

УДК 537.623; 548.4

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-4-68–73

Б.К. Абдулвахидов¹, С.А. Садыков¹, Ли Чжэню², С.М. Отажонов³,
К.Г. Абдулвахидов², Абир Алиоев², Н. Юнусов³

Структурные параметры и магнитные свойства шпинели CoFe_2O_4 и $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 0.6\text{PbTiO}_3$

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; ssadyk@yandex.ru;

² Южный федеральный университет; Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. А. Сладкова, 178/24;

³ Ферганский государственный университет; Узбекистан, 150100, г. Фергана, ул. Мураббийлар, 19

Аннотация. В работе представлены результаты изучения структурных параметров и магнитных свойств обращенной шпинели CoFe_2O_4 и композита $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 0.6\text{PbTiO}_3$ как до, так и после наноструктурирования методом механической активации, реализованной с помощью наковален Бриджмена. Обнаружено, что при этом изменяются параметры элементарных ячеек и петель магнитного гистерезиса. Показано, что наноструктурирование синтезированного состава $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ методом интенсивного силового воздействия в сочетании со сдвиговой деформацией позволяет управлять параметрами физических свойств этих составов. Данный метод может быть применен для управления физическими свойствами любых кристаллических тел в широких пределах.

Ключевые слова: феррит кобальта, титанат свинца, намагниченность, наноструктурирование, наковальня Бриджмена.

Введение

В последнее время наноматериалы обращенной ферритовой шпинели CoFe_2O_4 привлекают внимание исследователей благодаря химической стабильности и высоким значениям диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот, каталитическими, магнитными и оптическими свойствами [1; 2], которые определяют их потенциальное применение в катализе, газовых сенсорах, системах хранения информации, медицинской диагностике и т. д.

Из двух методов получения наноструктур, известных на сегодняшний день, особое место занимает метод «сверху–вниз», при котором происходит наноструктурирование макроскопических систем до размеров нанометрового масштаба. Этот метод достаточно прост и реализуется с помощью различных механических устройств. В данной работе нами были использованы соосно расположенные наковальни Бриджмена, между которыми помещался активированный порошок с кристаллитами макроскопического масштаба. К наковальням прикладывается одноосное давление, а нижняя наковальня вращается с заданной угловой скоростью. В результате происходит диспергирование порошка до наноразмеров и обогащение частиц нанопорошков структурными дефектами (дислокации и точечные дефекты). Подбирая давление, прикладываемое к наковальням, и число оборотов нижней наковальни (сдвиговая деформация), можно получать составы, находящиеся в различных метастабильных состояниях, обусловленных различной концентрацией структурных дефектов [3; 4].

Нашей целью было изучение влияния механического давления на кристаллическую структуру и магнитные свойства CoFe_2O_4 . Параметр, пропорциональный сдвиговой деформации, равнялся 2. Давление равнялось 1 ГПа.

Экспериментальная часть

Рентгеновские дифрактограммы были получены на дифрактометре D2 Phaser фирмы «Брукер». Детектор отраженных рентгеновских лучей: твердотельный позиционно-чувствительный детектор LYNXEYE; количество каналов регистрации 190; минимальный шаг сканирования 0.01° в диапазоне углов сканирования 2θ : от -3 до $+160^\circ$. Одновременный охват углов $\sim 5^\circ$. Съемка осуществлялась с фокусировкой в геометрии по Брэггу-Брентано на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Магнитные измерения порошковых образцов при комнатной температуре были проведены на вибрационном магнитометре LakeShore VSM 7404.

Результаты исследований

На рис. 1 приведены нормализованные к 1 рентгеновские дифрактограммы стартового (нижняя дифрактограмма) и механоактивированного (наноструктурированного) при давлении $P = 1$ ГПа порошковых образцов CoFe_2O_4 . Как видно из рис. 1, верхняя дифрактограмма обладает большим диффузионным фоном, большой шириной пика на половине высоты, характерными для наноматериалов, получаемых методом, описанным выше. Обработка дифрактограмм осуществлялась методом Ритвельда, для чего применялся пакет Powder Cell 2.4 [5]. Оценка размеров областей когерентного рассеяния (D) показала, что они уменьшаются в результате наноструктурирования (см. вставки на рис. 1). Там же даны величины микродеформаций ($\Delta d/d$). Пространственная группа симметрии феррита кобальта $O_h^7 (Fd\bar{3}m)$ сохраняется и после наноструктурирования. Линейные параметры элементарной кубической ячейки после наноструктурирования изменяются незначительно. До наноструктурирования параметр $a = 8.3808 \text{ \AA}$, а после – 8.3941 \AA . Как видно, происходит незначительное увеличение параметра элементарной ячейки, что обусловлено образованием в кристаллической решетке в процессе наноструктурирования структурных дефектов в виде дислокаций и точечных дефектов. Они всегда приводят к увеличению параметров кристаллической решетки, если процесс наноструктурирования не сопровождается рекристаллизацией.

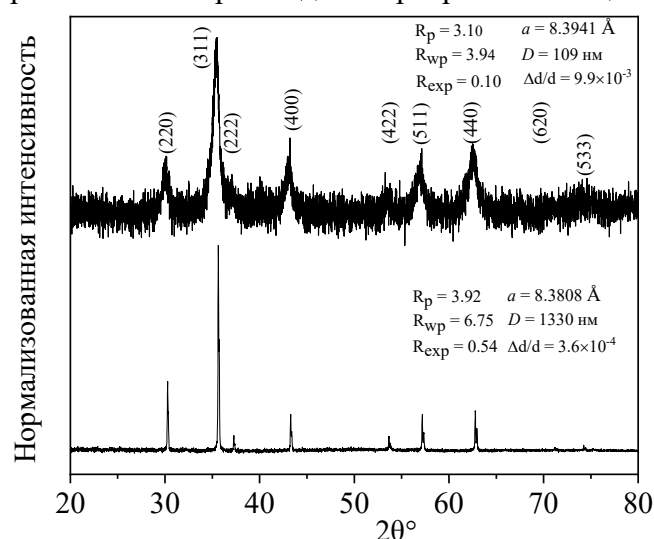


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы CoFe_2O_4 до и после наноструктурирования

Магнетизм в CoFe_2O_4 определяется суперобменными взаимодействиями Co-Co, Fe-Fe и Co-Fe, опосредованными анионами кислорода. Известно, что величина намагниченности зависит также от размеров частиц, включений и дефектов кристаллической структуры. Нами были измерены петли магнитного гистерезиса для нескольких составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ как до, так и после наноструктурирования. На рис. 2 приведены такие графики CoFe_2O_4 и одного из композитов, где концентрация PbTiO_3 $x = 0.6$.

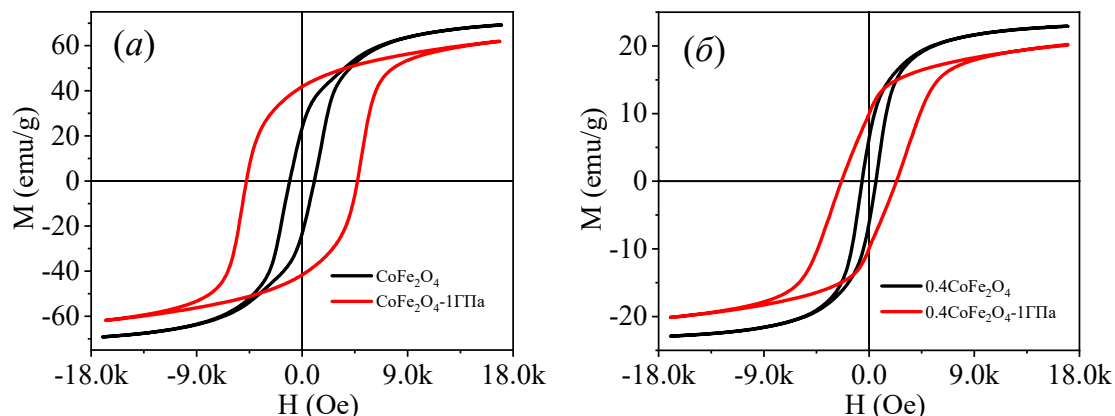


Рис. 2. Петли магнитного гистерезиса CoFe_2O_4 (а) и композита $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.6\text{PbTiO}_3$ (б) до и после наноструктурирования

В составах, подвергнутых наноструктурированию, формируется стохастическая (случайная) магнитная структура с неоднородным распределением намагниченности. В этом случае магнитный порядок сохраняется для длин $2R_L \gg 2R_C$, где $2R_L$ – размеры стохастических доменов, а $2R_C$ – размеры частиц (ОКР) или кластера. Использование модели случайной магнитной анизотропии предполагает, что оси легкого намагничивания в отдельных кристаллитах ориентированы случайным образом. Такая ориентация кристаллографических осей приводит к образованию локальной, флуктуирующей в пространстве анизотропии. Для аппроксимации кривой намагниченности воспользовались формулой, приведенной ниже [6–13], а для графического представления использовали опцию NLSF (OriginLab) [14].

$$M = M_s \left(1 - \frac{1}{15} \frac{H_A^2}{H^2(H^{3/2} + H_R^{3/2})} \right) + \chi H,$$

где H_R – обменное поле, H_A – поле анизотропии, χH – высокополевым парамагнитный отклик.

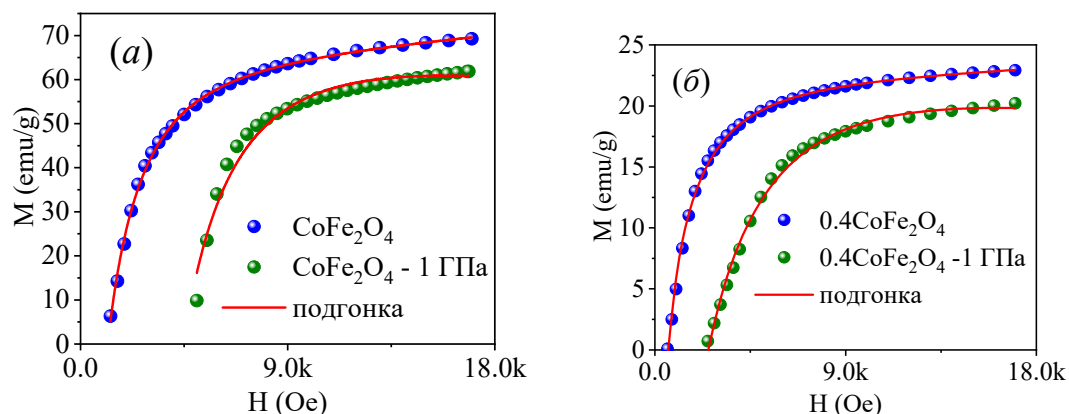


Рис. 3. Аппроксимация закона приближения намагниченности к насыщению (а) CoFe_2O_4 и $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.6\text{PbTiO}_3$ до и после наноструктурирования

Аппроксимация закона приближения намагниченности к насыщению отображена на рис. 3, а параметры магнитных стохастических доменов CoFe_2O_4 и $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 0.6\text{PbTiO}_3$ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры стохастических доменов CoFe_2O_4 и $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 0.6\text{PbTiO}_3$ до и после наноструктурирования

Параметры	CoFe_2O_4	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 -$ (1 ГПа)	$0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4 -$ 0.6PbTiO_3	$0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4 -$ 0.6PbTiO_3 (1 ГПа)
R_c , нм	1329	109	1256	226
H_a , Э	9391	16910	8266	18984
M_s , у.м.е/Г	70.5	61	23.6	21.5
H_R , Э	2552	4402	2990	5075
A , эрг/см	0.00179	2.58×10^{-5}	6.47×10^{-4}	4.10×10^{-5}
$\chi \cdot 10^{-5}$ у.м.е/(Г·Э)	42	7.53	7.71	2.15
K_{eff} Э/см ³	1.49×10^6	3.33×10^6	4.54×10^5	1.20×10^6

Как видно из таблицы 1, после наноструктурирования методом «сверху-вниз» размеры $2R_c = D$ уменьшаются, поле анизотропии H_a , коэрцитивное поле H_c и остаточная намагниченность M_r увеличиваются, намагниченность насыщения M_s уменьшается. Однако надо иметь в виду, что эти параметры являются средними величинами по объему образца, которые складываются из величин, характерных для фаз, образованных в результате распада исходной фазы (спинодальный распад) или образования дополнительной фазы. Ранее нами было обнаружено, что совместный синтез CoFe_2O_4 и PbTiO_3 не сопровождается образованием композита в классическом понимании, так как ионы Fe^{3+} замещают ионы титана и образуется еще одна дополнительная фаза – гексаферрит свинца $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ [15]. Поэтому полученные нами данные являются результатом отклика CoFe_2O_4 и $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ на внешнее магнитное поле.

Таким образом, наноструктурирование синтезированного состава $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 - x\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ методом интенсивного силового воздействия в сочетании со сдвиговой деформацией позволяет управлять параметрами физических свойств этих составов. Для выделения вклада каждой компоненты необходимо воспользоваться другими методами измерений, например FORC-анализом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № FENW-2023-0019 / Research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State assignment in the field of scientific activity, № FENW-2023-0019).

Литература

1. Slimani Y., Shirsath S.E., Hannachi E., Almessiere M.A., Aouna M.M., Aldossary N.E., Yasin G., Baykal A., Ozcelik B., Ercan I. $(\text{BaTiO}_3)_{1-x} + (\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_4)_x$ nanocomposites: Structure, morphology, magnetic and dielectric properties // J. Am. Ceram. Soc. 2021. Vol. 104. – Pp. 5648–5658.

2. Liu J.S., Xu Y.C., Li T. Structure and Electrical Properties of $\text{PbTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ Magnetolectric Composites // Mater. Sci. Forum. 2011. Vol. 687. – Pp. 174–178.
3. Sirota M.A., Abdolvakhidov K.G., Budnyk A.P., Soldatov A.V., Bugaev A.L., Lastovina T.A., Kabirov Y.V., Mazuritskiy M.I., Plyaka P.S., Kallaev S.N., Omarov Z.M., Sadykov S.A., Abdolvakhidov B.K., Mardasova I.V., Vitchenko M.A. Mechanical activation and physical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ // Ferroelectrics. 2018. Vol. 526. – P. 1–8.
4. Abdolvakhidov K.G., Sirota M.A., Budnyk A.P., Lastovina T.A., Abdolvakhidov B.K., Sadykov S.A., Plyaka P.S., Soldatov A.V. The role of defects in the physical properties of mechanically activated PbTiO_3 ferroelectrics // J. Phys. Condens. Matter. 2019. Vol. 31. – P. 135402.
5. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Crystallogr. 1996. Vol. 29. – Pp. 301–303.
6. Devi E.C., Soibam I. Law of Approach to Saturation in Mn–Zn Ferrite Nanoparticles // J. Supercond. Nov. Magn. 2019. Vol. 32. – Pp. 1293–1298.
7. Komogortsev S.V., Iskhakov R.S. Law of approach to magnetic saturation in nanocrystalline and amorphous ferromagnets with improved transition behavior between power-law regimes // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2017. Vol. 440. – Pp. 213–216.
8. Iskhakov R.S., Komogortsev S.V. Magnetic microstructure of amorphous, nanocrystalline, and nanophase ferromagnets // Phys. Met. Metallogr. 2011. Vol. 112. – Pp. 666–681.
9. Ignatchenko V.A., Iskhakov R.S., Popov G.V. Law of approach of the magnetization to saturation in amorphous ferromagnets. // Sov. J. Exp. Theor. Phys. 1982. Vol. 55. – P. 878.
10. Li Z., Abdolvakhidov K., Abdolvakhidov B., Soldatov A., Nazarenko A., Plyaka P., Manukyan A., Angadi V.J., Shapovalova S., Sirota M., Vitchenko M., Mardasova I., Ubushaeva E., Kallaev S., Omarov Z. Influence of mechanical activation on crystal structure and physical properties of YbFeO_3 // Appl. Phys. A. 2022. Vol. 128. – P. 1075.
11. Abdolvakhidov K., Dmitrenko I., Soldatov A., Li Z., Sirota M. Physical properties and structure of mechanically activated solid solution $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_3$ // Appl. Phys. A. 2022. Vol. 128. – P. 88.
12. Li Z., Abdolvakhidov K., Soldatov S., Soldatov A., Otajonov S., Ahmedov M., Nazarenko A., Plyaka P., Abdolvakhidov B., Angadi V.J., Sirota M., Alshoekh A., Dmitrenko I. Nanostructured $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and its physical properties // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2023. Vol. 34. – P. 1208.
13. Dmitrenko I., Abdolvakhidov K., Soldatov A., Kravtsova A., Li Z., Sirota M., Plyaka P., Abdolvakhidov B. Influence of structural defects on the physical properties of BiFeO_3 // Appl. Phys. A. 2022. Vol. 128 – P. 1128.
14. Devi E.C., Soibam I. Magnetic properties and law of approach to saturation in Mn-Ni mixed nanoferrites // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 772. – Pp. 920–924.
15. Abdolvakhidov B., Z. Li, Abdolvakhidov K., Soldatov A., Nazarenko A., Kulbuzhev B., Mardasova I., Lyanguzov N., Sitalo E., Sadykov S., Sirota M., Dmitrenko I., Manukyan A. Study of the structural-phase state and physical properties of $(1-x)(\text{CoFe}_2\text{O}_4)-x(\text{PbTiO}_3)$ compositions // Appl. Phys. A. 2022. Vol. 128 – P. 293.

Поступила в редакцию 17 ноября 2023 г.

Принята 6 декабря 2023 г.

UDC 537.623; 548.4

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-4-68-73

Structural Parameters and Magnetic Properties of Spinel CoFe_2O_4 and $0.4 \text{CoFe}_2\text{O}_4 - 0.6\text{PbTiO}_3$

*B.K. Abdulvakhidov¹, S.A. Sadykov¹, Li Zhengyou², S.M. Otajonov³,
K.G. Abdulvakhidov², Abeer Alshoekh², N. Yunusov³*

¹ Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; ssadyk@yandex.ru;

² Southern Federal University; Russia, 344090, Rostov-on-Don, A. Sladkov st., 178/24;

³ Fergana State University; Uzbekistan, 150100, Fergana, Murabbiylar st., 19

Abstract. The work presents the results of the study of the structural parameters and magnetic properties of inverse spinel CoFe_2O_4 and the composite $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.6\text{PbTiO}_3$ both before and after nanostructuring using the method of mechanical activation with the help of Bridgman anvils. The study has found that this process leads to changes in the parameters of elementary cells and the parameters of magnetic hysteresis loops. It has been shown that nanostructuring of the synthesized composition $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 - x\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ using the method of intense force in combination with shear deformation allows to control the parameters of the physical properties of these compositions. This method can be applied to control the physical properties of any crystalline bodies over a wide range.

Keywords: cobalt ferrite, lead titanate, magnetization, nanostructuring, Bridgman anvils.

Received 17 November, 2023

Accepted 6 December, 2023