намагниченность насыщения и остаточная намагниченность проявляет сложную

зависимость от состава, возрастающая от нулевых значений для вершины ZnFe_2O_4 и сравнительно низких значений для вершины NiFe_2O_4 (46 эме/г и 7,6 эме/г, соответственно) до максимальных значений (89,5 эме/г для состава $\text{Co}_{0,81}\text{Zn}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и 22,1 эме/г для состава $\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$);

5) впервые для концентрационной серии образцов состава $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, обладающей в системе $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ наибольшими значениями намагниченности насыщения, установлена зависимость резонансных частот от содержания кобальта ($\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 1,3 ГГц и 4,7 ГГц, $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 1,6 ГГц и 5,3 ГГц, $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 2,2 ГГц и 6,5 ГГц, $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 2,7 ГГц и 8,2 ГГц, $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 2,6 ГГц и 9,3 ГГц, $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 2,2 ГГц и 9,8 ГГц, $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 2,1 ГГц и 10,2 ГГц, $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 2,2 ГГц и 11 ГГц).

Практическая значимость работы

Созданные и охарактеризованные в результате проведения работы ферриты системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ имеют перспективу внедрения в качестве функциональных материалов для применения в электронике, сенсорике, радиопоглощающих материалах и др. Созданные в результате проведения исследования карты распределения значений магнитных характеристик (температуры Кюри, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила) по полному концентрационному треугольнику обеспечивают возможность эффективного подбора материалов с требуемыми для конкретных применений рабочими характеристиками.

Примером применения созданных материалов является самокалибрующий датчик температуры оригинальной конструкции. Для этого устройства созданы рабочие элементы, включающие наборы из пяти ферритов с заданными значениями температуры Кюри (патент РФ на изобретение № RU 2819824 С1).

Методология и методы диссертационного исследования

Для изучения ферритов системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ использован системный подход, позволивший определить условия синтеза ферритов полного

концентрационного треугольника, установить зависимость параметров кристаллической решетки от химического состава материала, а также построить карты распределения значений рабочих характеристик созданных материалов (температура Кюри, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила, частоты резонансов).

Для получения материалов применен метод твердофазного синтеза, с использованием трубчатых лабораторных печей, оснащенных ПИД (пропорционально-интегрально-дифференцирующими) регуляторами температуры.

Физико-химическая характеристика полученных материалов проведена следующими методами:

- 1) морфология поверхности и локальный химический состав образцов определены на растровом электронном микроскопе высокого разрешения Jeol JSM7001F, оснащённом энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-Max;
- 2) рентгенофазовый анализ, в том числе высокотемпературный, выполнен на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием высокотемпературной термоприставки НТК 1500 (Anton Paar);
- 3) фазовые превращения изучены в диапазоне температур комн. – 800 °С в атмосфере аргона методом дифференциальной сканирующей калориметрии на термическом анализаторе Netzsch марки STA 449 F1 Jupiter;
- 4) магнитные свойства измерены на вибрационном магнитометре VSM LakeShore 7407;
- 5) индуктивность и соответствующие температурные зависимости определены на измерителе иммитанса Е7–30;
- 6) частотные зависимости комплексной проницаемости СВЧ измерены в диапазоне 0,1–20 ГГц методом пропускания-отражения в коаксиальной линии диаметром 7/3 мм с использованием векторного анализатора сети.

Подробная информация о методах получения, исследовательском оборудовании и режимах его применения приведена во второй главе диссертационной работы.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) оптимизация комплексов физико-химических параметров на основе анализа системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ (замещение x и y в $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где x и/или $y = 0 \dots 1$ с шагом 0,1) гарантирует получение монофазных поликристаллических ферритов со структурой шпинели и создание образцов составов полного концентрационного треугольника указанной системы;

2) полные концентрационные зависимости для тройной системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ (замещение x и y в $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где x и/или $y = 0 \dots 1$ с шагом 0,1), синтезированной в унифицированных условиях, позволяют установить количественные связи параметров кристаллической решетки с химическим составом для прогнозирования структурных характеристик материалов на этапе проектирования;

3) карты распределения температуры Кюри, намагниченности насыщения, остаточной намагниченности, коэрцитивной силы, частот резонансов на полном концентрационном треугольнике системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ (замещение x и y в $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где x и/или $y = 0 \dots 1$ с шагом 0,1) дают возможность целенаправленного подбора и оптимизации состава феррита под конкретные практические применения.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационного исследования, обеспечивается применением современных физико-химических методов, которые позволяют изучить кристаллическую структуру, фазовый и химический составы, морфологию поверхности, магнитные и электродинамические свойства поликристаллических образцов. Полученные данные не противоречат результатам исследований, опубликованным в современной научной литературе.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих специализированных 9 всероссийских и международных конференциях: RusMetalCon–2021 (г. Челябинск, 2021 г.); VIII Euro–Asian Symposium «Trends in MAGnetism» – EASTMAG–2022 (г. Казань, 2022 г.); IV Байкальский материаловедческий форум (г. Улан-Удэ – оз. Байкал, 2022 г.); IV, V International Baltic Conference on Magnetism – IBCM (г. Светлогорск, 2021, 2023 г.); IX, X International Scientific Conference Actual Problems of Solid State Physics «APSSP» (г. Минск, Беларусь, 2021, 2023 г.); XII, XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev» (г. Санкт-Петербург, 2021, 2024 г.).

Личный вклад автора

Определение темы исследования, формулирование цели и задач, а также основных выводов осуществлены автором в сотрудничестве с научным руководителем. Автор диссертации самостоятельно провела анализ литературных источников, разработала методику и выполнила синтез образцов, провела их исследование, включая определение фазового и химического состава, изучение морфологии и свойств. Автор самостоятельно выполнила интерпретацию и анализ полученных результатов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, библиографического списка. Общий объем работы составляет 116 страниц, 39 рисунков, 7 таблиц. Список литературы содержит 172 наименования.

Основные публикации по теме диссертационной работы

По результатам диссертационного исследования опубликовано 10 печатных работ, из них 3 – публикации в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК России, 7 – публикации в изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, а также получен 1 патент РФ на изобретение.

Финансирование

Исследование выполнено в рамках работы по стратегическому проекту «Фундаментальные основы синтеза и эксплуатации перспективных материалов» программы «Приоритет-2030».

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору, профессору РАН Виннику Д.А. за ценные советы и помощь в процессе работы над диссертацией. Автор благодарит к.ф.-м.н. Живулина В.Е., д.х.н., профессора Авдина В.В., д.х.н. Жеребцова Д.А., д.ф.-м.н. Труханова А.В., а также коллектив НОЦ «Нанотехнологии» НИИ перспективных материалов и технологий ресурсосбережения Южно-Уральского государственного университета за помощь в подготовке диссертации, ценные консультации, помощь в проведении экспериментов и анализе результатов. Автор выражает благодарность за проведение исследований, интерпретацию результатов и профессиональные консультации к.х.н., доценту Панкратову Д.А., МГУ имени М.В. Ломоносова (мессбауэровские исследования), научному коллективу под руководством д.ф.-м.н., профессора Перова Н.С., МГУ имени М.В. Ломоносова (магнитные измерения) и Зезюлиной П.А., Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН (микроволновые исследования).

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Краткая история исследования феррит-шпинелей

Первым магнитным материалом, известным человечеству, стал магнитный железняк – минеральная форма магнетита (Fe_3O_4), который намагничен естественным образом. В ходе первых значительных научных исследований магнитных оксидов во второй половине XIX века, в 1878–1896 годах, установлено образование магнитных оксидов из оксидов металлов и Fe_2O_3 . Вейссом впервые исследованы магнитные свойства магнетита и выяснено, что его намагниченность насыщения примерно равна показателю металлического никеля, а температура Кюри находится между температурами Кюри железа и никеля. Около 1928 года Форестье синтезировал материалы состава CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , SrFe_2O_4 , BaFe_2O_4 , PbFe_2O_4 , CaFe_2O_4 и CdFe_2O_4 , а также определил их намагниченность и точку Кюри. С тех пор стартовал необратимый процесс накопления знаний в этой области, что положило начало бурному развитию ферритов [1].

В 1930 г. ученые Токийского технологического института Такеи и Като обнаружили, что оксиды, содержащие железо и двухвалентные катионы, обладают характерными магнитными свойствами. Открытие этих «ферритов» привело к созданию корпорации TDK в 1935 г. В 1948 г. Неель дал теоретическое описание ферримагнетизма, успешно объяснив магнитные свойства цинковых ферритов, разработанных Такеи и Като [2].

Почти одновременно, исследования, проведенные в лабораториях Philips в Нидерландах в 1940-х и 1950-х г., также внесли решающий вклад в развитие ферритов. В 1950 г. они создали феррит бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), а десятилетие спустя разработали феррит стронция. Крупномасштабное производство телевизоров в 1950-х г. стало причиной бурного развития ферритовой промышленности.

С тех пор ферриты стали использовать в большинстве электронных устройств. В настоящее время применение ферритов охватывает широкий спектр коммерческих целей – от медицины до квантовых вычислений. Исследователи во

всем мире решают задачу поиска новых свойств и применений ферритов. Значительную часть исследований в области ферритов проводят в Индии и Китае, за которыми следует США [3; 4].

Таким образом, ферриты являются важнейшим инструментом в промышленном арсенале с тех пор, как их впервые начали массово производить в середине XX века.

1.2 Кристаллическая структура ферритов со структурой шпинели

Ферриты со структурой шпинели кристаллизуются в кубической кристаллической решетке с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ и могут быть представлены в виде общей формулы $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4$. Ферриты со структурой шпинели имеют плотноупакованную кристаллическую структуру. Идеальная структура шпинели представляет собой плотноупакованный кубический массив атомов кислорода, представленный на Рисунке 1 (CIF-файл 1010130 [5]), в котором одна восьмая часть тетраэдрических позиций и половина октаэдрических позиций заняты катионами [6]. Тетраэдрические позиции называют А-подрешеткой (синий цвет), а октаэдрические позиции – В-подрешеткой (зеленый цвет). Ионы металлов в элементарной решетке занимают 8 А-положений и 16 В-положений. Таким образом, элементарная ячейка состоит из 8 формульных единиц ($Z = 8$).

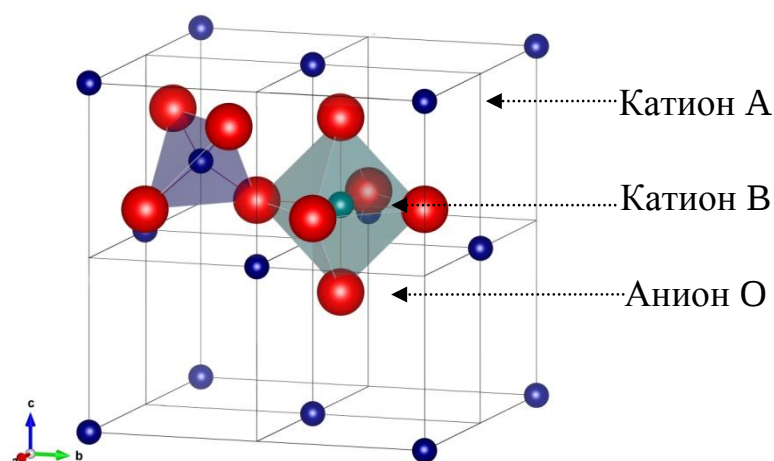


Рисунок 1 – Элементарная ячейка шпинели

Положение атома кислорода в решетке шпинели определяется значением кислородного параметра u . Эту величину определяет соотношение катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Среднее значение катионных радиусов определяет значение параметра ячейки a . Параметр решетки можно выразить, рассматривая средние проекции длин тетраэдрических и октаэдрических связей в элементарной ячейке следующим образом [6]:

$$a = \frac{8(\text{длина связи А})}{3\sqrt{3}} + \frac{8(\text{длина связи В})}{3}. \quad (1)$$

Главным образом на свойства шпинели оказывает распределение катионов на вышеупомянутых подрешетках в элементарной ячейке. Вид катиона металла определяет его предпочтение занять ту или иную подрешетку. Положение магнитных катионов на обеих подрешетках приводит к антипараллельному расположению спиновых магнитных моментов, что напрямую влияет на магнитные свойства ферритов [1].

По положению катионов на А и В подрешетках различают нормальную, обращенную и смешанную шпинель. В случае, когда катионы двухвалентных металлов занимают тетраэдрические, а катионы железа октаэдрические положения, ферриты с таким распределением называют ферритами нормальной шпинели, которые можно выразить формулой $[\text{Me}^{2+}]_A[\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$. На каждой подрешетке оказывается только один тип катиона. Примером может послужить

феррит цинка [7; 8]. Обратный случай, когда двухвалентные катионы занимают октаэдрические позиции, а трехвалентные катионы железа занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции, представляет собой структуру обратной шпинели. Структурная формула обратной шпинели: $[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ [9]. Минерал со структурой шпинели природного происхождения Fe_3O_4 является примером обратной структуры шпинели, то есть FeFe_2O_4 , где двухвалентный Fe^{2+} занимает октаэдрические позиции, а трехвалентный Fe^{3+} занимает как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции [10].

Существует также и промежуточное между нормальным и обращенным распределением катионов. Двухвалентные и трехвалентные катионы Fe^{3+} занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции в смешанной структуре шпинели. В общем виде – $[\text{Fe}^{3+}\text{Me}^{2+}_{1-x}]_A[\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{Me}^{2+}_x]_B\text{O}_4$.

На распределение катионов в структуре шпинели влияет радиус катиона. В структурах шпинели А-подрешетку обычно считают меньшей по объему, чем В-узел, поэтому ионы с малым радиусом с большей вероятностью заполняют А-подрешетку. Ионы с большим радиусом с большей вероятностью заполняют В-подрешетку. Также оказывает влияние кулоновское взаимодействие: В-узел окружен шестью ионами кислорода, а А-узел окружен четырьмя ионами кислорода. Следовательно, В-участок более электроотрицателен, чем А-участок, и катионы с более высокой валентностью более склонны занимать В-подрешетку и др. [11].

Представленные в работе образцы ферриты никеля, цинка и кобальта, а также их непрерывные твердые растворы имеют следующую тенденцию к распределению катионов на подрешетках А и В. Катионы Ni^{2+} предпочтительно занимают В-подрешетку, что объясняется влиянием энергии электронной связи. Zn^{2+} имеет тенденцию образовывать общую связь с анионом кислорода и, как правило, занимает А-подрешетку [12]. Катионы кобальта и железа могут занимать как тетраэдрические А, так и октаэдрические В позиции кислородной подрешетки

[13]. Если шпинели содержит несколько различных видов катионов, то имеющие тенденцию занимать предпочтительные позиции, также займут эти положения.

1.3 Свойства материалов со структурой шпинели

Шпинельные ферриты представляют собой уникальный класс материалов с разнообразными магнитными, электрическими и химическими свойствами, что делает их ключевыми для многих технологических приложений. Исследование их свойств остается актуальной задачей в области материаловедения и прикладной физики. Шпинельные ферриты обладают сильными магнитными свойствами, включая ферромагнетизм и антиферромагнетизм, в зависимости от состава и структуры, а также химической стойкостью (устойчивость к коррозии и окислению) и термической стабильностью (постоянство фазового состава при изменении температуры и высокая температура Кюри отдельных ферритов).

1.3.1 Ферримагнетизм феррит-шпинелей

Спонтанная намагниченность в ферритовых материалах впервые была установлена Неелем в 1948 г., когда он обнаружил, что эти материалы демонстрируют совершенно иную магнитную структуру, чем магнитные материалы, о которых сообщалось ранее. В работе 1971 г. Неель заключил, что существуют вещества, ферромагнетизм которых обусловлен, как это ни удивительно, отрицательными взаимодействиями, т.е. наименьшей энергии соответствует антипараллельное расположение спинов, и свойства которых заметно отличаются от свойств классических ферромагнетиков. Такие вещества было предложено назвать ферримагнетиками [14]. Ферриты обладают ферримагнетизмом из-за сверхобменного взаимодействия между электронами металла и ионами кислорода.

В отличие от известных на тот момент ферромагнетиков, намагниченность насыщения у ферримагнетиков значительно ниже. Также отличие имеет

поведение парамагнитной восприимчивости, которая у парамагнетиков соответствует закону Кюри-Вейса:

$$\frac{H}{M} = \chi^{-1} = \frac{T-T_C}{C}, \quad (2)$$

где H – напряженность магнитного поля, M – намагниченность, χ – магнитная восприимчивость, T_C – температура Кюри, C – константа Кюри. У ферромагнетиков функция χ^{-1} от температуры является прямолинейной, у ферримагнетиков эта зависимость имеет форму гиперболы.

В шпинельных ферритах существует три вида магнитных взаимодействий между магнитными катионами. Магнитные катионы присутствуют в двух кристаллографически различных узлах решетки, а магнитное взаимодействие осуществляется через промежуточные ионы O^{2-} по механизму суперобмена. В шпинели эти магнитные моменты взаимодействуют через анионы, что приводит к ситуации, когда моменты ионов А- и В-позиций выровнены, т.е. А-А и В-В параллельны, но А-В антипараллельны, что соответствует ферримагнитному упорядочению (см. Рисунок 2). Энергия взаимодействия ферритов шпинели отрицательна и, следовательно, вызывает антипараллельную ориентацию. Однако величины намагниченности подрешеток А и В не равны, что приводит к результирующей намагниченности в ферритах [15; 16].

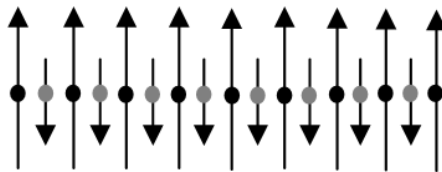


Рисунок 2 – Схематическая модель расположения спинов в ферримагнетиках

Расстояние от магнитных ионов до иона кислорода (через который происходит взаимодействие) и угол между магнитными ионами являются ключевыми факторами в определении величины энергии взаимодействия двух магнитных ионов. Угол 180° приводит к наибольшей обменной энергии, и она

имеет тенденцию очень быстро уменьшаться с увеличением расстояния. Относительные расположения катионов металлов и аниона кислорода представлены на Рисунке 3.

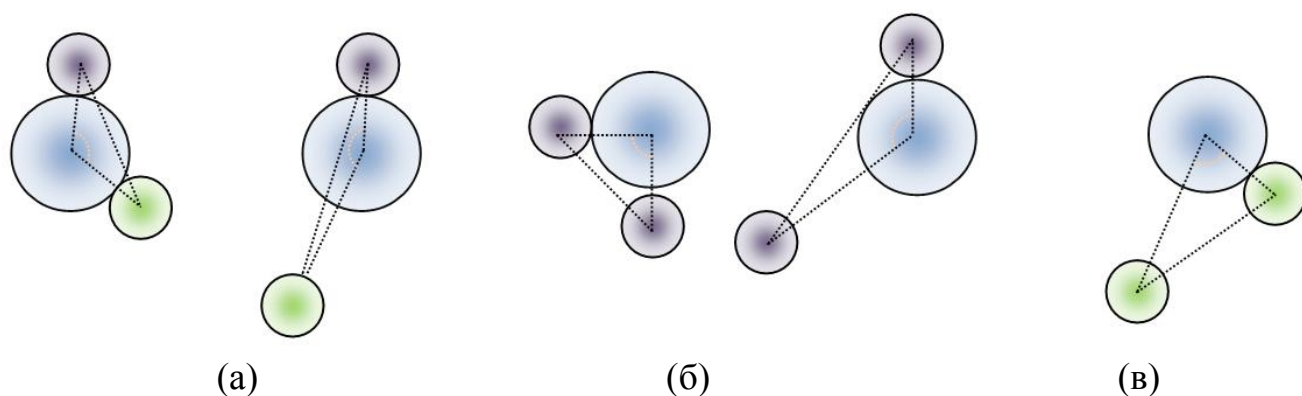


Рисунок 3 – Относительные расположения катионов металлов и аниона кислорода при (а) А-В взаимодействии, (б) В-В взаимодействии и (в) А-А взаимодействии.

Зеленый цвет – катион А, фиолетовый – катион В

На основании значений расстояния и угла можно сделать вывод, что из трех вариантов взаимодействие А-В имеет наибольшую величину, а взаимодействие А-А является самым слабым. Взаимодействие А-В является преобладающим. Спины ионов А- и В-узлов в феррите будут намагничены противоположно в подрешетках А и В с результирующим магнитным моментом, равным разнице между спинами ионов А- и В-узлов [1]. Обычно значение магнитного момента насыщения для решетки В (M_B) больше, чем у решетки А (M_A), так что результирующая намагниченность насыщения (M_S) может быть определена как $M_S = M_B - M_A$.

1.3.2 Физика ферромагнетизма

Понятие спонтанной намагниченности, введенное Вейссом, привело к теоретическому объяснению того, что, несмотря на наличие спонтанной намагниченности у ферромагнитных (ферримагнитных) материалов, их сильно намагнитить удастся не всегда. Он предположил, что материал состоит из

множества магнитных доменов, в которых направление спонтанной намагниченности варьируется от одного домена к другому.

В ненамагниченном состоянии магнитный материал содержит большое количество мелких магнитных доменов с параллельными спинами. Эти домены ориентированы во всех возможных направлениях, поэтому чистый магнитный момент равен нулю. Между двумя соседними доменами существует тонкая переходная зона, в которой ориентация постепенно меняется от направления, параллельного вектору намагниченности первого домена, до направления, параллельного вектору намагниченности второго домена. Эту переходную зону называют доменной стенкой.

Если приложено внешнее магнитное поле достаточной силы, все домены ориентируются в направлении этого поля. Такая ориентация может быть результатом реализации двух механизмов: (1) вращением, при котором направление спина всего домена поворачивается вместе с внешним полем; и (2) смещением стенки, при котором домены с благоприятной ориентацией спина увеличиваются за счет соседних доменов путем перемещения доменных стенок между ними. Что касается возникновения этих механизмов, то существует типичное различие между металлическими магнитами и ферритами. В металлах при слабом поле происходят только смещения стенок, тогда как в ферритах доменные стенки более фиксированы, и их труднее перемещать, чем в металлах (возможно, из-за пустот, присутствующих в материале). Отсюда с помощью процесса вращения можно добиться дальнейшего параллельного выравнивания с внешним полем.

Величина, в которой каждый из двух механизмов вносит вклад в магнитную проницаемость (μ_i), зависит от таких параметров, как частота поля H , химический состав, микроструктура керамического материала, температура, напряжение и т.д. Проницаемость является функцией частоты поля H . Проницаемость при нулевом значении H называются начальной; μ_i возрастает с ростом H до максимального значения $\mu_{\max}$, а затем уменьшается до значения насыщения 1. Для ферритов отношение $\mu_{\max}$: μ_i составляет 1 к 2 [17].

Для статического магнитного поля малой силы металлы могут достигать $\mu_i = 100000$, а ферриты имеют максимальную μ_i , равное примерно 10000. При использовании переменного магнитного поля высокой частоты μ_i металлов уменьшается из-за потерь на вихревые токи, в то время как у ферритов μ_i остается постоянным в области высоких частот, что расширяет области применений. Однако $\mu_{\max}$ уменьшается с частотой и асимптотически приближается к μ_i , поскольку доменные стенки «замораживаются» в материале и перестают следовать за переменным полем. Процессы вращения происходят легко, если материал полностью изотропен, что исключает предпочтение для определенного направления спина; в этом случае можно ожидать высокого значения μ_i . Для достижения высокой μ_i в ферритах должно быть минимальное количество источников анизотропии [18].

На поведение намагничивания шпинельных ферритов в значительной степени влияет анизотропия, и наиболее распространенными типами анизотропии являются: (1) магнитокристаллическая анизотропия, (2) анизотропия формы и (3) анизотропия напряжений. Легкая ориентация спинов в определенном направлении зависит от положения относительно кристаллографической оси. Магнитокристаллическая анизотропия возникает из-за спин-орбитальной связи и благоприятствует выравниванию намагниченности вдоль определенного кристаллографического направления. Направление, предпочтительное для магнитокристаллической анизотропии, называется осью легкого намагничивания материала. Поликристаллический образец без предпочтительной ориентации зёрен не демонстрирует чистой кристаллической анизотропии из-за усреднения по всем ориентациям. Магнитокристаллическая анизотропия специфична для каждого материала и не зависит от формы частиц. Ее можно рассматривать как анизотропию обменной энергии в различных направлениях кристалла.

Для кубической решетки шпинели энергия определенной ориентации равна E_c , $E_c = K (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2)$, где α_1 , α_2 и α_3 – углы ориентации с кристаллографическими осями. Для всех кубических ферритов магнитокристаллическая анизотропия K отрицательна, так что E_c является

минимумом для диагонального направления куба, где $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$. Симметричная форма, такая как сфера, не имеет анизотропии формы, в то время как несферический поликристаллический образец ей обладает. Прогнозируется, что анизотропия формы обеспечивает высокие значения коэрцитивной силы. Анизотропия напряжений связана с явлением магнитострикции, которое указывает на изменения формы магнитного материала. Различные внутренние и внешние напряжения, связанные с быстрым охлаждением, приложением внешнего давления, отжигом в магнитном поле, пластической деформацией или облучением ионным пучком, вызывают анизотропию напряжений. Магнитострикция – это упругое изменение формы магнитного тела при намагничивании. Если длина увеличивается в направлении намагничивания, магнитострикция становится положительной; если она уменьшается, магнитострикция становится отрицательной. Магнитокристаллическая анизотропия, магнитострикция и магнитная проницаемость существенно зависят от химического состава.

Описанные свойства зависят только от внутреннего состояния и непосредственно связаны с влиянием магнитных и электрических полей. Типичным примером характеристик материала, которые главным образом будут взаимодействовать с внешними полями и при которых имеет место обмен энергией между веществом и полем, служит явление ферромагнитного (ферримагнитного) резонанса. Природу ферромагнитного резонанса можно описать в общем виде следующим образом. Если ферромагнитный материал поместить в достаточно сильное внешнее магнитное поле, то, достигнув насыщения, вектор намагниченности будет ориентирован параллельно внутреннему магнитному полю в образце, если не учитывать анизотропию. При резком изменении направления внешнего магнитного поля вектор намагниченности будет стремиться перейти в новое равновесное состояние, определяемое измененным направлением поля. При этом вектор, стремившийся занять новое положение, будет совершать прецессионное движение, что является следствием гиромангнитных свойств элементарных магнитных моментов вещества,

центром которого является новое равновесное направление внешнего магнитного поля. Возникшая прецессия не может происходить бесконечно долго из-за наличия потерь энергии, и траектория движения вектора представляет собой не окружность, а спираль. Влияние потерь может быть компенсировано слабым поляризованным по кругу высокочастотным полем, приложенным в плоскости, перпендикулярной постоянному полю, вращающимся в том же направлении, что и вектор намагниченности, с частотой, близкой к собственной частоте прецессии. Таким образом, образец поглощает часть энергии высокочастотного поля для компенсации потерь и переходит в тепло, при этом возбуждается незатухающая прецессия, что и называют ферромагнитным резонансом [19; 20].

Особенности магнитного резонанса в ферримагнетиках обусловлены наличием двух и более магнитных подрешеток. Если рассматривать двухподрешеточную систему, известно, что каждая подрешетка обладает собственной резонансной частотой. Одна из них, низшая, совпадает с резонансной частотой ферромагнетика, а вторая, как правило, попадает в инфракрасную область спектра, что является прямым следствием наличия подрешеток [19].

1.4 Анализ возможностей применения соответствующих материалов в различных областях

В настоящее время все типы ферритов находят несколько применений в бесчисленном множестве областей, представленных на Рисунке 4. В качестве примеров можно привести стержни антенн, сердечники трансформаторов, микросхемы памяти, телекоммуникации, автомобили и др. Низкая проводимость, низкие потери вихревых токов и диэлектрические потери, а также высокая проницаемость являются основными факторами, определяющими возможности использования ферритов. Ферриты проявляют сильный ферримагнетизм, поскольку они обладают электронами металлов и ионами кислорода на узлах решетки с противоположным расположением спинов. Они демонстрируют чистую результирующую намагниченность из-за неравных антипараллельных

моментов спинов [8]. Благодаря собственному взаимодействию на атомном уровне между ионами кислорода и металла ферриты обладают более высоким удельным сопротивлением по сравнению с ферромагнитными металлами. Поскольку ферриты имеют различный химический состав, их магнитные свойства могут сильно различаться от одного элемента к другому, поскольку микроскопическая (атомная) структура состоит из двух или более магнитных подрешеток. Ферриты являются непроводящими магнитными средами, поэтому вихревые токи и омические потери в них меньше [9].



Рисунок 4 – Информация об областях применения ферритов [21]

Ферриты также можно классифицировать в соответствии с их магнитными свойствами на магнитомягкие и магнитотвердые ферриты. Мягкие ферриты используют для сердечников трансформаторов, импульсных источников питания, индукторов, преобразователей, фильтров электромагнитных помех, кинескопов, ярм и т.д. Их широко используют в телевидении, телекоммуникациях, космических исследованиях и военных устройствах. Все мягкие ферриты

являются ферромагнитными материалами с кубической кристаллической структурой и представлены формулой $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, где Me – катион переходного металла, такого как железо, никель, марганец или цинк. Мягкие ферриты демонстрируют временный магнетизм, т.е. ферромагнетизм возникает только при приложении магнитного поля. Они легко намагничиваются и размагничиваются, так что могут хранить или передавать магнитную энергию в виде переменных или других изменяющихся волновых форм. Второй тип – твердые ферриты, которые используют в микроволновых печах, носителях информации, магнитооптических носителях, телекоммуникациях и электронных устройствах. Они находят применение в сердечниках трансформаторов, электронно-лучевых трубках, небольших двигателях постоянного тока, компактных устройствах крутящего момента, магнитных защелках и т.д. Твердые ферриты проявляют ферромагнетизм в отсутствие внешнего поля. Они имеют высокую коэрцитивную силу, а также остаточную намагниченность после намагничивания. Твердые ферриты состоят из оксидов железа и оксидов бария или стронция. В магнитно-насыщенном состоянии они хорошо проводят магнитный поток с высокой магнитной проницаемостью.

1.4.1 Радиопоглощение и фильтрация ЭМИ

Широкое использование беспроводных приложений, таких как спутники, радары, мобильные телефоны, смарт-часы, Bluetooth, беспроводной доступ в сеть Интернет, новые системы автоматизации технологических процессов, радио и сотовая сеть, приносит большое удобство в мировую связь. С другой стороны, быстрое развитие этих технологий вызывает возрастание плотности высокочастотного электромагнитного излучения и электромагнитные помехи (ЭМП), которые опасны для жизни человека и окружающей среды. Всемирная организация здравоохранения выделяет проблему электромагнитного загрязнения как одну из наиболее острых в XXI веке. Одной из актуальных задач, стоящих перед современным материаловедением, является разработка

материалов, способных эффективно защищать (экранировать) человека от воздействия этого рода излучения. Кроме того, это также приводит к ухудшению работы сложных электронных устройств, генерируя ложные сигналы через гармоники. Поэтому для уменьшения загрязнения, вызванного этими вредными электромагнитными волнами, спрос на поглощающие микроволны материалы значительно возрос. Изготовление идеальных поглотителей микроволн, обладающих тремя необходимыми характеристиками (высокой поглощающей способностью, малой толщиной образца и широкой полосой поглощения) стало новой актуальной точкой исследований.

Предотвращение электромагнитного излучения от технологических продуктов может быть реализовано при создании высокоэффективных поглотителей СВЧ. Традиционно основными исследовательскими интересами являются магнитные металлы (Fe, Co, Ni и сплавы) и их оксиды [22; 23] и соответствующие сочетания этих компонентов. Исследования показали, что морфология, легирование, размер и дефекты частиц могут влиять на характеристики поглощения микроволн. В литературе представлено значительное количество работ, в которых в качестве эффективного поглощающего микроволновое излучение материала используют ферриты и композиты на их основе.

Так, в работе [24] исследовали композиционный материал на основе эпоксидной смолы и $\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (x : 0,0, 0,5 и 1,0)/ $\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученного золь-гель методом. Исследования поглощения электромагнитных волн показали минимальное значение RL (Reflection Loss coefficient) -30,91 дБ (99,9 % поглощения ЭМВ) на частоте 10,76 ГГц и максимальная полоса пропускания 1,81 ГГц. Установлено, что добавление Ni^{2+} смещает пики в область более высоких частот. Таким образом, путем изменения количества входящих в состав ионов можно варьировать рабочую частоту материала.

В работе [25] рассмотрены композиты на основе никель-цинкового феррита с ферритом цинка, полученного методом твердофазного синтеза. Выбор материала исследователи объясняют наличием высоких показателей

намагниченности насыщения, т.к. известно, что использование материалов с такими показателями позволяет создавать защитные покрытия более тонкими. В результате проведения работ были получены образцы, которые демонстрируют способность поглощения 90 % при -10 дБ, 99 % при -20 дБ и 99,9 % при -30 дБ. Композиты $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ демонстрировали относительно хорошие поглощающие свойства, за исключением некоторых образцов. RL составлял – 14 дБ (поглощение 90 %) на частоте 12,4 ГГц для 8/2, -19,7 дБ (поглощение 99 %) на частоте 12,7 ГГц для 6/4 и - 26 дБ (поглощение 99,9 %) на частоте 14,2 ГГц для 4/6. Частота поглощения этих композитов переместилась в диапазон 11 ГГц. При этом снизилась и поглощательная способность.

Ферриты являются наиболее широко используемыми материалами, поглощающими микроволновое излучение, для борьбы с угрозой электромагнитного загрязнения. Однако недостаточная емкость диэлектрических потерь является основной проблемой, ограничивающей их применение [26]. Чтобы справиться с этой задачей, авторами были исследованы три высокоэнтропийных образца ферритовой керамики типа шпинели, включая $\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $(\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных методом твердофазного синтеза. Среди представленных в работе трех высокоэнтропийных образцов феррит-шпинелей $(\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ показывает наилучшие характеристики поглощения электромагнитных волн. Его минимальные потери на отражение (RL) достигают -35,10 дБ на частоте 6,78 ГГц при толщине 3,5 мм, а оптимизированная эффективная ширина полосы поглощения составляет 7,48 ГГц от 8,48 до 15,96 ГГц при толщине 2,4 мм.

Исследователи вышеупомянутых работ и множества других предлагают использовать ферриты со структурой шпинели как одно из составляющих композитных материалов, применимых для разработки эффективного покрытия, поглощающего электромагнитное излучение.

1.4.2 Устройства хранения энергии

Из-за повышенного внимания к проблемам энергетики и окружающей среды возник большой интерес к разработке уникальных электрохимических устройств хранения энергии. Постоянное сокращение запасов нефти и растущая обеспокоенность, связанная с изменением климата требуют все более широкого использования экологически чистых альтернативных источников энергии, таких как солнечные и ветровые энергетические системы. Замена загрязняющих окружающую среду автомобилей с двигателями внутреннего сгорания на более эффективные транспортные средства с контролируемыми выбросами, такие как гибридные автомобили или, в идеале, электромобили, является еще одним насущным требованием современного общества. Этот разрыв в работе требует подходящих систем хранения для эффективной работы установок возобновляемой энергии; аналогично, необходим источник питания для приведения в действие электродвигателя в гибридных электромобилях (HEV) и электромобилях (EV). Среди них литий-ионные аккумуляторы привлекают большое внимание из-за их высокой энергоэффективности и являются идеальными кандидатами для этой цели. Однако, хотя эти аккумуляторы являются устоявшимися коммерческими продуктами, требуются дальнейшие исследования и разработки для улучшения их производительности в соответствии с требованиями HEV и EV. В частности, необходимо повысить безопасность, снизить стоимость и увеличить плотности энергии. Стоимость аккумулятора в значительной степени зависит от рыночной цены его компонентов (особенно кобальта), а плотность энергии все еще слишком низка, чтобы ограничить вес аккумуляторной батареи в транспортном средстве. Задача состоит в том, чтобы сделать шаг вперед, перейдя от интеркаляционной химии к новым концепциям, которые могут повысить безопасность и обеспечить резкое снижение стоимости и, в частности, скачок плотности энергии. Это непростые задачи; однако, важность конечной цели, т.е. обновление энергетической политики автомобильного рынка, быстро привела большинство развитых стран, таких как Северная Америка, Европа и Азия, к выделению значительных финансовых инвестиций для их достижения.

Ферриты MFe_2O_4 ($M = Ni, Co$ и Zn) широко одобрены как благоприятные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Начальные зарядные емкости этих ферритовых материалов обычно превышают $1000 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$, что примерно в три раза больше, чем у обычно используемых углеродных материалов. Однако крайне мало усилий направлено на оптимизацию, например, $CuFe_2O_4$ в литий-ионных аккумуляторах. Фактически, $CuFe_2O_4$ рассматривают как перспективный анодный материал для литий-ионных аккумуляторов не только из-за его низкой стоимости, высокой распространенности и экологической безопасности, но и благодаря высокой теоретической емкости ($896 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$). В одном исследовании использовали анодный материал $NiFe_2O_4$, полученный гидротермальным методом при низкой температуре, который продемонстрировал высокую удельную емкость $1314 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ [30]. Однако емкость снизилась до $790,8$ и $709,0 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока $0,2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ после двух и трех циклов соответственно. В другом проекте был представлен метод создания самоорганизующихся гибридных наноллистов феррита и углерода в качестве анодного материала, который показал отличные электрохимические характеристики, включая удельную обратимую емкость до $960 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$, а также хорошую стабильность в процессе циклирования и отличные скоростные характеристики. Также были исследованы слоисто-уложенные мезопористые пластины $CoFe_2O_4$, применяемые в литий-ионных аккумуляторах. В другой работе сообщили о синтезе и характеристиках мезопористых микросфер $MnFe_2O_4$ в качестве анодного материала. Кроме того, были созданы мезопористые композиты феррита цинка и графена с применением простых методов соосаждения, что позволяет использовать их в аккумуляторных приложениях [27–31].

1.4.3 Электроника

Как уже отмечено ранее, шпинельные ферриты обладают ферромагнитными свойствами. Их магнитные моменты упорядочены даже при отсутствии внешнего магнитного поля. Они имеют высокую намагниченность насыщения и остаточную

намагниченность, низкие диэлектрические потери, низкие магнитные потери и высокое удельное сопротивление. При работе устройств на высоких частотах возникают значительные потери энергии, связанные с перемагничиванием материала в переменном магнитном поле, и которые приводят к нагреву материала и снижению эффективности устройств. Для создания эффективных высокочастотных устройств необходимы магнитные материалы, которые при высоких частотах сохраняли бы высокую магнитную проницаемость и имели бы очень низкие потери. Каждый год растет количество научных работ, направленных на решение обозначенной проблемы. Использование магнитных ферритовых материалов представляет особый интерес, в том числе и использование известных никель-цинковых ферритов [32; 33]. Однако низкое удельное сопротивление и низкая добротность Ni-Zn феррита на высоких частотах ограничивают его применение в современных электронных устройствах.

В литературных данных представлено множество работ по частичному замещению (легированию) двухвалентных катионов в никель-цинковых ферритах элементами Cu, Co, Mn. В работе [34] проведено комплексное исследование Mn и Co-замещенных никель-цинковых ферритов, в результате чего отмечено, что намагниченность насыщения объемных ферритов лежит в пределах 61–91 эме/г для системы Ni-Zn-Co. По сравнению с нелегированным ферритом, Co-замещенный материал имел более высокие значения намагниченности. Максимальное значение удельного электросопротивления составило 1,3 МОм·см для образца состава $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

В работе [35] проведено систематическое исследование структурного, диэлектрического и магнитного отклика поликристаллических Co-замещенных Ni-Zn-ферритов. Результаты показали, что комплексная диэлектрическая проницаемость уменьшалась (при $x = 0, 0,4$; $\varepsilon_r = 13,3$ и $9,5$ при $8,2$ ГГц), тогда как с увеличением концентрации Co проницаемость возрастала до $x = 0,2$ (для $x = 0, 0,2, 0,4$; $\mu' = 0,72, 0,85, 0,76$ при $8,2$ ГГц). При 300 К намагниченность насыщения и эффективная магнитокристаллическая анизотропия возрастали, достигая максимума при $x = 0,2$ ($M_s = 63,3$ эме/г, $k_1 = 1,58 \cdot 10^5$ эрг/см³), а затем следовало

уменьшение при дальнейшем увеличении концентрации Co . В случае 5 К намагниченность насыщения следовала той же тенденции, что и 300 К, тогда как эффективная магнитокристаллическая анизотропия возрастала с ростом концентрации Co . Коэрцитивная сила медленно возрастала при 300 К, но резкое увеличение обнаружено в случае 5 К (для $x = 0, 0,2$, $H_c = 142, 2215$ Э соответственно). Исследование показало, что ферриты Ni-Zn, легированные кобальтом (обладающие высокой намагниченностью насыщения, низкими диэлектрическими потерями и умеренной анизотропией при комнатной температуре) подходят для высокочастотных применений.

Микроволновая диэлектрическая керамика выполняет определенные функции в цепях микроволнового диапазона (300 МГц ~ 300 ГГц, что соответствует электромагнитной длине волны $1\text{ м} \sim 1\text{ мм}$). В современных средствах связи микроволновую диэлектрическую керамику широко используют в резонаторах, фильтрах, диэлектрических подложках, диэлектрических антеннах и контурах диэлектрических волноводов. Внешние компоненты и модули, используемые в микроволновых системах, таких как персональные системы связи, спутниковая связь, компьютерные беспроводные и сетевые системы, глобальные системы позиционирования и т.д., являются ключевыми компонентами систем беспроводной связи. Когда частота связи повышается до диапазона миллиметровых волн (> 30 ГГц), слишком высокая диэлектрическая проницаемость приводит к тому, что размеры устройств должны быть очень маленьким, что увеличивает техническую сложность и стоимость обработки, а также приводит к большой задержке сигнала. В последние годы, в связи с развитием СВЧ-техники и оборудования в сторону миниатюризации, интеграции и гражданского использования, специалисты ведут всесторонние исследования диэлектрических материалов. В то же время развитие методов и устройств для исследования материалов в последние два десятилетия расширило возможности характеристической оценки объектов, что привело к появлению новых применений ранее известных материалов.

По сравнению с существующими коммерческими материалами для микроволнового/миллиметрового диапазона, функциональная керамика замещенной феррит-шпинели может эффективно снизить диэлектрические потери в устройствах для микроволнового/миллиметрового диапазона, снизить общую стоимость производства и решить проблемы неудовлетворительного рассеивания тепла, а также послужить важной теоретической и экспериментальной базой для многофункциональных композитных материалов. На основе таких многофункциональных материалов могут быть разработаны новые СВЧ-устройства.

1.4.4 Сенсорика

Помимо приведенных примеров, ферритовые материалы используют во многих устройствах в качестве составляющей чувствительных компонентов датчиков. В современных литературных источниках есть упоминания, где авторы рекомендуют использовать феррит-шпинели в качестве элементов разнообразных датчиков (например, датчиков утечки газов, температуры, влажочувствительных датчиков и т.д. [36]). Феррит является химически стабильным материалом, относительно дешевым и простым в изготовлении, что определяет преимущества его использования. В современных источниках особое внимание уделено ферриту никеля – одному из коммерчески важных магнитомягких материалов, обладающих обратной структурой шпинели, проявляющий ферромагнетизм. Феррит используют в высокочастотных областях электроники благодаря своей замечательной высокочастотной магнитной проницаемости, высокому электрическому сопротивлению и низким диэлектрическим потерям. Магнитные параметры, такие как намагниченность насыщения и коэрцитивная сила, имеют большое технологическое значение с возможностью управления характеристиками феррита, таким образом можно «настроить» рабочую температуру и частоту. Степень модификации этих параметров зависит от природы заместителя, степени замещения и предпочтительного кристаллографического положения заместителя [37].

Датчики утечки газа состоят из преобразователя и активного слоя для преобразования химической информации в другую форму электронного сигнала, такую как изменение частоты, изменение тока или изменение напряжения. Крайне важно обнаруживать присутствие опасных газов, поскольку окружающая среда, в которой мы живем, состоит из людей, растений и животных как ее основных обитателей, поэтому безопасность их жизней имеет первостепенное значение. В основном, традиционные методы обнаружения производят системы, которые издадут звуковой сигнал тревоги, чтобы уведомить людей об утечке газа. Однако на протяжении многих столетий для обнаружения различных газов используют различные технологии газовых датчиков, включая полупроводниковые, каталитические, электрохимические, оптические и акустические. Эксплуатационные характеристики каждого датчика основаны на некоторых свойствах, включая чувствительность, селективность, предел обнаружения, время отклика и время восстановления. Селективность относят к характеристике, которая определяет, избирательность реагирования на аналит или группу аналитов. Предел обнаружения – это самая низкая концентрация аналита, которую может обнаружить датчик при данных условиях. Время отклика – это время, необходимое датчику для реагирования на ступенчатое изменение концентрации. Время восстановления – это время, необходимое сигналу для возврата к исходному значению после ступенчатого изменения концентрации. Обнаружение газа играет все более важную роль для ряда различных потребностей, таких как защита окружающей среды, безопасность (обнаружение взрывоопасных газов), контроль ферментации в пищевой промышленности, диагностика и мониторинг состояния пациентов, а также бытовое использование для обнаружения горючих газов.

Газовые датчики на основе феррита механически прочны, относительно недороги и обладают превосходными сенсорными возможностями. Когда химическая реакция происходит на ферритовых поверхностях, происходит процесс переноса электронов между молекулами газа и ферритовыми поверхностями, что приводит к изменению электропроводности/сопротивления.

Это меняет позиционирование ферритов-шпинелей как альтернативных материалов на рынке газовых датчиков. Исследовано использование NiFe_2O_4 в качестве датчика для обнаружения Cl_2 в воздухе [38]. Также известно, что MgFe_2O_4 и CdFe_2O_4 чувствительны и селективны к сжиженному нефтяному газу и C_2H_2 [39]. Капсе и др. синтезировали Ni-Zn-ферриты методом цитратного золь-геля, где добавление палладия в Ni-Zn-феррит показывает улучшение чувствительности и времени отклика по отношению к этанолу [40]. Значительная часть работ посвящена способности феррита цинка детектировать газ. Частицы феррита цинка поглощают кислород при контакте с воздухом. Поглощенный кислород притягивает электроны, что приводит к снижению проводимости цинкового феррита. Когда такой феррит цинка вступает в контакт с восстановительными газами, электроны высвобождаются обратно в феррит цинка, что приводит к увеличению проводимости. В настоящее время частицы ферритов цинка широко используют для электрохимических и газовых датчиков. Управляя структурой и морфологией, можно улучшить чувствительные свойства цинковых ферритов. Кроме того, многие исследователи доказали, что наночастицы ZnFe_2O_4 проявляют превосходную чувствительность и селективность по отношению к газам и спиртам [41].

В следующей работе [42] авторы исследовали поведение феррита магния, легированного рубидием, при измерении влажности. В работе сообщали о влиянии Rb^{3+} на структурные, микроструктурные и влапочувствительные свойства $\text{Mg}_x\text{Rb}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,025 - 0,1$). Образцы были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Влапочувствительные характеристики исследовали, подвергая материал воздействию широкого диапазона относительной влажности от 10 до 90 % при комнатной температуре. Авторами был проведен следующий анализ: при увеличении содержания рубидия размер частиц уменьшался, пористость увеличивалась, чувствительность к влажности значительно улучшалась. Зависящие от морфологии характеристики измерения влажности ферритов, легированных рубидием, позволяют

предположить, что они лучше всего подходят для высокопроизводительных датчиков влажности нового поколения, работающих при комнатной температуре.

Также возможно использовать материал в качестве рабочих элементов датчиков положения. Принцип действия таких устройств основан на изменении амплитуды колебаний генератора при внесении в чувствительную зону выключателя металлического, магнитного, ферромагнитного или аморфного материала определенных размеров. На примере никель-цинк-кобальтовых ферритов комбинация магнитных катионов (кобальт и никель) и немагнитного катиона цинка позволит эффективно управлять магнитными параметрами. Включение в состав оксида кобальта CoO приводит к низким значениям показателя температурного коэффициента магнитной проницаемости.

1.5 Методы синтеза феррит-шпинелей

Методы синтеза играют важную роль в производстве высококачественных ферритовых материалов с точки зрения морфологии, чистоты, стабильности и площади поверхности. Выбор метода синтеза ферритовых материалов имеет критическое значение, поскольку он напрямую влияет на их физико-химические свойства, а следовательно, и на эффективность применения в различных областях. Помимо этого, важно учесть масштабируемость, если стоит задача серийного производства. Важны также экологические аспекты, поскольку некоторые технологии могут производить токсичные отходы или требовать использования редких и дорогостоящих материалов. Важна также экономическая эффективность.

1.5.1 Метод твердофазной реакции

Метод твердофазного синтеза ферритов является одним из самых доступных и экономически выгодных методов. Обычно для синтеза используют оксиды соответствующих элементов или карбонаты. Исходную стехиометрическую смесь оксидов смешивают. Этого можно достичь с использованием высокоэнергетического механохимического измельчения, как правило, в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице. Это не только

тонкодисперсные порошки, которые могут быть наноразмерными после длительного измельчения, но и фактический синтез соединений может происходить посредством химической сборки со значительно сниженной энергией активации из-за малого размера частиц и энергии от процесса измельчения. Подбор соотношений смеси оксидов, измельчающих шаров и измельчающей среды индивидуален. После просушивания измельченной и гомогенизированной смеси порошок подвергают прессованию, что позволяет существенно повысить диффузию при последующем высокотемпературном нагреве и обеспечивает снижение продолжительности термообработки при ферритизации материала. Предварительное измельчение исходного порошка смеси оксидов позволяет снизить температуру синтеза [43–45]. Температура и время изотермической выдержки также подбирают индивидуально под те или иные материалы с учетом фазовых превращений исходных компонентов.

Основным недостатком методики является отсутствие возможности получения наноразмерных материалов из-за высокой температуры процессов. Для этих задач более целесообразно использование других методов получения ферритов, большинство из которых будет обсуждено в следующих разделах.

1.5.2 Золь-гель синтез

Золь-гель метод синтеза или золь-гель метод автосжигания позволяет получить наноструктурированные частицы феррита. Этот метод довольно прост, быстр и экономичен, поскольку не образует никаких промежуточных продуктов. Стехиометрию и размер кристаллитов можно легко контролировать, а исходные материалы, включая соли нитратов металлов и органическое топливо, легкодоступны. Смешивание нитратов металлов и органического растворителя образует коллоидный гель, pH которого должен быть нейтральным, что регулируется добавлением раствора аммиака. Этот раствор необходимо непрерывно перемешивать с одновременным нагревом в интервале от 80 до 100 °C для удаления избыточной жидкости, присутствующей в реакционной смеси. Непрерывное перемешивание с использованием магнитной мешалки с

подогревом приводит к образованию геля. Через некоторое время он воспламеняется с образованием черно-коричневой пенной золы, называемой порошковым ксерогелем [46–48]. Размер ферритового порошка зависит от температуры, скорости удаления жидкости и органического растворителя.

Полученный порошок в конце следует прокалить при высоких температурах для получения фазово-чистых ферритов. Температурно-временной режим прокаливания подбирается экспериментальным путем и в основном зависит от химического состава планируемого образца. Однако стоит отметить, что в сравнении с температурой ферритизации в твердофазном методе синтеза температура отжига в золь-гель методе значительно ниже. Для получения однородности отожженного порошка возможен дополнительный этап с измельчением в ступке в течение определенного количества времени, после чего следует дополнительный процесс отжига [49; 50].

1.5.3 Гидротермальный метод

Процесс гидротермального синтеза состоит из гетерогенной реакции в присутствии водного растворителя под высоким давлением и температурой для растворения и перекристаллизации материалов, которые относительно нерастворимы в обычных условиях. Такая обработка может быть использована для получения высокой чистоты и однородности, симметрии кристаллов, метастабильных соединений с уникальными свойствами, узкого распределения размеров частиц, с использованием простого оборудования, низкого энергопотребления, быстрой реакции и малого времени пребывания, особенно для роста кристаллов с полиморфными модификациями или с низкой растворимостью. Гидротермальный метод является одним из наиболее перспективных методов синтеза для крупномасштабного производства ферритовых материалов различных форм и размеров.

1.5.4 Метод соосаждения

Химическое вещество, которое заставляет жидкий раствор превращаться в твердое вещество, называется «осадитель», и оно используется для синтеза однородных наночастиц. В этом методе водный раствор содержит смесь двухвалентных и трехвалентных переходных металлов в смешанной форме в мольном соотношении 1:2 соответственно. Растворимые соли, содержащие Fe(III), обычно используются в качестве источника трехвалентного металлического иона, а эксперимент обычно проводится в щелочной среде. Метод синтеза требует тщательной регулировки и контроля pH для приготовления высококачественных ферритовых материалов. pH раствора обычно регулируется с помощью раствора аммония или раствора гидроксида натрия. После этого следует энергичное перемешивание или взбалтывание раствора в инертных условиях, с контролем температуры. Полученный порошок необходимо отжигать при различных температурах от 500 до 1000 °C для получения фазово-чистых ферритов.

1.6 Твердые растворы на основе Ni–Zn ферритов

Одними из первых ферритов, получивших широкое практическое применение, являются ферриты на основе твердых растворов $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4$ [51–54]. В 1950 г. были разработаны первые составы этой системы. Еще тогда исследователей привлекло внимание уникальность этих материалов, которая заключается в большом значении начальной магнитной проницаемости. Путем варьирования химического состава, а именно сочетанием магнитных катионов никеля и диамагнитных катионов цинка, приводящим к снижению сверхобменного взаимодействия, удалось получить никель-цинковые ферриты с точкой Кюри, лежащей в области комнатных температур. Таким образом, получены материалы с большим значением начальной магнитной проницаемости, т.к. по мере приближения к точке Кюри это значение возрастает, достигая максимума в самой точке Кюри. Помимо этого, никель–цинковые ферриты имеют существенную востребованность в высокочастотных приложениях из-за высокого

электрического сопротивления постоянному току, высокой намагниченности насыщения и высокой термостабильности.

Как уже сказано ранее в параграфе 1, феррит никеля имеет структуру обратной шпинели, в то время как феррит цинка, как известно, имеет структуру нормальной шпинели, но твердый раствор $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4$ обладает смешанной структурой шпинели. В цинковом феррите цинк имеет диамагнитную природу; в никелевом феррите никель имеет ферромагнитную природу. В целом, чистый магнитный момент в шпинельном феррите определяется ионами металла, занимающими позиции А и В. В никель-цинковых ферритах ионы цинка занимают А подрешетку, а ионы никеля занимают подрешетку В вместе с ферромагнитными ионами железа, что приводит к максимальному магнитному моменту, что делает эти Ni-Zn-ферриты пригодными для использования в различных областях промышленности [55; 56]. Никель-цинковые ферриты являются магнитомягкими ферромагнитными материалами, имеющими низкую магнитную коэрцитивную силу, низкую диэлектрическую проницаемость, высокую коррозионную стойкость, чрезвычайно высокое удельное сопротивление, высокую проницаемость и небольшие потери на вихревые токи в диапазоне высоких частот [57; 58]. Микроструктура и перечисленные свойства этих ферритов очень чувствительны к методу синтеза, как обозначено ранее в разделе «Методы синтеза феррит-шпинелей», и количеству составляющих оксидов металлов, примесей или степени замещения легирующими элементами. Никель-цинковые ферриты с их простотой синтеза и универсальностью для использования в широком диапазоне приложений делают этот материал перспективным с коммерческой точки зрения и по сегодняшний день.

1.6.1 Влияние катионов–заместителей на структуру и свойства Ni–Zn феррита

Катионное замещение в комплексных оксидах, таких как ферриты, существенно влияет на их физико-химические свойства. Частичное замещение катионов железа в составе немагнитными или менее магнитными ионами Al^{3+} и

ионами Cr^{3+} оказывает значительно влияние на магнитные и диэлектрические характеристики. При замещении иона Al^{3+} наблюдается снижение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь при увеличении частоты. Это указывает на снижение поляризуемости материала, что может быть связано с уменьшением числа свободных зарядов в ферритах, вызванным легированием немагнитными ионами. Проводимость переменного тока (АС) увеличивается с ростом частоты, однако уменьшается при высоком уровне замещения Al^{3+} . Это может быть результатом уменьшения подвижности ионов в материалах с высоким содержанием Al. Намагниченность насыщения (M_s), остаточная намагниченность и коэрцитивная сила уменьшаются с увеличением степени замещения Al^{3+} . Это явление связывается с разбавлением магнитной решетки, вызванным введением немагнитных ионов Al, что ослабляет магнитные взаимодействия между ионами Fe^{3+} [59].

При замещении катионами хрома в работах особый интерес представляет изучение диэлектрических характеристик [60 – 62]. Проводимость образцов с Cr^{3+} увеличивается, а тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) уменьшается. Так, при увеличении содержания Cr^{3+} наблюдается рост удельного электрического сопротивления, что делает такие ферриты перспективными для высокочастотных приложений.

В литературных данных представлено множество работ по частичному замещению (легированию) двухвалентных катионов в никель-цинковых ферритах элементами: Cu, Co, Mn. В работе [34] проведено комплексное исследование Mn и Co замещенных никель-цинковых ферритов, в результате чего отмечено, что намагниченность насыщения объемных ферритов лежит в пределах 61–91 эме/г для системы Ni-Zn-Co. По сравнению с нелегированным ферритом, Co-замещенный привел к более высоким значениям намагниченности. А максимальное значение удельного электросопротивления составило 1,3 МОм·см для образца состава $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Чтобы улучшить применение ферритовых материалов на высоких частотах, исследователи использовали замещение редкоземельными ионами. В работах [64;

65] синтезированы ферритовые керамические составы Ni-Zn-Co, легированные редкоземельным элементом La^{3+} , а также установлены корреляции между микроструктурными, электрическими, магнитными свойствами и химическим составом образцов. В случаях высокого содержания Co сильная магнитокристаллическая анизотропия приводит к тому, что оба механизма реализуются на частотах, необычно высоких для кубических ферритов. Низкочастотный резонанс, вероятнее всего, связан с движением доменных границ, а высокочастотный – с явлением ферромагнитного резонанса. Редкоземельное замещение уменьшает анизотропию. Обнаружено, что ионы La^{3+} , замещающие Fe^{3+} в позиции В, вызывают сначала увеличение, а затем уменьшение постоянной решетки феррита Ni-Zn-Co. СЭМ-изображения показали тенденцию к уменьшению среднего размера зерна, хотя радиус редкоземельного иона больше, что привело к увеличению удельного сопротивления феррита Ni-Zn-Co. В то же время немагнитные La^{3+} ионы приводят к снижению результирующего магнитного момента и намагниченности насыщения феррита и увеличению коэрцитивной силы, также это приводит к снижению температуры Кюри. С увеличением содержания лантана проницаемость μ' феррита Ni-Zn-Co линейно уменьшалась, и резонансная частота соответственно увеличивалась. Кроме того, с увеличением количества ионов La^{3+} максимальная частота магнитной добротности лежит в диапазоне от 60 до 368 МГц, что значительно больше, чем сообщается для других ферритов со шпинельной структурой (Ni-Zn, Ni-Cu-Zn и др.). Оценка образцов, замещенных лантаном, для поглотителя микроволнового излучения в отношении обратных потерь (RL) выявила сильное, но узкополосное затухание отраженных волн. Отмечается, что поглощающие характеристики легированных образцов не улучшаются по сравнению с образцами с первичными составами ферритов Ni-Co и Ni-Co-Zn, однако это указывает на возможность адаптации рабочей частоты за счет контроля состава. Таким образом, легирование ферритов Ni-Zn-Co La^{3+} может расширить существующий частотный диапазон и открыть новые возможности для радиочастотных и микроволновых устройств. Наноразмерные образцы имеют

хорошее поглощение УФ и видимого света, что потенциально может быть использовано в качестве фотокатализаторов. Ширина запрещенной зоны образцов, легированных La, увеличивается, что объясняется квантовым локальным эффектом.

Также популярны работы Nd-замещенным Ni-Zn-Co ферритам. В работе [66] были установлены следующие результаты. Замещение ионами Nd^{3+} приводит к увеличению постоянной решетки ферритов. Что касается магнитных свойств, то намагниченность насыщения образцов феррита имеет тенденцию к снижению, а коэрцитивная сила – к увеличению. Это явление связано главным образом с меньшими магнитными моментами Nd^{3+} , что приводит к уменьшению сверхобменного взаимодействия между АВ подрешетками. Наблюдается снижение диэлектрической проницаемости и увеличение удельного сопротивления при постоянном токе из-за замещения ионов Nd^{3+} . Благодаря высокой коэрцитивной силе и кристаллической природе Nd-замещенные образцы потенциально могут быть использованы для применения в магнитной записи данных.

Замещение Eu, описанное в работах [67; 68] также как и в предыдущих работах, приводит к снижению намагниченности насыщения ферритов по сравнению с чистыми никель-цинк-кобальтовыми ферритами. По мере увеличения концентрации Eu происходит увеличение плотности с одновременным снижением пористости. Замечено, что за счет внедрения ионов параметр решетки и средний размер зёрен увеличиваются. Для образцов, легированных Eu, были отмечены сравнительно высокие константы коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и анизотропии. В образцах, замещенных Eu, были уменьшены частотно-зависимые магнитные и диэлектрические потери. Удельное сопротивление и импеданс образцов, легированных Eu, демонстрируют значительное снижение и становятся равными нулю в области высоких частот. Диэлектрическая и магнитная добротности увеличиваются с частотой, а также с увеличением содержания Eu^{3+} в ферритах. Авторы считают, что исследуемые материалы применимы в высокочастотных устройствах и магнитной записи.

Синтез и исследование свойств Gd-замещенных ферритов на основе Ni, Zn, Co представлены в работах [69–71]. Установлено, что легирование гадолинием приводит к увеличению значения постоянной кристаллической решетки, рассчитанной по данным при легировании Gd за счет большего ионного радиуса ионов Gd^{3+} , чем ионный радиус ионов Fe^{3+} . Намагниченность насыщения уменьшается, тогда, как коэрцитивная сила образцов увеличивается при замещении Gd. Замещение Gd сильно влияет на электросопротивление и диэлектрическую проницаемость. Подтверждено также повышение электросопротивления при замене Gd в ферритах Ni-Zn-Co, что приводит к снижению потерь на вихревые токи. Проницаемость ферритов линейно снижается с ростом содержания легирующего Gd. При этом с ростом концентрации легирования их резонансная частота постепенно смещается в сторону высоких частот. Таким образом, легирование Gd^{3+} может эффективно снизить диэлектрическую проницаемость феррита на основе никеля, цинка, кобальта и повысить резонансную частоту материала. Повышенное электросопротивление и большое время диэлектрической спиновой релаксации делают Gd-замещенные ферриты перспективным материалом для устройств памяти и наноразмерных устройств спинтроники.

Замещение Dy^{3+} приводит к увеличению параметра элементарной ячейки и рентгеновской плотности. Диэлектрическая проницаемость в действительной части ϵ' уменьшается с увеличением количества замещающих катионов [69]. С ростом содержания ионов диспрозия увеличивается и удельное сопротивление постоянному току. Образец демонстрирует значительно более высокую начальную проницаемость при замещении $x = 0,025$. Намагниченность насыщения обратно пропорциональна увеличению замещения x , тогда как коэрцитивная сила прямо пропорциональна этому увеличению. С увеличением количества ионов диспрозия значение добротности существенно возрастает, а частота, соответствующая максимуму Q смещается в сторону более высоких частот, что свидетельствует о меньших потерях на высокой частоте. Таким

образом, влияние ионов диспрозия на ферритовую керамику Ni-Zn-Co расширяет ее применение в высокочастотных устройствах.

Замещение Yb^{3+} приводит к увеличению удельного сопротивления постоянному току, что значительно снижает потери на вихревые токи и улучшает добротность материала [72]. Хотя интенсивность намагниченности насыщения снижается, магнитная добротность Q для $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,1}\text{Yb}_{0,075}\text{Fe}_{1,925}\text{O}_4$ увеличивается до 23,38 и соответствующая ей граничная частота возрастает с 25,7 МГц ($x = 0$) до 121,61 МГц. Феррит Ni-Zn-Co с низкими потерями позволяет миниатюризировать и улучшить характеристики устройств мобильной связи. В этом случае коэрцитивная сила увеличивается, но образец по-прежнему сохраняет магнитомягкие свойства. Увеличение добротности на высоких частотах предполагает уменьшение потерь на этих частотах, а сдвиг частоты в сторону более высоких значений указывает на то, что частичное замещение ферритовой керамики Ni-Zn-Co ионами иттербия расширяет область применения традиционных керамических материалов в микроволновых радиочастотных устройствах.

Катионное замещение в ферритах оказывает многогранное влияние на их диэлектрические и магнитные свойства. Каждый замещающий катион вносит свои особенности в поведение материала, изменяя его свойства (магнитные и диэлектрические). Эти изменения крайне важны для разработки новых материалов с высокими показателями для применения в микроволновых устройствах и других высокочастотных системах. Дальнейшие исследования могут сосредоточиться на оптимизации соотношений различных катионов-заместителей для достижения наилучших эксплуатационных характеристик.

1.6.2 Система твердых растворов Ni-Zn-Co ферритов

Уже на протяжении многих лет исследователи пытаются улучшить свойства никель-цинковых ферритов. Как сказано ранее, свойства напрямую зависят от способа получения материала, а также значительное влияние оказывает допант. В литературе середины XX века уже имеются сведения об экспериментальных

данных легирования оксидом кобальта и до сих пор система твердых растворов Ni-Zn-Co ферритов привлекает внимание исследователей.

В книге Журавлева Г.И. 1970 г. [15] содержатся сведения о том, как добавки оксидов влияют на никель-цинковый феррит. Установлено, что в случаях, когда необходимо улучшить определенные свойства никель-цинковых ферритов, вводят малые добавки некоторых оксидов; наиболее часто применяют CoO. Его введение приводит к снижению магнитных потерь на низких частотах, увеличивает критическую допустимую частоту использования ферритов и уменьшает температурный коэффициент магнитной проницаемости.

Феррит кобальта резко отличается от всех остальных ферритов со структурой шпинели по направлению оси легкого намагничивания в кристалле, что количественно фиксируется положительной величиной первой константы магнитной анизотропии, в то время как у всех остальных шпинелей она отрицательна. Из этого следует, что при смешивании феррита кобальта с другими ферритами можно получать шпинели с малой энергией кристаллографической магнитной анизотропии, которая при определенной температуре может стать нулевой. Это явление может быть использовано для улучшения температурной стабильности начальной магнитной проницаемости промышленных ферритов.

При введении оксида кобальта изменяются также и другие свойства. Например, у никель-цинковых ферритов уменьшаются магнитные потери и изменяется начальная магнитная проницаемость [15].

Как оказалось, введение оксида кобальта влияет на электросопротивление материала, что подробно установлено Ван-Уитертом [73]. Согласно полученным им результатам, установлено, что можно воспрепятствовать падению электросопротивления путем добавления малых количеств оксидов марганца либо кобальта [1].

Анализируя современную литературу, можно найти множество источников, в которых описано влияние оксида кобальта. Например, авторы публикации [74] синтезировали нанокристаллические Ni-Zn-Co ферриты методом химического соосаждения. В ходе эксперимента установлено, что удельное сопротивление

растет с увеличением содержания кобальта в образцах, причем удельное электросопротивление изменяется линейно почти до температуры Кюри, в которой происходит разрыв, что указывает на изменение магнитного упорядочения от ферримагнетизма до парамагнетизма. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь уменьшаются с добавлением кобальта в Ni-Zn феррит.

Авторы статьи [75] исследовали, как температура спекания одинаковых по составу образцов влияет на их свойства. Сравнивая две температуры спекания 1050 °C и 1150 °C установили, что порошок, приготовленный при более высокой температуре имеет мелкий размер зерна и улучшенную кристаллическую структуру. Обнаружено, что начальная проницаемость выше у образца, спеченного при температуре 1050 °C, а коэффициент потерь уменьшается на высоких частотах. В целом замечено, что коэффициент потерь уменьшается как с увеличением частоты, так и при высокой температуре. Это связано с ростом зерна в результате процесса спекания.

В источнике [76] были получены образцы Ni-Zn-Co феррита путем сочетания методов золь-гель и самовозгорания. Проведено подробное исследование изменения удельного электросопротивления и диэлектрических свойств. Добавление кобальта в феррит с общей формулой $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ увеличивает величину удельного электрического сопротивления, максимальная величина наблюдается при степени замещения $x(\text{Co}) = 0,15$. Относительно более высокие значения удельного сопротивления и уменьшение электрических потерь наблюдаются за пределами 1 МГц; материал с такими свойствами перспективен для дальнейшего исследования применения в высокочастотных устройствах.

В данной публикации [77] исследовали способность материала поглощать электромагнитное излучение (коэффициент отражения). В результате определен образец $\text{Zn}_{0,35}\text{Ni}_{0,30}\text{Co}_{0,30}\text{Fe}_{2,05}\text{O}_4$, у которого потери отражения меньше, чем у других образцов; в дальнейшем, возможно использование материала с таким составом в качестве микроволнового поглотителя.

Авторы следующей публикации [78] получили феррит $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ методом твердофазного синтеза. В результате установили, что при замещении Zn на Co температура Кюри увеличивается. Наблюдается повышение коэрцитивной силы, а также увеличение магнитокристаллической анизотропии по сравнению с Ni-Zn ферритом без допанта.

Также имеются данные, где вместе с кобальтом одновременно легируют никель-цинковый феррит медью [79; 80]. В качестве метода получения образцов был выбран золь-гель метод. Легирование несколькими элементами – трудоемкий процесс, но он интересен с точки зрения получаемых свойств; в перспективе возможно рассмотрение данных экспериментов подробнее.

На основе вышеприведенных данных в качестве легирующего элемента для Ni-Zn ферритов был выбран кобальт. Изменение свойств, на которые влияет легирование кобальтом интересно для дальнейшего изучения.

1.7 Определение дальнейших перспектив исследований в данной области

Проведенный литературный поиск показал, что шпинельные ферриты, несмотря на то, что известны уже давно, остаются очень популярными и востребованными материалами благодаря своим уникальным свойствам и широкому спектру применений. Экспоненциальный рост публикаций в англоязычной базе научных статей по широкому спектру областей «ScienceDirect» по запросам «*spinel ferrite*» и «*Ni Zn Co ferrite*» является этому подтверждением. На Рисунке 5 и Рисунке 6 представлены соответствующие запросы за последние 25 лет.

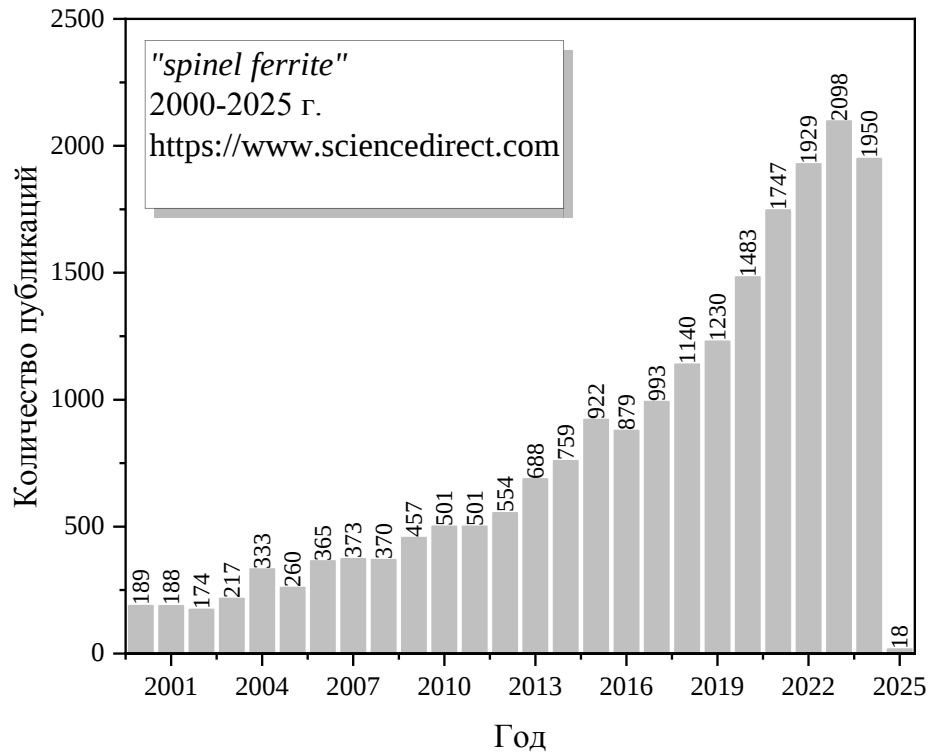


Рисунок 5 – Количество публикаций в базе данных ScienceDirect, посвященных ферритам-шпинели

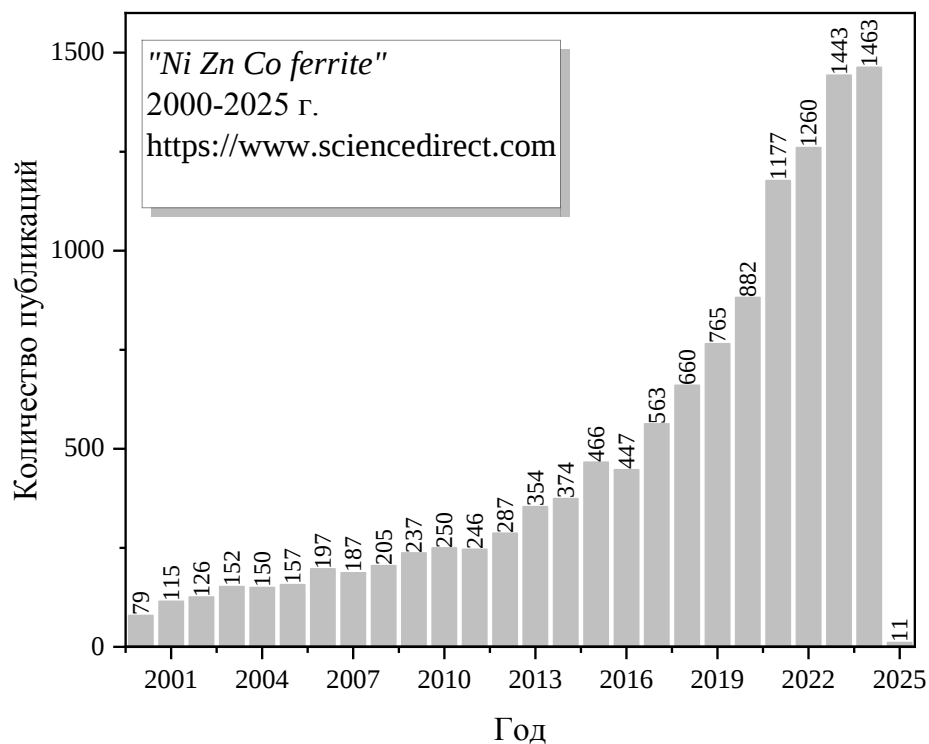


Рисунок 6 – Количество публикаций в базе данных ScienceDirect, посвященных Ni, Zn, Co ферритам

Важно отметить, что приведенное количество публикаций, соответствующих Ni, Zn, Co ферритам, относится в большей мере к моноферритам никеля, цинка и кобальта, т.е. NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 и CoFe_2O_4 , а также к двойным системам $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{Co-Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $(\text{Co-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Более наглядно это представлено на Рисунке 7, где каждая точка на треугольнике соответствует образцам, описанным в публикациях. Черным цветом отмечены составы, полученные единожды, а красным – полученные два и более раз. Здесь представлены все проанализированные работы по заявленной системе, не разделяя публикации по методике синтеза образцов, что является существенным упрощением, т.к. это напрямую влияет на свойства материала.

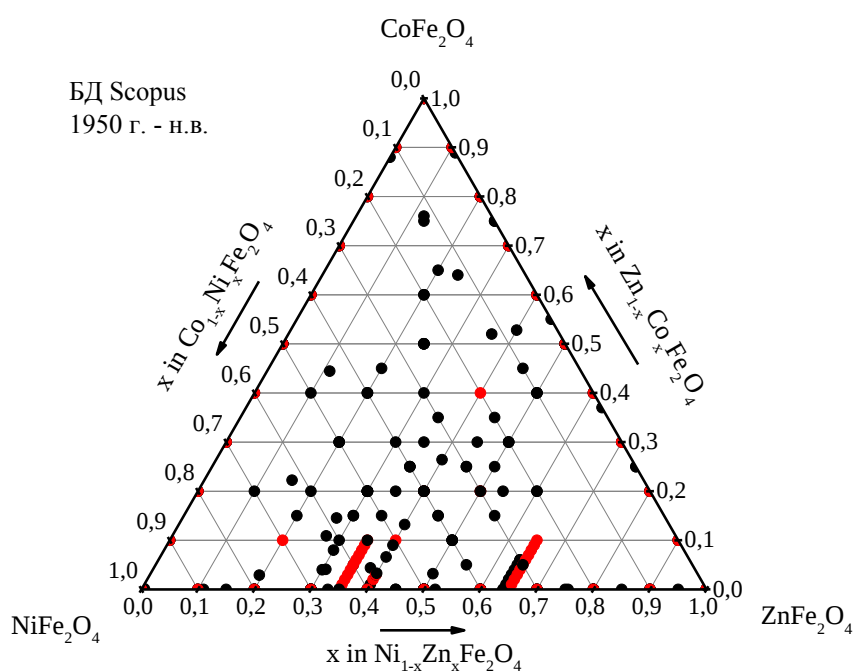


Рисунок 7 – Публикации на концентрационном треугольнике системы твердых растворов NiFe_2O_4 – ZnFe_2O_4 – CoFe_2O_4

Для того чтобы осознать, насколько исследователям интересна и актуальна тематика синтеза и исследования свойств твердых растворов NiFe_2O_4 – ZnFe_2O_4 – CoFe_2O_4 на Рисунке 8 синими точками обозначены те образцы, которые были

синтезированы за последние три года [64; 68; 81–129]. Очевидно, что «пустоты» в узлах треугольника активно заполняются.

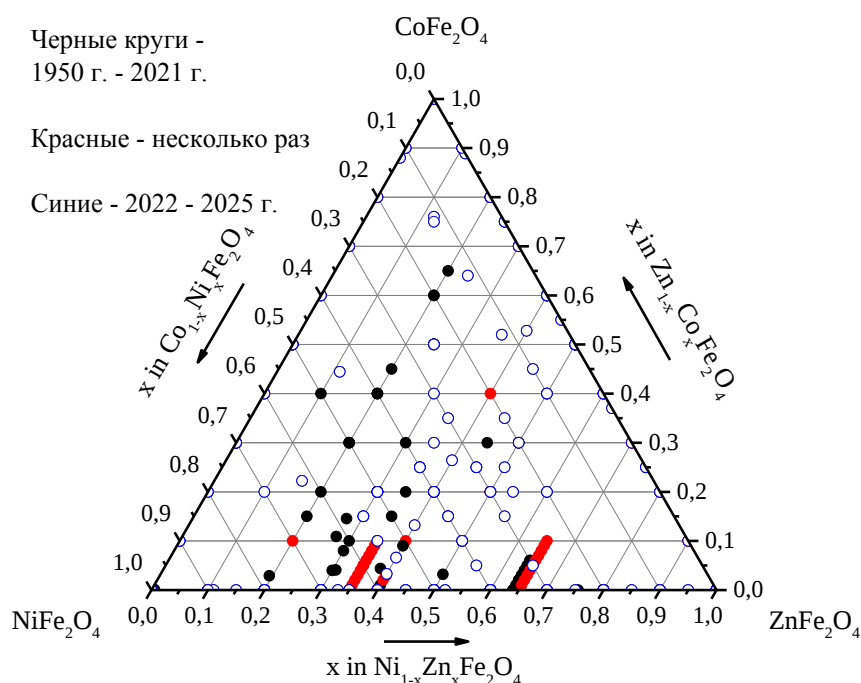


Рисунок 8 – Публикации, включая «новые» за последние три года на концентрационном треугольнике системы твердых растворов NiFe_2O_4 – ZnFe_2O_4 – CoFe_2O_4

Проведенный анализ публикаций, включая те, что опубликованы в высокорейтинговых журналах, позволяет сделать следующий вывод: уникальное сочетание физических, химических и магнитных свойств Ni, Zn, Co ферритов, а также разнообразие областей применения обеспечивают неугасимый интерес и популярность шпинельных ферритов в современной науке и технологиях.

Выводы по главе 1

Кобальтовые ферриты, в частности Ni-Zn-Co ферриты, привлекают внимание специалистов благодаря уникальным свойствам и широкому спектру применений. Проведенный анализ публикаций за последние 25 лет показывает

значительный рост количества статей по данной теме, что подчеркивает актуальность шпинельных ферритов в современных научных и технологических исследованиях. Уникальное сочетание физических, химических и магнитных свойств этих ферритов, а также их разнообразие в практических применениях свидетельствуют о большом потенциале для дальнейших исследований.

Выявление и анализ слабо изученных областей в границах полного концентрационного треугольника $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ позволит получить новые данные, заполнив существующие пробелы в исследованиях. Это даст возможность синтезировать материалы с уникальными свойствами, расширив представления о взаимосвязи состава и характеристик ферритов.

Глава 2. Методики проведения эксперимента

2.1 Методика получения системы твердых растворов $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$

Весь концентрационный треугольник составов на основе твердых растворов $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ (NZCF) был получен методом твердофазного синтеза, который обеспечивает высокий уровень сочетания механических и магнитных свойств; однако этот метод ограничивает применение ферритов в тех областях промышленности, где требуется наноразмерный диапазон частиц. В соответствии со стехиометрическим соотношением, рассчитанным по формуле 3, двухвалентные оксиды никеля, цинка, кобальта и оксид железа Fe_2O_3 были смешаны до однородного состояния с одновременным измельчением.

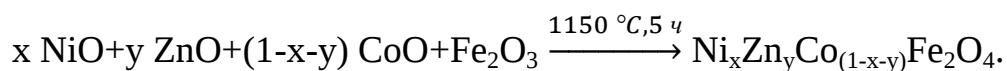
$$m_i = \frac{x_i \cdot m}{\sum x_i}, \quad (3)$$

где m_i – масса i -го компонента, x_i – мольная доля i -го компонента, $\sum x_i$ – сумма мольных долей всех i -х компонентов; i – NiO, ZnO, CoO, Fe_2O_3 .

После чего на гидравлическом прессе полученная гомогенизированная смесь была скомпактирована в виде таблеток диаметром 20 мм с усилием 6 т/см² для ускорения процесса диффузии между реагентами в процессе нагрева. На финальном этапе получения материала, спрессованные таблетки спекали в трубчатой высокотемпературной печи (карбидкремниевый нагреватель).

В результате литературного анализа был определен интервал температуры спекания шпинельных ферритов (1000–1300 °C). Для определения температуры ферритизации образцов проведена серия предварительных синтезов при трех температурах: 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C. Основываясь на результатах рентгенофазового и элементного анализа, определена оптимальная температура для дальнейшего синтеза всех образцов. При температуре синтеза 1150 °C и времени изотермической выдержки в печи 5 ч количество, интенсивность и положение рефлексов на рентгенограмме имеют наибольшее сходжение с литературными данными рентгенофазового анализа шпинельных ферритов.

Также при такой температуре сохраняется соответствие стехиометрии образца, а морфология поверхности образцов имеет вид, типичный для шпинельных ферритов. Таким образом, реакцию образования NZCF можно представить в следующем виде:



После спекания в печи ферриты измельчены в порошок для дальнейших исследований.

2.2 Сканирующая электронная микроскопия

Элементный анализ и морфологию поверхности образцов исследовали на электронном микроскопе Jeol JSM 7001F, оборудованном энерго-дисперсионным спектрометром Oxford INCA X-Max 80.

2.3 Рентгеновский фазовый анализ

Фазовый состав и структуру образцов NZCF шпинелей исследовали на порошковом дифрактометре фирмы Rigaku модель Ultima IV. Съемка проведена в диапазоне углов 2θ от 15° до 90° со скоростью съемки $2^\circ/\text{мин}$. В исследовании использовали излучение медной трубки $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) при ускоряющем напряжении 40 кВ. Установление параметров элементарной a ячейки проводили в программном пакете PDXL, и на основе данных, полученных в ходе дифрактометрических исследований, по формуле (4) рассчитаны значения:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (4)$$

где d – межплоскостное расстояние, h, k, l – индексы Миллера.

2.4 Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровские спектры поглощения ^{57}Fe получены на экспресс-мессбауэровском спектрометре MC1104ЭМ (ЗАО «Кордон», Ростов-на-Дону, Россия) при температурах $296 \pm 3^\circ\text{C}$ и $77,7 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Источник γ -излучения в виде $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ активностью 13 мКи (ОАО «РИТВЕРК», г. Санкт-Петербург, Россия)

находился при комнатной температуре. Отношение шум/сигнал для спектров не превышало 2 %. Математическая обработка экспериментальных мессбауэровских спектров проведена для спектров высокого разрешения (1024 точки) с использованием программы SpectRelax 2,8 (МГУ им. Ломоносова, Россия). В случае модельного описания спектры представляли собой комбинации симметричных секстетов с контролируемыми и фиксированными соотношениями интенсивности и ширины резонансных линий. При немодельном описании соответствующая часть подспектра описана общей функцией изомерного сдвига и магнитного поля для указанных сверхтонких параметров. Значения изомерных сдвигов указаны относительно α -Fe.

2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Значение температуры Кюри (магнитного фазового перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние) определяли косвенным методом по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученным на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Измерения проводили в платино-родиевых (Pt/Rh 80/20) микротиглях в атмосфере аргона со скоростью нагрева 20 °C/мин. в диапазоне комн. – 800 °C. Температура Кюри соответствует фазовому переходу второго рода. Ферромагнитное и парамагнитное состояния ферритов имеют различную теплоемкость, что проявляется в виде характерной особенности на кривой ДСК, что позволяет использовать данный метод для определения значений температуры Кюри.

2.6 Вибрационная магнитометрия

Измерения магнитных свойств проводили на вибрационном магнитометре LakeShore модели 7407 в магнитном поле в диапазоне ± 16 кЭ при комнатной температуре. Основными изучаемыми магнитными параметрами были намагниченность насыщения (M_s), остаточная намагниченность (M_r) и коэрцитивная сила (H_c).

2.7 Индукционная магнитометрия

Ход температурной зависимости магнитной проницаемости определяли путем измерения ЭДС самоиндукции катушки с сердечником при частоте 1 МГц на измерителе иммитанса Е7-30. Для измерения использовали тороидальный сердечник с внешним диаметром 7 мм и внутренним диаметром 3 мм. Высота тора составляла 4 мм. Вокруг тора наматывали 5 витков медного провода диаметром 0,2 мм.

2.8 Исследование электрофизических параметров

Частотные зависимости комплексной проницаемости СВЧ были измерены в диапазоне 0,1–20 ГГц методом пропускания-отражения в коаксиальной линии диаметром 7/3 мм с использованием векторного анализатора сети. Измерительная ячейка размещается внутри катушки, создающей статическое магнитное поле до 2400 Э, направленное параллельно оси коаксиала и перпендикулярно магнитному полю СВЧ.

Выводы по главе 2

В 2 главе представлены результаты экспериментальной работы по получению твердых растворов $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ в диапазоне температур 1000...1200 °С методом твердофазного синтеза. Дана информация об отработке комплексов физико-химических параметров (температура синтеза 1150 °С при длительности 5 часов), обеспечивающих гарантированное получение монофазных ферритов с общей брутто-формулой в $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где x и/или $y = 0...1$ с шагом 0,1. Указанные условия синтеза обеспечивают получение гомогенного однофазного материала, соответствие требуемым стехиометрическим характеристикам, и морфологию образцов, типичную для шпинельных ферритов.

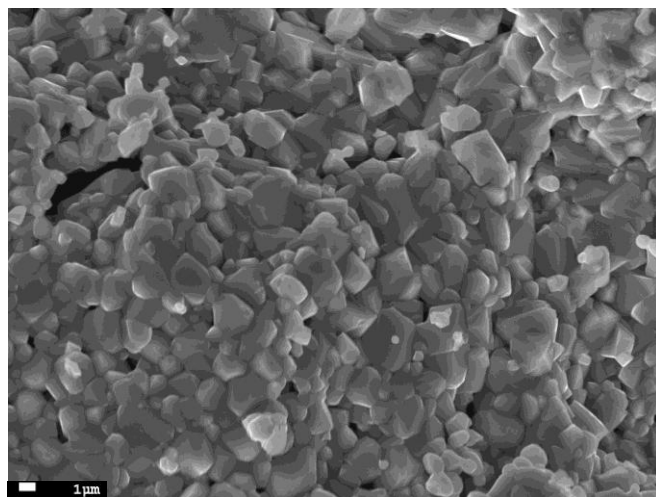
Для дальнейшего изучения полученных образцов применяли современные исследовательские методы, включая сканирующую электронную микроскопию, рентгеновский фазовый анализ, Мессбауэровскую спектроскопию и

дифференциальную сканирующую калориметрию. Эти методы обеспечивают всестороннее изучение, как морфологии, так и магнитных и термических свойств, что имеет значение для характеристики и потенциальных приложений ферритов в технологии. Основные магнитные параметры определены методами вибрационной магнитометрии и индукционной магнитометрии, что также даёт возможность оценить их функциональность.

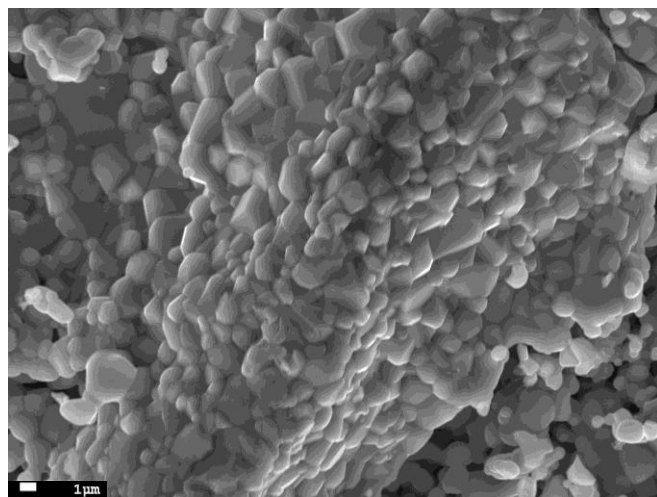
Глава 3. Исследование микро- и макроструктуры системы твердых растворов NiFe_2O_4 – ZnFe_2O_4 – CoFe_2O_4

3.1 Исследование морфологии и химического состава

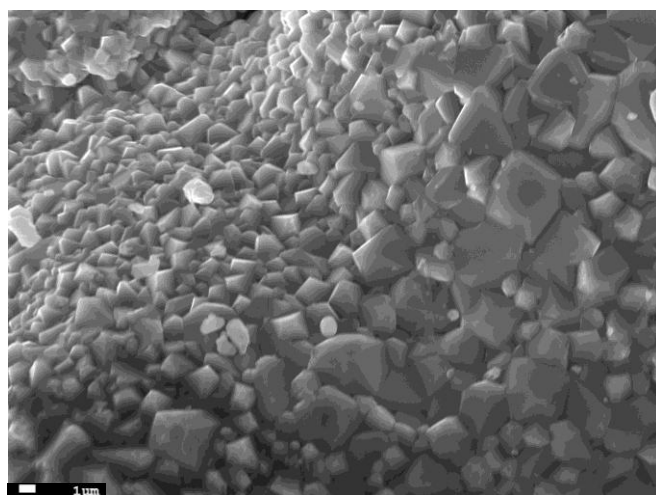
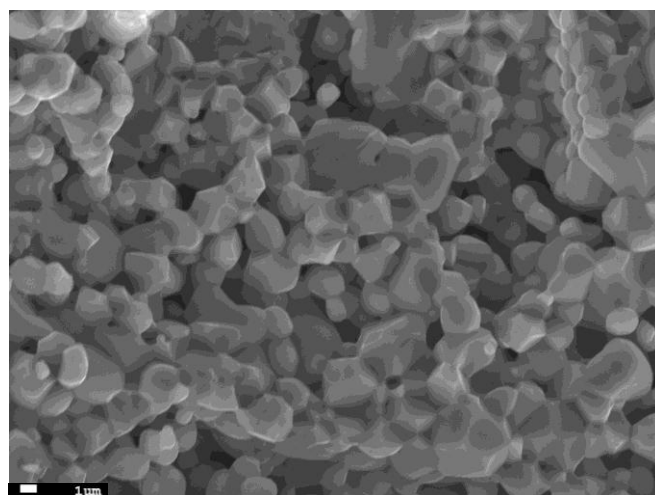
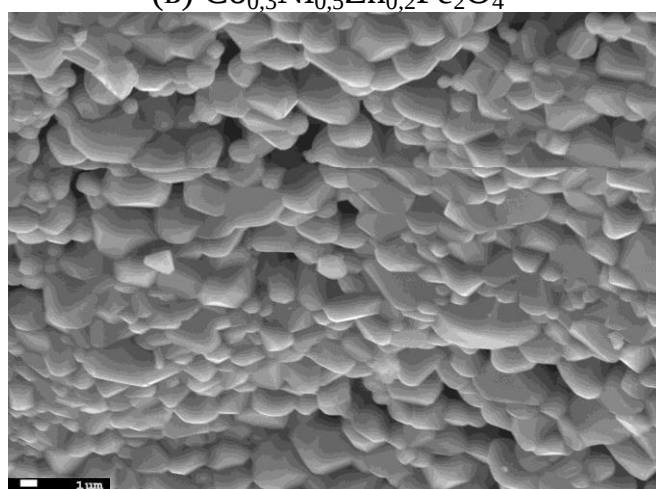
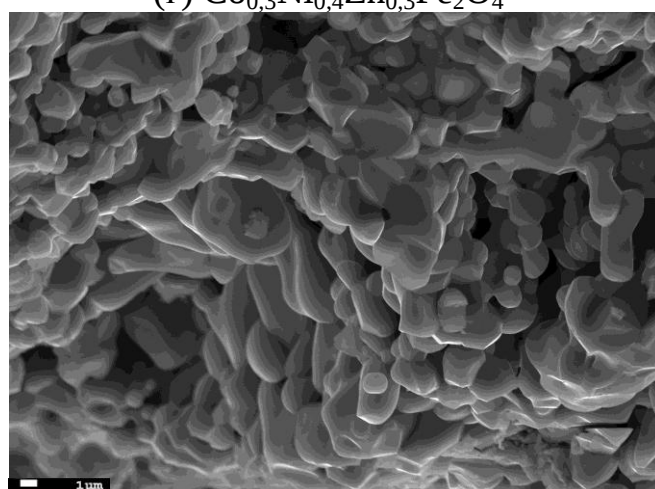
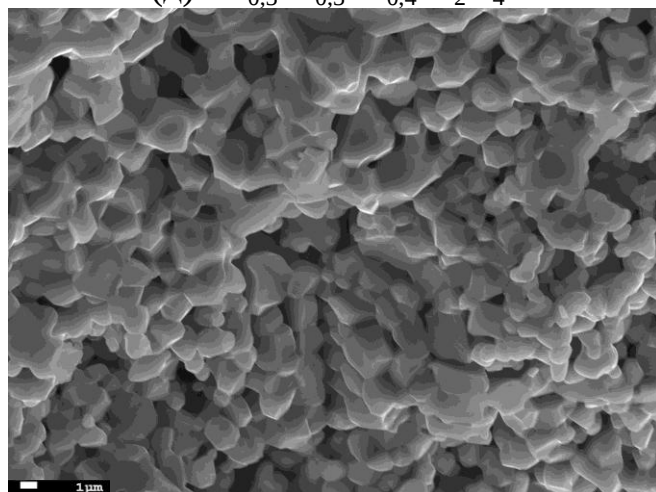
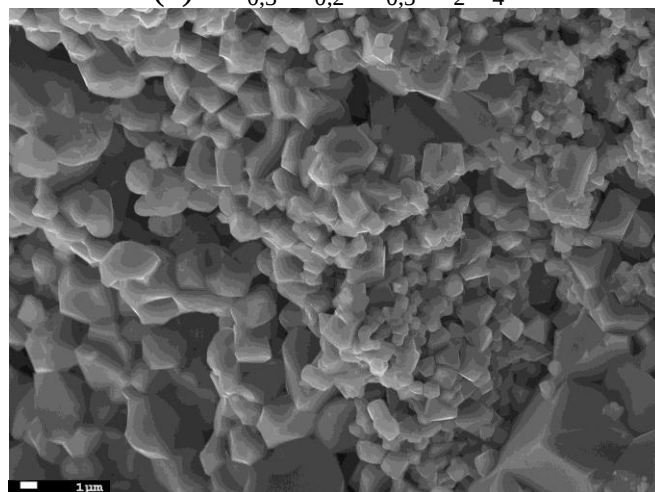
В результате проведенных исследований микроструктуры синтезированных образцов можно сделать вывод, что поверхность достаточно однородная, имеющая зернистую структуру из отдельных спаянных между собой кристаллитов ферритной фазы. Условия синтеза – температура 1150 °С и 5 ч изотермической выдержки позволили получить микроразмерные кристаллиты. В некоторых случаях наблюдается частично незавершенный рост зёрен, что приводит к неровностям поверхности. Важно отметить, что не наблюдается пор на поверхности, которые характерны для керамических материалов при твердофазном методе синтеза. На примере серии образцов состава $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ на Рисунке 9 (а–з) микрофотографии поверхности образцов.



(а) $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$



(б) $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$

(в) $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (г) $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (д) $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (е) $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (ж) $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (з) $\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Рисунок 9 – Микрофотографии образцов состава $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Посредством энергодисперсионной спектроскопии изучен химический состав синтезированных образцов. На каждом образце были сняты по 3 спектра с увеличением $\times 100$ для усреднения результирующего состава. Результаты

химического анализа для всех образцов системы твердых растворов NiFe_2O_4 – ZnFe_2O_4 – CoFe_2O_4 (NZCF) представлены Таблице 1.

Таблица 1 – Результаты химического анализа NZCF

№	Химический состав, ат. %				Заданная формула	Фактическая формула
	Fe	Co	Ni	Zn		
1	69,34	0,00	0,00	30,66	ZnFe_2O_4	ZnFe_2O_4
2	69,94	0,00	2,88	27,18	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$
3	70,06	0,00	5,75	24,19	$\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,81}\text{Ni}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$
4	70,70	0,00	8,62	20,67	$\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,71}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$
5	70,79	0,00	11,37	17,84	$\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,61}\text{Ni}_{0,39}\text{Fe}_2\text{O}_4$
6	71,43	0,00	13,93	14,63	$\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,51}\text{Ni}_{0,49}\text{Fe}_2\text{O}_4$
7	71,05	0,00	17,26	11,69	$\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$
8	70,90	0,00	19,97	9,13	$\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,31}\text{Ni}_{0,69}\text{Fe}_2\text{O}_4$
9	71,81	0,00	22,45	5,74	$\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$
10	71,69	0,00	25,28	3,04	$\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,11}\text{Ni}_{0,89}\text{Fe}_2\text{O}_4$
11	71,14	0,00	28,86	0,00	NiFe_2O_4	NiFe_2O_4
12	69,19	3,52	0,00	27,29	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}\text{Fe}_2\text{O}_4$
13	68,84	3,54	3,12	24,50	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,79}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$
14	69,68	3,63	5,84	20,85	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,69}\text{Ni}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$
15	70,15	3,55	8,55	17,75	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,59}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$
16	70,61	3,43	11,21	14,75	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,38}\text{Fe}_2\text{O}_4$
17	70,45	3,38	14,43	11,74	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,49}\text{Fe}_2\text{O}_4$
18	71,33	3,15	16,83	8,69	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,59}\text{Fe}_2\text{O}_4$
19	70,65	3,30	20,22	5,83	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,69}\text{Fe}_2\text{O}_4$
20	70,97	3,56	22,53	2,95	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,78}\text{Fe}_2\text{O}_4$
21	70,78	3,32	25,90	0,00	$\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,11}\text{Ni}_{0,89}\text{Fe}_2\text{O}_4$
22	69,62	6,48	0,00	23,90	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,21}\text{Zn}_{0,79}\text{Fe}_2\text{O}_4$
23	70,43	5,87	2,75	20,95	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,71}\text{Ni}_{0,09}\text{Fe}_2\text{O}_4$
24	70,17	6,07	5,83	17,93	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$
25	70,31	6,31	8,52	14,86	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,21}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$
26	69,93	6,46	12,09	11,53	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,21}\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,39}\text{Fe}_2\text{O}_4$
27	70,23	6,44	14,61	8,72	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,22}\text{Zn}_{0,29}\text{Ni}_{0,49}\text{Fe}_2\text{O}_4$
28	70,43	6,48	17,37	5,73	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,22}\text{Zn}_{0,19}\text{Ni}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$
29	70,40	6,15	20,35	3,11	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,21}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,69}\text{Fe}_2\text{O}_4$
30	69,92	6,42	23,66	0,00	$\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,21}\text{Ni}_{0,79}\text{Fe}_2\text{O}_4$
31	69,33	9,89	0,00	20,77	$\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,34}\text{Zn}_{0,66}\text{Fe}_2\text{O}_4$
32	69,88	10,43	2,85	16,85	$\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,56}\text{Ni}_{0,11}\text{Fe}_2\text{O}_4$
33	69,67	10,65	5,55	14,14	$\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,34}\text{Zn}_{0,46}\text{Ni}_{0,20}\text{Fe}_2\text{O}_4$
34	69,72	10,56	8,42	11,30	$\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,34}\text{Zn}_{0,37}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$
35	69,49	10,34	11,31	8,86	$\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,35}\text{Zn}_{0,28}\text{Ni}_{0,37}\text{Fe}_2\text{O}_4$
36	69,19	10,59	14,08	6,15	$\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,35}\text{Zn}_{0,18}\text{Ni}_{0,47}\text{Fe}_2\text{O}_4$
37	68,69	10,42	17,42	3,46	$\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,35}\text{Zn}_{0,09}\text{Ni}_{0,56}\text{Fe}_2\text{O}_4$
38	68,81	10,65	20,54	0,00	$\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,34}\text{Ni}_{0,66}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Продолжение таблицы 1

№	Химический состав, ат. %				Заданная формула	Фактическая формула
	Fe	Co	Ni	Zn		
39	69,06	12,72	0,00	18,23	$\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,41}\text{Zn}_{0,59}\text{Fe}_2\text{O}_4$
40	68,33	12,83	3,30	15,53	$\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,41}\text{Zn}_{0,49}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$
41	68,68	12,83	5,81	12,69	$\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,41}\text{Zn}_{0,41}\text{Ni}_{0,18}\text{Fe}_2\text{O}_4$
42	70,66	12,18	8,66	8,50	$\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,42}\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$
43	68,66	13,04	12,16	6,14	$\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,42}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,38}\text{Fe}_2\text{O}_4$
44	69,09	13,31	14,50	3,10	$\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,43}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,47}\text{Fe}_2\text{O}_4$
45	70,08	12,91	17,01	0,00	$\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,43}\text{Ni}_{0,57}\text{Fe}_2\text{O}_4$
46	71,15	16,84	0,00	12,01	$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,52}\text{Zn}_{0,48}\text{Fe}_2\text{O}_4$
47	67,78	16,47	3,04	12,70	$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,51}\text{Zn}_{0,39}\text{Ni}_{0,09}\text{Fe}_2\text{O}_4$
48	68,54	16,70	5,97	8,79	$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,53}\text{Zn}_{0,28}\text{Ni}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$
49	68,43	16,32	9,23	6,02	$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,52}\text{Zn}_{0,19}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$
50	68,42	16,34	12,19	3,05	$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,51}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,39}\text{Fe}_2\text{O}_4$
51	66,75	17,19	16,07	0,00	$\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,52}\text{Ni}_{0,48}\text{Fe}_2\text{O}_4$
52	68,32	19,16	0,00	12,52	$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$
53	67,99	20,21	3,15	8,65	$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,63}\text{Zn}_{0,27}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$
54	67,76	20,07	6,17	6,00	$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,62}\text{Zn}_{0,19}\text{Ni}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$
55	67,90	20,05	8,98	3,06	$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,62}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,28}\text{Fe}_2\text{O}_4$
56	68,38	19,32	12,30	0,00	$\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,61}\text{Ni}_{0,39}\text{Fe}_2\text{O}_4$
57	68,03	22,90	0,00	9,07	$\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{Fe}_2\text{O}_4$
58	67,81	22,63	3,27	6,29	$\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$
59	67,59	23,11	6,09	3,21	$\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,71}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$
60	67,92	22,84	9,24	0,00	$\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,71}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$
61	68,13	25,85	0,00	6,02	$\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,81}\text{Zn}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$
62	67,26	26,59	3,21	2,94	$\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,81}\text{Zn}_{0,09}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$
63	67,19	26,83	5,98	0,00	$\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,82}\text{Ni}_{0,18}\text{Fe}_2\text{O}_4$
64	67,48	29,58	0,00	2,94	$\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,91}\text{Zn}_{0,09}\text{Fe}_2\text{O}_4$
65	66,91	29,71	3,38	0,00	$\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$
66	67,30	32,70	0,00	0,00	CoFe_2O_4	CoFe_2O_4

В таблице 1 представлены рассчитанные фактические формулы, которые имеют небольшое отклонение от реальных (заданных) составов. Это отклонение можно связать с тем, что синтез был проведен в печи в атмосфере воздуха, при которой невозможно контролировать процессы окисления и восстановления.

3.2 Установление фазового состава, расчет параметра элементарной ячейки и размера кристаллитов

Рентгенограммы образцов NZCF были получены в диапазоне 2θ 15–90° при скорости сканирования 0,2° в минуту (Cu-излучение, комнатная температура). На

Рисунке 10 представлен типичный полнопрофильный анализ для образца № 31 $\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$. На рисунке 10 пунктирная линия $Y_{\text{obs.}}$ (красный цвет) представляет экспериментальные данные, а сплошная линия $Y_{\text{calc.}}$ (черный цвет) представляет рассчитанную интенсивность пиков. Вертикальные линии обозначают разрешенные позиции Брэгга. Базовая линия $Y_{\text{obs.}} - Y_{\text{calc.}}$ (синий цвет) представляет собой разницу между экспериментальной и расчетной интенсивностями. Все наблюдаемые рентгенограммы соответствуют JCPDS (22–1086) [130], подтверждая наличие структуры шпинели с пространственной группой $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$.

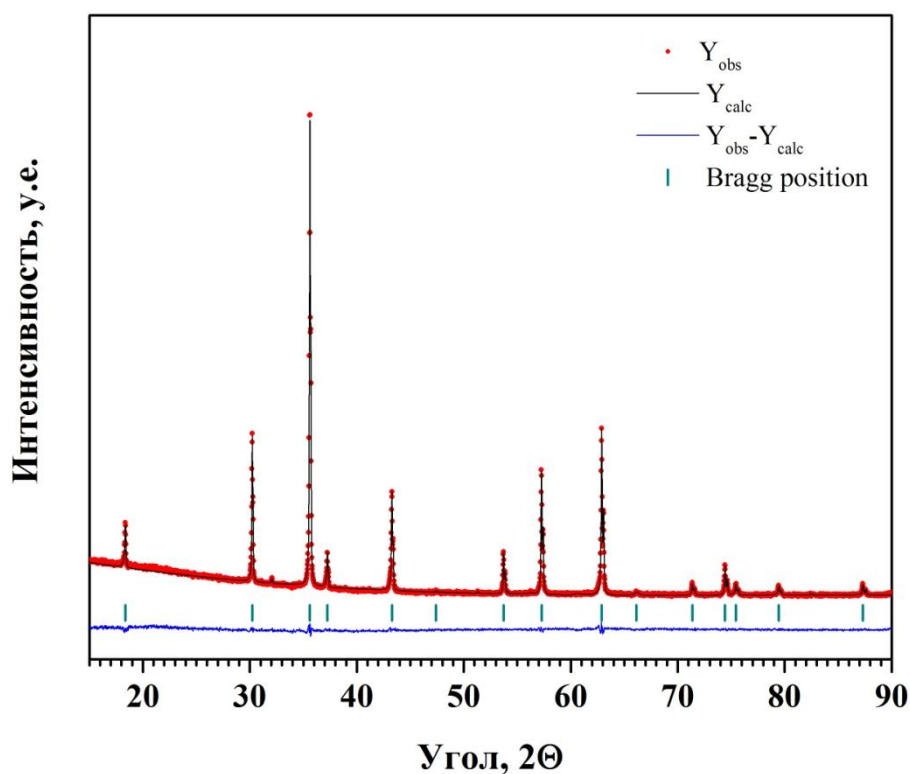


Рисунок 10 – Анализ дифрактограммы образца № 31 $\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Далее представлены рентгенограммы для всех образцов системы твердых растворов $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$. Для удобства образцы были объединены в серии, соответствующие постоянному значению $x(\text{Co})$ от 0 до 1 с шагом 0,1 (см. Рисунок 11–18), где красные штрихи соответствуют литературным данным [130].

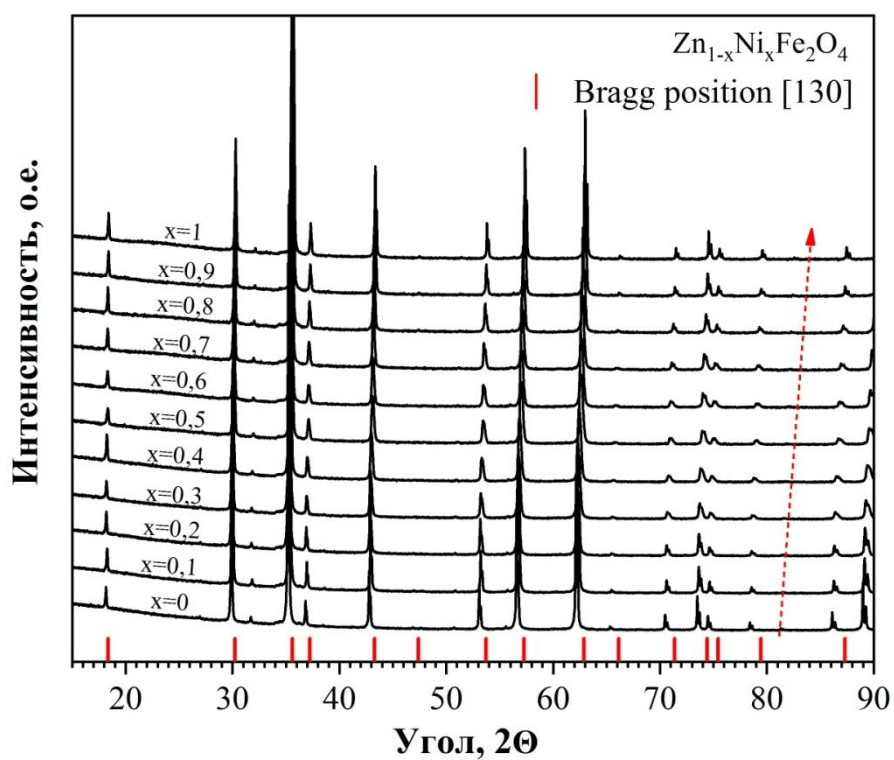


Рисунок 11 – Дифрактограммы серии образцов $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x = 0-1$ с шагом 0,1

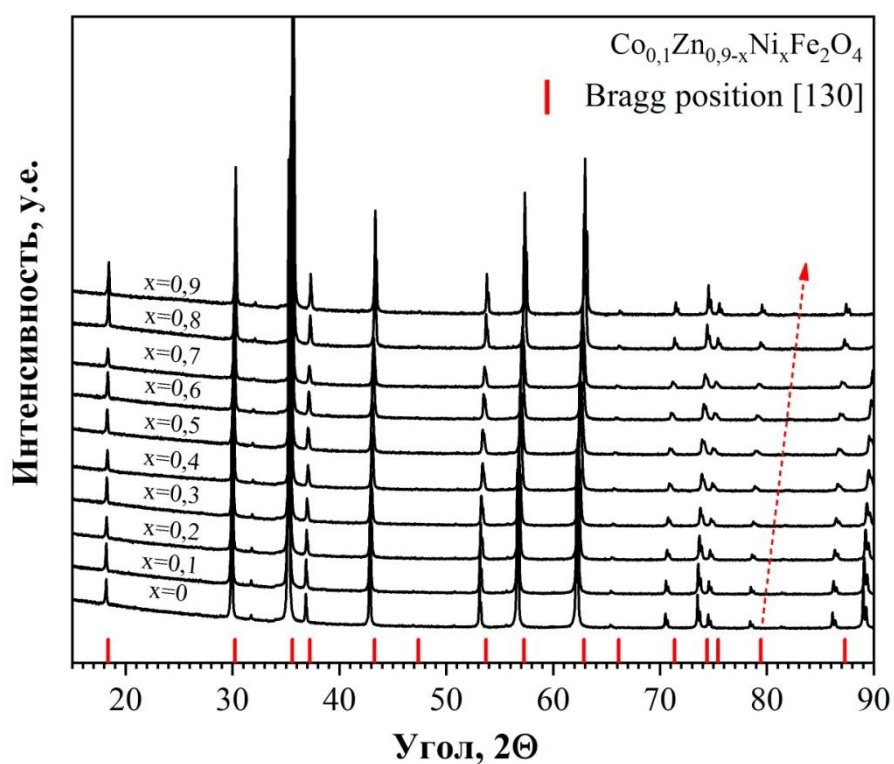


Рисунок 12 – Дифрактограммы серии образцов $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x = 0-0,9$ с шагом 0,1

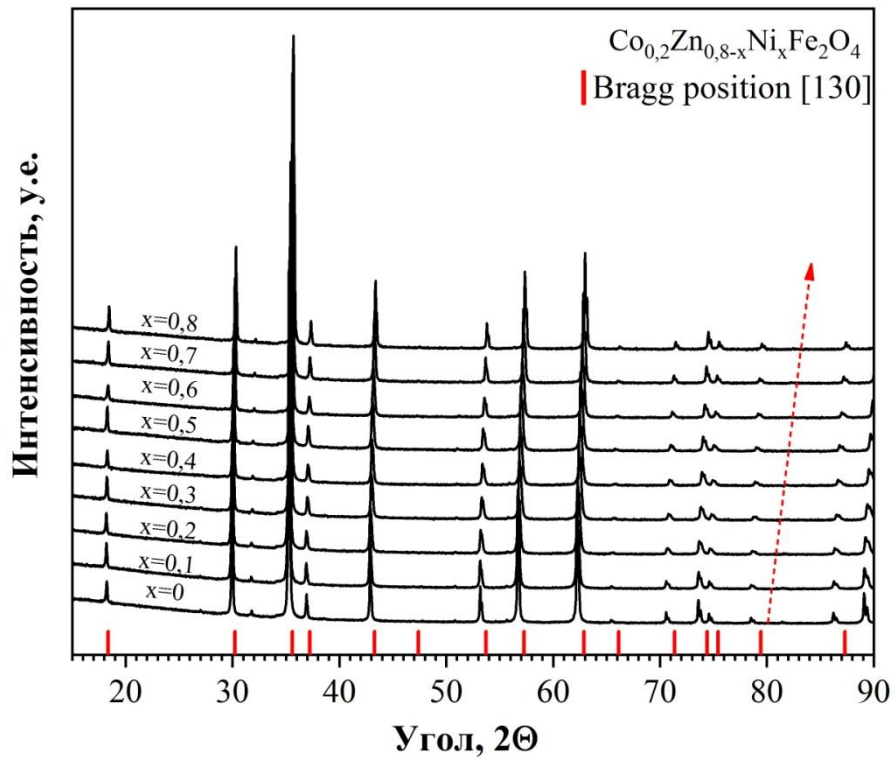


Рисунок 13 – Дифрактограммы серии образцов $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x = 0-0,8$ с шагом 0,1

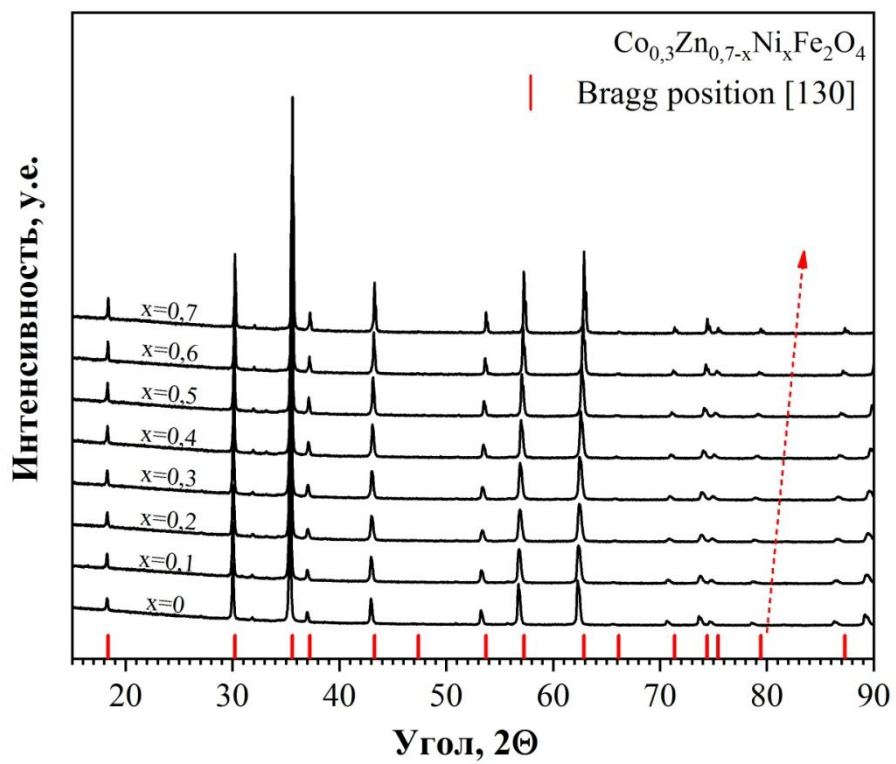


Рисунок 14 – Дифрактограммы серии образцов $\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x = 0-0,7$ с шагом 0,1

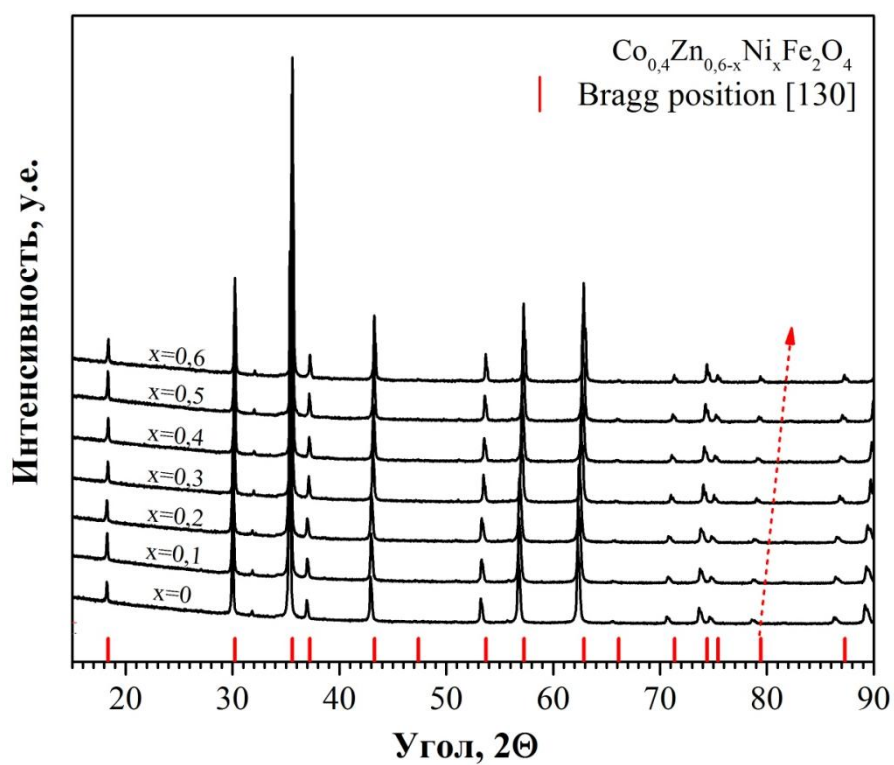


Рисунок 15 – Дифрактограммы серии образцов $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x = 0-0,6$ с шагом 0,1

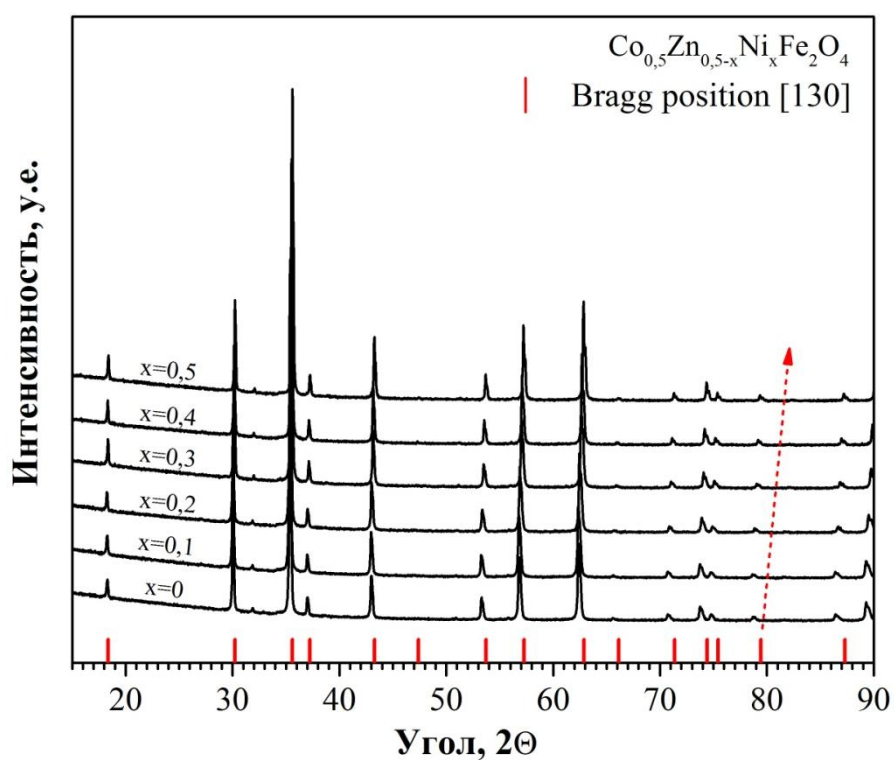


Рисунок 16 – Дифрактограммы серии образцов $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x = 0-0,5$ с шагом 0,1

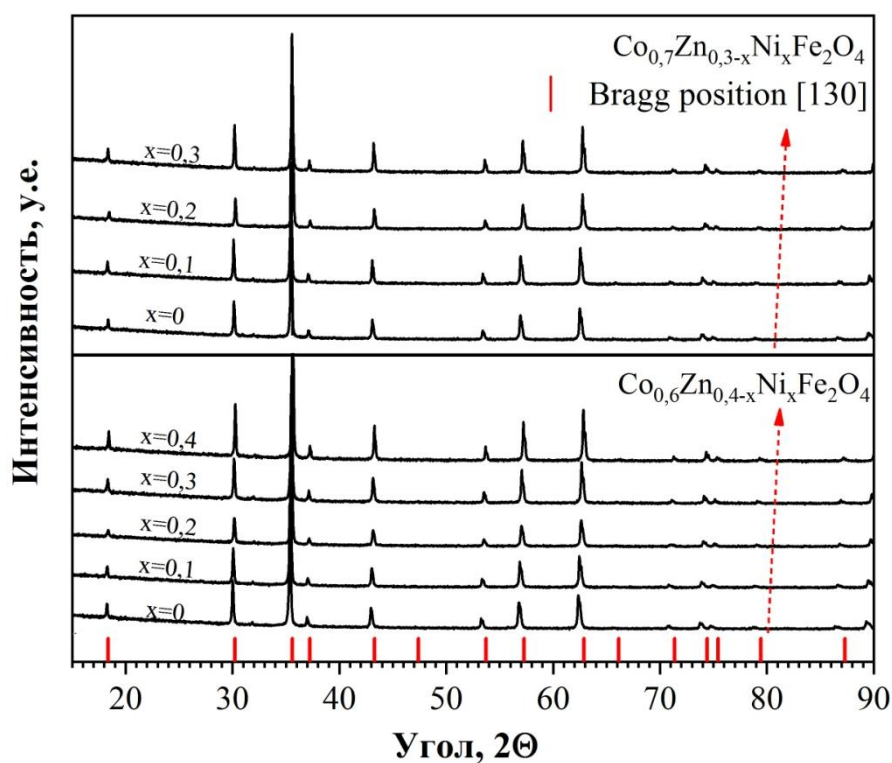


Рисунок 17 – Дифрактограммы серии образцов $\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.6-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x = 0-0.4$ и $\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x = 0-0.3$ с шагом 0,1

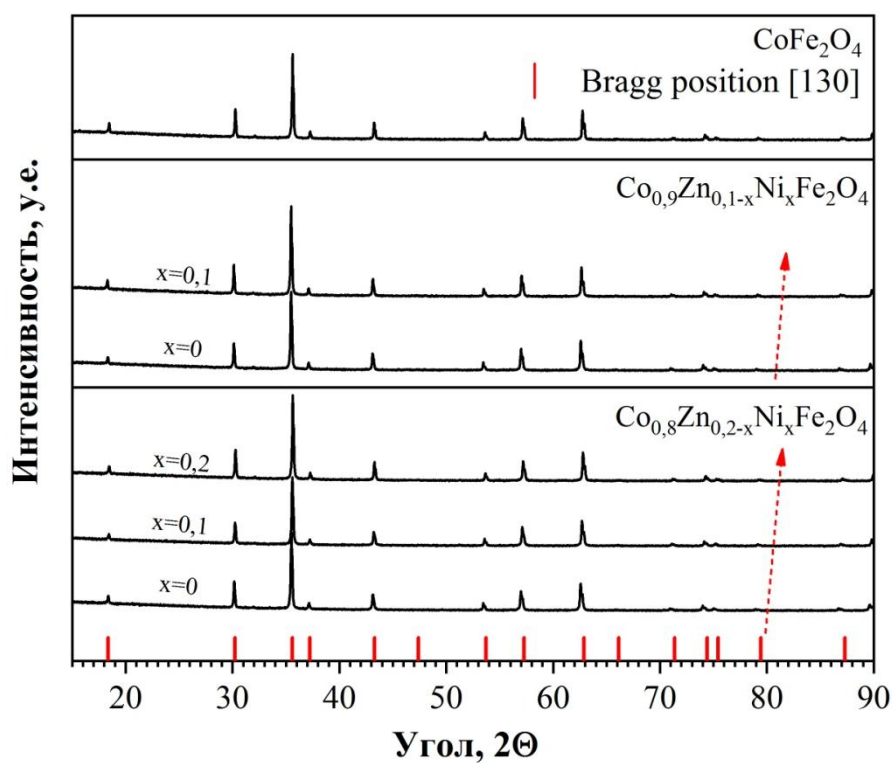


Рисунок 18 – Дифрактограммы серии образцов $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x = 0-0.2$; $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x = 0-0.1$ с шагом 0,1 и CoFe_2O_4

Анализируя рентгенограммы всех образцов серии NZCF, можно заметить, что положение и интенсивность пиков соответствуют литературным данным. Наблюдается некоторый сдвиг в сторону больших углов при замещении катионов, обладающих большим ионным радиусом (Zn^{2+}), в сравнении с замещающим катионом (Ni^{2+}), что связано с изменением параметров элементарной ячейки. На основе полученных данных о положении пиков на дифрактограммах образцов рассчитаны значения параметров элементарной ячейки, представленных далее в Таблице 2 и на Рисунке 19 с коэффициентами согласия уточнения дифрактограмм по методу Ритвельда.

Таблица 2 – Параметры элементарной ячейки NZCF

№	Фактическая формула	a , Å	V , Å ³	R_{wp} , %	R_p , %	Re , %	S	χ^2
1	ZnFe_2O_4	8,43932(19)	601,07(2)	5,01	3,48	2,53	1,9783	3,9135
2	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,4350(2)	600,15(3)	5,43	4,11	2,46	2,2015	4,8464
3	$\text{Zn}_{0,81}\text{Ni}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,4244(3)	597,88(3)	4,58	3,40	2,36	1,937	3,7521
4	$\text{Zn}_{0,71}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,4170(4)	596,30(5)	4,59	3,47	2,35	1,9561	3,8265
5	$\text{Zn}_{0,61}\text{Ni}_{0,39}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,4076(4)	594,31(5)	4,42	3,38	2,27	1,9441	3,7795
6	$\text{Zn}_{0,51}\text{Ni}_{0,49}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,3998(6)	592,67(7)	4,28	3,18	2,17	1,9685	3,8748
7	$\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,3895(5)	590,48(7)	4,84	3,53	2,15	2,2476	5,0515
8	$\text{Zn}_{0,31}\text{Ni}_{0,69}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,3778(5)	588,01(6)	4,72	3,42	2,06	2,2931	5,2584
9	$\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,3607(4)	584,41(4)	5,19	3,51	2,02	2,5706	6,6077
10	$\text{Zn}_{0,11}\text{Ni}_{0,89}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,34816(15)	581,798(18)	4,84	3,15	2,01	2,4079	5,7978
11	NiFe_2O_4	8,3375(4)	579,58(4)	5,46	3,63	1,98	2,7519	7,573
12	$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,43918(18)	601,04(2)	3,26	2,26	1,89	1,7218	2,9647
13	$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,79}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,43124(18)	599,34(2)	3,06	2,17	1,88	1,6222	2,6314
14	$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,69}\text{Ni}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,4224(2)	597,45(3)	2,83	1,97	1,88	1,5008	2,2524
15	$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,59}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,4137(2)	595,61(3)	2,70	1,95	1,87	1,4436	2,084
16	$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,38}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,4031(4)	593,37(5)	4,14	3,31	1,83	2,2669	5,1387
17	$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,49}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,3961(6)	591,88(7)	4,26	3,38	1,71	2,4874	6,187
18	$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,59}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,3842(6)	589,36(8)	4,60	3,63	1,68	2,7405	7,5102
19	$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,69}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,3705(7)	586,49(9)	4,46	3,58	1,75	2,5547	6,5264
20	$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,78}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,3548(6)	583,20(7)	5,08	4,08	1,57	3,2279	10,4191
21	$\text{Co}_{0,11}\text{Ni}_{0,89}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,3419(4)	580,49(4)	4,20	3,12	1,56	2,6951	7,2637
22	$\text{Co}_{0,21}\text{Zn}_{0,79}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,43697(19)	600,57(2)	4,44	3,35	2,29	1,9365	3,7501
23	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,71}\text{Ni}_{0,09}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,4290(3)	598,86(4)	4,08	3,12	2,23	1,8241	3,3274
24	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,4180(4)	596,53(4)	3,58	2,67	2,17	1,6454	2,7073
25	$\text{Co}_{0,21}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,40793(18)	594,39(2)	3,75	2,77	2,13	1,7629	3,1078
26	$\text{Co}_{0,21}\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,39}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,3998(4)	592,67(5)	3,59	2,65	2,12	1,6912	2,86
27	$\text{Co}_{0,22}\text{Zn}_{0,29}\text{Ni}_{0,49}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,3849(3)	589,52(4)	3,99	2,79	2,03	1,9645	3,8592
28	$\text{Co}_{0,22}\text{Zn}_{0,19}\text{Ni}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,3749(4)	587,42(4)	3,98	2,68	2,09	1,9083	3,6416

Продолжение таблицы 2

№	Фактическая формула	a , Å	V , Å ³	R_{wp} , %	R_p , %	Re , %	S	χ^2
29	Co _{0,21} Zn _{0,1} Ni _{0,69} Fe ₂ O ₄	8,3615(5)	584,58(6)	4,28	2,80	2,00	2,135	4,5582
30	Co _{0,21} Ni _{0,79} Fe ₂ O ₄	8,3471(4)	581,58(5)	4,44	2,83	1,99	2,225	4,9508
31	Co _{0,34} Zn _{0,66} Fe ₂ O ₄	8,3486(4)	581,89(5)	4,91	3,95	2,57	1,9105	3,6498
32	Co _{0,33} Zn _{0,56} Ni _{0,11} Fe ₂ O ₄	8,3624(5)	584,78(6)	4,85	3,24	2,82	1,7199	2,9581
33	Co _{0,34} Zn _{0,46} Ni _{0,20} Fe ₂ O ₄	8,3768(7)	587,80(8)	5,99	3,54	2,83	2,1109	4,4558
34	Co _{0,34} Zn _{0,37} Ni _{0,29} Fe ₂ O ₄	8,3882(9)	590,21(11)	6,73	3,98	2,91	2,3137	5,3534
35	Co _{0,35} Zn _{0,28} Ni _{0,37} Fe ₂ O ₄	8,4017(11)	593,06(14)	7,18	4,14	2,96	2,4229	5,8704
36	Co _{0,35} Zn _{0,18} Ni _{0,47} Fe ₂ O ₄	8,4118(13)	595,21(16)	7,66	4,55	3,08	2,4864	6,182
37	Co _{0,35} Zn _{0,09} Ni _{0,56} Fe ₂ O ₄	8,4209(5)	597,14(6)	8,36	5,08	3,13	2,6679	7,1176
38	Co _{0,34} Ni _{0,66} Fe ₂ O ₄	8,4340(12)	599,93(14)	9,34	5,53	3,28	2,8419	8,0765
39	Co _{0,41} Zn _{0,59} Fe ₂ O ₄	8,4293(4)	598,93(5)	3,68	2,80	2,30	1,5997	2,559
40	Co _{0,41} Zn _{0,49} Ni _{0,1} Fe ₂ O ₄	8,4187(4)	596,67(5)	3,76	2,81	2,21	1,6979	2,8829
41	Co _{0,41} Zn _{0,41} Ni _{0,18} Fe ₂ O ₄	8,4080(4)	594,39(5)	3,55	2,61	2,16	1,64	2,6897
42	Co _{0,42} Zn _{0,3} Ni _{0,29} Fe ₂ O ₄	8,3909(3)	590,79(4)	3,57	2,56	2,16	1,6568	2,7451
43	Co _{0,42} Zn _{0,2} Ni _{0,38} Fe ₂ O ₄	8,3836(4)	589,24(5)	3,68	2,59	2,09	1,7651	3,1154
44	Co _{0,43} Zn _{0,1} Ni _{0,47} Fe ₂ O ₄	8,3678(4)	585,91(5)	3,93	2,66	2,02	1,9484	3,7963
45	Co _{0,43} Ni _{0,57} Fe ₂ O ₄	8,3553(4)	583,30(5)	4,16	2,76	2,04	2,0362	4,1461
46	Co _{0,52} Zn _{0,48} Fe ₂ O ₄	8,4221(4)	597,40(5)	3,53	2,65	2,31	1,5279	2,3346
47	Co _{0,51} Zn _{0,39} Ni _{0,09} Fe ₂ O ₄	8,4225(4)	597,48(5)	3,61	2,74	2,33	1,549	2,3995
48	Co _{0,53} Zn _{0,28} Ni _{0,19} Fe ₂ O ₄	8,3996(4)	592,63(5)	3,51	2,58	2,21	1,5837	2,5082
49	Co _{0,52} Zn _{0,19} Ni _{0,29} Fe ₂ O ₄	8,3887(4)	590,32(5)	3,57	2,54	2,13	1,6798	2,8218
50	Co _{0,51} Zn _{0,1} Ni _{0,39} Fe ₂ O ₄	8,3734(4)	587,09(5)	3,64	2,53	2,16	1,6894	2,8539
51	Co _{0,52} Ni _{0,48} Fe ₂ O ₄	8,3596(5)	584,20(6)	4,07	2,68	2,10	1,9375	3,7541
52	Co _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄	8,4168(6)	596,27(8)	5,26	4,04	4,96	1,0595	1,1225
53	Co _{0,63} Zn _{0,27} Ni _{0,1} Fe ₂ O ₄	8,4047(7)	593,70(9)	5,52	4,34	5,06	1,0891	1,1861
54	Co _{0,62} Zn _{0,19} Ni _{0,19} Fe ₂ O ₄	8,3930(9)	591,22(11)	5,70	4,41	5,21	1,0942	1,1972
55	Co _{0,62} Zn _{0,1} Ni _{0,28} Fe ₂ O ₄	8,3786(6)	588,18(8)	4,88	3,81	4,55	1,0738	1,1531
56	Co _{0,61} Ni _{0,39} Fe ₂ O ₄	8,3665(6)	585,64(7)	5,17	3,85	4,30	1,2018	1,4444
57	Co _{0,72} Zn _{0,28} Fe ₂ O ₄	8,4113(7)	595,10(8)	5,39	4,16	5,00	1,0759	1,1575
58	Co _{0,7} Zn _{0,2} Ni _{0,1} Fe ₂ O ₄	8,3972(5)	592,12(7)	5,21	4,06	4,84	1,0747	1,1551
59	Co _{0,71} Zn _{0,1} Ni _{0,19} Fe ₂ O ₄	8,3803(3)	588,53(3)	6,92	4,96	4,98	1,3883	1,9274
60	Co _{0,71} Ni _{0,29} Fe ₂ O ₄	8,3677(5)	585,90(6)	4,97	3,86	4,48	1,1085	1,2288
61	Co _{0,81} Zn _{0,19} Fe ₂ O ₄	8,4029(2)	593,33(2)	5,04	3,97	4,77	1,0562	1,1157
62	Co _{0,81} Zn _{0,09} Ni _{0,1} Fe ₂ O ₄	8,3872(2)	590,01(2)	5,38	4,22	4,84	1,1101	1,2322
63	Co _{0,82} Ni _{0,18} Fe ₂ O ₄	8,37549(18)	587,53(2)	4,94	3,90	4,58	1,0778	1,1617
64	Co _{0,91} Zn _{0,09} Fe ₂ O ₄	8,3927(4)	591,16(5)	5,18	4,06	4,71	1,0987	1,2072
65	Co _{0,9} Ni _{0,1} Fe ₂ O ₄	8,3765(5)	587,74(6)	5,04	3,95	4,60	1,096	1,2013
66	CoFe ₂ O ₄	8,38151(19)	588,80(2)	6,56	4,60	4,62	1,4187	2,0126

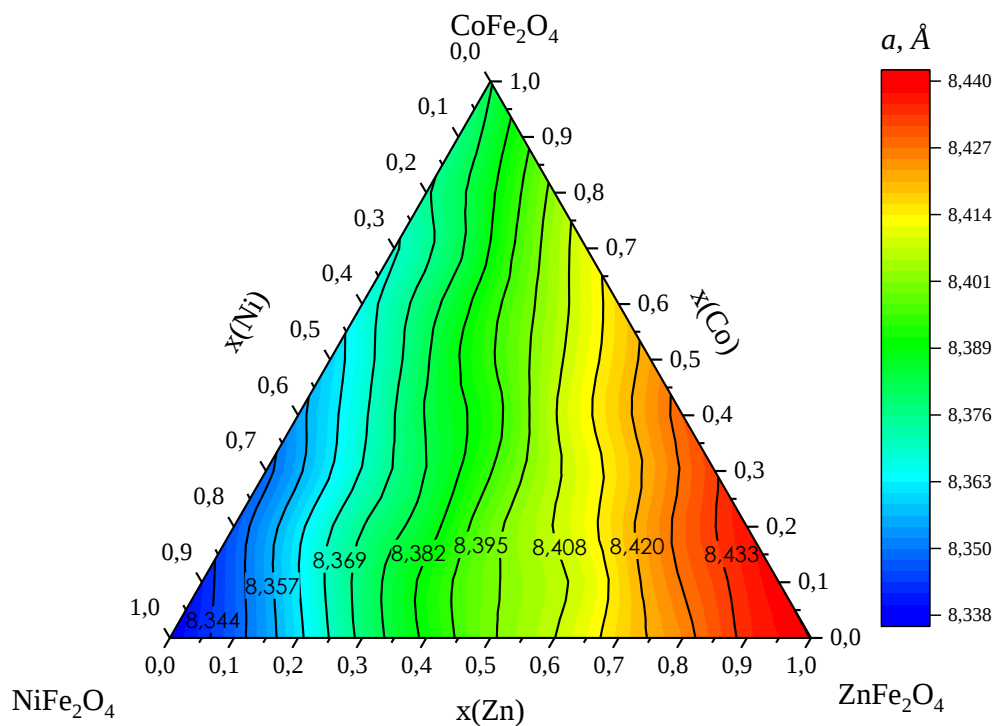


Рисунок 19 – Параметр элементарной ячейки a

Ионный радиус входящих в состав твердых растворов катионов металлов имеет следующие значения см. Таблицу 3 и Рисунок 20.

Таблица 3 – Ионный радиус элементов

Катион	КЧ	Спиновое состояние	r_i , Å	Лит-ра
Co^{2+}	IV	HS	0,58	[131]
	VI	HS	0,745	
Ni^{2+}	IV		0,55	
	VI		0,69	
Zn^{2+}	IV		0,6	
	VI		0,74	
Fe^{3+}	IV	HS	0,49	
	VI	HS	0,645	

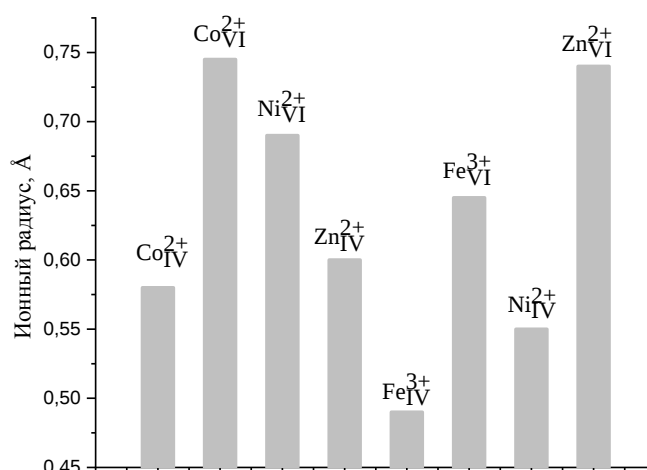


Рисунок 20 – Ионный радиус элементов

В зависимости от распределения катионов металлов на подрешетках NZCF и соответствующих им ионных радиусов $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,55 \text{ Å}$, $r(\text{Co}^{2+}) = 0,58 \text{ Å}$ и $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,60 \text{ Å}$ (для координационного числа 4) [131] параметр элементарной ячейки образцов меняется в следующем порядке: $a(\text{NiFe}_2\text{O}_4) < a(\text{CoFe}_2\text{O}_4) < a(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$. Изменение параметра a в зависимости от концентрации того или иного элемента носит линейный характер, что свидетельствует о соблюдении закона Вегарда.

3.3 Особенности распределения катионов металлов на подрешетках феррита

Распределение катионов Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и Fe^{3+} в подрешетках А и В структуры NZCF исследовано методом мессбауэровской спектроскопии, проведенной Панкратовым Д.А.

В качестве примера представлены мессбауэровские спектры шпинелей серии образцов $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,7$). Эти спектры имеют форму, характерную для ферритов переходных элементов [132; 133], но демонстрируют значительную зависимость от содержания ионов $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ и температуры

регистрации спектра (Рисунок 21). Мессбауэровский спектр, полученный при комнатной температуре для образца с $x = 0,7$, представляет собой очевидную суперпозицию как минимум двух секстетов, различающихся величиной магнитного расщепления и изомерного сдвига. Таким образом, резонансная линия, наблюдаемая при максимальных скоростях, распадается на две компоненты (Рисунок 21, левое изображение). При уменьшении содержания ионов Zn^{2+} в мессбауэровских спектрах, полученных при комнатной температуре, наблюдается: монотонное и систематическое уменьшение «разрешения» для указанного расщепления (практически исчезает при $x = 0,5$); увеличение ширины резонансных линий с одновременной деформацией секстетов во внутреннюю часть спектров, что характерно для спектров релаксационного характера (начинает заметно проявляться при $x < 0,5$); и уменьшение магнитного расщепления «секстета» вплоть до «коллапса» секстета в дублет при $x = 0$ (дублет в высокотемпературных спектрах становится видимым уже при $x = 0,2$). Указанные изменения хорошо наблюдаются на 2d-цветовой карте (Рисунок 23), где изменение профиля нормированных спектров зависит от степени замещения x , что показано с помощью цветовой легенды. Таким образом, мессбауэровские спектры при комнатной температуре для исследованных образцов NZCF монотонно эволюционируют от характерных для ферромагнитных материалов (суперпозиция секстетов) к характерным для парамагнетиков (дуплет). При этом на фоне широкого протяженного поглощения с заметной структурой и относительной площадью 64 % наблюдается резонансное поглощение в виде дублета для образца с $x = 0$ и сверхтонкими параметрами ($= 0,34$ мм/с и $= 0,45$ мм/с). Рассчитанное квадрупольное расщепление для дублета выше, чем для стехиометрического феррита цинка [134], но ниже, чем для частично Ni-замещенного феррита цинка [135–138] и феррита никеля [139].

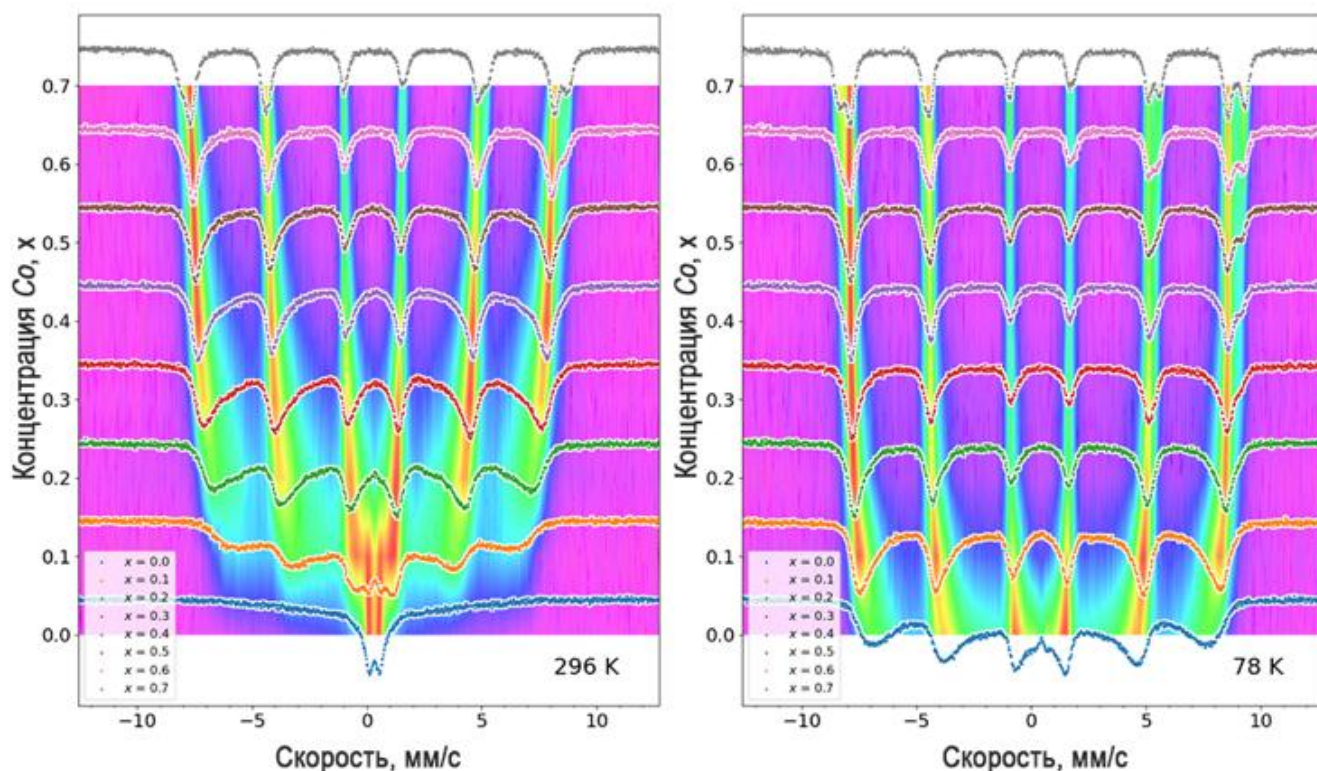


Рисунок 21 – Мессбауэровские спектры серии образцов $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 0,7$) при 296 К (слева) и 78 К (справа)

Это указывает на ферромагнитную природу соединения и на то, что температура записи спектра близка к температуре перехода «парамагнетик/ферромагнетик» [140; 141]. При понижении температуры до 78 К спектр этого образца практически полностью преобразуется в секстет, хотя и значительно уширяется и искажается (Рисунок 21, справа). Спектры при низких температурах для остальных образцов «заостряются»: ширина и степень деформации резонансных линий уменьшаются, а крайние правые линии по x колеблются от 0,7 до 0,3 (а при $x = 0,7$ и самая левая линия) расщепляются, демонстрируя наличие суперпозиции как минимум двух подспектров секстетов. Часть спектров для образцов с высоким содержанием кобальта (при $0,5 < x < 0,7$ при 296 К и $0,2 < x < 0,7$ при 78 К) может быть удовлетворительно описана в рамках модели, включающей суперпозицию трех секстетов (Таблица 4) [140].

Таблица 4 – Основные мессбауэровские характеристики шпинелей на основе $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 0,7$) (δ – изомерный сдвиг, $\Delta = 2\varepsilon$ – квадрупольное расщепление, Γ_{exp} – ширина линии, H_{eff} – сверхтонкое магнитное поле и $S\#$ - относительная площадь подспектра #)

Температура, К			296					78					Распределение катионов
x	#	К Ч	δ	$\Delta=2\varepsilon$	Γ_{exp}	H_{eff}	$S\#$	δ	$\Delta=2\varepsilon$	Γ_{exp}	H_{eff}	$S\#$	
			мм/с			кЭ	%	мм/с			кЭ	%	
0,7	1	6	0,37	-0,03	0,34	526,7	18	0,48	0,00	0,39	549,7	37	$(\text{Co}_{0,51}\text{Fe}_{0,49})_{\text{A}}$ $[\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,19}\text{Fe}_{1,51}]_{\text{B}}\text{O}_4$
	2	6	0,37	0,01	0,38	511,9	18	0,48	-0,08	0,43	531,0	14	
	3	4	0,27	0,00	0,44	490,7	64	0,36	0,01	0,38	509,6	49	
0,6	1	6	0,36	-0,01	0,53	510,6	23	0,47	0,05	0,38	546,1	23	$(\text{Zn}_{0,1}\text{Co}_{0,36}\text{Fe}_{0,54})_{\text{A}}$ $[\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,24}\text{Fe}_{1,46}]_{\text{B}}\text{O}_4$
	2	6	0,34	-0,06	0,83	461	43	0,51	-0,05	0,52	528	23	
	3	4	0,27	0,02	0,39	484,5	34	0,37	-0,01	0,43	509,8	54	
0,5	1	6	0,36	0,00	0,56	503,1	18	0,47	0,03	0,31	543,9	10	$(\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,08}\text{Fe}_{0,72})_{\text{A}}$ $[\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,42}\text{Fe}_{1,28}]_{\text{B}}\text{O}_4$
	2	6	0,34	-0,04	1,00	444,8	51	0,49	0,07	0,43	529,5	18	
	3	4	0,27	0,02	0,44	477,5	31	0,38	-0,01	0,49	507,8	72	
0,4	1	6						0,48	0,06	0,51	533,4	27	$(\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,18}\text{Fe}_{0,52})_{\text{A}}$ $[\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,22}\text{Fe}_{1,48}]_{\text{B}}\text{O}_4$
	2	6						0,46	-0,12	0,84	482	21	
	3	4						0,40	0,00	0,44	508,6	52	
0,3	1	6						0,48	0,12	0,49	529,5	17	$(\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,12}\text{Fe}_{0,48})_{\text{A}}$ $[\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,18}\text{Fe}_{1,52}]_{\text{B}}\text{O}_4$
	2	6						0,46	-0,05	1,15	476	35	
	3	4						0,40	0,01	0,49	505,6	48	
0,2	1	6						0,46	0,12	0,48	522,1	12	$(\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,08}\text{Fe}_{0,42})_{\text{A}}$ $[\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,12}\text{Fe}_{1,58}]_{\text{B}}\text{O}_4$
	2	6						0,45	-0,06	1,03	469	46	
	3	4						0,41	0,01	0,50	500,8	42	

Пример такого описания приведен на Рисунке 22. При этом два подспектра (№ 1,2, Таблица 4) соответствуют ионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении, а подспектр № 3 – ионам Fe^{3+} в образующихся тетраэдрических пустотах с ионами кислорода [134]. Известно, что, в подобных ферритах ионы Ni^{2+} располагаются в октаэдрических подрешетках В [142]. Ионы Zn^{2+} и Co^{2+} могут располагаться как в тетраэдрических подрешетках, так и в октаэдрических подрешетках В [135; 143], что создает некоторую неопределенность в интерпретации результатов мессбауэровского анализа. Однако можно обоснованно допустить, что ионы Zn^{2+} все же предпочтительно занимают подрешетку А, тогда как Co^{2+} преимущественно располагаются в октаэдрической подрешетке В [137; 144–147]. Тогда состав изучаемых ферритов можно описать формулой $(\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_{x-y}\text{Fe}_{0,3+y})_{\text{A}}[\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_y\text{Fe}_{1,7-y}]_{\text{B}}\text{O}_4$ где в круглых скобках указаны ионы, находящиеся в А подрешетке, а в квадратных скобках – В подрешетке. При

этом «у» может быть связан с площадью подспектра #3 (Таблица 4) уравнением: $y = S3/100 - 0,3$, что позволяет рассчитать распределение катионов по кристаллографическим позициям (Таблица 4). Заметно более «быстрое» уменьшение магнитного поля с уменьшением x для секстета № 2 (Таблица 4). Т.к. это сопровождается одновременным увеличением ширины соответствующих резонансных линий, можно предположить, что подспектр №2 соответствует атомам железа, участвующим в неколлинеарных магнитных взаимодействиях [136; 148].

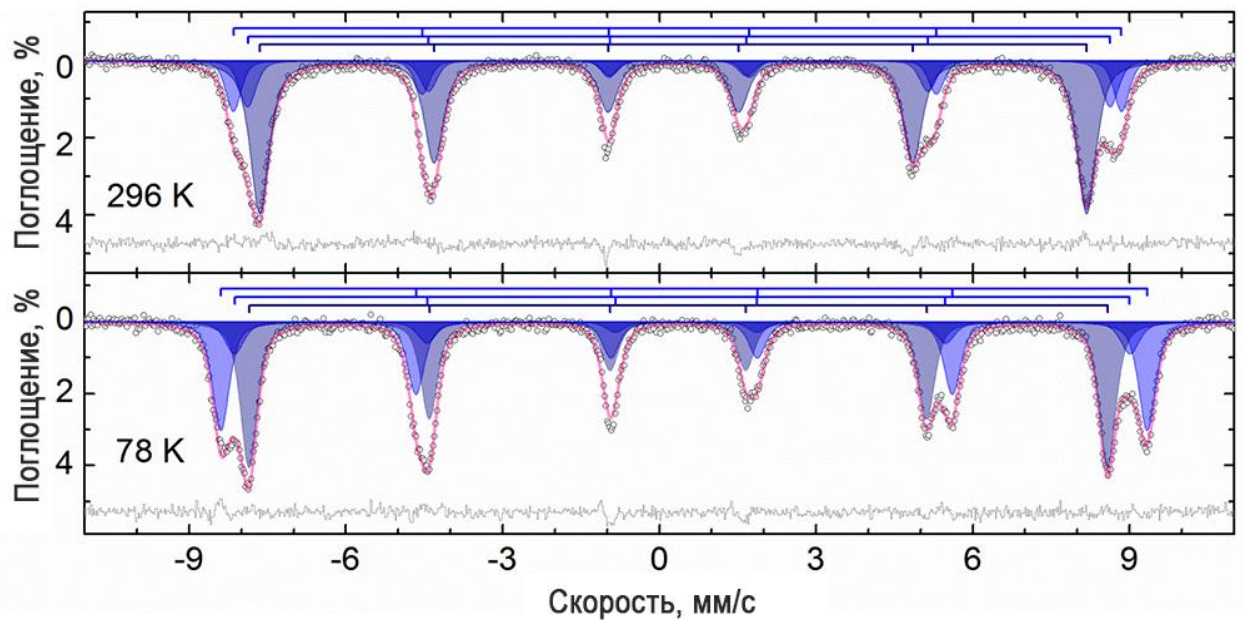


Рисунок 22 – Мессбуэровские спектры $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при 296 К и 78 К с описывающей моделью

Спектры образцов NZCF с низким содержанием кобальта ($x < 0,5$ при 296 К и $x < 0,2$ при 78 К, Таблица 3) не могут быть описаны формальной секстетной моделью, так как ферриты с координатами диамагнитных и ферромагнитных катионов обладают неколлинеарной магнитной структурой [138; 149] и, очевидно, требуют использования релаксационных моделей для ее описания. Однако все спектры можно удовлетворительно описать с помощью функции

вероятности распределения сверхтонких магнитных полей (Рисунок 23). На Рисунке 23 показаны функции вероятности распределения для каждого спектра при каждой температуре и 2d-цветовая карта, показывающая монотонное увеличение положения максимума вероятности распределения и уменьшение его дисперсии с увеличением параметра x . Кроме того, хорошо видно (особенно на примере низкотемпературных спектров) расщепление функций распределения на две или три моды при высоких значениях параметра x , что согласуется с данными модельного описания этих спектров.

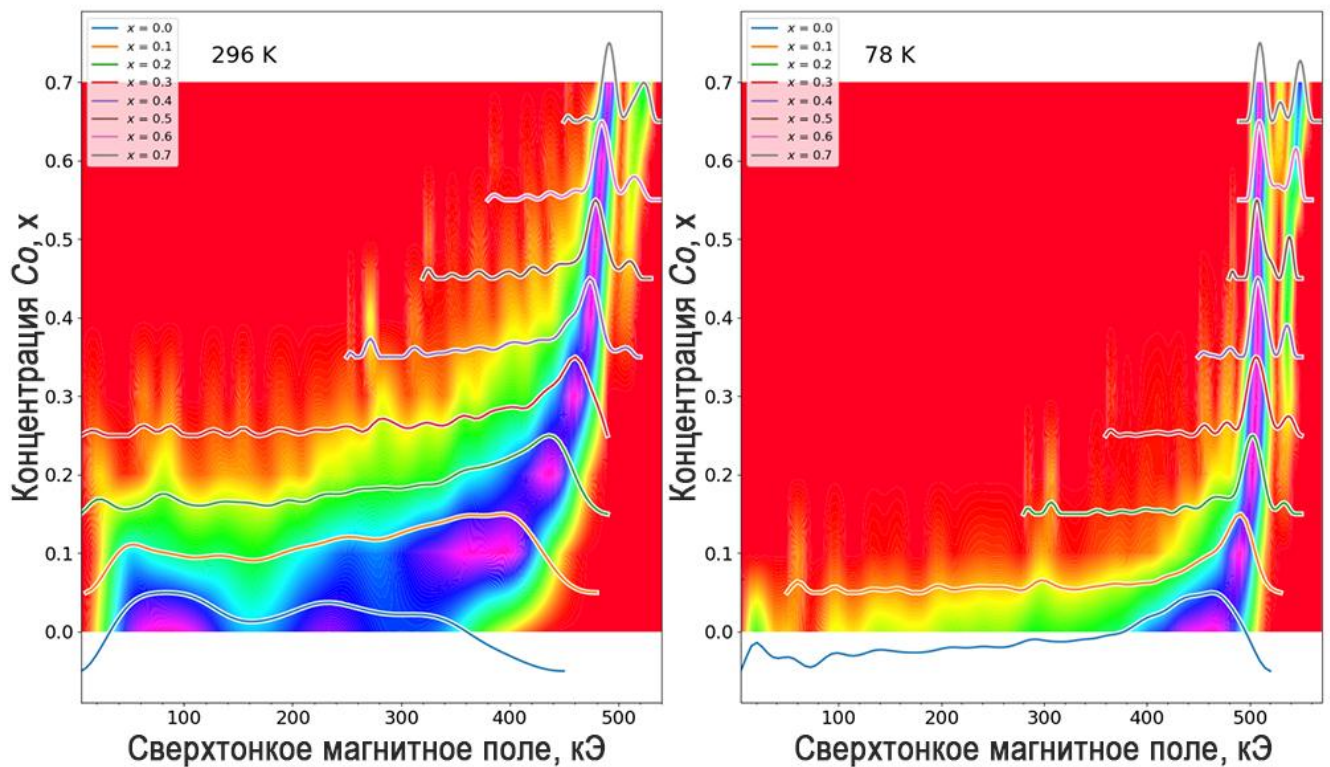


Рисунок 23 – Функции вероятности распределения сверхтонких магнитных полей, описывающие мессбауэровские спектры, зарегистрированные при 296 и 78 К для шпинелей на основе $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 0,7$) на фоне сформированной 2d-цветовой зависимости профиля функции

При этом для низкотемпературных спектров зависимость величины магнитного расщепления мало меняется от x в достаточно широком диапазоне (от

0,2 до 0,7), что указывает на близость этого параметра к насыщению при 78 К [150].

Выводы по главе 3

В результате оптимизации условий синтеза шпинельных ферритов установлено, что оптимальной температурой термообработки является 1150 °С при времени изотермической выдержки 5 ч. Результаты рентгенофазового анализа, созданных при таком режиме материалов, демонстрируют наилучшее соответствие литературным данным. Режим синтеза обеспечивает сохранение стехиометрии образца, а его морфология является характерной для шпинельных ферритов, что подтверждает эффективность выбранного режима синтеза.

Проведено исследование кристаллической структуры и фазового состава всех синтезированных образцов твердых растворов $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$, а также установлены количественные зависимости параметров кристаллической решётки от концентрации катионов. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что во всех полученных ферритных материалах сформирована шпинельная структура с пространственной группой $\text{Fd}\text{--}3\text{m}$ (227).

Установлено, что параметр элементарной ячейки a демонстрирует линейную зависимость от состава в тройной системе Ni-Zn-Co ферритов $(\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4)$, значения изменяются в ряду: $a(\text{NiFe}_2\text{O}_4) < a(\text{CoFe}_2\text{O}_4) < a(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$, что коррелирует с изменением ионных радиусов катионов Ni^{2+} , Co^{2+} и Zn^{2+} соответственно.

Мессбауэровские спектры образцов демонстрируют вид, характерный для ферритов переходных металлов, что подтверждает образование шпинельной структуры. Анализ спектров позволил установить распределение катионов между тетраэдрическими (А) и октаэдрическими (В) подрешётками, что может быть представлено формулой $(\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_{x-y}\text{Fe}_{0,3+y})_A[\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_y\text{Fe}_{1,7-y}]_B\text{O}_4$, где y отражает степень перехода катионов Co^{2+} и Fe^{3+} между подрешётками. Полученные данные

свидетельствуют о частичном замещении Zn^{2+} и Ni^{2+} на Co^{2+} в А- и В-подрешётках. Наличие железа в обеих подрешётках типично для смешанных шпинелей.

Глава 4. Свойства системы твердых растворов $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$

4.1 Исследование термостабильности ферритов

Как сказано ранее в 1 главе, ферриты являются термостабильными материалами, обладающими относительно высокой температурой Кюри. Анализ температурных дифракционных данных позволяет оценить термическую стабильность ферритов. В качестве примера на Рисунке 24 представлены дифрактограммы образца №28 – $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, зарегистрированные при различных температурах.

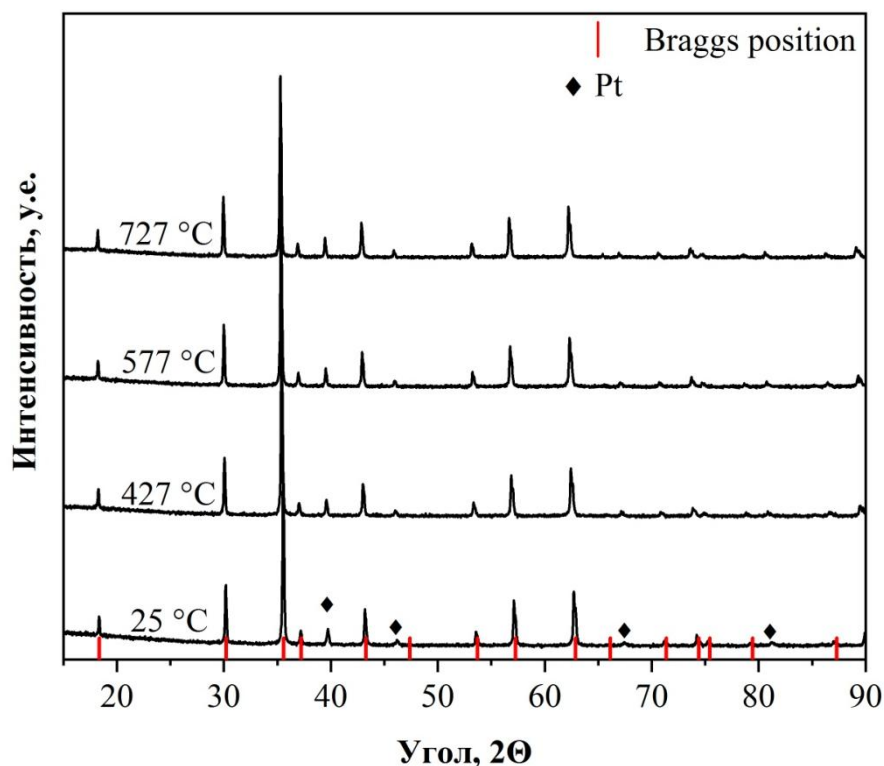


Рисунок 24 – Дифрактограммы образца №28 – $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, при 25 °C, 427 °C, 577 °C, 727 °C

Набор рефлексов при всех температурах соответствует ферриту со структурой шпинели, малоинтенсивные рефлексы Pt были также зарегистрированы, т.к. во время процесса съемки порошок был помещен на

платиновую подложку. Отсутствие значительных структурных изменений, сохранение основной кристаллической структуры и незначительные изменения параметров решетки в дифракционных картинах при нагреве до высоких температур указывают на высокую термическую устойчивость фазового состава ферритов.

Несмотря на отсутствие структурных изменений в системе твердых растворов NZCF, очевидно, что при нагреве происходит разрушение упорядочения магнитного порядка в ферритах при достижении температуры фазового перехода второго рода, соответствующего переходу ферромагнетик–парамагнетик (температура Кюри). Согласно литературным данным, в представленной системе эта точка меняется от температуры Кюри феррита никеля, равной порядка 591 °C [151] до температуры Нееля (перехода антиферромагнетик – парамагнетик) феррита цинка, лежащей сильно ниже нуля [152]. Т.е. при комнатной температуре ZnFe_2O_4 и частично замещенные ферриты с высокой концентрацией цинка обладают парамагнитными свойствами.

Дополнительно проведенные исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии также подтвердили термическую устойчивость NZCF. На кривых ДСК отчетливо видно только один эндотермический пик. На Рисунке 25 представлены кривые ДСК на примере одного из оснований концентрационного треугольника $(\text{Ni-Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$, так как на этих составах пик проявляется наиболее ярко. Из-за того, что при нагреве происходит разупорядочение магнитной структуры, то есть переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное состояние, на кривой ДСК этот переход выявляется в виде пика, так как эти два состояния обладают отличной друг от друга теплоемкостью. Таким образом, этим методом можно косвенно оценить температуру Кюри, обозначенную на рисунке [153].

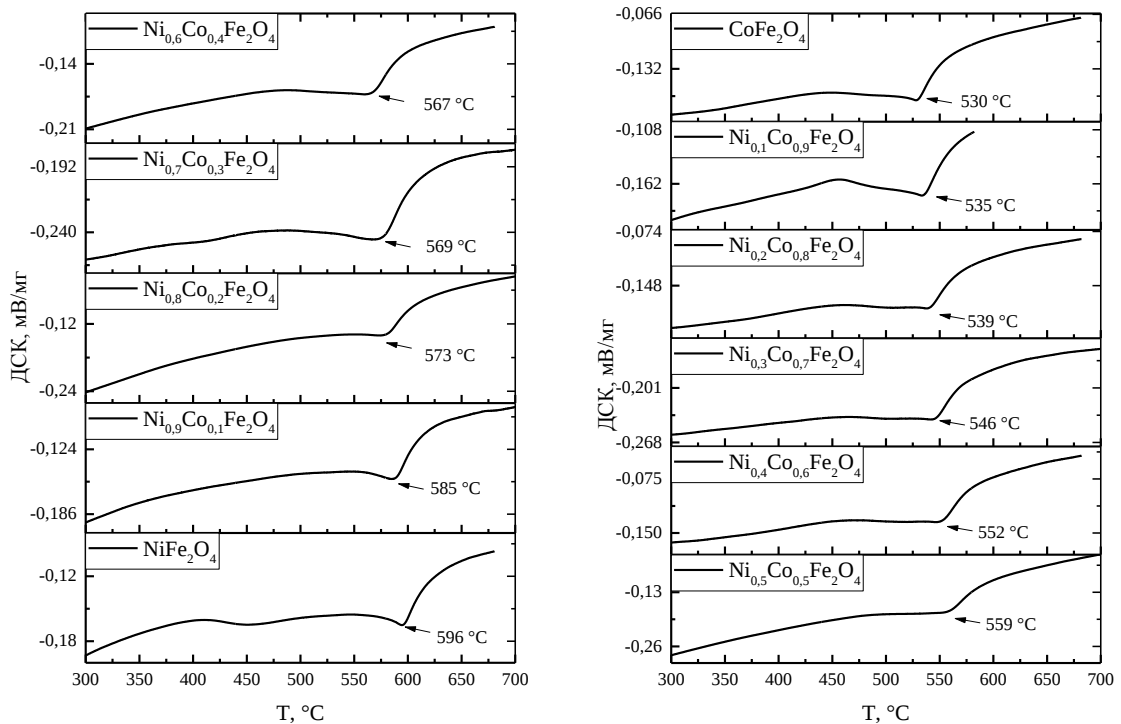


Рисунок 25 – Кривые ДСК серии образцов $(\text{Ni-Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ с обозначенными значениями температуры Кюри

На кривых можно заметить некоторые слабо выраженные экзотермические пики перед основным эндотермическим. Это можно объяснить тем, что по мере повышения температуры размагничивание происходит ступенчато по двум подрешеткам. Представленные кривые соответствуют системе $(\text{Ni-Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$; при добавлении в состав цинка калориметрический эффект становится менее выраженным, что не позволяет определить температуру Кюри основного объема образцов.

Далее в разделе 4.2 будут в полной мере представлены результаты определения температуры Кюри для всех образцов.

4.2 Определение магнитных параметров

4.2.1 Температура Кюри

По данным температурных зависимостей ЭДС самоиндукции катушки определены температуры Кюри ферритов. Определение температуры Кюри проводили методом касательных (см. Рисунок 26) на примере серии образцов состава $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

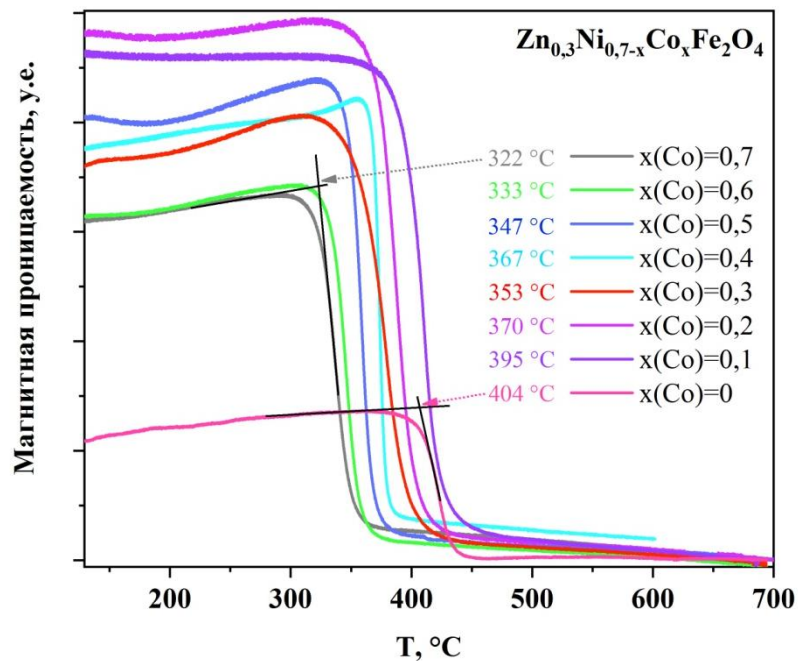


Рисунок 26 – Температурная зависимость магнитной проницаемости серии образцов $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Нагрев до температуры магнитного фазового перехода приводит к монотонному увеличению ЭДС самоиндукции, следовательно, и магнитной проницаемости феррита. Увеличение значения магнитной проницаемости ферритов при увеличении температуры можно объяснить тем, что в результате нагрева каждая из магнитных подрешеток феррита размагничивается с различной скоростью. В результате этого суммарный магнитный момент, образованный обеими подрешетками, увеличивается.

Можно заметить, что кривые имеют различный вид. В образце состава $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при приближении к точке Кюри не происходит увеличения магнитной проницаемости феррита, т.к. в результирующий магнитный момент вклад оказывает только одна подрешетка, в которой расположен катион Ni^{2+} . По типу зависимостей были определены области на концентрационном треугольнике (см. Рисунок 27).

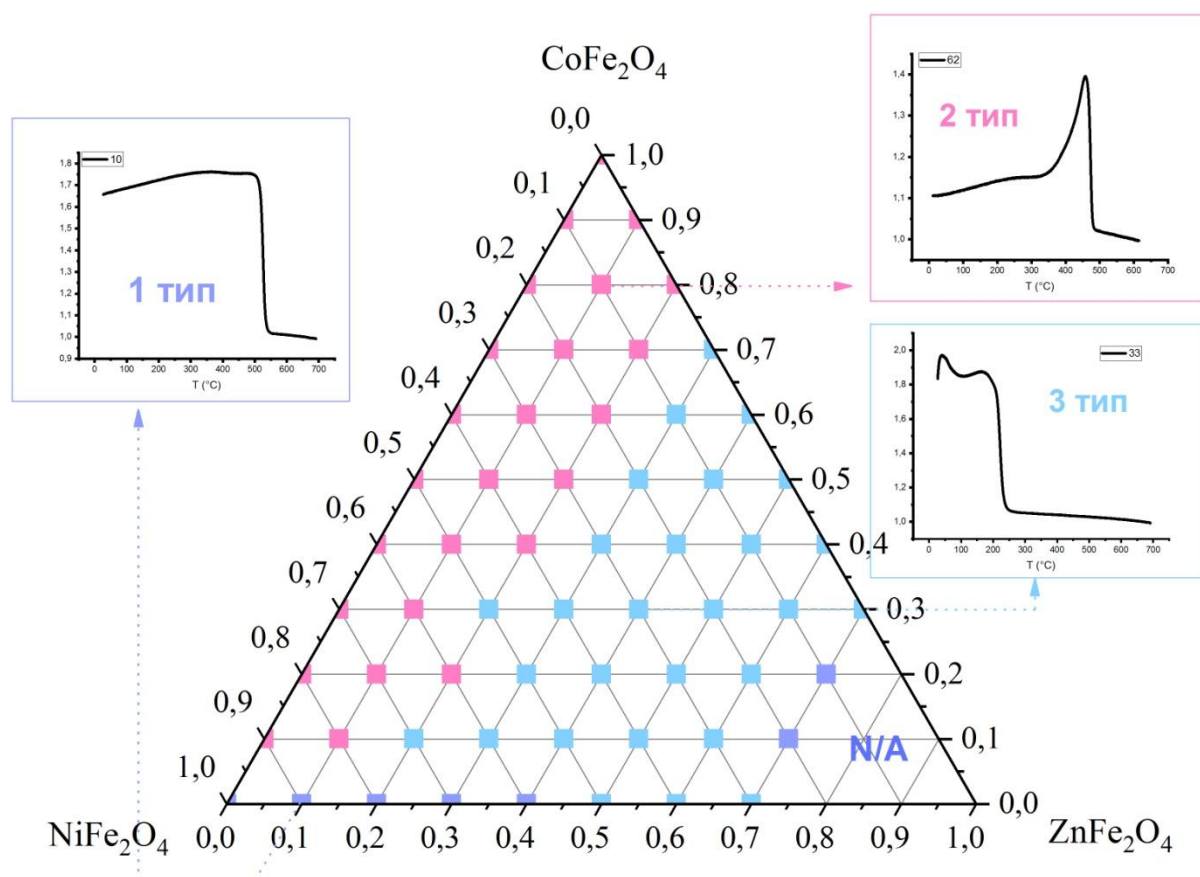


Рисунок 27 – Распределение типов температурной зависимости магнитной проницаемости на концентрационном треугольнике

При достижении температуры Кюри происходит разрушение обменного взаимодействия, в результате чего феррит переходит в парамагнитное состояние. Известно, что по закону Кюри намагниченность парамагнетика уменьшается с повышением температуры.

Таким образом, были определены все значения точки фазового перехода второго рода для системы твердых растворов NZCF.

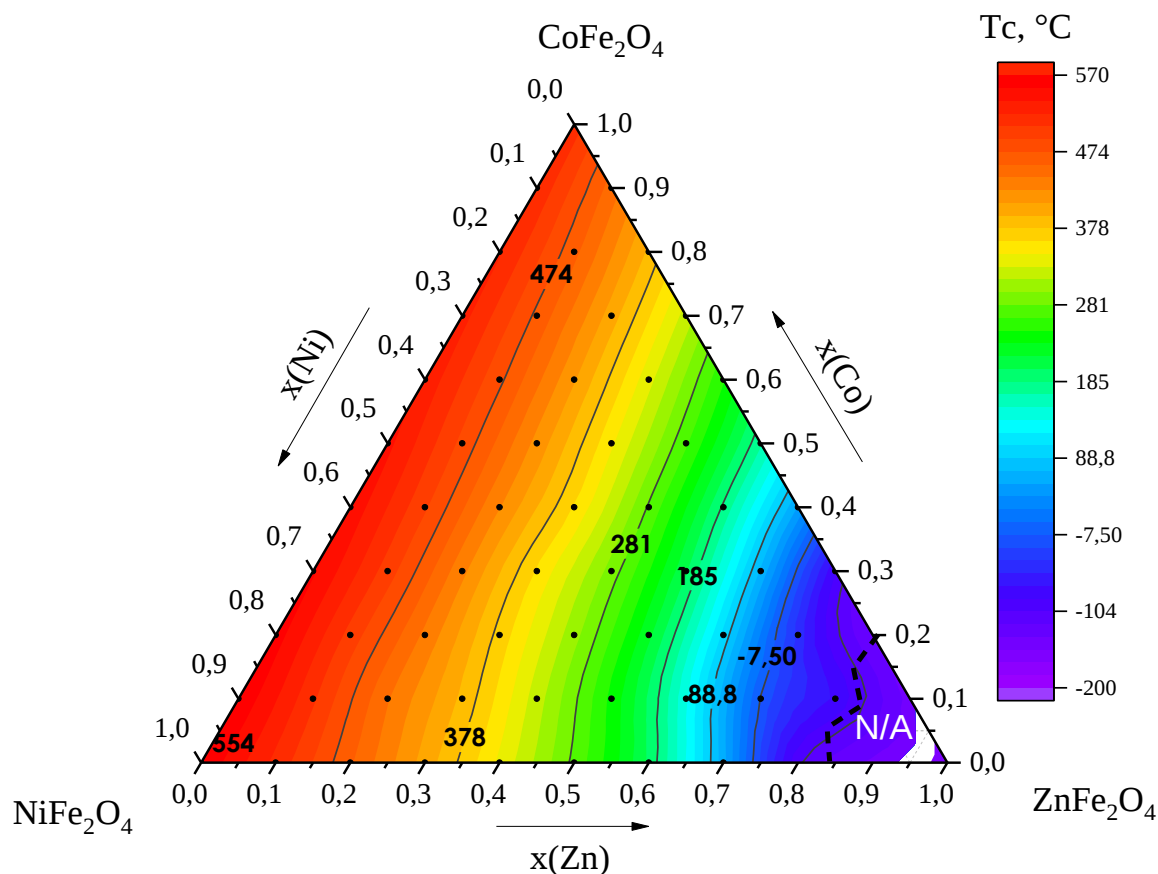


Рисунок 28 – График зависимости температуры Кюри (T_c) системы твердых растворов NZCF

Как видно из Рисунка 28, с изменением концентрации температура Кюри меняется от значения 566 °С, соответствующего NiFe_2O_4 до 516 °С, соответствующего CoFe_2O_4 и уходит в отрицательную область со значениями, соответствующими образцам с высокой концентрацией цинка, которые не удалось определить из-за сложности достижения таких температур. Согласно теории Нееля температура Кюри в основном зависит от силы обменного взаимодействия А-В подрешеток в феррите; это может быть связано с изменением параметра кристаллической решетки – длины связи.

4.2.2 Намагниченность насыщения

Измерения проведены на кафедре Магнетизма, МГУ в научном коллективе профессора Перова Н.С. Образцы были запечатаны в пластиковые капсулы размером $4 \text{ мм} \times 4 \text{ мм} \times 0,5 \text{ мм}$, вырезанные из ламинированной пленки. Для предотвращения перемещения частиц во время измерений капсулы были заламинированы с использованием ламинатора. Измерения проводили на вибрационном магнитометре в магнитном поле 16 кЭ и температуре 300 К . Образец крепили на кварцевый штوك с использованием фум-ленты. В дальнейшем диамагнитный вклад штoka с фум-лентой был вычтен из результатов измерений $M(H)$. Для минимизации влияния анизотропии формы поле для всех измерений прикладывалось в плоскости капсулы.

В качестве примера на Рисунке 29 приведены полевые зависимости при комнатной температуре серии образцов $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0-0,7$), по которым в дальнейшем были рассчитаны основные магнитные параметры, представленные в Таблице 5. Все остальные составы демонстрируют типичное мягкое ферримагнитное поведение.

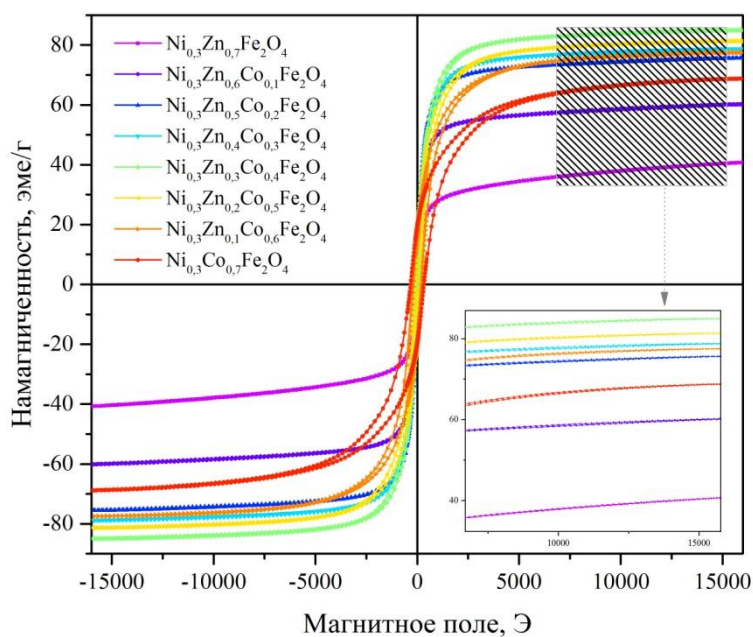


Рисунок 29 – Петли гистерезиса серии образцов $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0-0,7$) при комнатной температуре

Таблица 5 – Основные магнитные параметры серии образцов $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0-0,7$) при комнатной температуре

№	Образец	Масса, мг	M_s , эме/г	M_r , эме/г	H_c , Э
1	$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	18,06	33,3	0,5	3,3
2	$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	13,92	55,4	1,5	7,4
3	$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	15,52	71,9	3,7	17,7
4	$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	22,45	75,4	6,7	42,6
5	$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	21,64	81,8	9,8	62,5
6	$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	16,79	78,7	13,4	105,6
7	$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,1}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	21,42	74,3	17,7	198,3
8	$\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	19,39	63,7	19,6	323,5

Таким образом, определены основные магнитные параметры: намагниченность насыщения (M_s), остаточная намагниченность (M_r) и коэрцитивная сила (H_c) для всей системы твердых растворов NZCF. Далее будут представлены зависимости этих характеристик от концентрации элементов в NZCF. На Рисунке 30 представлены зависимости намагниченности насыщения.

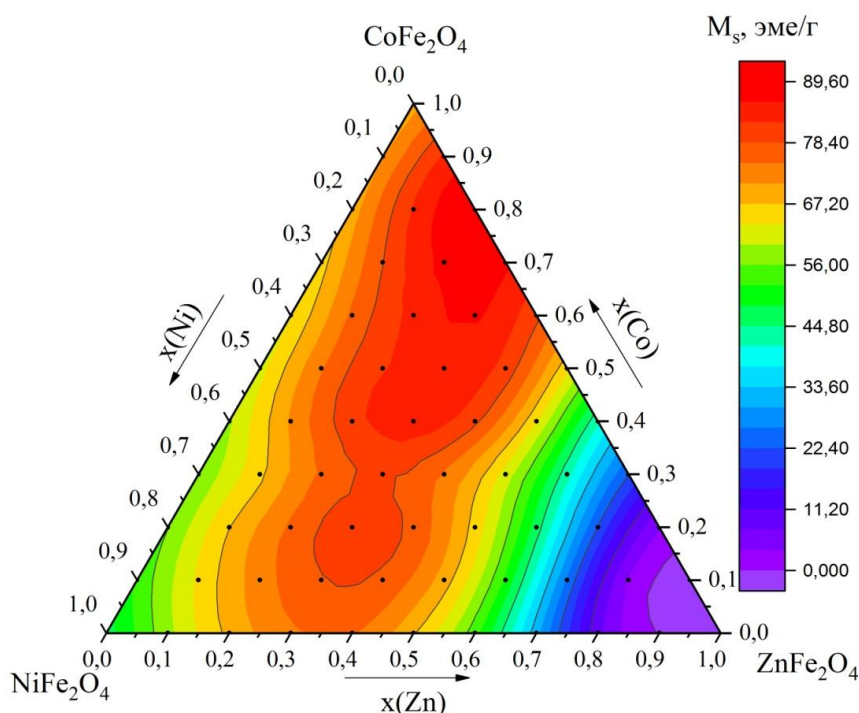


Рисунок 30 – Намагниченность насыщения системы твердых растворов NZCF

Намагниченность в ферритах зависит от структуры, константы анизотропии, температуры, дефектов и катионного распределения. Согласно двухподрешеточной модели Нееля, полная намагниченность в феррите-шпинели представляет собой разницу между векторной суммой магнитных моментов подрешеток В (октаэдрической) и подрешеток А (тетраэдрической). Т.е. $M_{\text{рез.}} = M_{\text{В}} - M_{\text{А}}$, где $M_{\text{В}}$, $M_{\text{А}}$ соответствуют магнитным моментам в подрешетках А и В соответственно) [14]: магнитные моменты Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Fe^{3+} , равны 0, 2, 3 и 5 $\mu_{\text{В}}$ (магнетонов Бора) соответственно.

Зависимость намагниченности насыщения объясняется катионным распределением. Несмотря на множество исследований, нельзя однозначно ответить в каких позициях расположены те, или иные катионы. В работах [154–160] катионное распределение соответствующих элементов представлено в следующем виде $(\text{Zn}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+})[\text{Ni}_y^{2+}\text{Co}_{1-y-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]\text{O}_4$ (круглые скобки – А подрешетка, квадратные – В подрешетка), т.е. катионы цинка предпочтительно занимают А подрешетку, в то время как катионы никеля и кобальта – В подрешетку, а катионы железа равномерно распределяются на обеих позициях. Однако известны результаты, где посредством инфракрасной и мессбауэровской спектроскопии были установлены другие тенденции к расположению катионов. Описаны исследования, в которых, некоторые из замещенных ионов Co^{2+} мигрируют в А-подрешетку за счет ионов Fe^{3+} [135; 161; 162]. Это также подтвердилось и в текущем исследовании, в разделе 3.4, где рассмотрена одна из серий образцов, а именно $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Тогда катионное распределение будет выглядеть следующим образом: $(\text{Zn}_{0,7-x}^{2+}\text{Co}_{x-y}^{2+}\text{Fe}_{0,3+y}^{3+})[\text{Ni}_{0,3}^{2+}\text{Co}_y^{2+}\text{Fe}_{1,7-y}^{3+}]\text{O}_4$.

Если продолжить рассмотрение на серии образцов $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, представленной на Рисунке 31, можно заметить, что зависимость не носит линейный характер, что можно сказать и про весь концентрационный треугольник составов.

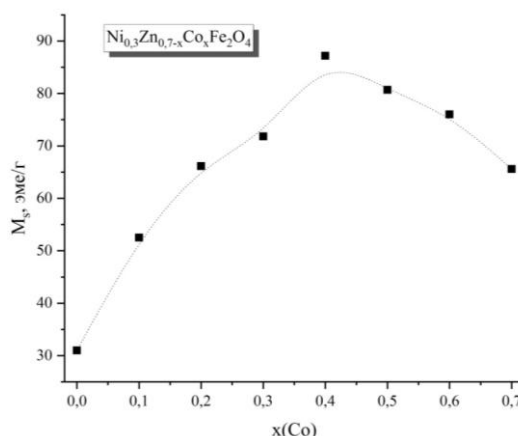


Рисунок 31 – Намагниченность насыщения серии образцов $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 0,7$

Из Рисунка 31 видно, что при увеличении концентрации магнитных катионов кобальта ($3 \mu_B$) в сравнении с убывающей концентрацией немагнитных катионов цинка ($0 \mu_B$) намагниченность достигает максимального значения $x(\text{Co}) = 0,4$, а затем начинает спадать. В ферритах, поведение намагничивания объясняется коллинеарной моделью двух подрешеток Нееля, как сказано ранее. Однако, в легированных Zn никелевых ферритах существует либо коллинеарный, либо неколлинеарный тип расположения моментов В-узлов в зависимости от концентрации Zn и неколлинеарный тип объясняется трехподрешеточной моделью, предложенной Яфетом и Киттелем [163].

Можно предположить, что распределение магнитных катионов кобальта и железа на А и В подрешетках при $x(\text{Co}) < 0,4$ приводит к усилению доминирующего межподрешеточного сверхобменного взаимодействия А–В. После преодоления максимального значения $x(\text{Co}) > 0,4$, происходит ослабление А–В взаимодействия, а внутриподрешеточные сверхобменные взаимодействия В–В усиливаются, что приводит к возникновению случайного спинового ориентированию на подрешетке В относительно направления спинов подрешетки А [164]. Таким образом, случайно ориентированные спины приводят к уменьшению экспериментальных магнитных моментов с концентрацией Co при $x > 0,4$.

4.2.3 Остаточная намагниченность

Остаточная намагниченность (M_r) – количество намагниченности, сохраняющейся в материале, когда внешнее магнитное поле снижается до нуля. Концентрационные зависимости представлены на Рисунке 32. Наблюдаемая картина переменной M_r демонстрирует нелинейную траекторию, которая согласуется с поведением значений M_s .

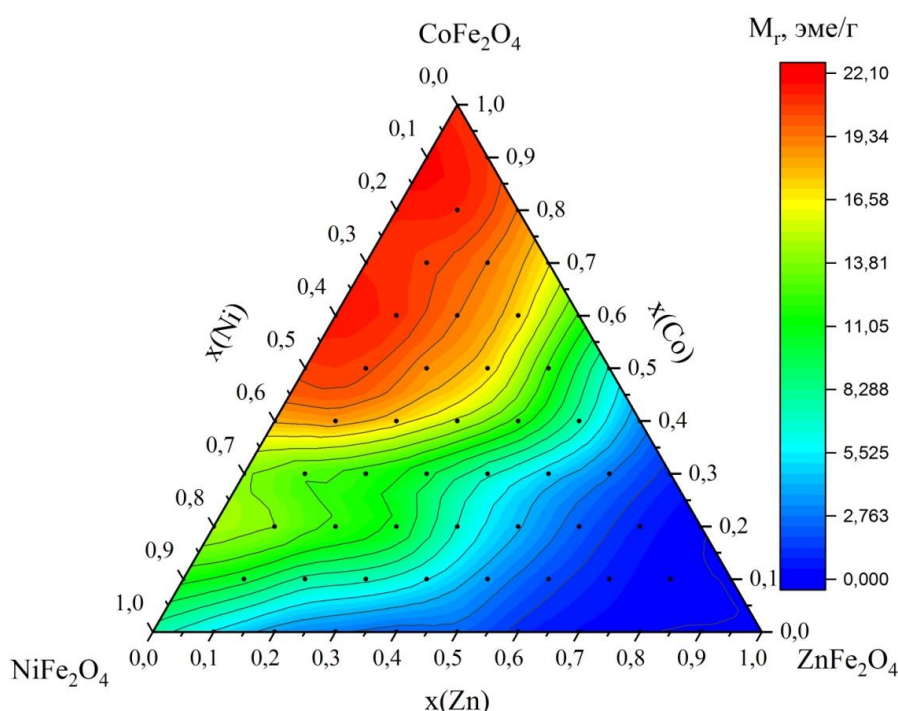


Рисунок 32 – Остаточная намагниченность системы твердых растворов NZCF

Отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения ($M_r/M_s = Sq.$) рассчитано для каждого образца и представлено в Таблице 6. По результатам выявлено, что отношение $Sq.$ меньше 0,5 для всех образцов. Отношение $Sq.$ отражает квадратичность гистерезиса и дает представление о сложном поведении ферритов. Оно дает информацию о легкости, с которой направление намагниченности может быть изменено после удаления магнитного поля. Прямоугольность петли гистерезиса, которая служит индикатором, в идеале должна быть максимизирована или минимизирована в зависимости от конкретных имеющихся приложений. Обнаружено, что это отношение $Sq.$

довольно мало, что указывает на то, что образцы являются магнитомягкими материалами [165; 166].

4.2.4 Коэрцитивная сила

На Рисунке 33 представлена концентрационная зависимость коэрцитивной силы. Коэрцитивная сила (H_c) является мерой внешнего магнитного поля, приложенного в противоположном направлении, необходимого для уменьшения намагниченности или плотности магнитного потока магнитного материала до нуля.

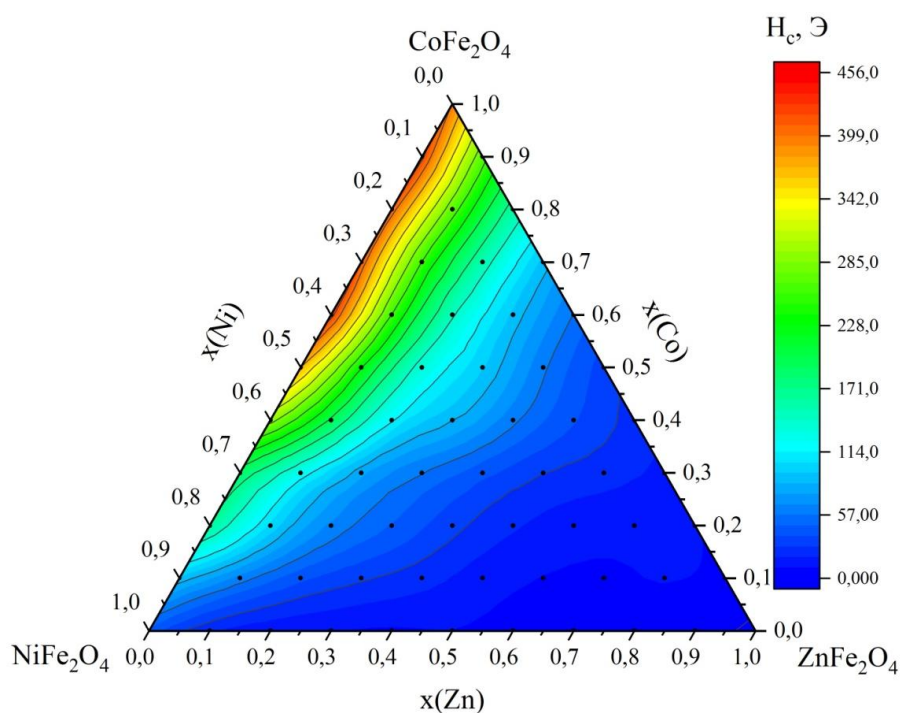


Рисунок 33 – Коэрцитивная сила системы твердых растворов NZCF

Из полученных результатов видно, что при увеличении концентрации кобальта значения коэрцитивной силы значительно возрастают, достигая максимального значения вблизи моноферрита кобальта. По рассмотренным ранее данным морфологии поверхности образцов можно сделать вывод, что размер частиц остается в основном неизменным. Поэтому изменением H_c , вызванным изменением размера частиц, можно пренебречь, и причиной изменения H_c ,

является изменение магнитокристаллической анизотропии. Магнитокристаллическая анизотропия обычно определяется силой спин-орбитальной связи, которая напрямую связана с локальной структурой феррита. Локальная структура, в свою очередь, определяется концентрацией тетраэдрически расположенных катионов Ni^{2+} и тетраэдрически/октаэдрически расположенных катионов Co^{2+} . Более того, ионы Co^{2+} обладают более высокой магнитокристаллической анизотропией по сравнению с ионами Ni^{2+} [158].

Таблица 6 – Магнитные данные системы твердых растворов NZCF

Образец	T_c	M_s	M_r	H_c	Sq
	$^{\circ}\text{C}$	эме/г	эме/г	Э	
ZnFe_2O_4	-	-	-	-	-
$\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	-	-	-	-	-
$\text{Zn}_{0,81}\text{Ni}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$	-	6,6	0,086	7,5	0,013
$\text{Zn}_{0,71}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$	85	31	0,5	4,2	0,016
$\text{Zn}_{0,61}\text{Ni}_{0,39}\text{Fe}_2\text{O}_4$	209	54,5	0,9	4,6	0,017
$\text{Zn}_{0,51}\text{Ni}_{0,49}\text{Fe}_2\text{O}_4$	276	67	3,12	13,2	0,047
$\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	341	76,3	1,8	7,3	0,024
$\text{Zn}_{0,31}\text{Ni}_{0,69}\text{Fe}_2\text{O}_4$	404	74	3,2	12,5	0,043
$\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	461	68,4	3,3	14,5	0,048
$\text{Zn}_{0,11}\text{Ni}_{0,89}\text{Fe}_2\text{O}_4$	518	59	5	21,2	0,085
NiFe_2O_4	566	46	7,6	42,4	0,165
$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}\text{Fe}_2\text{O}_4$	-	-	0,01	8,3	-
$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,79}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	-	-	0,04	10,4	-
$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,69}\text{Ni}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$	-30	26,07	0,7	7,05	0,027
$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,59}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$	141	52,5	1,6	8,7	0,030
$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,38}\text{Fe}_2\text{O}_4$	238	69,5	3,2	11,7	0,046
$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,49}\text{Fe}_2\text{O}_4$	318	76,6	5,1	21,4	0,067
$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,59}\text{Fe}_2\text{O}_4$	395	77,5	7	28,3	0,090
$\text{Co}_{0,11}\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,69}\text{Fe}_2\text{O}_4$	435	72,3	6,6	36,8	0,091
$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,78}\text{Fe}_2\text{O}_4$	511	64,3	10,5	57,05	0,163
$\text{Co}_{0,11}\text{Ni}_{0,89}\text{Fe}_2\text{O}_4$	569	53,5	11,6	84,7	0,217
$\text{Co}_{0,21}\text{Zn}_{0,79}\text{Fe}_2\text{O}_4$	-	2,2749	0,042	9,8	0,018
$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,71}\text{Ni}_{0,09}\text{Fe}_2\text{O}_4$	-67	22,6	0,7	10,6	0,031
$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	111	48,3	2,4	13,7	0,049
$\text{Co}_{0,21}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$	224	66,14	5	21,8	0,076
$\text{Co}_{0,21}\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,39}\text{Fe}_2\text{O}_4$	306	78,4	7	33,7	0,089
$\text{Co}_{0,22}\text{Zn}_{0,29}\text{Ni}_{0,49}\text{Fe}_2\text{O}_4$	370	83,13	13	54,2	0,156

Продолжение таблицы 6

Образец	T _c	M _s	M _r	H _c	Sq
	°C	эме/Г	эме/Г	Э	
Co _{0,22} Zn _{0,19} Ni _{0,19} Fe ₂ O ₄	438	75,8	13,6	71,4	0,179
Co _{0,21} Zn _{0,1} Ni _{0,69} Fe ₂ O ₄	499	68,5	15,6	110,17	0,228
Co _{0,21} Ni _{0,79} Fe ₂ O ₄	562	55,5	15,17	181,3	0,273
Co _{0,34} Zn _{0,66} Fe ₂ O ₄	-110	23,1	1,1	17,4	0,048
Co _{0,33} Zn _{0,56} Ni _{0,11} Fe ₂ O ₄	84	42,2	2,7	24,1	0,064
Co _{0,34} Zn _{0,46} Ni _{0,20} Fe ₂ O ₄	208	60,4	3,9	26,4	0,065
Co _{0,34} Zn _{0,37} Ni _{0,29} Fe ₂ O ₄	286	71,8	5,7	36,9	0,079
Co _{0,35} Zn _{0,28} Ni _{0,37} Fe ₂ O ₄	353	76,7	8,5	53,6	0,111
Co _{0,35} Zn _{0,18} Ni _{0,47} Fe ₂ O ₄	430	73,7	9,6	70,8	0,130
Co _{0,35} Zn _{0,09} Ni _{0,56} Fe ₂ O ₄	501	64,8	10,5	105,3	0,162
Co _{0,34} Ni _{0,66} Fe ₂ O ₄	557	55,8	12,5	162,3	0,224
Co _{0,41} Zn _{0,59} Fe ₂ O ₄	60	39,4	3,2	26,3	0,081
Co _{0,41} Zn _{0,49} Ni _{0,1} Fe ₂ O ₄	181	65,2	8,4	41	0,129
Co _{0,41} Zn _{0,41} Ni _{0,18} Fe ₂ O ₄	275	81	13	60	0,160
Co _{0,42} Zn _{0,3} Ni _{0,29} Fe ₂ O ₄	368	87,2	16,2	101,2	0,185
Co _{0,42} Zn _{0,2} Ni _{0,38} Fe ₂ O ₄	425	82	18,4	113,2	0,224
Co _{0,43} Zn _{0,1} Ni _{0,47} Fe ₂ O ₄	495	72,6	20,5	200,13	0,282
Co _{0,43} Ni _{0,57} Fe ₂ O ₄	547	59,4	19,1	315,2	0,321
Co _{0,52} Zn _{0,48} Fe ₂ O ₄	177	64,6	6	31,6	0,092
Co _{0,51} Zn _{0,39} Ni _{0,09} Fe ₂ O ₄	269	82,3	11,5	55,113	0,139
Co _{0,53} Zn _{0,28} Ni _{0,19} Fe ₂ O ₄	347	82,7	17,7	105	0,214
Co _{0,52} Zn _{0,19} Ni _{0,29} Fe ₂ O ₄	418	80,7	17,8	121,7	0,221
Co _{0,51} Zn _{0,1} Ni _{0,39} Fe ₂ O ₄	486	75,1	20,2	210	0,269
Co _{0,52} Ni _{0,48} Fe ₂ O ₄	543	61,7	20	371,8	0,324
Co _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄	250	79	12,2	59,6	0,154
Co _{0,63} Zn _{0,27} Ni _{0,1} Fe ₂ O ₄	333	87	18	93,4	0,207
Co _{0,62} Zn _{0,19} Ni _{0,19} Fe ₂ O ₄	412	83,1	19	141,7	0,229
Co _{0,62} Zn _{0,1} Ni _{0,28} Fe ₂ O ₄	480	76	21,6	251,4	0,284
Co _{0,61} Ni _{0,39} Fe ₂ O ₄	531	62,2	21,6	455,2	0,347
Co _{0,72} Zn _{0,28} Fe ₂ O ₄	322	86,13	16,8	90,6	0,195
Co _{0,7} Zn _{0,2} Ni _{0,1} Fe ₂ O ₄	402	87,2	19	151,6	0,218
Co _{0,71} Zn _{0,1} Ni _{0,19} Fe ₂ O ₄	470	78,2	20,3	243,8	0,259
Co _{0,71} Ni _{0,29} Fe ₂ O ₄	527	65,6	20,8	409,8	0,317
Co _{0,81} Zn _{0,19} Fe ₂ O ₄	391	89,5	19,3	158,8	0,216
Co _{0,81} Zn _{0,09} Ni _{0,1} Fe ₂ O ₄	465	83,8	21,7	268,8	0,258
Co _{0,82} Ni _{0,18} Fe ₂ O ₄	523	68,6	21	407,7	0,306
Co _{0,91} Zn _{0,09} Fe ₂ O ₄	448	84,6	20,8	254,3	0,245
Co _{0,9} Ni _{0,1} Fe ₂ O ₄	519	69,4	22,1	442,3	0,318
CoFe ₂ O ₄	516	68,3	20,6	393,6	0,301

4.3 Определение электродинамических параметров

Измерения проведены Зезюлиной П.А., Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН. На примере серии образцов состава $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, обладающей максимальными значениями намагниченности насыщения на Рисунке 34 проанализированы частотные зависимости магнитной проницаемости $\mu(f)$ образцов. Наблюдаемый спектр характеризуется двумя четко выраженными резонансами, что типично для поликристаллических ферритов [167]. Экспериментальные данные успешно аппроксимируются суперпозицией двух функций Лоренца:

$$\mu(f) = \mu_{\infty} + \sum_{j=1}^2 \frac{\mu_{cm,j} - 1}{1 + i f / f_{rel,j} - (f / f_{рез,j})^2}, \quad (5)$$

где μ_{∞} – оптическая проницаемость, равная единице в большинстве магнитных материалов, μ_{cm} – статическая магнитная проницаемость, f_{rel} – релаксационная частота, $f_{рез}$ – частота резонанса.

На Рисунке 34 показаны графики зависимости резонансных частот, определенных с использованием формулы (5) от состава ферритов. Низкочастотный резонанс слабо смещается при изменении состава. Частота высокочастотного резонанса увеличивается с ростом содержания кобальта в составе.

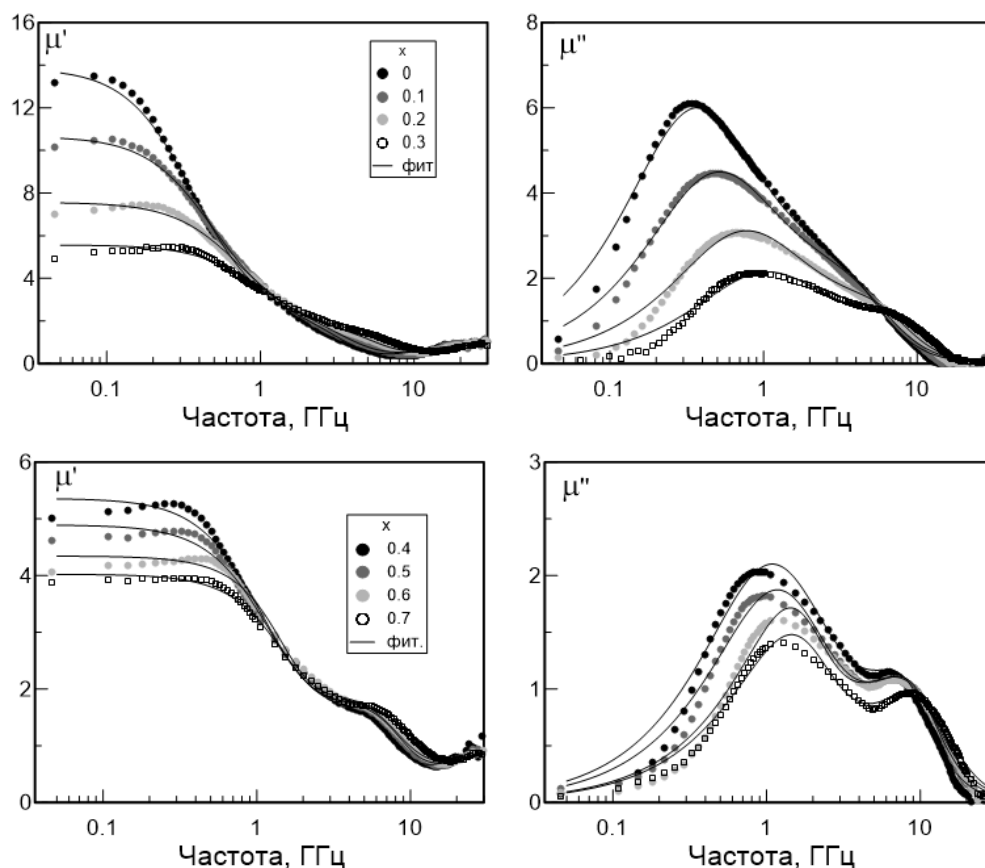


Рисунок 34 – Частотные зависимости магнитной проницаемости образцов $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и аппроксимация двумя резонансами Лоренца

Экспериментальные данные демонстрируют четкую взаимосвязь между резонансными характеристиками и химическим составом ферритов. На Рисунке 35 показаны графики зависимости резонансных частот от состава ферритов. Значения в низкочастотном резонансном режиме ($< 1,5$ ГГц) проявляют незначительную зависимость от состава материала, что характерно для процессов, связанных с движением доменных границ [168]. В то же время в высокочастотной резонансной области (4–12 ГГц) значения имеют выраженную корреляцию с содержанием кобальта, что полностью соответствует теоретическим предсказаниям модели естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР), описываемой уравнением:

$$f_{\text{res}} = \gamma H_a, \quad (6)$$

где H_a – поле магнитокристаллической анизотропии, γ – гиромагнитный фактор. Подобная зависимость резонансных частот описана в работе [167].

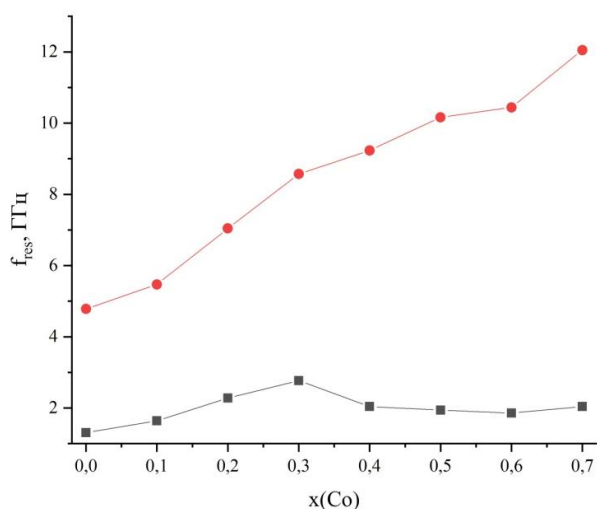


Рисунок 35 – Зависимость резонансных частот от $x(\text{Co})$

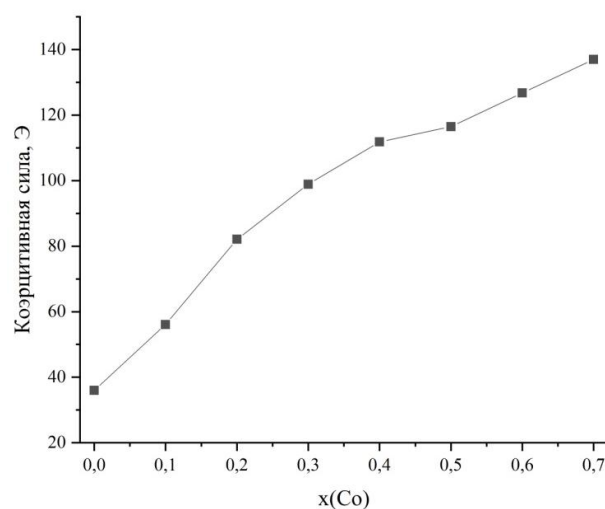


Рисунок 36 – Зависимость коэрцитивной силы от $x(\text{Co})$

На Рисунке 36 показана зависимость коэрцитивной силы от состава исследуемых ферритов. Форма кривой хорошо согласуется с зависимостью частоты ФМР от состава на рисунке 35 и подтверждает корректность ее определения, поскольку частота ФМР для шпинельных ферритов пропорциональна полю анизотропии, а поле анизотропии имеет зависимость с коэрцитивной силой [172].

Для подтверждения природы наблюдаемых резонансных явлений были проведены измерения магнитной проницаемости образца с $x(\text{Co}) = 0,3$ в условиях внешнего магнитного поля. Результаты исследований (Рисунок 37) показывают, что с увеличением внешнего магнитного поля амплитуда низкочастотного резонанса существенно снижается. Это явление объясняется перестройкой доменной структуры материала под действием внешнего поля, сопровождающейся уменьшением количества активных доменных границ. Одновременно наблюдается смещение резонансной частоты в высокочастотную

область, что связано с неоднородностью зёрненной структуры феррита и различной магнитной восприимчивостью зёрен разного размера.

Параллельно с этим высокочастотный резонанс демонстрирует противоположную динамику – его амплитуда возрастает по мере увеличения внешнего поля. Такое поведение обусловлено увеличением количества магнитных моментов, вовлеченных в процесс естественного ферромагнитного резонанса. Полученные результаты убедительно подтверждают существование двух различных механизмов магнитных потерь в исследуемых ферритовых материалах и хорошо согласуются с современными теоретическими представлениями в данной области.

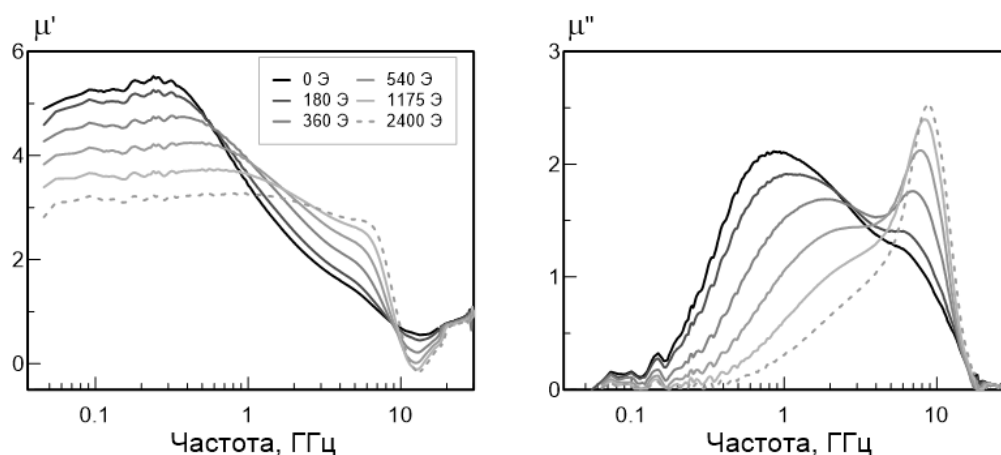


Рисунок 37 – Измеренные частотные зависимости магнитной проницаемости образца с $x(\text{Co}) = 0,3$ во внешнем магнитном поле

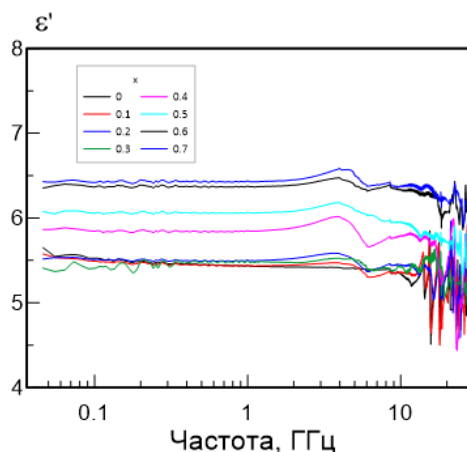


Рисунок 38 – Измеренная частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости образцов с разным содержанием кобальта

Результаты исследования частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости представлены на Рисунке 38. Во всем изученном частотном диапазоне образцы демонстрируют стабильные диэлектрические характеристики с незначительными колебаниями значений от 5,4 до 6,5. При этом диэлектрические потери оказались малы. Наблюдаемый резонансный пик при частоте около 5 ГГц связан с возбуждением высшей моды, обусловленной геометрическими размерами образцов [169]. В высокочастотной области свыше 20 ГГц интерпретация результатов измерений затруднена из-за перехода линии передачи в многомодовый режим работы.

Магнитостатические измерения петель магнитного гистерезиса исследуемых образцов могут послужить дополнительным источником информации о причинах дисперсии магнитной проницаемости. Как известно, петли гистерезиса в полях, много больших коэрцитивной силы, могут быть описаны с помощью закона асимптотического насыщения (ЗАН) [170; 171]:

$$M = M_s(1 - a/H - b/H^2) + kH, \quad (7)$$

где M_s – намагниченность насыщения, H – внешнее магнитное поле. Слагаемое a/H связано с вкладом локальных неоднородностей (структурных дефектов, немагнитных включений и т.п.). Слагаемое b/H^2 связано с МКА. Слагаемое kH описывает парапроцесс в магнетике. Для поликристаллических образцов со случайно ориентированными кристаллитами кубической сингонии:

$$b = 8K_1^2 / 105M_s^2 \quad [171]. \quad (8)$$

Где K_1 – первая константа анизотропии.

Для трех образцов с $x(\text{Co}) = 0, 0,3, 0,7$ путем аппроксимации петель гистерезиса, измеренных в диапазоне полей ± 30 кЭ, были получены модули констант анизотропии K_1 и намагниченности насыщения. Петли гистерезиса образцов и их аппроксимация законом асимптотического насыщения приведены на Рисунке 39. Результаты аппроксимации приведены в Таблице 7.

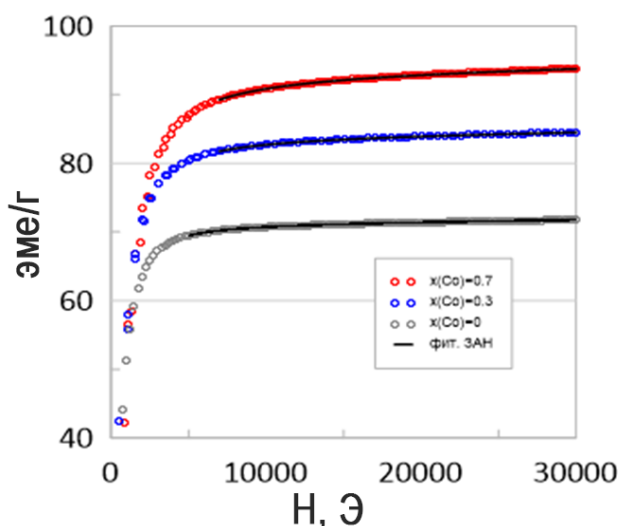


Рисунок 39 – Петли гистерезиса (точки) и их аппроксимация с помощью закона асимптотического насыщения (линии) образцов с разным содержанием кобальта

Таблица 7 – Результаты аппроксимации

Химическая формула соединения	Результаты аппроксимации ЗАН			Данные из СВЧ	
	M_s , эме/г	$/K_1/, 10^4$ эрг/см ³	f_{res} , ГГц	f_{res1} , ГГц	f_{res2} , ГГц
$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$	71,3	59	5,7	1,31	4,78
$Zn_{0,3}Ni_{0,6}Co_{0,1}Fe_2O_4$				1,64	5,47
$Zn_{0,3}Ni_{0,5}Co_{0,2}Fe_2O_4$				2,28	7,04
$Zn_{0,3}Ni_{0,4}Co_{0,3}Fe_2O_4$	84	81	10,1	2,77	8,57
$Zn_{0,3}Ni_{0,3}Co_{0,4}Fe_2O_4$				2,04	9,23
$Zn_{0,3}Ni_{0,2}Co_{0,5}Fe_2O_4$				1,94	10,16
$Zn_{0,3}Ni_{0,1}Co_{0,6}Fe_2O_4$				1,86	10,44
$Zn_{0,3}Co_{0,7}Fe_2O_4$	93,5	95	10,8	2,04	12,05

Для расчета поля магнитокристаллической анизотропии нужно учесть, что в шпинельных ферритах возможна различная ориентация оси легкого намагничивания (ОЛН), в зависимости от состава. При ориентации ОЛН в направлении $[100]$ $K_1 > 0$, а поле анизотропии определяется формулой:

$$H_a = 2 K_1 / M_s. \quad (9)$$

В случае, когда ОЛН ориентирована вдоль направления $[111]$, $K_1 < 0$, а поле анизотропии определяется формулой:

$$H_a = -4K_1/3M_s. \quad (10)$$

Известно, что для большинства кубических ферритов $K_1 < 0$, за исключением кобальтовых или содержащих двухвалентные ионы кобальта [167]. В работе [75] показано, что кобальт замещенные ферриты характеризуются отрицательной константой анизотропии при $x(\text{Co}) < 0,2$.

С учетом вышесказанного, для образца с $x(\text{Co}) = 0$ расчет поля анизотропии производился по формуле (9), для двух других образцов – по формуле (10).

Выводы по главе 4

Реализован системный подход к изучению свойств полного концентрационного треугольника ферритов системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ со шпинельной структурой. В рамках данного подхода исследованы магнитные свойства образцов, а также электродинамические характеристики наиболее перспективной с точки зрения магнитных характеристик серии образцов из заявленного концентрационного треугольника составов.

В ходе работы проведено комплексное изучение магнитных характеристик синтезированных ферритных материалов со шпинельной структурой в тройной системе $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Составы варьировали в диапазоне x и/или $y = 0 \dots 1$ с шагом 0,1, что позволило построить детальные концентрационные зависимости ключевых магнитных параметров. Результаты систематизированы в виде распределения свойств по концентрационному треугольнику, что дало возможность выявить закономерности и установить взаимосвязь между химическим составом и магнитным поведением материалов.

Полученные зависимости значения температуры Кюри носят линейный характер. Максимальное значение 566°C соответствует составу NiFe_2O_4 . Минимальное определяемое значение зафиксировано вблизи вершины треугольника, соответствующего ферриту ZnFe_2O_4 (-110°C). Такое изменение обусловлено изменениями межобменного взаимодействия и суммарного

магнитного момента при изменении соотношения катионов $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ равных, соответственно, 2/0/3 μ_B .

Проведенные исследования выявили четкую зависимость коэрцитивной силы от химического состава ферритов. Наибольшее значение коэрцитивной силы (442 Э) наблюдается для феррита CoFe_2O_4 , тогда как для цинкового ZnFe_2O_4 и никелевого NiFe_2O_4 составов этот параметр стремится к нулю. Такой разброс значений объясняется, прежде всего, различиями в магнитокристаллической анизотропии данных соединений. Данные электронной микроскопии подтверждают, что все синтезированные материалы характеризуются узким распределением частиц по размерам, что исключает существенное влияние морфологических факторов на магнитные характеристики. Следовательно, наблюдаемые изменения коэрцитивной силы обусловлены именно вариациями химического состава и связанными с ними изменениями кристаллической структуры. В случае CoFe_2O_4 высокая коэрцитивная сила может быть обусловлена изменением магнитокристаллической анизотропии, которая обычно определяется силой спин-орбитальной связи, что напрямую связано с локальной структурой феррита. Это определяется концентрацией тетраэдрически расположенных катионов Ni^{2+} и тетраэдрически/октаэдрически расположенных катионов Co^{2+} .

Намагниченность насыщения достигает максимума 89,5 эме/г для состава $\text{Co}_{0,81}\text{Zn}_{0,19}\text{Fe}_2\text{O}_4$, что обусловлено оптимальным вкладом катионов Co^{2+} (3 μ_B) и Zn^{2+} (0 μ_B), что усиливает ферромагнитное упорядочение за счёт перераспределения Fe^{3+} в подрешетках. Остаточная намагниченность проявляет схожую сложную зависимость от состава, возрастая до максимальных значений 22,1 эме/г для состава $\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (магнитный момент Ni^{2+} – 2 μ_B) от нулевых значений состава ZnFe_2O_4 и сравнительно низких значений состава NiFe_2O_4 , (46 эме/г и 7,6 эме/г, соответственно). Зависимость остаточной намагниченности также определяется суммарным магнитным моментом соединения, сформированным как суперпозиция магнитных моментов катионов и распределением по кристаллографическим позициям.

В рамках комплексного исследования изучены высокочастотные свойства серии ферритовых составов $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, при x от 0 до 0,7, демонстрирующих наилучшие магнитные характеристики в данной тройной системе. Установлена незначительная зависимость резонанса в области низких частот ($< 1,5$ ГГц) от содержания кобальта (частота резонанса меняет значения от 1,3 до 2,7 ГГц при изменении степени замещения кобальтом x от 0 до 0,7). Данный эффект объясняется преобладанием процессов смещения доменных границ. В высокочастотной области обнаружена выраженная зависимость резонансных характеристик от состава. Резонансная частота демонстрирует рост от 4,7 ГГц ($x = 0$) до 11 ГГц ($x = 0,7$), при этом увеличивается амплитуда резонанса пропорционально содержанию кобальта. Наблюдаемый эффект обусловлен усилением вклада процессов естественного ферромагнитного резонанса.

Путем измерения магнитной проницаемости образца $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в условиях внешнего магнитного поля от 0 до 2400 Э подтверждено существование двух различных механизмов магнитных потерь в исследуемых ферритовых материалах, что согласуется с современными теоретическими представлениями в данной области. С увеличением внешнего магнитного поля амплитуда низкочастотного резонанса существенно снижается (от значения 0,7 до 2,2 при изменении значений внешнего магнитного поля от 0 до 2400 Э, однако из-за сдвига резонанса невозможно корректно определить амплитуду), что объясняется перестройкой доменной структуры материала под действием внешнего поля, сопровождающейся уменьшением количества активных доменных границ; при этом наблюдали смещение резонансной частоты в более высокочастотную область, что связано с неоднородностью зёрненной структуры феррита и различной магнитной восприимчивостью зёрен разного размера. С увеличением внешнего магнитного поля амплитуда высокочастотного резонанса возрастает (от значения 1,3 до 2,5 при изменении значений внешнего магнитного поля от 0 до 2400 Э), что объясняется увеличением числа согласованных магнитных моментов. При этом частота резонанса смещается незначительно.

ВЫВОДЫ

1. В результате проведения комплексного исследования полного концентрационного треугольника системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ в диапазоне температур 1000...1200 °С предложены, апробированы и оптимизированы физико-химические параметры, обеспечившие гарантированное получение однофазных образцов указанной системы.

2. Разработанная масштабируемая методика твёрдофазного синтеза (с температурой 1150 °С при длительности 5 часов) обеспечила возможность получения в достаточном для проведения всех заявленных методов исследования количества монофазных ферритов с общей брутто формулой в $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где x и/или $y = 0 \dots 1$ с шагом 0,1.

3. Проведенное исследование кристаллической структуры всех полученных образцов полного концентрационного треугольника системы подтвердило принадлежность материалов к пространственной группе $\text{Fd}\text{--}3\text{m}$ (227), позволило установить зависимость параметров кристаллической решетки и объёма от химического состава полученных материалов и корреляцию такого изменения со значениями ионных радиусов замещающих и исходных катионов.

4. Изучение магнитных характеристик полученных материалов со структурой шпинели и установление их зависимости от химического состава позволило представить распределения значений характеристик по концентрационному треугольнику феррит содержащей системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$, в результате чего выявлены зависимости от состава температуры Кюри, коэрцитивной силы, намагниченности насыщения и остаточной намагниченности.

5. В результате изучения электродинамических параметров наиболее перспективной с точки зрения магнитных характеристик (обладающей в системе $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ наибольшими значениями намагниченности насыщения) линейки составов $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (при x от 0 до 0,7) установлена незначительная зависимость резонанса в области низких частот ($< 1,5$ ГГц) от

содержания кобальта (частота резонанса меняет значения от 1,3 до 2,7 ГГц при изменении степени замещения кобальтом x от 0 до 0,7); установлена зависимость резонанса от содержания кобальта в области высоких (частота резонанса меняет значения от 4,7 до 11 ГГц при изменении степени замещения кобальтом x от 0 до 0,7). Подтверждено существование двух различных механизмов магнитных потерь в исследуемых ферритовых материалах, что согласуется с современными теоретическими представлениями в данной области.

Список литературы

1. Ситидзе, Ю. Ферриты: пер. с яп. / Ю. Ситидзе, Х. Сато; пер. Л.М. Голдин, В.М. Багиров; под ред. И.И. Петров; предисл. И.И. Петров. – Москва: Мир. – 1964. – 408 с.
2. Arcaro, S. A Brief History of Ferrites / S. Arcaro, J. Venturini // *Modern Ferrites in Engineering: Synthesis, Processing and Cutting-Edge Applications*. – Cham : Springer International Publishing. – 2021. – P. 1-4.
3. Arcaro, S. A Brief History of Ferrites / S. Arcaro, J. Venturini // *Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering*. – 2021. – № 3. – P. 1-4.
4. Kato, Y. Studies on Zinc Ferrite. Its Formation, Composition, and Chemical and Magnetic Properties / Y. Kato, T. Takei // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1930. – Vol. 57. – № 1. – P. 297-312.
5. Saalfeld, H. Crystallography Open Database: Information card for entry 9008094 / H. Saalfeld. – 1964.
6. Gore, S. K. Basics of ferrites / S. K. Gore, S. S. Jadhav // *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices*. – 2020. – P. 1-11.
7. Alrashdi, A. O. First-principles calculations to investigate structural, electronic and magnetic anisotropy energy of ZnFe_2O_4 spinel ferrite for spintronics applications / A. O. Alrashdi, H. B. Munir, R. A. Ahmad [et al.] // *Chemical Physics*. – 2023. – Vol. 575. – 112024.
8. Vo, T. N. Synthesis of ZnFe_2O_4 spinel nanoparticles at varying pH values and application in anode material for lithium-ion battery / T. N. Vo, T. A. Nguyen, D. M. K. Nguyen [et al.] // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – № 23. – P. 38824-38834.
9. Liu, H. J. Activated M,S co-doping (M = Ni, Co, Mn) inverse spinel oxides with mixed mechanisms for water oxidation / H. J. Liu, S. Zhang, R. Y. Fan [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2024. – Vol. 343. – 123567.
10. Meng, S. Synergistic modulation of inverse spinel Fe_3O_4 by doping with chromium and nitrogen for efficient electrocatalytic water splitting / S. Meng, S. Sun, Y. Liu [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2022. – Vol. 624. – P. 433-442.
11. Yin, X. Study of the changes in the structure and optical properties of $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ spinel caused by A/B site ion substitution / X. Yin, J. Huang, W. Zhang [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – № 22. – P. 33524-33537.
12. Shirsath, S. E. Structure refinement, cation site location, spectral and elastic properties of Zn^{2+} substituted NiFe_2O_4 / S. E. Shirsath, S. M. Patange, R. H. Kadam [et

al.] // Journal of Molecular Structure. – 2012. – Vol. 1024. – P. 77-83.

13. Aghavnian, T. Determination of the cation site distribution of the spinel in multiferroic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ layers by X-ray photoelectron spectroscopy / T. Aghavnian, J. B. Moussy, D. Stanescu [et al.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2015. – Vol. 202. – P. 16-21.

14. Néel, L. Magnetism and local molecular field / L. Néel // Science. – 1971. – Vol. 174. – № 4013. – P. 985-992.

15. Журавлев, Г.И. Химия и технология ферритов / Г.И. Журавлев. – Ленинград: Химия. – 1970. – 192 с.

16. Вонсовский, С. В. Магнетизм / С.В. Вонсовский // – М.: Наука. – 1971. – 1032.

17. Тикадзуми, С. Физика ферромагнетизма: Магнитные свойства вещества: Пер. с яп / С. Тикадзуми. – Мир. – 1983.

18. Haspers, J. M. Ferrites: Their Properties and Applications / J. M. Haspers // Modern Materials / ed. H. H. Hausner. – Elsevier, 1962. – Vol. 3. – P. 259-341.

19. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов: в 2 т. / С. Крупичка ; пер. с нем. под ред. А. С. Пахомова. М.: Мир. – 1976.

20. Tikadzumi, S. Физика ферримангнетизма. Магнитные характеристики и практические применения / S. Tikadzumi. – М.: Мир. – 1987.

21. Jadhav, V. V. Properties of ferrites / V. V. Jadhav, S. D. Shirsat, U. B. Tumberphale, R. S. Mane // Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices. – 2020. – P. 35-50.

22. Liu, P. Facile Synthesis and Hierarchical Assembly of Flowerlike NiO Structures with Enhanced Dielectric and Microwave Absorption Properties / P. Liu, V. M. H. Ng, Z. Yao [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Vol. 9. – P. 16404-16416.

23. Xiubo, X. Spinel structured MFe_2O_4 (M=Fe, Co, Ni, Mn, Zn) and their composites for microwave absorption: A review / X. Xiubo, B. Wang, Y. Wang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 428. – 131160.

24. Kivrak, B. Investigation of structural, magnetic and microwave absorption properties of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ni:ZnO}$ (x:0,0, 0,5, and 1,0) embedded epoxy composites / B. Kivrak, K. Tümen, M. Karaaslan, M. Akyol // Applied Physics A. – 2022. – Vol. 128. – 758.

25. Lee, M. Y. Microwave absorption properties of $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites with nonmagnetic nanoferrite percentages / M. Y. Lee, Y. J. Choi, H. J. Woo [et al.] // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – № 14. – P. 20187-20193.

26. Ma, J. High-entropy spinel ferrites MFe_2O_4 ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) with tunable electromagnetic properties and strong microwave absorption / J. Ma, B. Zhao, H. Xiang [et al.] // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2022. – Vol. 11. – № 5. – P. 754-768.
27. Zhao, H. Fabrication and electrochemical performance of nickel ferrite nanoparticles as anode material in lithium ion batteries / H. Zhao, Z. Zheng, K. W. Wong [et al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – Vol. 9. – № 10. – P. 2606-2610.
28. Jang, B. Direct Synthesis of Self-Assembled Ferrite/Carbon Hybrid Nanosheets for High Performance Lithium-Ion Battery Anodes / B. Jang, M. Park, O. B. Chae [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – № 36. – P. 15010-15015.
29. Zhang, Z. Layer-stacked cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) mesoporous platelets for high-performance lithium ion battery anodes / Z. Zhang, W. Li, R. Zou [et al.] // *J. Mater. Chem. A*. – 2015. – Vol. 3. – № 13. – P. 6990-6997.
30. Zhang, Z. Facile solvothermal synthesis of mesoporous manganese ferrite ($MnFe_2O_4$) microspheres as anode materials for lithium-ion batteries / Z. Zhang, Y. Wang, Q. Tan [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2013. – Vol. 398. – P. 185-192.
31. Shaikh, S. F. Chapter 4 - Types, Synthesis methods and applications of ferrites / S. F. Shaikh, M. Ubaidullah, R. S. Mane, A. M. Al-Enizi // *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices: Micro and Nano Technologies*. – Elsevier. – 2020. – P. 51-82.
32. Sarkar, D. Enhanced broadband microwave reflection loss of carbon nanotube ensheathed Ni–Zn–Co-ferrite magnetic nanoparticles / D. Sarkar, A. Bhattacharya, P. Nandy, S. Das // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 120. – P. 259-262.
33. Singampalli, R. Magnetic properties of Mn/Co substituted nano and bulk Ni–Zn ferrites: A comparative study / R. Singampalli, L. N. Patro, D. B. [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Vol. 306. – 128055.
34. Bagade, A. V. Ni-doped Mg-Zn nano-ferrites: Fabrication, characterization, and visible-light-driven photocatalytic degradation of model textile dyes / A. V. Bagade, S. N. Pund, P. A. Nagwade [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2023. – Vol. 181. – 106719.
35. Patil, B. A review: Influence of divalent, trivalent, rare earth and additives ions on Ni–Cu–Zn ferrites / B. Patil // *Journal of the Indian Chemical Society*. – 2022. – Vol. 100. – 100811.
36. Rao, B. Role of Mg^{2+} and In^{3+} substitution on magnetic, magnetostrictive and dielectric properties of $NiFe_2O_4$ ceramics derived from nanopowders / B. Rao, S. H-M

[et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23. – 1694-1705.

37. Anegundi, S. A tungsten disulphide–polypyrrole composite-based humidity sensor at room temperature / S. Anegundi, M. Shidiginamola, M. Teluguru [et al.] // Bulletin of Materials Science. – 2019. – Vol. 42. – 271.

38. Gopal Reddy, C. V. Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite / C. V Gopal Reddy, S. V Manorama, V. J. Rao // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1999. – Vol. 55. – № 1. – P. 90-95.

39. Chen, N.-S. Reducing gas-sensing properties of ferrite compounds MFe_2O_4 ($M=Cu, Zn, Cd$ and Mg) / N.-S. Chen, X.-J. Yang, E.-S. Liu, J.-L. Huang // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2000. – Vol. 66. – № 1. – P. 178-180.

40. Kapse, V. D. Nanocrystalline $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$: A novel semiconducting material for ethanol detection / V. D. Kapse, S. A. Ghosh, F. C. Raghuwanshi [et al.] // Talanta. – 2009. – Vol. 78. – № 1. – P. 19-25.

41. Gonçalves, J. M. Sensing performances of spinel ferrites MFe_2O_4 ($M = Mg, Ni, Co, Mn, Cu$ and Zn) based electrochemical sensors: A review / J. M. Gonçalves, L. V. de Faria, A. B. Nascimento [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2022. – Vol. 1233. – 340362.

42. Raturi, P. Ferrite Nanoparticles for Sensing Applications / P. Raturi, I. Khan, G. Joshi [et al.]. – 2022. – P. 151-187.

43. Mahmoud, M. H. Structural, magnetic, and catalytic studies of microwave-combustion/ball-mill synthesized zinc ferrite nanoparticles / M. H. Mahmoud, A. M. Hassan, A. E.-A. A. Said, T. A. Taha // Inorganic Chemistry Communications. – 2022. – Vol. 144. – 109932.

44. Rajini, R. Structural, morphological and magnetic properties of (c- $ZnFe_2O_4$ and t- $CuFe_2O_4$) ferrite nanoparticle synthesized by reactive ball milling / R. Rajini, A. C. Ferdinand // Chemical Data Collections. – 2022. – Vol. 38. – 100825.

45. Shan, S. Magnetic properties of Sm-doped M-type barium ferrite by high-energy ball mill-assisted solid-phase reaction method / S. Shan, J. Li, X. Zhao [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – Vol. 589. – 171558.

46. Hussain, Q. Sol-gel auto-combustion synthesis of $Co_{0,5}Cu_{0,5}Cr_{0,5}Gd_xFe_{1,5-x}O_4$ spinel ferrites and their magneto-dielectric properties / Q. Hussain, H. M. Abo-Dief, E. Alzahrani [et al.] // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – P. 43490-43499.

47. Kaur, M. Characterization of sol-gel synthesized $Zn_{0,25}Co_{0,75}(NiZr)_xFe_{2-2x}O_4$ ($0.05 \leq x \leq 0,25$) spinel ferrites based microwave absorbers in Ka frequency band / M. Kaur, S. Bahel // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2024. – Vol. 184. – 111671.

48. Lamjed Bouazizi, M. Sol-gel synthesis and property studies of $Cu_{0,4}Mg_{0,4}Co_{0,2}FeCrO_4$ spinel ferrite for optoelectronic, magnetic, and electrical

applications / M. Lamjed Bouazizi, S. Hcini, K. Khirouni, M. Boudard // *Optical Materials*. – 2024. – Vol. 149. – 115059.

49. Hakeem, A. Magnetic, dielectric and structural properties of spinel ferrites synthesized by sol-gel method / A. Hakeem, T. Alshahrani, G. Muhammad [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2021. – Vol. 11. – P. 158-169.

50. Ferreira, L. S. Spinel ferrite MFe_2O_4 ($M = Ni, Co, \text{ or } Cu$) nanoparticles prepared by a proteic sol-gel route for oxygen evolution reaction / L. S. Ferreira, T. R. Silva, V. D. Silva [et al.] // *Advanced Powder Technology*. – 2022. – Vol. 33. – № 1. – 103391.

51. Peng, Y. Activation of peroxymonosulfate (PMS) by spinel ferrite and their composites in degradation of organic pollutants: A Review / Y. Peng, H. Tang, B. Yao [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 414. – 128800.

52. Kaiser, M. Influence of V_2O_5 ion addition on the conductivity and grain growth of Ni–Zn–Cu ferrites / M. Kaiser // *Current Applied Physics*. – 2010. – Vol. 10. – № 4. – P. 975-984.

53. Thakur, P. Recent advances on synthesis, characterization and high frequency applications of Ni-Zn ferrite nanoparticles / P. Thakur, S. Taneja, D. Chahar [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – Vol. 530. – 167925.

- 54. Divakara, S. G. comprehensive review on current trends in greener and sustainable synthesis of ferrite nanoparticles and their promising applications / S. G. Divakara, M. B. Mahesh // *Results in Engineering*. – 2024. – Vol. 21. – 101702.

•

55. Idris, M. G. A review on recent development in the spinel ferrites-based materials for efficient solar fuel (hydrogen) generation via photocatalytic water-splitting / M. G. Idris, H. Y. Hafeez, J. Mohammed [et al.] // *Applied Surface Science Advances*. – 2023. – Vol. 18. – 100468.

56. Askarzadeh, N. A review on synthesis, characterization and properties of lithium ferrites / N. Askarzadeh, H. Shokrollahi // *Results in Chemistry*. – 2024. – Vol. 10. – 101679.

57. Jasrotia, R. Cobalt ferrites: Structural insights with potential applications in magnetics, dielectrics, and Catalysis / R. Jasrotia, J. Prakash, Y. B. Saddeek [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2025. – Vol. 522. – 216198.

58. Khan, A. Ferrite-based photocatalysts: Synthesis, modifications, and key parameters in photocatalytic-related applications / A. Khan, Z. Valicsek, O. Horváth [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2024. – Vol. 40. – 109556.

59. Hashim, M. Structural, magnetic and electrical properties of Al^{3+} substituted Ni-Zn ferrite nanoparticles / M. Hashim, Alimuddin, S. Kumar [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 511. – № 1. – P. 107-114.

60. Ashtar, M. Effect of chromium substitution on the dielectric properties of mixed Ni-Zn ferrite prepared by WOWS sol-gel technique / M. Ashtar, A. Munir, M. Anis-Ur-Rehman, A. Maqsood // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol. 79. – P. 14-21.
61. Sankpal, A. M. Magnetization studies on aluminium and chromium substituted Ni-Zn ferrites / A. M. Sankpal, S. S. Suryavanshi, S. V. Kakatkar [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1998. – Vol. 186. – № 3. – P. 349-356.
62. Gabal, M. A. Structural and electromagnetic characterization of Cr-substituted Ni-Zn ferrites synthesized via Egg-white route / M. A. Gabal, W. A. Bayoumy, A. Saeed, Y. M. Al Angari // *Journal of Molecular Structure*. – 2015. – Vol. 1097. – P. 45-51.
63. Patil, B. B. A review: Influence of divalent, trivalent, rare earth and additives ions on Ni–Cu–Zn ferrites / B. B. Patil // *Journal of the Indian Chemical Society*. – 2023. – Vol. 100. – № 1. – 100811.
64. Sakthipandi, K. Exploring the impact of rare-earth (La^{3+}) ions doping on structural, magnetic, and dielectric properties of $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ nano spinel ferrite / K. Sakthipandi, K. Venkatesan, R. Sivakumar [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – Vol. 981. – 173708.
65. Guo, H. S. Effect of lanthanum substitution on structural, magnetic, and electric properties of Ni–Zn–Co ferrites for radio frequency and microwave devices / H. S. Guo, L. Zhang, Y. L. Yan [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – № 15. – P. 22516-22522.
66. Li, J. Effect of rare earth Nd^{3+} doping contents on physical, structural, and magnetic properties of Co–Ni spinel ferrite nanoparticles / J. Li, M. Yousaf, Q. Hayat [et al.] // *Journal of Rare Earths*. – 2023. – Vol. 41. – № 11. – P. 1746-1753.
67. Sikder, M. S. Improved magnetic and dielectric quality factors with low losses in rare earth (Eu) substituted Co-Ni-Zn ferrites for high frequency devices / M. S. Sikder, M. D. Hossain, I. Sardar [et al.] // *Results in Physics*. – 2023. – Vol. 46. – 106320.
68. Jiao, Y. Study on the high resistivity and resonant frequency characteristics of Eu-doped NiZnCo ferrites / Y. Jiao, X. Zhang, Y.-L. Li [et al.] // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – № 19, Part B. – P. 36811-36819.
69. Gor, A. A. A study of the effect of the Cu and Cr co-doping on structural, magnetic and dielectric properties of barium hexaferrites synthesized in presence of mentha leaves extract / A. A. Gor, N. M. Devashrayee, T. Gupta [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2023. – Vol. 37. – 107214.
70. Choupani, M. Correlation between structural phase transition and physical properties of $\text{Co}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ co-substituted copper ferrite / M. Choupani, A. Gholizadeh // *Journal of Rare Earths*. – 2024. – Vol. 42. – P. 1344-1353.

71. Guo, H.-S. Enhanced of the resonant frequency of NiZnCo ferrites induced by substitution of Fe ions with Gd ions / H.-S. Guo, L.-Z. Li, X.-H. Wu [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Vol. 538. – 168249.
72. Hashhash, A. Impact of rare-earth ions on the physical properties of hexaferrites $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{0,6}\text{Fe}_{11,4}\text{O}_{19}$, (RE = La, Yb, Sm, Gd, Er, Eu, and Dy) / A. Hashhash, A. Hassen, W. S. Baleidy, H. S. Refai // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 873. – 159812.
73. Satyanarayana, R. Electrical conductivity of Ni-Zn ferrites / R. Satyanarayana, S. R. Murthy, T. S. Rao, S. M. D. Rao // Journal of the Less Common Metals. – 1983. – Vol. 90. – № 2. – P. 243-250.
74. Ghodake, J. S. Electric properties of Co substituted Ni-Zn ferrites / J. S. Ghodake, R. Kambale, S. V Salvi [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 486. – P. 830-834.
75. Ghodake, J. Initial permeability of Zn-Ni-Co ferrite / J. Ghodake, T. Shinde, R. Patil [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 378. – 436-439.
76. Ramesh, S. Effect of Mn/Co substitutions on the resistivity and dielectric properties of nickel-zinc ferrites / S. Ramesh, B. Dhanalakshmi, B. C. Sekhar [et al.] // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – № 8. – P. 9591-9598.
77. Ghodake, J. S. Magnetic and microwave absorbing properties of Co^{2+} substituted nickel-zinc ferrites with the emphasis on initial permeability studies / J. S. Ghodake, R. Kambale, T. Shinde [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 401. – P. 938-942.
78. Knyazev, A. Structural and magnetic properties of Ni-Zn and Ni-Zn-Co ferrites / A. Knyazev, I. Zakharchuk, E. Lähderanta [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 435. – P. 9-14.
79. Ramakrishna, A. Studies on structural, magnetic, and DC electrical resistivity properties of $\text{Co}_{0,5}\text{M}_{0,37}\text{Cu}_{0,13}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M = Ni, Zn and Mg) ferrite nanoparticle systems / A. Ramakrishna, N. Murali, S. J. Margarete [et al.] // Advanced Powder Technology. – 2018. – Vol. 29. – P. 2601-2607.
80. Ghosh, M. P. Microstructural, magnetic, and hyperfine characterizations of Cu-doped cobalt ferrite nanoparticles / M. P. Ghosh, S. Mukherjee // Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – Vol. 102. – № 12. – P. 7509-7520.
81. Mattei, J.-L. Dense and half-dense NiZnCo ferrite ceramics: Their respective relevance for antenna downsizing, according to their dielectric and magnetic properties at microwave frequencies / J.-L. Mattei, E. Le Guen, A. Chevalier // Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 117. – № 8. – 84904.

82. Mattei, J.-L. Experimental determination of magnetocrystalline anisotropy constants and saturation magnetostriction constants of NiZn and NiZnCo ferrites intended to be used for antennas miniaturization / J.-L. Mattei, E. Le Guen, A. Chevalier, A.-C. Tarot // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 374. – P. 762-768.
83. Zheng, Z. A Miniaturized UHF Vivaldi Antenna With Tailored Radiation Performance Based on Magneto-Dielectric Ferrite Materials / Z. Zheng, X. Wu // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2020. – Vol. 56. – № 3. – P. 1-5.
84. Chen, K. A low loss NiZnCo ferrite, prepared using a hydrothermal method, for antenna applications / K. Chen, L. Jia, X. Yu, H. Zhang // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 115. – № 17. – 17520.
85. Akhtar, M. N. Design and tuneable magnetodielectric ferrite-based meta-absorbers for high-frequency microwave absorption applications / M. N. Akhtar, N. Alomayrah, M. A. Baqir [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2024. – Vol. 174. – 112716.
86. Yadav Mudi, R. Structural investigation, magnetic and DC electrical resistivity properties of $\text{Co}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano ferrites / R. Yadav Mudi, V. L. N. Balaji Gupta Tiruveedhi, D. Kothandan [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2024. – Vol. 160. – 111958.
87. Harzali, H. Investigating the adsorption of Malachite green and Methyl green onto synthesized $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrites / H. Harzali, M. Azizi // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2024. – Vol. 12. – № 5. – 113413.
88. Ahad, A. Enhancement of microstructural and magnetic properties of high spin Mn substituted nanocrystalline Ni–Mn–Cu–Zn ferrites / A. Ahad, A. K. M. A. Hossain // *Heliyon*. – 2024. – Vol. 10. – № 4. – 26050.
89. Akhtar, M. N. Magnetodielectric, elastic, Rietveld refinement and absorption properties of Nd–Cu co-doped Co–Zn nano ferrites: Development of meta-absorbers for wide frequency regime / M. N. Akhtar, M. Alelyani, M. Babar [et al.] // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – № 8. – P. 12890-12904.
90. Kaur, M. Composites of Zn-Co spinel ferrites and PANI: Structural, magnetic, microwave absorption characterization in 18–40 GHz / M. Kaur, S. K. Godara, S. Bahel // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2024. – Vol. 600. – 172158.
91. Costa, S. O. Ni-Zn ferrites as supercapacitors and gas sensors synthesized using precursor-combustion method / S. O. Costa, V. M. S. Verenkar // *Materials Research Bulletin*. – 2024. – Vol. 176. – 112778.
92. Liandi, A. R. Recent trends of spinel ferrites (MFe_2O_4 : Mn, Co, Ni, Cu, Zn) applications as an environmentally friendly catalyst in multicomponent reactions: A review / A. R. Liandi, A. H. Cahyana, A. J. F. Kusumah [et al.] // *Case Studies in*

Chemical and Environmental Engineering. – 2023. – Vol. 7. – 100303.

93. Ivanova, A. V. Thermal decomposition of acetylacetonates for highly reproducible synthesis of M-ferrite (Mn, Co and Zn) nanoparticles with tunable magnetic properties / A. V. Ivanova, E. V Ivanova, A. A. Nikitin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Vol. 976. – 172737.
94. Thokoane, T. L. Structural, magnetic and photoluminescence properties of Zn-Ni ferrites synthesized by hydrothermal method / T. L. Thokoane, T. A. Nhlapo, V. N. Adoons [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2024. – Vol. 1315. – 138906.
95. Joshi, A. Study of structural, electrical, and magnetic properties of Co-Zn ferrite and Co-Zn ferrite/polythiophene nanocomposite / A. Joshi, R. C. Srivastava // Materials Today: Proceedings. – 2023. – Vol. 78. – P. 774-779.
96. Kaur, M. Frequency and thickness dependent absorption analysis of pure and substituted Zn-Co spinel ferrites for radar applications / M. Kaur, S. Bahel // Materials Today: Proceedings. – 2024. (In Press, Corrected Proof).
97. Ashok Pandit, V. Magnetic Behaviour, and initial permeability of green synthesized Co^{2+} substituted Ni-Zn ferrite / V. Ashok Pandit, N. N. Kapse, V. K. Kashte, N. D. Chaudhari // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – Vol. 601. – 172184.
98. Oulhakem, O. Structural, magnetic, and metal-carboxylate interactions investigations in alginate-encapsulated MFe_2O_4 (M = Co, Ni, Zn) / O. Oulhakem, I. Guetni, M. Elansary [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – Vol. 587. – 171290.
99. Alghamdi, E. A. Adjusting the gas detection characteristics of NiFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles through the introduction of Zn doping / E. A. Alghamdi, R. Sai // Results in Physics. – 2024. – Vol. 59. – 107549.
100. Malima, N. M. Alloying normal and inverse spinel (Zn–Co ferrite) nanostructures via direct precursor pyrolysis for enhanced supercapacitance and water splitting / N. M. Malima, M. D. Khan, J. Choi [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2023. – Vol. 302. – 127770.
101. Ravindra, A. V. Superior photocatalytic performance of ancillary-oxidant-free novel starch supported nano MFe_2O_4 (M = Zn, Ni, and Fe) ferrites for degradation of organic dye pollutants / A. V Ravindra, M. Chandrika, A. Sandeep // Surfaces and Interfaces. – 2023. – Vol. 41. – 103180.
102. Rafie, S. F. Enhancing Zn (II) recovery efficiency: Bi-divalent nickel–cobalt ferrite spinel $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ as a Game-changing Adsorbent—an experimental and computational study / S. F. Rafie, N. Abu-Zahra, R. Sabetvand // Chemosphere. – 2024. – Vol. 362. – 142702.

103. Kumar, R. A new hybrid non-aqueous approach for the development of Co doped Ni-Zn ferrite nanoparticles for practical applications: Cation distribution, magnetic and antibacterial studies / R. Kumar, R. Jasrotia, Himanshi [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2023. – Vol. 157. – 111355.
104. Wani, T. A. A structural, morphological, optical and magnetic study of nickel-substituted zinc (Ni-Zn) ferrite nanoparticles synthesized via glycine assisted gel autocombustion synthesis route / T. A. Wani, G. Suresh, R. Masrour [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Vol. 307. – 128169.
105. Hussein, M. M. Impact of the Ni/Co ratio on structural and magnetic properties in A-site stoichiometric nanosized spinel ferrites / M. M. Hussein, S. A. Saafan, H. F. Abosheisha [et al.] // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – № 23, Part B. – P. 39107-39116.
106. Abd-Elnaiem, A. M. Nanoarchitectonics of zinc nickel ferrites by the hydrothermal method for improved structural and magnetic properties / A. M. Abd-Elnaiem, A. Hakamy, N. Afify [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – Vol. 984. – 173941.
107. Nandhini, G. Effect of moringa oleifera with pure and Zn-doped Mn and Ni nanoferrites for hyperthermia applications / G. Nandhini, M. K. Shobana // *Materials Today Communications*. – 2024. – Vol. 39. – 109046.
108. Zhou, X. Magnetic and structural characteristics of self-assembly Co-Ni-Zn ternary nanocrystals / X. Zhou, Y. Guo, Z. Lu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 969. – 172438.
109. Dolati, M. Electrical conductivity of Ni ferrite nanofluids: An experimental study on the effects of temperature, volume fraction, and base fluid / M. Dolati, H. Khandan Fadafan, M. Abareshi // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2024. – Vol. 39. – 101266.
110. Süngü Mısırlıoğlu, B. Enhanced dielectric properties of copper substituted nickel ferrite nanoparticles for energy storage applications / B. Süngü Mısırlıoğlu, N. D. Kahya, Z. Öztürk // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2024. – Vol. 193. – 112195.
111. Wang, B.-J. Effect of Pr substitution on structural, electrical and magnetic properties of NiZnCo ferrite for high frequency applications / B.-J. Wang, X. Zhang, J. Tang [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2024. – Vol. 39. – 108924.
112. Quddus, A. Sol-Gel synthesis of Ni-doped Zn-based spinel nanoferrites with structural and dielectric characterizations along with magnetic analysis / A. Quddus, S. Z. H. Hashmi, G. Mustafa [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – Vol. 676. – 132074.
113. Mohammed, Y. Hydrogen production via photocatalytic water splitting using spinel ferrite-based photocatalysts: Recent and future perspectives / Y. Mohammed,

H. Y. Hafeez, J. Mohammed [et al.] // Next Energy. – 2024. – Vol. 4. – 100145.

114. Li, M. Revealing the characteristics of oxygen evolution reaction performance of NiZn ferrites / M. Li, K. Peng // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – № 18, Part B. – P. 34060-34069.

115. Meng, Y. $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ /coal-based carbon composites with tunable electromagnetic wave absorption properties prepared with microwave irradiation and hydrothermal reaction / Y. Meng, Q. Qian, Y. Liu, L. B. Kong // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2024. – Vol. 683. – 133019.

116. Jasim, N. A. Photocatalytic degradation of Rhodamine B using $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposite under visible light irradiation: Synthesis, characterization and its application / N. A. Jasim, S. E. Ebrahim, S. H. Ammar // Alexandria Engineering Journal. – 2023. – Vol. 82. – P. 557-576.

117. Anagha, A. Structural, optical and magnetic properties of MgFe_2O_4 and $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ / A. Anagha, A. Joshua, B. Chacko [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – Vol. 313. – 128746.

118. Kaur, M. Study of magnetic, elastic and Ka-band absorption properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$) spinel ferrites / M. Kaur, P. Kaur, S. Bahel // Materials Science and Engineering: B. – 2023. – Vol. 297. – 116736.

119. Manohar, A. Zinc- doped nickel ferrite nanoparticles for ESR, hyperthermia and their cytotoxicity in mouse muscle fibroblast (BLO-11) and human breast cancer (MDA-MB-231) cell lines / A. Manohar, V. Vijayakanth, V. Vinodhini [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 960. – 170780.

120. Rosales-González, O. Synthesis of a magnetically removable visible-light photocatalyst based on nickel-doped zinc ferrite / O. Rosales-González, A. M. Bolarín-Miró, C. A. Cortés-Escobedo [et al.] // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49. – № 4. – P. 6006-6014.

121. Dippong, T. Influence of Ni^{2+} substitution by Co^{2+} on the morphology and magnetic properties of single domain $\text{Co}_\alpha\text{Ni}_{0.9-\alpha}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles / T. Dippong, O. Cadar, I. G. Deac [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 952. – 170074.

122. Ibrahim, B. A. Study of the effect of cobalt on the structural properties of nickel ferrite prepared by chemical co-precipitation thermal method / B. A. Ibrahim, A. Mun'em A. Karim, T. H. Mubarak // Materials Today: Proceedings. – 2023. (In Press, Corrected Proof).

123. Sahu, S. Enhanced microwave absorbing performance of Sr^{2+} substituted Nickel-Cobalt nano ferrite for radar and stealth applications / S. Sahu, P. P. Mohapatra, H. Karnajit Singh, P. Dobbidi // Materials Science and Engineering: B. – 2023. – Vol. 294. – 116514.

124. Vasudha, G. R. Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles / G. R. Vasudha, N. Yerol, E. Jomy, K. V Anupriya // *Materials Today: Proceedings*. – 2023. (In Press, Corrected Proof).
125. Slimani, Y. Magnetic and microwave properties of $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,1$) nanosized spinel ferrites / Y. Slimani, M. A. Almessiere, A. Baykal [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2023. – Vol. 151. – 110574.
126. Ounacer, M. Structural, magnetic, and Mössbauer studies of magnetite and nickel-copper and nickel-zinc ferrites / M. Ounacer, B. Rabi, E. Agouriane [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2023. – Vol. 158. – 111650.
127. Bashar, M. A. Hydrothermal synthesis of cobalt substitute zinc-ferrite ($\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) nanodot, functionalised by polyaniline with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation / M. A. Bashar, M. T. H. Molla, D. Chandra [et al.] // *Heliyon*. – 2023. – Vol. 9. – № 4. – 15381.
128. Hussein, M. M. Co-Ni spinel nanoparticles for energy storage applications: Composition, structural parameters and electrical properties / M. M. Hussein, S. A. Saafan, H. F. Abosheisha [et al.] // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2024. – Vol. 38. – 101181.
129. Choppadandi, M. Self-regulated cobalt zinc ferrite system as a potential nanoplatform for the synergistic effect of hyperthermia-chemo agent for cancer therapy / M. Choppadandi, K. Parmar, K. S. Rao [et al.] // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2023. – Vol. 222. – 113077.
130. Branscomb, L. M. Bureau of Standards. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns Section 9-Data for 63 Substances / L. M. Branscomb, H. E. Swanson, H. F. Mcmurdie [et al.] // *Bur. Stand. (U.S.), Monogr. 25-Section*. – 1971. – Vol. 9. – 22.
131. Shannon, R.D. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // *Acta Crystallogr. B: Struct. Cryst. Cryst. Chem.* – 1969. – Vol. 25. – № 5. – P. 925-946.
132. Sertkol, M. Synthesis and magnetic characterization of $\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles via microwave-assisted combustion route / M. Sertkol, Y. Köseoğlu, A. Baykal [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – Vol. 322. – № 7. – P. 866-871.
133. Pankratov, D. A. Mössbauer study of oxo derivatives of iron in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ system / D. A. Pankratov // *Inorganic Materials*. – 2014. – Vol. 50. – № 1. – P. 82-89.
134. Yurkov, G. Y. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles in polycarbosilane ceramic matrix / G. Y. Yurkov, K. A. Shashkeev, S. V. Kondrashov [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 686. – P. 421-430.

135. Amer, M. A. Spectral studies of Co substituted Ni–Zn ferrites / M. A. Amer, A. Tawfik, A. G. Mostafa [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2011. – Vol. 323. – № 11. – P. 1445-1452.
136. Li, F. S. Site preference of Fe in nanoparticles of ZnFe_2O_4 / F. S. Li, L. Wang, J. B. Wang [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – Vol. 268. – № 3. – P. 332-339.
137. Kazin, A. P. Cation distribution in nanocrystalline $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrites / A. P. Kazin, M. N. Rumyantseva, V. E. Prusakov [et al.] // Inorganic Materials. – 2012. – Vol. 48. – № 5. – P. 525-530.
138. Mondal, R. Study on magnetic and hyperfine properties of mechanically milled $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles / R. Mondal, S. Dey, S. Majumder [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – Vol. 448. – P. 135-145.
139. Srinivas, C. Structural and magnetic characterization of co-precipitated $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles / C. Srinivas, B. V. Tirupanyam, S. S. Meena [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 407. – P. 135-141.
140. Fatima, M. Comprehensive Improvement of Various Features of Cu–Cd Ferrites ($\text{Cu}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$) by Cerium (Ce^{3+}) Ion Substitution / M. Fatima, M. S. U. Hasan, M. Akhtar [et al.] // ACS Omega. – 2023. – Vol. 8. – № 44. – P. 41169-41181.
141. Menil, F. Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeOn) and (FeFn) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X ($\rightarrow \text{Fe}$) (where X is O or F and T any element with a formal posit / F. Menil // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1985. – Vol. 46. – № 7. – P. 763-789.
142. Leung, L. K. Low-Temperature Mössbauer Study of a Nickel-Zinc Ferrite / L. K. Leung, B. J. Evans, A. H. Morrish // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol. 8. – № 1. – P. 29-43.
143. Bajorek, A. Microstructural and magnetic characterization of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles / A. Bajorek, C. Berger, M. Dulski [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2019. – Vol. 129. – P. 1-21.
144. Zapukhlyak, R. Structure and magnetic properties of hydrothermally synthesized CuFe_2O_4 and $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ composites / R. Zapukhlyak, M. Hodlevsky, V. Boychuk [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – Vol. 587. – P. 171208.
145. Liaskovska, M. Zn-doped CoFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized Using Ginkgo Biloba Extract: Cation Distribution, Mossbauer Studies and Application for Water Treatment / M. Liaskovska, T. Tatarchuk, V. Kotsyubynsky, H. Ersteniuk // Physics and Chemistry of Solid State. – 2021. – Vol. 22. – P. 792-803.
146. Vitor, P. A. M. The influence of cation distribution on the magnetic properties of

mixed $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoferrites produced by the sol-gel method / P. A. M. Vitor, J. Venturini, J. B. M. da Cunha, C. P. Bergmann // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 851. – 156799.

147. Mohamed, W. S. Impact of Co^{2+} Substitution on Microstructure and Magnetic Properties of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles / W. S. Mohamed, M. Alzaid, M. S. M. Abdelbaky [et al.] // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9. – № 11. – 1602.

148. Kumar, R. Experimental and theoretical verification of cation distribution and spin canting effect via structural and magnetic studies of NiZnCo ferrite nanoparticles / R. Kumar, D. Rawat, P. Barman, R. Singh // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 58. – 101-111.

149. Jahan, N. Structural analysis through cations distributions of diamagnetic Al^{3+} ions substituted Ni-Zn-Co ferrites / N. Jahan, J. I. Khandaker, S. I. Liba [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 869. – 159226.

150. Vinnik, D. A. Impact of the Zn-Co content on structural and magnetic characteristics of the Ni spinel ferrites / D. A. Vinnik, D. P. Sherstyuk, V. E. Zhivulin [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – № 13. – P. 18124-18133.

151. Satish, M. Role of Cu-substitution on microstructural, magnetic, magnetostrictive and dielectric properties of sintered NiFe_2O_4 / M. Satish, H. M. Shashanka, S. Saha [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2023. – Vol. 585. – P. 171113.

152. Goya, G. F. Ionic disorder and Néel temperature in ZnFe_2O_4 nanoparticles / G. F. Goya, H. R. Rechenberg // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 196. – P. 191-192.

153. Vinnik, D. A. Electromagnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ti}$ at centimeter wavelengths / D. A. Vinnik, D. S. Klygach, V. E. Zhivulin [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 755. – P. 177-183.

154. Dalal, M. Effect of cation distribution on the magnetic and hyperfine behaviour of nanocrystalline Co doped Ni-Zn ferrite ($\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) / M. Dalal, A. Mallick, A. S. Mahapatra [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol. 76. – P. 389-401.

155. Dalal, M. Studies of magnetic, Mössbauer spectroscopy, microwave absorption and hyperthermia behavior of Ni-Zn-Co-ferrite nanoparticles encapsulated in multi-walled carbon nanotubes / M. Dalal, A. Das, D. Das [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 460. – P. 12-27.

156. Ghodake, J. S. Electric properties of Co substituted Ni-Zn ferrites / J. S. Ghodake, R. C. Kambale, S. V. Salvi [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 486. – № 1-2. – P. 830-834.

157. Hu, J. Investigations of Co substitution on the structural and magnetic properties of Ni-Zn spinel ferrite / J. Hu, Y. Ma, X. Kan [et al.] // *Journal of Magnetism and*

Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 513. – 167200.

158. Knyazev, A. V. Structural and magnetic properties of Ni-Zn and Ni-Zn-Co ferrites / A. V. Knyazev, I. Zakharchuk, E. Lähderanta [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 435. – P. 9-14.

159. Mattei, J. L. Magnetic and dielectric properties in the UHF frequency band of half-dense Ni-Zn-Co ferrites ceramics with Fe-excess and Fe-deficiency / J. L. Mattei, D. Souriou, A. Chevalier // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – Vol. 447. – P. 9-14.

160. Suwalka, O. A study of nanosized Ni substituted Co-Zn ferrite prepared by coprecipitation / O. Suwalka, R. K. Sharma, V. Sebastian [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 313. – № 1. – P. 198-203.

161. Ashok Pandit, V. Magnetic Behaviour, and initial permeability of green synthesized Co^{2+} substituted Ni-Zn ferrite / V. Ashok Pandit, N. N. Kapse, V. K. Kashte, N. D. Chaudhari // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – Vol. 601. – 172184.

162. Kumar, R. An innovative direct non-aqueous method for the development of Co doped Ni-Zn ferrite nanoparticles / R. Kumar, P. B. Barman, R. R. Singh // Materials Today Communications. – 2021. – Vol. 27. – 102238.

163. Raju, K. Effect of Zn substitution on the structural and magnetic properties of Ni-Co ferrites / K. Raju, G. Venkataiah, D. H. Yoon // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – № 7. – P. 9337-9344.

164. Topkaya, R. Yafet-Kittel-type magnetic order in Zn-substituted cobalt ferrite nanoparticles with uniaxial anisotropy / R. Topkaya, A. Baykal, A. Demir // Journal of Nanoparticle Research. – 2012. – Vol. 15. – № 1. – 1359.

165. Darwish, M. A. Impact of the Mg/Zn ratio on features of structural and magnetic properties in A-site stoichiometric nanosized spinel ferrites / M. A. Darwish, M. M. Hussein, S. A. Saafan [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 968. – 172278.

166. Maqsood, A. Microstructural, magnetic, and optical properties of nickel-doped spinel zinc ferrite nanoparticles / A. Maqsood, A. U. Rehman, A. Mahmood // Ceramics International. – 2024. – Vol. 51. – P. 1732-1742.

167. Xie, J. L. Microwave-absorbing properties of NiCoZn spinel ferrites / J. L. Xie, M. Han, L. Chen [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 314. – № 1. – P. 37-42.

168. Mattei, J. L. Experimental determination of magnetocrystalline anisotropy constants and saturation magnetostriction constants of NiZn and NiZnCo ferrites intended to be used for antennas miniaturization / J. L. Mattei, E. Le Guen,

A. Chevalier, A. C. Tarot // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 374. – № C. – P. 762-768.

169. Petrov, D. Influence of Higher-order Modes in Coaxial Waveguide on Measurements of Material Parameters / D. Petrov, K. N. Rozanov, M. Koledintseva. – 2018. – P. 66-70.

170. Akulov, N. S. Zur theorie der magnetisierungskurve von einkristallen / N. S. Akulov // Zeitschrift für Physik. – 1931. – Vol. 67. – № 11. – P. 794-807.

171. Chikazumi, S. Physics of magnetism / S. Chikazumi // Kyoujiseitai no Butsuri (in Japanese). – 1984.

172. Almessiere, M.A. Exchange spring magnetic behavior of $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.4}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}/(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_x$ nanocomposites fabricated by a one-pot citrate sol-gel combustion method / M.A.Almessiere, Y. Slimani, A. Baykal // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 762. – P. 389-397.