

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

УДК 546.05

СИНТЕЗ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ Cr^{3+}

© 2021 г. Е. А. Белая¹, И. С. Бараков¹, А. М. Колмогорцев^{2,*}

¹ Челябинский государственный университет, Челябинск, 454021, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409, Россия

*e-mail: AMKolmogortsev@mephi.ru

Поступила в редакцию 22.02.2022 г.

После доработки 23.02.2022 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

Феррит никеля благодаря уникальному сочетанию высокой магнитной восприимчивости с полупроводниковыми свойствами, химической стабильности и механической твердости находит широкое применение в устройствах памяти, компьютерных и спутниковых технологиях. NiFe_2O_4 представляет собой твердый раствор, в структуру которого можно внедрять ионы различных металлов, тем самым влияя на магнитные, механические и диэлектрические свойства данного материала. Методом автосжигания получены нанокристаллические порошки феррита никеля, допированного ионами Cr^{3+} со степенью замещения $x = 0.1$ до $x = 1.5$. Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученные вещества имеют структуру феррита никеля, при допировании образуется твердый раствор замещения, сопровождающийся уменьшением параметров кубической решетки и межплоскостных расстояний. Морфология и размер недопированных частиц феррита никеля существенно отличается от хромзамещенных образцов. Данные, полученные методом сканирующей электронной микроскопии показали, что средний размер частиц допированного феррита никеля составил около 40 нм, при этом по мере увеличения температуры прокаливания происходит агломерация частиц и, как следствие, увеличение их размера. Установлено, что допирование ионами хрома снижает температуру фазообразования феррита никеля.

Ключевые слова: феррит никеля, ферромагнетики, сахара, допирование ионами хрома

DOI: 10.56304/S2304487X21060031

1. АКТУАЛЬНОСТЬ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Феррит никеля (NiFe_2O_4) представляет собой сложный оксид переходного металла, который имеет обратную структуру шпинели и обладает полупроводниковыми свойствами. Благодаря параллельному выравниванию спинов ионов Fe^{3+} в тетраэдрических узлах и ионов Ni^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических, данный материал обладает ферромагнитными свойствами [1].

Поликристаллические ферриты являются перспективными материалами для многих технологических сфер, таких как компьютерная электроника, устройства памяти, спутниковые компоненты, радиоэлектроника, сердечники трансформаторов.

Высокое практическое значение ферритов объясняется их уникальными магнитными и физическими свойствами — ферриты обладают высоким удельным сопротивлением, высокой температурой Кюри, механической твердостью и химической стабильностью, а также низкой стоимостью [2, 3].

Кристаллическая структура этих материалов контролирует их магнитные, электрические и физические свойства, и может быть изменена введением ионов различных металлов. Допирование ионами металлов влечет за собой изменение магнитных, диэлектрических и механических свойств [4, 5].

Целью данной работы является синтез и исследование свойств феррита никеля, допированного ионами хрома (III).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения феррита никеля, допированного хромом, использовался метод автосжигания раствора, рассмотренный в работах [6–8]. В качестве исходных материалов использовались чистые соли нитратов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и сахара.

Для проведения синтеза (рис. 1) соответствующие навески солей, взятые в эквимольном соотношении, растворяли в дистиллированной воде при интенсивном перемешивании, затем прили-



Рис. 1. Схема процесса синтеза $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ методом автосжигания.

вали пересыщенный раствор сахарозы и нагревали на плитке. После того, как вся вода была удалена, полученную массу переносили в тигель и прокаливали при 850°C в течение 1 часа.

Полученный высокодисперсный порошок темно-бурого цвета измельчали в ступке и проводили дальнейшие исследования методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

Данным методом синтезировали как недопированный феррит никеля, а также образцы с различной степенью замещения ионами хрома в диапазоне от $x = 0.1$ до $x = 1.5$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных, полученных, методом рентгенофазового анализа рис. 2, видно, что на дифрактограммах образцов, синтезированных методом автосжигания с сахарозой, фиксируются дифракционные максимумы феррита никеля (ICDD № 44–1485). Следовательно, полученные в ходе данной работы порошки имеют состав NiFe_2O_4 . Как видно из рис. 2 однофазный образец феррита никеля формируется к 750°C и по мере увеличения температуры прокаливания, интенсивности основных структурных пиков феррита никеля возрастают. Исходя из этих данных последующие

образцы со степенью замещения ионами хрома в пределах $0.1–1.5$, прокаливали при 850°C , т.е. используя температуру отжига, при которой интересующая нас фаза сформирована с большей долей вероятности.

Рентгенограммы образцов феррита никеля (рис. 3–5), допированного ионами хрома, со степенью замещения от 0.1 до 1.5 , полученных методом автосжигания, содержат только характеристические дифракционные максимумы феррита никеля (ICDD № 44–1485). Поэтому можно предположить, что ионы хрома внедрились в кристаллическую структуру феррита никеля, образовав твердый раствор замещения. Для подтверждения данного факта провели расчет параметра решетки a , который для образца со степенью замещения 0.1 составил 8.32648 , а для степени замещения $1.5–8.30842$.

Исходя из данных, СЭМ установили, что морфология и размер недопированных частиц феррита никеля существенно отличается от хромзамещенных образцов. Согласно СЭМ, частицы недопированного феррита никеля представляют собой сферы размером около 100 нм (рис. 6).

Размер частиц для допированного $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, составляет порядка $20–40$ нм (табл. 1, рис. 7–8), что согласуется с данными РФА, согласно которым размер кристаллов, рассчитанный по урав-

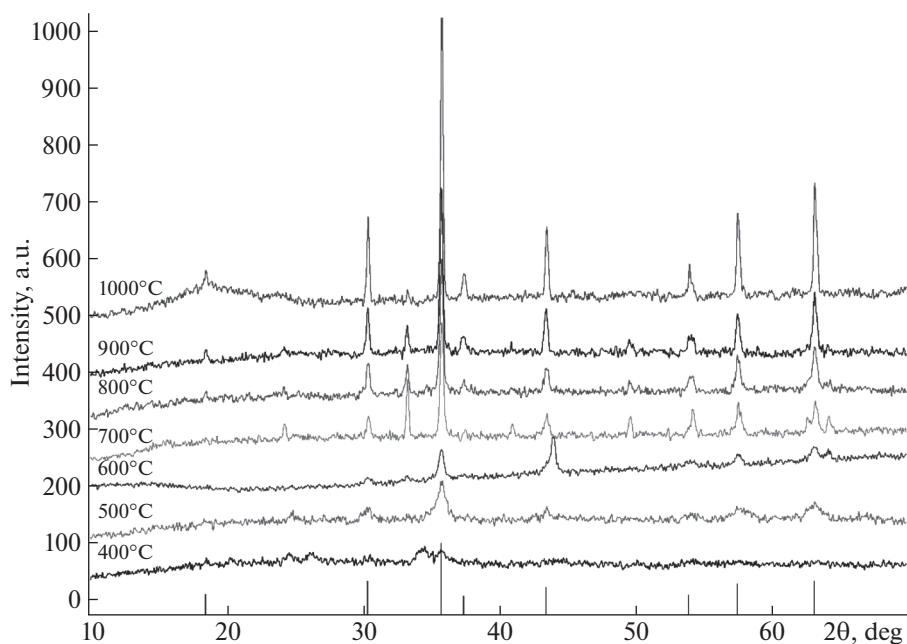


Рис. 2. Рентгенограммы образцов феррита никеля NiFe_2O_4 , прокаленных в интервале температур 400–1000°C. Штрих-грамма указывает на характеристические пики фазы феррита никеля.

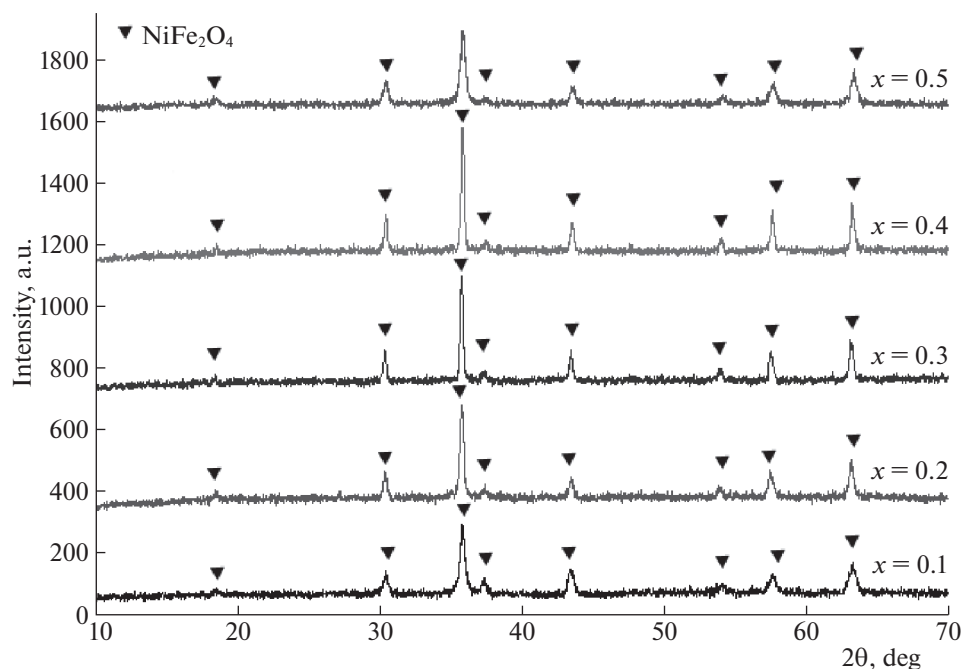


Рис. 3. Рентгенограммы образцов феррита никеля $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, со степенью замещения от $x = 0.1$ до $x = 0.5$, прокаленных при температуре 850°C.

нению Дебая—Шеррера составляет в среднем 40 нм. По мере увеличения температуры прокаливания происходит агломерация частиц и, как следствие, увеличение их размера.

Для исследования магнитных свойств образцов применяли метод Фарадея. Расчет магнитной восприимчивости проводили по следующим формулам:

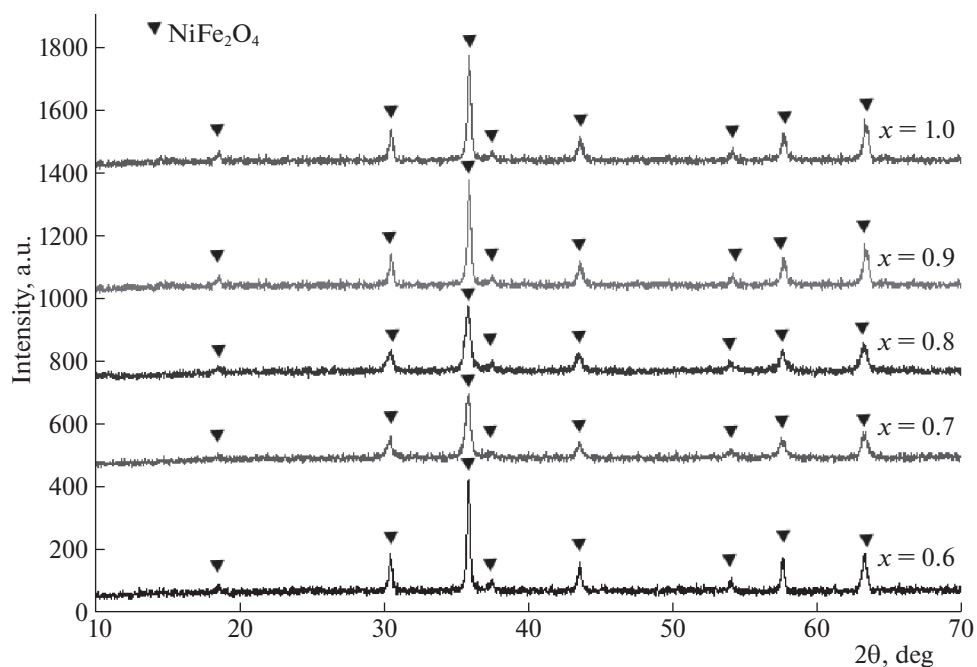


Рис. 4. Рентгенограммы образцов феррита никеля $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, со степенью замещения от $x = 0.6$ до $x = 1.0$, прокаленных при температуре 850°C .

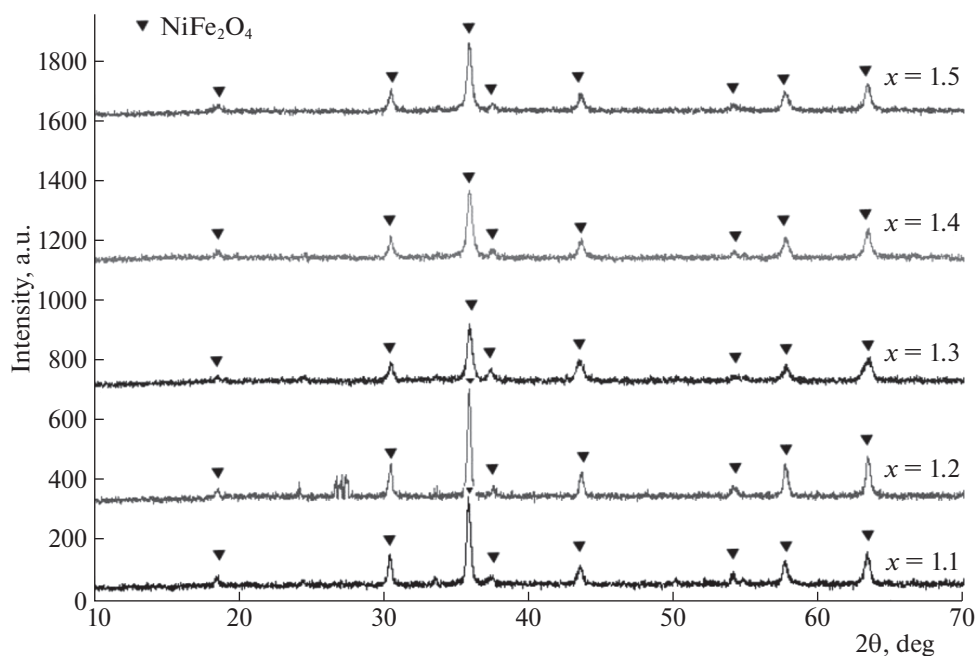


Рис. 5. Рентгенограммы образцов феррита никеля $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, со степенью замещения от $x = 1.1$ до $x = 1.5$, прокаленных при температуре 850°C .

$$10^6 \cdot X = C \cdot \frac{F}{m},$$

где F — сила, действующая на образец в магнитном поле, г; m — масса образца, г; C — калибровочная постоянная установки, определяемая по формуле:

вочная постоянная установки, определяемая по формуле:

$$C = \frac{10^6 \cdot \chi_{\text{эт}} \cdot m_{\text{эт}}}{F_{\text{эт}}},$$

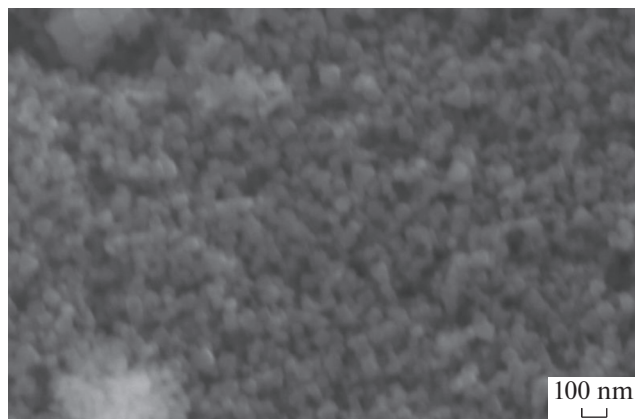


Рис. 6. Морфология частиц недопированного феррита никеля, прокаленного при температуре 1000°C.

где $F_{\text{эт}}$ — сила, действующая на эталон в магнитном поле, г; $m_{\text{эт}}$ — масса эталона, г; $\chi_{\text{эт}}$ — магнитная восприимчивость эталона, $\text{см}^3/\text{г}$.

В качестве эталона использовали соль Мора, магнитная восприимчивость которого равна $\chi_{\text{эт}} \cdot 10^6 = 34.50 \text{ см}^3/\text{г}$.

Как видно на рис. 9, магнитная восприимчивость образцов закономерно уменьшается при увеличении степени замещения ионами хрома. Данный факт вполне очевиден и связан с частич-

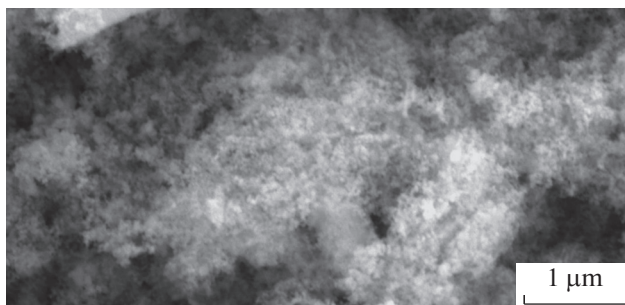


Рис. 7. Морфология частиц феррита никеля, допированного ионами хрома, прокаленного при температуре 850°C.

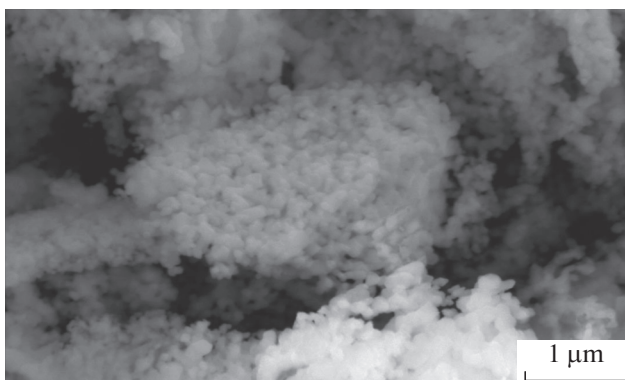


Рис. 8. Морфология частиц феррита никеля, допированного ионами хрома, прокаленного при температуре 1000°C.

Таблица 1. Средний размер частиц для образцов $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, рассчитанный по уравнению Дебая—Шеррера

Степень замещения	Размер частиц, нм
0.1	38.58888
0.2	38.08461
0.3	47.12845
0.4	49.92315
0.5	29.61939
0.6	46.39074
0.7	33.16133
0.8	30.55178
0.9	40.72213
1	30.40621
1.1	39.04306
1.2	44.71795
1.3	30.03086
1.4	34.21201
1.5	33.86658

ной заменой ионов железа на магнитно-слабые ионы хрома.

ВЫВОДЫ

1. Методом сжигания нитратов металлов в присутствии сахарозы получили образцы феррита никеля, допированные ионами хрома со степенью замещения от 0.1 до 1.5.

2. Методом рентгенофазового анализа показано, что получены монофазные образцы хромзамещенного феррита никеля, не содержащие посторонние примесные фазы.

3. При изучении образцов выявлено, что ионы хрома входят в кристаллическую структуру феррита никеля, образуя твердый раствор замещения, что сопровождается уменьшением параметров кубической решетки и межплоскостных расстояний.

4. В ходе исследования установлено, что допирование ионами хрома снижает температуру фазообразования феррита никеля.

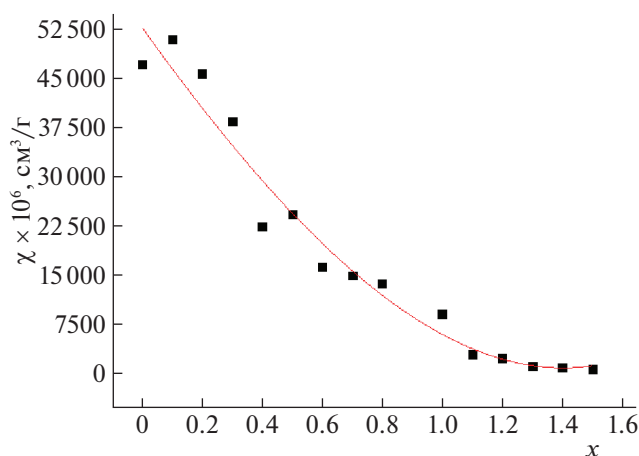


Рис. 9. Зависимость магнитной восприимчивости от степени замещения хромом в образцах феррита никеля.

5. Электронно-микроскопическое исследование допированных образцов показало, что образуются сферические нанодисперсные частицы со средним размером около 40 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боков А.В. Физика магнитных материалов. Санкт-Петербург: Невский диалект, 2002. 256 с.
2. Goldman A. Handbook of Modern Ferromagnetic Material. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999. 649 p.
3. Lv W., Liua B., Luo Z., Rena X. XRD studies on the nanosized copper ferrite powders synthesized by sonochemical method // Journal of Alloys and Compounds, 2008. № 465. P. 261–264.
4. Thakur S., Katyal C., Singh M. Structural and magnetic properties of nano nickel–zinc ferrite synthesized by reverse micelle technique // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. № 321. P. 1–7.
5. Gabal M.A., Al-Angari Y.M. Effect of diamagnetic substitution on the structural, magnetic and electrical properties of NiFe_2O_4 // Materials Chemistry and Physics, 2009. № 115. P. 578–584.
6. Angadi V.J., Choudhury L., Sadhana K. and other. Structural, electrical and magnetic properties of Sc^{3+} doped Mn–Zn ferrite nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017. № 424. P. 1–11.
7. Batoo K.M., Kumar G., Yang Y. and other. Structural, morphological and electrical properties of Cd^{2+} doped $\text{MgFe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrite nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds, 2017. № 726. P. 179–186.
8. Gore S.K., Jadhav S.S., Tumberphale U.B. and other. Cation distribution, magnetic properties and cubic-perovskite phase transition in bismuth-doped nickel ferrite // Solid State Sciences, 2017. № 74. P. 88–94.

Vestnik Nacional'nogo Issledovatel'skogo Yadernogo Universiteta "MIFI", 2021, vol. 10, no. 6, pp. 558–564

Synthesis of Nickel Ferrite Doped with Cr^{3+} Ions

E. A. Belaya^a, I. S. Barakov^a, and A. M. Kolmogortsev^{b, #}

^a Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454021, Russia

^b National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

[#]e-mail: AMKolmogortsev@mephi.ru

Received February 22, 2022; revised February 23, 2022; accepted February 25, 2022

Abstract—Nickel ferrite is widely used in memory devices, computer, and satellite technologies because of its unique combination of a high magnetic susceptibility, semiconductor properties, chemical stability, and mechanical hardness. The NiFe_2O_4 compound is a solid solution that allows the introduction of various metal ions, thereby affecting the magnetic, mechanical, and dielectric properties of this material. Nanocrystalline powders of nickel ferrite doped with Cr^{3+} ions with a degree of substitution $x = 0.1–1.5$ have been obtained by autocombustion. According to the X-ray diffraction analysis, the prepared substances have the structure of nickel ferrite. When they are doped, a solid substitution is formed, accompanied by a decrease in the parameters of the cubic lattice and interplane distances. The morphology and size of the undoped nickel ferrite particles significantly differ from the chromium substituted samples. The scanning electron microscopy data have shown that the average particle size of doped nickel ferrite is about 40 nm, while as the calcination temperature increases, particles agglomerate and, as a consequence, increase in size. It has been found that chromium ion doping reduces the phase formation temperature of nickel ferrite.

Keywords: nickel ferrite, ferromagnets, sucrose, chromium ion doping

DOI: 10.1134/S2304487X21060031

REFERENCES

1. Bokov A.V. *Fizika magnitnih materialov* [Physics of magnetic materials]. Saint-Petersburg, Nevskiy dialect Publ., 2002, 256 p.
2. Goldman A. *Handbook of Modern Ferromagnetic Material*. Boston, Kluwer Academic Publishers, 1999, 649 p.
3. Lv W., Liua B., Luo Z., Rena X. XRD studies on the nanosized copper ferrite powders synthesized by sonochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, no. 465, pp. 261–264.
4. Thakur S., Katyal C., Singh M., Thakur S., Structural and magnetic properties of nano nickel–zinc ferrite synthesized by reverse micelle technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, no. 321, pp. 1–7.
5. Gabal M., Al-Angari A Y.M. Effect of diamagnetic substitution on the structural, magnetic and electrical properties of NiFe_2O_4 . *Materials Chemistry and Physics*, 2009, no. 115, pp. 578–584.
6. Angadi V.J., Choudhury L., Sadhana K. and other. Structural, electrical and magnetic properties of Sc^{3+} doped Mn-Zn ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, no. 424, pp. 1–11.
7. Batoo K.M., Kumar G., Yang Y. and other. Structural, morphological and electrical properties of Cd^{2+} doped $\text{MgFe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, no. 726, pp. 179–186.
8. Gore S.K., Jadhav S.S., Tumberphale U.B. and other. Cation distribution, magnetic properties and cubic-perovskite phase transition in bismuth-doped nickel ferrite. *Solid State Sciences*, 2017, no. 74, pp. 88–94.