

PACS numbers: 61.05.cp, 75.30.Cr, 75.75.+a, 81.20.Fw, 81.20.Ka, 82.70.Gg, 85.70.Ge

## Особливості технології одержання і дослідження нанорозмірних феритів системи $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

В. С. Бушкова, Ю. М. Тафійчук, І. Я. Вилка\*

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57,  
76025 Івано-Франківськ, Україна  
\*Науково-дослідний експертно-криміналістичний центр  
при УМВС в Івано-Франківській обл.,  
вул. Мазепи, 185,  
76026 Івано-Франківськ, Україна

З використанням технології золь–гель за участю автогоріння синтезовано серію зразків системи  $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ . Виконано магнетні дослідження даної системи. Встановлено, що при  $x = 1,3$  питома магнетованість наситу зразка дорівнює нулю. Розраховано сталу ґратниці досліджуваних наноматеріалів.

$\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ferrites are synthesized by sol–gel process with autocombustion. Magnetic studies of these ferrites are carried out. As revealed, if  $x = 1.3$ , specific saturation magnetization of samples is equal to zero. Lattice parameter of investigated nanomaterials is calculated.

С использованием технологии золь–гель с участием автогорения синтезирована серия образцов системы  $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ . Выполнены магнитные исследования данной системы. Установлено, что при  $x = 1,3$  удельная намагниченность насыщения образца равна нулю. Рассчитана постоянная решётки исследуемых наноматериалов.

**Ключові слова:** технологія ЗГА, ферит, шпінель, температура Кюрі, питома магнетованість, насит.

(Отримано 20 жовтня 2010 р.)

### 1. ВСТУП

На сьогоднішній день ферити являються актуальними об'єктами для дослідження і перспективними матеріалами для різного прак-

тичного застосування. Так, наприклад, феритові осердя використовують у запам'ятовувальних пристроях, високочастотних шпулях індуктивності, трансформаторах, антенах і т.ін. [1]. У всіх названих випадках до недавнього часу використовували ферити, одержані за керамічною технологією. При синтезі феритних матеріалів існує декілька умов, виконання яких необхідне для покращення оптимальних параметрів одержаних речовин. Однорідність хемічного і фазового складу є однією з таких умов, виконання якої забезпечується вибором відповідної технології.

Сучасний рівень нанотехнологій дозволяє створювати і одержувати наноструктурні матеріали, які мають задані фізико-хімічні властивості [2]. Розвиваючи ідеї нанотехнології на рівні сучасних знань, ми розробили одну з перспективних метод одержання наноматеріалів — золь-гель за участю автогоріння (ЗГА) [3], що дозволяє синтезувати суміш заданої стехіометрії, однорідну у всьому об'ємі.

Відомо, що фізичні властивості матеріалів залежать від методи їх одержання. Становить інтерес дослідити феритні матеріали, одержані ЗГА-методом, відмінною від керамічної. Для дослідження були вибрані феритні системи  $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ , які залежно від кількості діамagnetних йонів  $\text{Al}^{3+}$  змінюють свої електромагнетні властивості, завдяки чому дані ферити вважаються перспективними для використання в НВЧ-техніці [4–6].

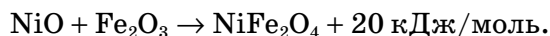
## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Ферити системи  $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ , де  $x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9, 1,1, 1,2, 1,3$  синтезовані за допомогою методи ЗГА.

Технологічні операції в ЗГА-методі полягають у розрахункові складу вихідних компонент, їх розчиненні у воді, нейтралізації розчину до рівня  $\text{pH} = 7$ , витримки, висушуванні і синтезі в процесі автогоріння. Автогоріння відбувається наступним чином: аміячна вода при сполученні з азотною кислотою, яка утворилась у процесі реакції гідролізу, утворює нітрат амонію і воду з виділенням теплоти:



При завершенні процесу випаровування різко підвищується температура, що призводить до загорання залишків органіки, які залишились від лимонної кислоти. Процесу горіння також сприяє ефект утворення феритів з оксидів металів:



Дані феритні зразки були однофазними і відносилися до наноструктурних матеріалів. Це доказує рентгеноструктурна аналіза, ви-

конана на уставі ДРОН-3 при мідному випромінненні  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5147 \text{ \AA}$ ). Розмір феритних частинок розраховували за формулою Шеррера, і він становив 20–70 нм. Температурні залежності питомої магнетованости наситу феритів виміряні за допомогою магнетометра при напруженості магнетного поля 800 кА/м.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 зображено дифрактограму фериту  $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ , де  $x = 0,5$ . Аналіза дифрактограми показує, що одержані матеріали є шпінелями, загальну формулу яких записують у вигляді:  $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ , де  $M$  — 2-валентні йони  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  та інші. Ферит ніклю являється оберненою шпінеллю, де всі йони  $\text{Ni}^{2+}$  знаходяться в октаедричних (В) положеннях, одна половина йонів  $\text{Fe}^{3+}$  — теж в октаедричних, а інша — у тетраедричних (А) [7]. Відомо, що при діамagnetному розведенні нікелевого фериту йонами  $\text{Zn}^{2+}$ , останні займають виключно А-позиції [8–9]. Таку поведінку йонів відповідних феритів можна легко пояснити, адже розподіл йонів в А- і В-вузлах залежить, в основному, від зарядів йонів, електричної конфігурації і електростатичної енергії. Тетраедричний вузол, який має менший об'єм, будуть займати йони меншого радіуса. Це, в свою чергу, сприяє утворенню шпінельної структури. Йони  $\text{Zn}^{2+}$  займають А-позиції, тому що їхні 4s-, p- чи 5s-, p-електрони утворюють ковалентний зв'язок з шістьма 2p-електронами кисню  $\text{O}^{2-}$ .

Таким чином, прагнення того чи іншого електрона займати А- чи В-позицію в ґратниці шпінелі залежить від його розміру і будови електронної оболонки. Як ми знаємо, в деяких йонах, наприклад, в йонах ніклю, тенденція до займання октапозицій виявляється дуже

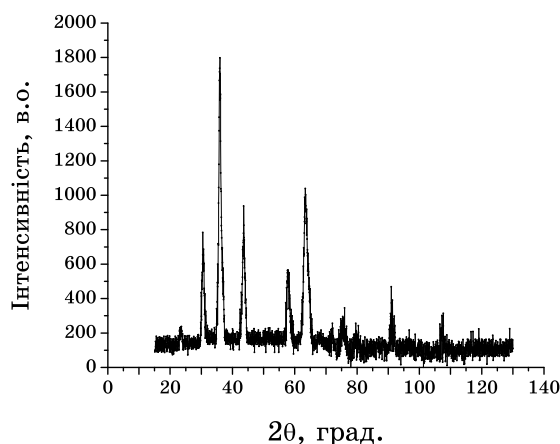


Рис. 1. Дифрактограма зразка складу  $\text{NiAl}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ .

сильно. Але при розведенні нікелевого фериту йонами  $\text{Al}^{3+}$  спостерігається аномальна поведінка іонів  $\text{Ni}^{2+}$ , які знаходяться в А- і В-позиціях. Також при дослідженні нікель-алюмінієвих феритів виявилось, що діамagnetні йони  $\text{Al}^{3+}$  розташовуються не тільки в тетра-, як йони  $\text{Zn}^{2+}$ , але і в октапозиціях [10].

Таким чином, склад і структуру фериту системи  $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  можна записати у вигляді:

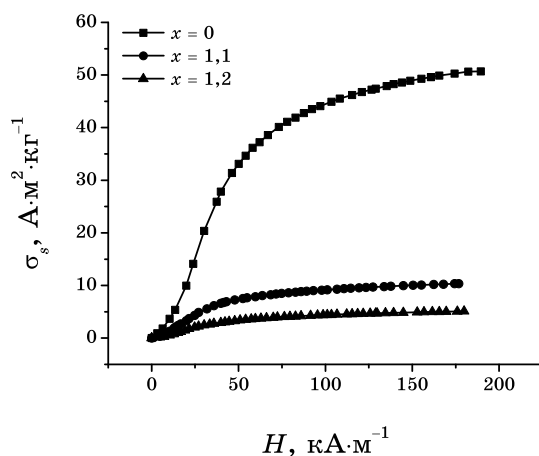


Рис. 2. Залежність питомої магнетованости  $\sigma$  від магнетного поля  $H$ .

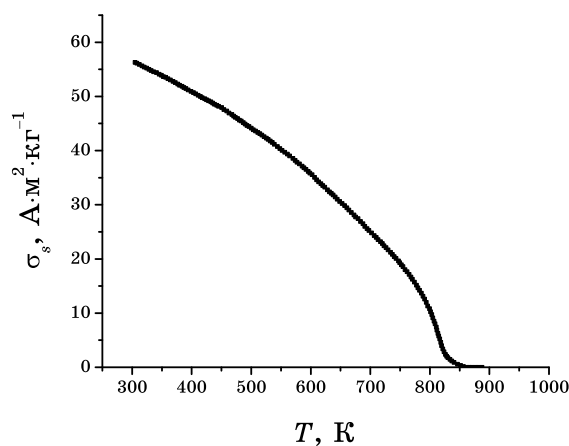


Рис. 3. Температурна залежність питомої магнетованости насичу досліджуваної системи  $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  при  $x = 0$ .

де в квадратних дужках знаходяться йони В-позицій, в круглих — А-позицій. Це означає, що в структурі нікель-алюмінійового фериту всі три металічні йони не мають вираженої переваги до будь-якої підґратниці. Таку поведінку катіонів у даній системі можна пояснити наступним чином: процес катіонного розподілу відбувається досить повільно, і катіони можуть не встигнути зайняти енергетично вигідні місця в кристалічних ґратницях завдяки порівняно низькій температурі синтезу.

На рисунку 2 зображена залежність питомої магнетованості від магнетного поля. З рисунка 2 видно, що питома магнетованість насити  $\sigma_s$  зменшується з ростом концентрації діямагнетних йонів, що узгоджується з [11], де зразки були одержані керамічним способом. Звертає увагу той факт, що з ростом  $x$  для досягнення питомої магнетованості насити потрібно прикладати менше магнетне поле.

На рисунку 3 представлено температурну залежність питомої магнетованості насити для фериту  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , за якою визначалася температура Кюрі  $T_C$ . Стала ґратниці  $a$  для кожного складу розраховувалася за формулою  $a = \{\lambda / (2 \sin \Theta)\} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$  (де  $\lambda$  — довжина хвилі,  $\Theta$  — кути, на яких спостерігалися піки,  $h, k, l$  — індекси Міллера) на основі дифрактограм із застосуванням апроксимації Нельсона–Райллі.

Питому магнетованість насити  $\sigma_s$ , температуру Кюрі  $T_C$ , сталу ґратниці  $a$  для різного складу фериту системи  $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  представлено в табл. Аналізуючи табличні дані, потрібно відмітити, що при  $x = 1,3$  магнетованість фериту дорівнює нулю. Це свідчить про те, що при 65% концентрації йонів алюмінію відбувається фазовий перехід другого роду, а саме, феромагнетик–парамагнетик. Таку поведінку нікель-алюмінійових феритів можна легко пояснити. Відомо, що при розведенні магнетної структури діямагнетними йонами обриваються в магнетній системі обмінні зв'язки і виникають неоднорідні стани, при цьому реалізується можливість для формування кластерів — взаємочинних областей з далеким магнетним порядком. Коли

**ТАБЛИЦЯ.** Залежність питомої магнетованості насити  $\sigma_s$ , температури Кюрі  $T_C$ , сталої ґратниці  $a$  від складу фериту.

Склад	$\sigma_s, \text{А} \cdot \text{м} \cdot \text{кг}^{-1}$	$T_C, \text{К}$	$a, \text{А}$
$x = 0$	56,33	866	8,3320
$x = 0,1$	48,6	—	8,3117
$x = 0,3$	43,11	787	8,2924
$x = 0,5$	38,42	709	8,2699
$x = 0,7$	30,78	616	8,2472
$x = 0,9$	28,03	—	8,2294
$x = 1,1$	10,40	459	8,2003
$x = 1,2$	5,50	—	—
$x = 1,3$	0	—	—

$x \rightarrow 1,3$ , тобто при сильному розведенні системи  $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  алюмінієм, далекий обмінний зв'язок обривається, і магнетна система розупорядковується. Поява магнеторозупорядкованої фази порушує рівномірний розподіл катіонів досліджуваних феритів.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. Крупичка, *Физика ферритов и родственных им материалов* (Москва: Мир: 1976), т. 2.
2. А. V. Koryayev, V. S. Bushkova, J. M. Tafiyichuk, and D. L. Zadnipyannyu, *Euro-physical Conference on Defects in Insulating Materials—EURODIM 2010 (12–16 July 2010, Hungary)*.
3. А. V. Koryayev, I. Y. Vylka, *Method of Receipt of Difficult Oxides of Different Metals of Stoichiometric Composition by the Method of Sol–Gel Autocombustion* (Patent of Ukraine N36451) (Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University. Nu200806839. Date: 19.05.2008. Publ. 27.10.2008. Bull. No. 11).
4. А. В. Копаев, Б. К. Остафийчук, И. П. Яремий, И. Я. Вилка, *Поверхность*, **10**: 79 (2007).
5. А. В. Копаев, В. С. Бушкова, Ю. М. Тафийчук, *XXII Международная научная конференция «Релаксационные явления в твердых телах» (14–17 сентября 2010, Россия)*.
6. N. S. Bhattacharyya and G. P. Srivastava, *J. Magn. Magn. Mater.*, **262**: 212 (2003).
7. В. А. Боков, *Физика магнетиков* (СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН–Невский Диалект–БХВ–Петербург: 2002).
8. В. И. Гольданский, В. Ф. Белов, М. Н. Девышева, В. А. Трухтанов, *ЖЭТФ*, **49**, № 6: 1681 (1965).
9. J. M. Daniels and A. Rosencwaig, *Can. J. Phys.*, **48**, No. 4: 381 (1970).
10. O. G. Mundada, K. B. Modi, K. M. Jadhav, and G. K. Vachile, *Ind. J. Pure. Appl.*, **35**: 554 (1997).
11. Е. В. Гортер, *УФН*, **57**, № 3: 435 (1955).