

(Ni-Zn) FERROŞPİNEL NANOTOZLARININ SPİN MOMENTLƏRİ**T.R.MEHDIYEV¹, A.M. HƏŞİMOV¹, Ş.N.ƏLİYEV^{1,2,*}, İ.F.YUSİBOVA¹**¹*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu, AZ-1143, Bakı, H. Cavid prospekti, 131*²*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, AZ-1010 Bakı, Azərbaycan*

(Ni-Zn) ferrosşpinellərində $3.7K \leq T \leq 300K$ intervalda spin parametrlərinin temperatur asılılıqları öyrənilmişdir. Spin spektrlərində məxsusiliyə səbəb olan və təcrübələrdə yekun spin momentinin dəyişməsi kimi qeydə alınan altqəfəslərin qarşılıqlı təsirində dəyişiklikdən müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: EPR, maqnit altqəfəs, ferrimaqnit, superparamaqnit, spin konsentrasiya

PACS: 41.20Gz; 42.72 Ai

GİRİŞ

$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanotozlarının EPR spektrlərinin, AQM və MQM profillərinin tədqiqləri və nəticələr bərrəsində [1,2] işlərində məlumat verilmişdir. Bu işlərdə ferritlərinin müxtəlif tərkiblərində oktaedrik və tetraedrik altqəfəslərin spin konsentrasiyalarının qiymətinin dəyişməsi və spin konsentrasiyanın 3-300K diapazonunda temperatur asılılığı təyin edilmişdir.

$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferritinin struktur analoqu olan maqnetit üçün təklif olunmuş [3] fiziki modeldən [1, 2, 4] işlərində əldə edilmiş nəticələrin interpretasiyası üçün istifadə edilmişdir. Bu model maqnetiddə maqnit nizamlılığa səbəb olan iki maqnit altsistem olması ideyasına əsaslanır: biri müxtəlif kationlar (Fe^{2+} və Fe^{3+}), digəri isə $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ kationları arasındakı 3d-elektronlarla bağlıdır. Nəzəri olaraq, bu kationlar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsir modelində Vonsovskinin *s-d*-mübadilə qarşılıqlı təsirinin [5] nəzərə alınması deməkdir.

Müsbət *s-d* mübadiləsində maqnitpolyaron vəziyyətlərin qatqısı, mənfi *s-d* mübadiləsində isə keçirici elektronların lokalizasiyasından başqa, həm də bu atomların maqnit momentlərinin qismən ekranlaşmasının qatqısı da nəzərə alınmışdır. Qeyd edək ki, atomların maqnit momentlərinin ekranlaşması bu atomların keçirici elektronlarının spinlərinin antiparalel orientasiyası nəticəsində baş verir. $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferritlərinin maqnit xassələrini təsvir etmək üçün bu modeldən istifadənin doğruluğu [6,7] işlərində göstərilmişdir. Bununla belə, kiçik bucaqlı neytron səpilməsi təcrübələrindən $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferritlərinin $x_{Zn} = 0.60, 0.68, 0.75$ tərkiblərində aşağı temperaturlarda ziddiyyətli məqamlar müəyyən olunmuşdur [7]: qeyri-kollinear maqnit struktur üçün xarakterik olan yüksək sahə qavrayıcılığının olması, Kuri temperaturundan aşağı bütün temperatur oblastında $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ mikrotozlarında qeyri-bircins maqnit strukturun mövcudluğu və s. Orta-ya çıxan ziddiyyətlər, zəif maqnit fazaya uyğun çox zəif maqnit komponentin müşahidə olunduğu Mössbauer tədqiqatları [8] ilə də təsdiq edildi. Uyğun piklərin intensivliyi zəif olur və bu pikləri A və B-altqəfəslərindəki dəmir ionlarının yüksək intensivlikli maksimumlardan ayırmaq mümkün olmadığı üçün bu komponentin parametrləri müəyyən edilməmişdir. Zərrəciklərinin ölçüləri ~ 20nm olan $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ mikrotozlarının diffuz əksölünmə spektrlərində “əlavə” maksimumlar

müşahidə olundu [9]. “Əlavə” maksimumların vəziyyəti bu ferritlərin müxtəlif tərkiblərində Fe^{2+}/Fe^{3+} və Ni^{2+}/Ni^{3+} kationlarının nisbətindən asılıdır.

Bu məqalə Ni və Zn-in müxtəlif miqdarlarında $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanotozlarında aşağı temperaturlu EPR tədqiqatlarının nəticələrindən, daha doğrusu spin konsentrasiyanın temperatur asılılığından bəhs edir.

NANOTOZLARIN HAZIRLANMASI VƏ TƏCRÜBƏNİN TEXNİKASI

$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, ($x=0.0;0.25;0.5;0.75;1.0$) nanotozlarının sintezi [10, 11] işlərində dərc olunmuş yüksəktemperaturlu texnologiyaya uyğun olaraq aparılmışdır. NiO-ZnO- Fe_2O_3 -dən ibarət qarışıq 960°C-də təbləndirilmişdir və alınmış nümunələrin keyfiyyətinə nəzarət rentgen difraktoqramı vasitəsilə həyata keçirilmişdir.

Struktur faza keçidlərinin müəyyənəndirilməsi ilə bağlı nanotozlarının rentgen spektrlərinin öyrənilməsi bütün nümunələrin $Fd3m-O_h^7$ fəza simmetriya qrupuna aid olmasını göstərdi. Nümunələr struktur və quruluşlarını 1200°C-ə qədər saxlayır. Alınmış ferrosşpinel nanotoz zərrəciklərinin ölçüsü ~8-20nm-dir, bu da birdomenli hala uyğundur.

Bütün EPR tədqiqatları ELEXSYS E500 (Bruker, Germany) spektrometrində, 3.7K-300K temperatur intervalında həyata keçirilmişdir. Temperaturun dəqiqliyi terocütü vasitəsilə təmin olunub. 0-20K temperatur intervalında xəta ~0.2K, 20K-dən yuxarı temperaturlarda ~0.1K-dir (temperatur təcimləyicisi - Lake Shore 372AC (USA)). Nümunələrin spin konsentrasiyası EPR spektrometrin standart proqramı vasitəsilə hesablanmışdır. Hesablamanı aparmaq üçün etalon kimi spinlərinin mütləq miqdarı $9,7 \cdot 10^{16}$ olan standart kömür pirolizatından istifadə olunub. *g*-faktor sınaq nümunəsinin və ZnS-də Mn standartının spektrlərinin eyni zamanda qeydə alınması ilə müəyyən edilir.

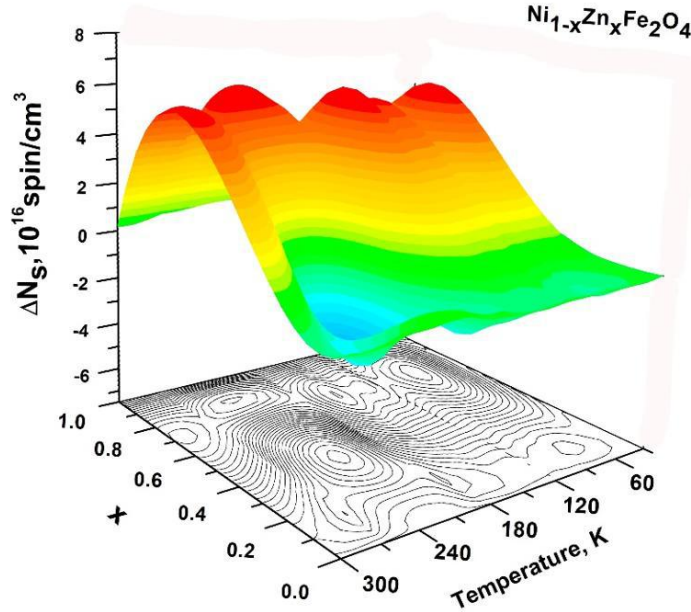
TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏR

Şəkil 1-də $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanotozları üçün spin konsentrasiyaların temperatur asılılıqları göstərilmişdir. Tetraedrik altqəfəsin spinlərinin istiqaməti müsbət istiqamət kimi qəbul olunub. Qeyd etmək lazımdır ki, konsentrasiyanın mənfi qiyməti altqəfəslərin spinlərinin istiqamətlərindəki dəyişikliyi göstərir.

$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferritlərinin $x_{Zn}=0.5;0.75$ tərkiblərində altqəfəsin spin konsentrasiyasının temperatur asılılığında xüsusi müşahidə olundu. Belə ki, bu nümunələrin yekun spin maqnit momentlərinin yenidən orientasiyası baş verir. $x_{Zn}=0;0.75;1.0$ ($NiFe_2O_4$, $Ni_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$) tərkiblərində isə spin maqnit momentlərinin istiqamətində dəyişiklik baş vermir. Bu hal $NiFe_2O_4$ ferritinin NMR tədqiqatları ilə də təsdiqlənir [12]. Belə ki, bu işlərdən tetraedrik altqəfəsdə kation cütlərinin mübadilə qarşılıqlı təsirinin qəfəslərə mübadilə qarşılıqlı təsiri ilə müqayisə oluna bilən oktaedrik altqəfəsin kation cütlərinin mübadilə qarşılıqlı təsirindən daha kiçik olması nəticəsi çıxır.

Beləliklə, əldə edilmiş və istinad olunmuş təcrübə nəticələrinə tam inamla yekun spin momentinin mənfə qiyəti izahat tələb edir. Lakin, qeyd edək ki, $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$ sistemi öyrənilərkən maqnitlənmənin temperatur asılılığında da analoji hal müşahidə edilmişdir [12]. Bu hal hər iki altqəfəsdə diamaqnit litium ionlarının konsentrasiyasının azalmasını nəzərə almaqla izah olunur.

Şəkil 1-də $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, ($x=0.0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0$) nanotozlarının spin konsentrasiyasının temperatur asılılıqları göstərilmişdir.



Şəkil 1. $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanotozlarının spin konsentrasiyasının temperatur asılılığı.

[1, 2, 4] işlərinə əsasən $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0.3\div 0.7$) tərkibli ferrit təbəqələrində maqnit klasterlərinin ölçüləri kiçilərək $x\approx 0.6$ -da tərkibində minimuma çatır. Bu isə Fe^{3+} ionunun konsentrasiyasının dəyişməsi və uyğun olaraq bu tərkiblərdə doyma maqnitlənməsinin məlum asılılığı ilə korrelyasiya olunur. Altqəfəslərdə $x=0.3\div 0.7$ tərkibli $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferritlərdə spinlərin yenidən orientasiyasına səbəb olan spin konsentrasiyalarının temperatur dəyişikliyi [13] işinin nəticələri ilə uyğundur. [13] işində Ni-Zn ferritlərinin rentgen flürensensiya və maqnit sirkulyar dicroizm spektrlərində Ni maqnit momentlərinin istiqamətinin dəyişməsi barəsində məlumat verilib. Belə ki, Zn-in $x=0,2$ konsentrasiyasından yuxarı qiymətlərində ($x=0; 0,26; 0,5; 0,75$) Yafet Kittel bucağı 0° -dan 51° -ə qədər dəyişir.

Mikroskopik ölçmələr zamanı $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0.3\div 0.7$) nanotozları və nanotəbəqələr sisteminin dənəciklərin ölçüsünün tərkibdən asılılığında oxşar hal müşahidə edilib. Buna səbəb isə Fe^{2+} və Fe^{3+} konsentrasiyasının dəyişməsidir.

Bu nəticə [8] –işinin müəlliflərinin fikirləri ilə üst-üstə düşür. Belə ki, toz nümunələrdə aşağıdakılar müşahidə olunur: ifrat incə quruluş ilə xarakterizə olunan massiv dənəcik fraksiyası, dubletlə xarakterizə olunan incə dispersiyalı fraksiyalar və bunlar arası aralıq hal.

Mössbauer spektirlərinin analizində Fe_3O_4 -ün qeyri-stexiometriyası və həmçinin supermaqnitizmin yaranmasının mümkünlüyü nəzərə alınmalıdır [8]. Qeyd edilən effektlər hissəciklərin ölçülərinin kiçildiyi və özbaşına maqnitlənmənin saxlanıldığı halda (əgər temperatur Kuri temperaturundan aşağıdırsa) yaranır. Bu da $k_B T$ orta istilik enerjisinin maqnit anizotropiya enerjisindən çox və ya onunla müqayisə olunacaq miqdarda olduqda baş verir.

Məlumdur ki, Mössbauer spektirlərində müşahidə olunan ifrat incə maqnit struktur nüvənin maqnit momentinin nüvədəki maqnit sahəsi ilə qarşılıqlı təsiri hesabına yaranır. İfrat incə maqnit struktur H maqnit sahəsində nüvənin spininin larmor presessiyasının v tezliyi hissəciklərin maqnit momentinin relaksasiya tezliyindən çox olduğu ($\tau_H = 1/v_l$) tezlikdə baş verir. ^{57}Fe nüvəsi və nüvədəki tipik 500 kOe sahəsi üçün larmor tezliyi $v_l = 4 \times 10^7 \text{ san}^{-1}$, hissəciklərin maqnit momentinin relaksasiya tezliyi isə $\tau_H = 2,5 \times 10^{-8} \text{ san}^{-1}$ -dir. [14]. Mössbauer spektirlərində $\tau_p \gg 2,5 \times 10^{-8} \text{ san}^{-1}$ tezliyində ifrat incə parçalanma müşahidə olunur. $\tau_p \ll 2,5 \times 10^8 \text{ san}^{-1}$ isə hissəciklər özlərini superparamaqnit hissəciklər kimi aparır və Mössbauer spektrlərində dubletlər yaranır. τ_H tədqiqat üsulundan asılıdırsa, onda τ_p də hissəciklərin həcmi, temperaturu və anizotropiya sabitindən asılı olur. Beləliklə, hər bir ölçmə zamanına

və hissəciklərin temperaturuna uyğun olan kritik həcm mövcuddur ki, bu həcmdə nümunə supermaqnit hala keçir. Maqnetitin dənəciklərinin ölçüləri ~20 nm tərtibdə olduqda maqnetit supermaqnit hala keçir.

90K və 300K temperaturlarda nümunələrdə konsentrasiyadan asılı olaraq Fe ionlarının maqnit və paramaqnit fazalarda paylanması oxşar xarakterə malikdir. Belə ki, bu zaman maqnit komponentinin artması və zəif maqnit komponentin cüzi dəyişməsilə paramaqnit komponentinin miqdarı azalır. 300K-də paramaqnit hissəciklər maksimum, zəif maqnit komponentin miqdarı isə minimum olur. 90 K-də nümunədə maqnit fraksiya daha çox, paramaqnit fraksiya isə daha az olur. Bu da nümunənin superparamaqnit halda olmasını təsdiq edir.

Maqnetitin qeyri-stexiometrik spektrlərində xüsusi vakansiyaların olması ilə oktaedrik pozisiyalarda Fe^{3+} və Fe^{2+} arasında elektron mübadiləsi pozulması ilə bağlıdır. Bu zaman Fe^{2+} ionunun çatışmamazlığı hesabına elektron mübadiləsində iştirak etməyən Fe^{3+} ionları Mössbauer spektrlərində tetraedrik piklərə öz qatqısını verir və hesablamalardan belə çıxır ki, nümunənin paramaqnit komponenti maqnetit – meqamitdir.

Dəmir ionunun bir hissəsinin sink ionu ilə əvəzlənməsi dəmir ionlarının tam oksidləşməsinə ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) və $Zn_xFe_{3-x-y}O_4$ (burada, \square – kation vakansiyasıdır) şpinel bərk məhlullarında vakansiyaların yaranmasına səbəb olur. 300K- də $Zn_xFe_{3-x}O_4$ nümunəsinin spektrləri relaksasiya xarakteri daşıyır və Fe^{3+} kationuna uyğun IS ~ 0,35 mm/san kimyəvi sürüşməli ifratincə maqnit sahələrinin P(H) paylanması ilə təsvir olunur. 78K-də çox enlənmiş Zeeman komponentləri olan bu spektrlər oktaedrik və tetraedrik pozisiyalarda Fe^{3+} ionlarına uyğun olan $H=45-55T$; IS ~ 0,45mm/san və $H = 20-50T$; IS~0,34 mm/san qiymətlərə malik iki P(H) –in superpozisiyası ilə təsvir olunur. Zn əsasən tetraedrik pozisiyalarda yerləşdiyinə görə “x”-in artması ilə tetraedrik Fe^{3+} -ionlarının qatqısı azalır. $x=0.18$ olduqda H-in nisbətən daha böyük qiymətləri müşahidə olunur. Çünki, Zn^{2+} ionlarının tetraedrik altqəfəsdə yerləşməsi onun maqnitlənməsinin və T_c -nün qiymətini dəyişir.

Oxşar situasiya $NiFe_2O_4$ ferritlərində də müşahidə olunur ki, bu da $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferritlərində Fe^{3+} ionunun qatqısının tərkibdən asılılıq formasını izah edir. Həmçinin həcmli (169nm) və nanoölçülü (9nm) $NiFe_2O_4$ ferritinin Mössbauer tədqiqatlarının müqayisəsi göstərdi ki, 5K temperaturda həcmli nümunələrin spektiri izomer sürüşməli və effektiv ifratincə sahəli iki sekstetə ayrılır: 0.3217±0.007mm/san,

56.027±0.05T; 0.4897±0.007mm/san, 51.517±0.05T. 5K temperaturda tədqiq olunan $NiFe_2O_4$ ferritinin spektri üç sekstet və bir mərkəzi dubletlə interpretasiya olunub. İki sekstet A və B alt qəfəslərində olan Fe^{3+} ionuna, üçüncü sekstet isə - nümunənin nanoölçülüyü hesabına səthdə yerləşən ionlar çoxluğunun və ya Fe^{3+} ionlarının çəpləşmiş spinlərinə daha kiçik ifratsahəyə aid edilir. Ölçülmüş izomer sürüşmələri və effektiv ifratincə sahələr (IS və H_{eff}) aşağıdakı qiymətləri verir: 0.3747±0.005mm/san, 55.427±0.0555T; 0.4717±0.005mm/san, 50.817±0.07T; 0.4787±0.012mm/san, 45.777±0.25T.

Superparamaqnit halında olan Fe^{3+} ionları üçün bu parametrlər: ~0.42 mm/san; 5.0T, xətlərinin intensivlikləri I_2 və I_3 olan və $\theta = \frac{1}{2} \arccos \left(\frac{4-I_2/I_3}{4+I_2/I_3} \right)$ -

formulu ilə hesablanan orta meyl bucağı 48°-dir.

Alınmış nəticələr praktiki olaraq [1, 2, 4, 13] işlərinin nəticələri ilə üst-üstə düşür. Belə ki, $0.2 < x_{Zn} \leq 0.75$ tərkibli $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferritlərində Yafet- Kitel bucağı 0° -dən 51°-ə qədər dəyişir.

Beləliklə, $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanotozlarının bütün tərkiblərində çəpləşmiş və superparamaqnit halda olan Fe^{3+} ionlarının spinləri açıq şəkildə altqəfəslərdə spin konsentrasiyasının temperaturdan asılı olaraq dəyişməsinə və nəticə etibarlı ilə təcrübələrdə də qeydə alınan, $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferritlərinin $x=0.3 \div 0.7$ tərkiblərində yekun spinin yenidən orientasiyasına səbəb olunur (şəkil 1). Qeyd edək ki, spinlərin yenidən orientasiyasının müşahidə olunduğu temperatur oblastı sinkin miqdarından asılıdır və hesab edilə bilər ki, çəpləşmiş və superparamaqnit halda olan Fe^{3+} ionlarının spinləri əlavə maqnit komponent əmələ gətirir.

NƏTİCƏ

Aparılmış tədqiqatlar və təcrübi nəticələrin analizi $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanotozlarında spinlərin istiqamətinin dəyişməsinin iki səbəbi olduğunu müəyyən etdi:

1. Nanotozlarda ifratincə struktur ilə xarakterizə olunan massiv dənəciklərin fraksiyası, dubletlə xarakterizə olunan ifratdispersiya və bu iki hal, yəni superparamaqnit və Fe_3O_4 -ün qeyri stexiometriyası nəticəsində yaranan aralıq halın mövcud olması

2. $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanotozlarının bütün tərkiblərində çəpləşmiş və supermaqnit hallarda yerləşən Fe^{3+} ionunun spinləri altqəfəslərdə spin konsentrasiyasının temperaturdan asılı olaraq dəyişməsinə və nəticə etibarlı ilə yekun spinin istiqamətinin dəyişməsinə səbəb olur.

- [1] Sh.N.Aliyeva, Y.N.Aliyeva, A.I.Nadjafov, I.S.Hasanov, E.K.Huseynov and T.R.Mehdiyev. EPR and SPM studies of (Zn-Ni) ferrites, PSS(c), 2015, 615.
- [2] S.N. Aliyeva, E.N. Aliyeva, A.I. Nadjafov, T.R.Mehdiyev. EPR spectra and AFM-analysis of thin film surfaces of (Zn, Ni) ferrites, ICTMC-19, Japan, 2014, p.113.

- [3] К.Л.Белов. Электронные процессы в магнетите, УФН т.163, №5, с.53-66,1993 (russian)
- [4] Sh.N. Aliyeva, A.M. Kerimova, S.S. Babayev, E.K. Huseynov, T.R. Mehdiyev. AJF Fizika, v.XXI, 4, 2015, sec.Az, p.17-28 (azerb.)
- [5] С.В. Вонсовский. Магнетизм, Москва: Наука, 1971,1032с.
- [6] М.О. Kostryukova. Specific heat of nickel-zinc system ferrites in low-temperatures

- region, Soviet Physics JETP, vol. 13, num. 6, 1961
- [7] Ю.Н. Михайлов, В.А.Казанцев. ФТТ, 2010, том 52, вып. 5, с.894-897
- [8] В.Г. Костишин, Б.К. Остафийчук, В.В. Мокляк, А.В. Нуриев. Материалы электронной техники 4, 22, 2013 (russian)
- [9] Ш.Н. Алиева, А.М. Керимова, Р.Б. Абдуллаев, Т.Р.Мехтиев. ФТТ, №3, 2017
- [10] Н.Н. Шольц, К.А. Пискарев. Ферриты для радиочастот. Энергия, М., 2013, 131с.
- [11] А.Н. Habibzade, S.I. Aliyeva, Sh.N. Aliyeva, T.R. Mehdiyev. AJP Fizika, vol.XVIII, No 3, Section:En, 2012, p.3-16
- [12] С.М. Жуляков, Е.П. Найден. Магнитная структура диамагнитно-разбавленных кубических ферримагнетиков, 1990, Томск, 225с.
- [13] W.F. Pong, Y.K. Chang, M.H. Su, H.J. Lin, G.H.Ho and et.al. Orientation of the Ni magnetic moments in Ni-Zn ferrites, Physics B 208&209, 1995, p.781-783
- [14] W.Kundig, H.Bommel, G.Constabaris, R.H. Lindquist. Some Properties of Supported Small α -Fe₂O₃ Particles Determined with the Mössbauer Effect, Phys. Rev. 1966, 142, 327.

T. R.Mehdiyev, A.M.Hashimov, Sh.N.Aliyeva, I.F.Yusibova

SPIN MOMENTS OF (Ni-Zn) FERROSPINEL NANOPOWDERS

The temperature dependencies of spin parameters in (Ni-Zn) ferros spinels were studied in the $3.7\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ range. Changes in sublattice interactions have been established, which lead to features in the spin spectra recorded as a change in the directions of the total spin moment.

Т.Р. Мехтиев, А.М. Гашимов, Ш.Н. Алиева, И.Ф. Юсубова

СПИНОВЫЕ МОМЕНТЫ НАНОПОРОШКОВ (Ni-Zn) ФЕРРОСПИНЕЛИ

Изучались температурные изменения в интервале $3.7\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ спиновых параметров в (NiZn) феррошпинелях. Установлены изменения подрешеточных взаимодействий, которые приводят к особенностям в спиновых спектрах, регистрируемых как изменение направлений полного спинового момента