

Ni-Zn FERRİTLƏRİNİN ELASTİKLİK XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN TEMPERATUR ASILILIQLARININ ÖYRƏNİLMƏSİ

Ş.N. ƏLİYEV^{1,2}, İ.F. YUSİBOVA¹

¹ Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu, H. Cavid pr.131, AZ-1073, Bakı, Azərbaycan,

²Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, AZ1010 Azərbaycan

aliyeva.shahla2020@gmail.com

Məqalədə ZnFe₂O₄ normal şpneli üçün maqnitstriksiya effektlərinin temperatur asılılıqları təqdim olunmuşdur. Həmçinin işdə Ni-Zn ferritlərinin maqnit və elastik xüsusiyyətləri şərh edilmiş və müxtəlif tədqiqatçıların nəticələrinin müqayisəli təhlili aparılmışdır.

Açar sözlər: maqnitstriksiya, ferrit, elastiklik parametrləri

DOI:10.70784/azip.2.2024424

ZnFe₂O₄ ferriti anomal antiferromaqnit qrupuna aiddir. Neytron difraksiya tədqiqatlarının nəticələri [1, 2] göstərir ki, ZnFe₂O₄ ferritində müşahidə olunan müəkkəb qeyri-kollinear antiferromaqnit struktur tetraqonal simmetriyalı maqnit elementar qəfəsinin olması ilə əlaqəlidir və bu maqnit qəfəs C oxu istiqamətində ikiqat uzanmışdır.

ZnFe₂O₄ ferritində uzununa və eninə elastik dalğaların yayılmasının temperatur asılılıqlarından bəhs edən [3] işində 4.2-300K temperatur diapazonunda ZnFe₂O₄-ün elastiklik xüsusiyyətləri və elastiklik sabitlərində müşahidə olunan anomaliyaların səbəbi diffuz faza keçidi ilə əlaqəli olduğu güman edilmişdir. Diffuz faza keçidinə səbəb maqnit düzülüş parametrlərinin fluktuasiyası nəticəsində elastiklik rəqsələrinin dinamik qarşılıqlı təsirinə artmasıdır. [4] işinin müəllifləri isə maqnit həssaslığında müşahidə edilən antiferromaqnit keçidə bənzər anomaliyanın faza keçidi olmadığını göstərir. Bu nəticə, neytron səpilmə təcrübələrində göstərilirdiyi kimi, uzununa maqnit nizamının olmaması ilə təsdiqlənir [5]. Küri tipli faza keçidinin olmaması, spin-qəfəs əlaqəsinin spin-Yanq-Teller keçidində səbəb ola bilməyəcəyini göstərir, çünki mübadilə qarşılıqlı təsirlərinin gücü kifayət qədər deyil. Belə ki, mübadilə qarşılıqlı təsir enerjisi qəfəsin statik uzağatəsir deformasiyasına sərf olunan elastiklik enerjisini kompensə edə bilmir. Nəticə olaraq ZnFe₂O₄-də spin-qəfəs fluktuasiyaları və spin-qəfəs düzülüşü baş vermədən molekulun yalnız dinamik spin vəziyyəti yaranır. Bununla belə, ZnFe₂O₄-ün maqnit xassəsində müşahidə olunan anomaliyanın təbiəti hələ də tam aydınlaşdırılmamışdır.

Elastik sabitlərdəki dəyişikliklər təkcə faza keçidinin olması ilə deyil, həm də kollinear olmayan maqnit strukturunun yaranması ilə xarakterizə olunur. Elastiklik sabitlərinin eksperimental asılılıqları Debay nəzəriyyəsi ilə [6], yəni aşağıdakı ifadədən istifadə etməklə təhlil edilmişdir.

$$c_{ij}(T) = c_{ij}(0) \left[1 - kf \left(\frac{\vartheta_{Debye}}{T} \right) \right]$$

Burada κ – c_{ij} elastik komponenti üçün sabit;
 $\vartheta_{Debye}=562K^{\circ}$ - ZnFe₂O₄ ferriti üçün Debay

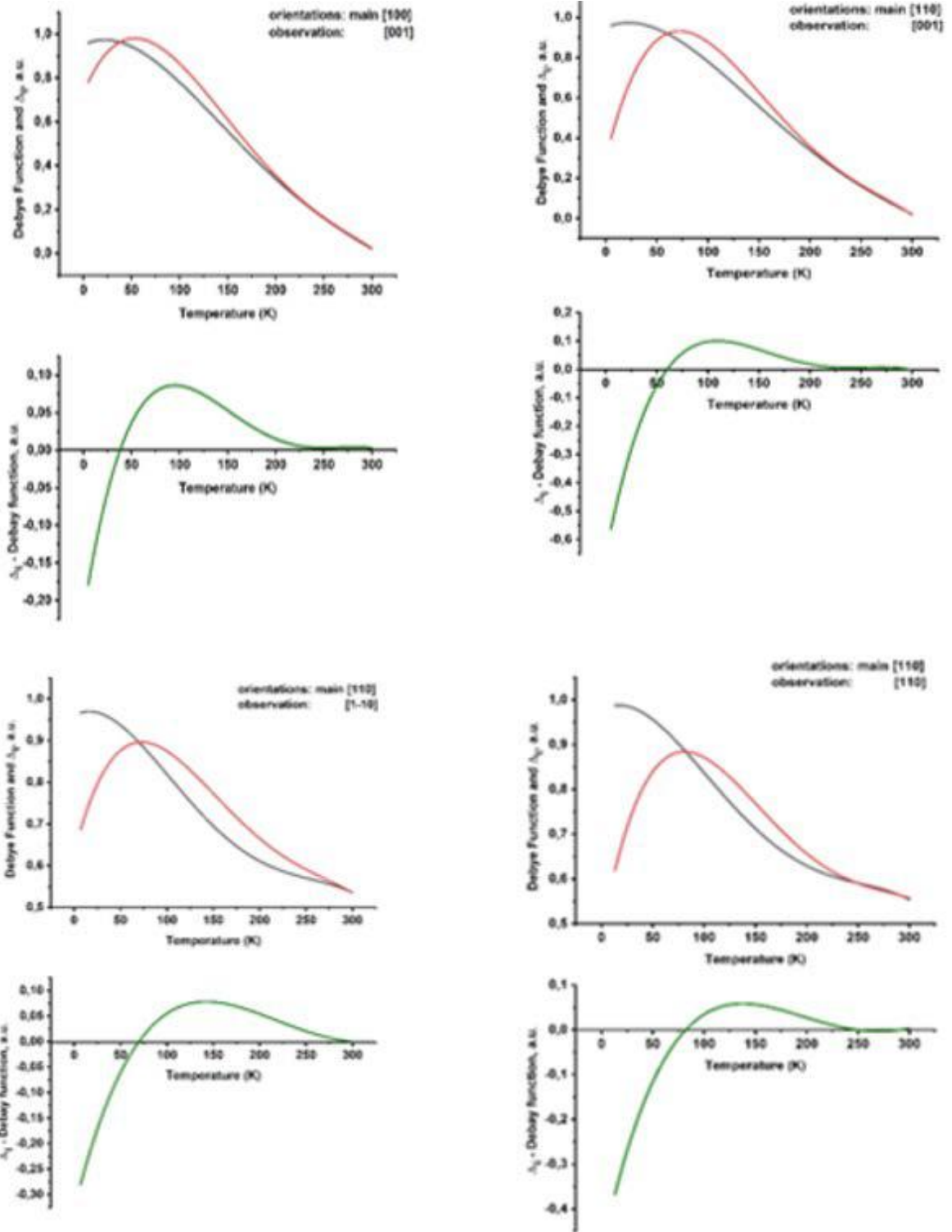
temperaturu; $f \left(\frac{\vartheta_{Debye}}{T} \right)$ – aşağıdakı ifadə ilə təyin olunan Debay funksiyasıdır

$$f_D(x) = \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{x^3 dx}{\exp(x)-1} - \frac{3x_D}{\exp(x_D)-1}$$

Qeyd edək ki, Debay modeli kristal qəfəsin rəqsələrini kvazizərrəcik – fonon qazı kimi nəzərdən keçirir. Bu modeldən istifadə edərək aşağı temperaturalarda istilik tutumunu müəyyənləşdirmək olar. Yüksək temperaturalarda molar istilik tutumu Dulong-Petit qanunu ilə müəyyən edilir. Debay modelini qurarkən aşağıdakı fərziyyələr irəli sürülmüşdür: bərk cisim dispersiya olmadan kəsilməz elastik izotrop mühitdir və mühitin elastik xassələri temperaturdan asılı deyildir. Sonuncu fərziyyə bütün mühiti xarakterizə edir, lakin onun elastiklik sabitlərinə aid deyil.

ZnFe₂O₄ üçün 300 K temperaturda rentgen şüalarının sıxlığı $\rho=5.33 \cdot 10^3$ kq/m³-dur. [3] işində ZnFe₂O₄ ferriti üçün uzununa və eninə elastik dalğaların yayılmasının temperaturdan asılılıqları 20 MHz tezliyində impuls-faza üsulu ilə tədqiq edilmişdir.

Şəkil 1-də səpilmə dalğaların (qırmızı rəngdə) polarizasiyası nəzərə alınmaqla 20 MHz tezlikli ultrasəs dalğasının ZnFe₂O₄-də səpilməsinin temperaturdan asılılıqları (4-300K temperatur diapazonunda) göstərilir. Səpilmə əyrilərinin formaları Debay funksiyasının forması ilə (qara rəngdə) müqayisə edilir və müvafiq olaraq formaların kənara çıxmaları da qrafik olaraq göstərilmişdir. Əyrilərdə müşahidə meyillərin mümkün interpretasiyası ZnFe₂O₄ nanohissəciklərinin ferromaqnit xüsusiyyətinin mövcudluğu ilə əlaqəlidir. Zn_{1-x}MxO bərk məhlulları kimi materiallarda tərkibində bir neçə atom faizli cüzi mübadilə qarşılıqlı təsirli maqnit qarışıqlarının olmasına baxmayaraq, hətta otaq temperaturunda belə onlarda ferromaqnetizm yarada bilər [7-9]. Maqnit nizamlığının yaranması və təbiəti məsələsi hələ də tam izah olunmayıb, lakin mövcud nəzəri və eksperimental tədqiqatlar göstərir ki, bu oksiddə mübadilə qarşılıqlı təsirləri hərəkətli yükdaşıyıcıların iştirakı ilə həyata keçirilir və əsasən məxsusi defektlərin olması ilə müəyyən edilir (vakansiyalar və düyün nöqtələri arasındakı ionlar).



Şəkil 1. Səpilməmiş dalğaların (qırmızı rəngdə) polarizasiyası nəzərə alınmaqla 20 MHz tezlikli ultrasəs dalğasının $ZnFe_2O_4$ -də səpilməsinin temperaturdan asılılıqları. İstiqamətlər: akustik dalğa [100], səpilmə [001]; akustik dalğa [110], səpilmə [1-10]; akustik dalğa [110], səpilmə [110]

[10] işində əldə edilən nəticələri aşağıdakı kimi təhlil etmək olar. Bütün Zn^{2+} ionlarının tetraedrik pozisiyalar tutduğu normal şpinel strukturuna malik olan həcmli $ZnFe_2O_4$ otaq temperaturunda paramaqnitdir. Lakin hissəciklərin ölçüsü bir neçə on nanometrə qədər azaldıqca onun maqnit xassələri dəyişir. [11-13] işlərinin müəlliflərinin fikrincə nanomiqyasda sink kationlarının bir qismi oktaedr, dəmir kationlarının bir hissəsi isə

tetraedrik pozisiyanı tutur, yəni normal şpineldən çevrilməmiş şpinel struktura keçid baş verir və spontan maqnitlənmə yaranır. Kation inversiyasının dərəcəsi hissəcikin ölçüsündən asılıdır. Belə çevrilmələr nəticəsində $ZnFe_2O_4$ -ün maqnitləşməsi olduqca yüksək qiymətə çata bilər ki, bu da əldə edilən eksperimental nəticəyə uyğundur.

Ehtimal etmək olar ki, $ZnFe_2O_4$ nümunəsinin maqnitlənməsi ($Zn:Fe=1:10$) nisbətində maksimuma

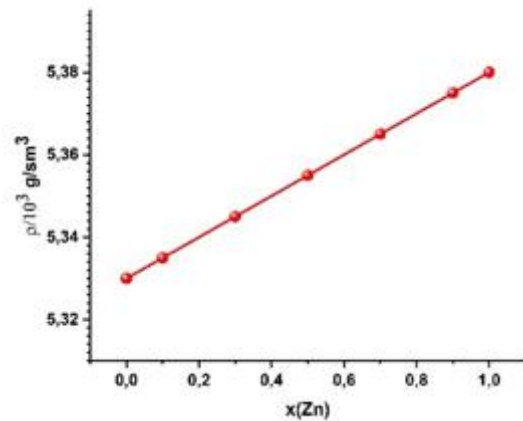
çatır və maqnit nanozərrəciklərin tərkibində Zn^{2+} miqdarının sonrakı azalması nümunənin xüsusi σ_s doyma maqnitləşməsinin azalmasına səbəb olacaq. Yəni $ZnFe_2O_4$ -ün doyma maqnitlənməsi təmiz $\gamma-Fe_2O_3$ nümunəsinin doyma maqnitlənməsinin qiymətinə qədər azalır [14, 15]. Bu fakt [16] işi ilə təsdiqlənir. Belə ki, [16] işində $ZnFe_2O_4$ üçün lokal σ_s maksimumu $Zn:Fe=1:6-1:10$ nisbətlərində müşahidə olunur. Belə bir analiz [17] işini təsdiqləyir. Bu tədqiqatda nanostrukturulu sink ferrit hissəcikləri məhlulun yanma üsulu ilə sintez edilmişdir. Sintez prosesi ilkin materiallarda KCl duzunun iştirakı ilə aparılmışdır. Rentgen şüalarının difraksiya nümunələri göstərdi ki, $ZnFe_2O_4$ və $ZnFe_{1,6}O_4$ nanotozları bir mərhələli yanma reaksiyasında istilikdən sonrakı mərhələyə ehtiyac olmadan uğurla sintez edilə bilər. FTIR spektrlərində Fe–O və Zn–O rabitəsi ilə əlaqəli olan zolaqlar müşahidə olunur. Sintez edilmiş tozlarda nitrat kimi arzuolunmaz qarışıqlar aşkar edilməmişdir. Maqnitlənmə qrafikləri göstərdi ki, $ZnFe_2O_4$ və $ZnFe_{1,6}O_4$ nümunələri superparamaqnit xüsusiyyətə malikdirlər. 10 kOe maqnit sahəsində $ZnFe_2O_4$ və $ZnFe_{1,6}O_4$ hissəciklərin maqnitlənməsi üçün müvafiq 13,71 və 9,06 emu/g qiymətinə çatır. Nümunələrin bütün PL spektrində, mavi və yaşıl emissiya zolaqları daxil olmaqla, iki pik müşahidə edilmişdir. $ZnFe_2O_4$ və $ZnFe_{1,6}O_4$ nümunələrində qadağan olunmuş zonanın eni təxminən 4,3 və 4,5 eV olaraq müəyyənləşdirilmişdir.

Qeyd edək ki, yuxarıda göstərilən işin müəlliflərinin $ZnFe_2O_4$ -ün faza çevrilməsinin müşahidəsi ilə bağlı fikirləri, aşağıdakı səbəblərə görə, bir qədər ziddiyyətlidir. Sadəlik üçün tutaq ki, kristalin simmetriyası dəyişmir. Yuxarıda göstərilən faza keçidi zamanı dəmir (iki valentli) sinkin yerinə keçir. Elementlərin ion radiuslarının müxtəlif olmasına baxmayaraq, sinkin maqnit momenti sıfırdır. Dəmir sinkin yerinə keçir və maqnit momenti oktaedrik alt qəfəsə qarşı yönəlir, yəni maqnit momenti azalır. Maksimum maqnit momenti əks işarə ilə əvvəlki momentə bərabər olacaq. Qeyri-stexiometrik birləşmə sadəcə olaraq daha çox defektli tərkibə malikdir. Maqnit momentinin artması superparamaqnit hissəciklərin konsentrasiyasından irəli gəlir.

Qeyd edək ki, müşahidə edilmiş nəticələrin daha da ətraflı və əsləndirilmiş izahı [4] işində verilmişdir: $ZnFe_2O_4$ üçün $C_T(T)$ -nin eksperimental asılılığı göstərir ki, T^* -da maqnit qavrayıcılığında AF keçidinə bənzər müşahidə edilən anomaliya faza keçidi deyil, sadəcə olaraq həmişə maqnit faza keçidindən əvvəl baş verən Küri tipli yumşalmanın olmamasını göstərir. Nəticə olaraq spin-qəfəs mübadilə qarşılıqlı enerjisi qəfəsin deformasiyasının elastik enerjisindən böyük ola bilmir. Nəticədə, $ZnFe_2O_4$ -də müşahidə olunan effekt sadəcə olaraq spin-qəfəs fluktuasiyaları və spin-qəfəs düzülüşü olmadan yalnız dinamik spin halın yaranması kimi şərh olunur və beləliklə, $ZnFe_2O_4$ -də maqnit nizamlı halın yaranması və təbiəti məsələsi həll olunmamış qalır. Lakin qeyd edirik ki, mövcud nəzəri və eksperimental tədqiqatlar göstərir ki, bu oksiddə mübadilə qarşılıqlı təsirləri mütəhərrik yük daşıyıcılarının iştirakı ilə həyata keçirilir və əsasən məxsusi vakansiyaların (vakansiyalar və düyün nöqtələri arasındakı ionların) olması ilə müəyyən edilir [18-21].

[22] işində otaq temperaturunda və bipolyar maqnit sahəsində PLD metodu ilə Si(100) altlıq üzərinə çökdürülmüş polikristal $ZnFe_2O_4$ nazik təbəqəsinin müstəvidə və müstəvidən kənar (λ) maqnitostriksiyasının və deformasiya həssaslığının ($d\lambda/dH$) tədqiqi haqqında məlumat verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ferrit təbəqə yüksək müsbət maqnitostriksiya əmsalına malikdir. Belə ki, otaq temperaturunda maqnitostriksiya əmsalı $746,92 \pm 1,18$ ppm olduqda deformasiyaya həssaslıq $14,81 \cdot 10^{-9} A^{-1}m$, maqnitostriksiya əmsalının və maqnit sahəsinə həssaslığının qiymətinin yüksək olması müəlliflər tərəfindən müstəvidən kənar konfigurasiyada ZFO/Si kompozitinin formasının anizotropiyası ilə izah edilmişdir. Müstəvi həndəsədə $H_1=131,04$ kA/m maqnit sahəsində $(d\lambda/dH)_{max}=4,65$ ppm/(kA/m), müstəvidən kənar həndəsədə $(d\lambda/dH)_{max}=14,81$ ppm/(kA/m) maqnit sahəsində $H_2 =153,82$ kA/m maqnit sahəsində $(d\lambda/dH)_{max}=14,81$ ppm/(kA/m) qiymətləri müəyyənləşdirilmişdir. Ni-Zn ferritlərinin otaq temperaturunda əldə edilən elastik modulunun təcrübi qiymətləri Mackenzie metodu ilə düzəldildi [23].

Bu metodun ideyası, diqqət real bərk cismin detallı quruluşuna deyil, çoxlu sayda boşluq olan həcm elementinə yönəldildikdə aydın olur. Çünki boşluqların ölçüləri və fəzadakı mövqeyi statistik cəhətdən bircins olduğundan, belə bir həcm elementi bircins izotrop kəsilməzliyin bir hissəsi hesab edilə bilər. Bu, materialın makroskopik səviyyədə bircins və izotrop olduğunu nəzərə alaraq təhlilini sadələşdirməyə imkan verir. Çoxlu sayda statistik boşluqları ehtiva edən həcm ümumi həcmə müqayisədə kiçik olduğu da güman edilir. Böyük həcmərlə işləyərkən, bərk cismin elastik xüsusiyyətləri onun xarici formasından asılı olmayacaqdır.



Şəkil 2. 300K temperaturda $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) ferritlərin rentgen sıxlığı

Nikel-sink ferritləri üçün konkret tərkibin nəzəri sıxlığı $NiFe_2O_4$ və $ZnFe_2O_4$ ferritlərinin rentgen sıxlıqlarından hesablanmışdır. 300K temperaturda $ZnFe_2O_4$ üçün rentgen sıxlığı $\rho=5,32 \cdot 10^3$ q/m³, $NiFe_2O_4$ -üçün rentgen sıxlığı $\rho=5,383 \cdot 10^3$ q/m³-dur. 300K temperaturda sink-nikel ferritləri üçün rentgen sıxlıqları xətti olaraq Ni miqdarından asılıdır: $x=0$ halında

$\rho=5.32 \cdot 10^3 \text{q/sm}^3$; $x=0.1$ olduqda $\rho=5.335 \cdot 10^3 \text{q/sm}^3$; $x=0.3$ olduqda $\rho=5.345 \cdot 10^3 \text{q/sm}^3$; $x=0.5$ olduqda $\rho=5.355 \cdot 10^3 \text{q/sm}^3$; $x=0.7$ olduqda $\rho=5.365 \cdot 10^3 \text{q/sm}^3$; $x=0.9$ olduqda $\rho=5.375 \cdot 10^3 \text{q/sm}^3$; $x=1.0$ olduqda $\rho=5.38 \cdot 10^3 \text{q/sm}^3$ (şəkil 2)

- [1] *J.M. Hasting, L.M. Corliss.* An Antiferromagnetic Transition in Zinc Ferrite., Phys. Rev., v.102.6, 1956, p.1460-1463.
- [2] *Miguel Ángel Cobos, Patricia de la Presa, Inés Puente-Orench et al.* Coexistence of antiferro- and ferrimagnetism in the spinel ZnFe₂O₄ with an inversion degree δ lower than 0.3., Ceramics Intern. 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.063>
- [3] *Т.П. Сорокина, О.П. Квашина, А.М. Канунов.* Особенности упругого поведения ZnFe₂O₄ в области температур 4.2-300К, ФТТ, т.31, в.6, 1989, с.258-260.
- [4] *Tadataka Watanabe, Shota Takita, Keisuke Tomiyasu, and Kazuya Kamazawa.* Acoustic study of dynamical molecular-spin state without undergoing magnetic phase transition in spin-frustrated ZnFe₂O₄, arXiv:1504.03792v3 [cond-mat.str-el] 16 Oct 2015.
- [5] *K. Kamazawa, Y. Tsunoda, H. Kadowaki et al.* Rev. B 68, 2003, 024412.
- [6] *Ф. Блаум.* Физика электронной проводимости в твёрдых телах, М., Мир, 1971, 470с.
- [7] *G.Y. Ahn, S.I.Park, S.J. Kim, C.S. Kim.* Magn, J., Magn. Mater. 304, 2006, p.498–500.
- [8] *M.L. Denisha, H.S. Jayanna, S. Ashoka et al.* Adv. Mater. 11, 2009, p. 964.
- [9] *J. Xiao, A. Kuc, S. Pokhrel, M. Schowalter, S. Parlapalli, A. Rosenauer, T. Frauenheim, L. Madler, L.G.M. Pettersson, T. Heine.* Small 7, 2879, 2011.
- [10] *А.В. Иванова.* Синтез и применение наночастиц сложных оксидов железа в исследовании клеточных структур методом просвечивающей электронной микроскопии. Дисс. на соискание ученой степени канд. хим., наук Москва – 2024.
- [11] *A. Pradeep, P. Priyadharsini.* Structural, Magnetic and electrical properties of nanocrystalline zinc ferrite, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509. № 9, 2011, p.3917-3923. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.12.168;
- [12] *J. Pal, G. Dixit, R.C. Srivastava et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v 324. № 16, 2012, p.2553-2559. doi: 10.1016/j.jmmm.2012.03.045;
- [13] *V. Blanco, E. Gutierrez.* Climent-pascual et al. J. of Solid State Chemistry, v.184. № 7, 2011, p. 1608-1613. doi: 10.1016/j.jssc.2011.04.034
- [14] *D P. Dutta, S. Pal, M.S. Seehra et al.* Journal of Applied Physics, Vol. 501, . 2009, p.10-13, doi: 10.1063/1.3055272;
- [15] *P. Panissod, B.P. Pichon, G. Pourroy et al.* Nanoscale, № 1, 2011, p.225-232, doi: 10.1039/c0nr00521e.
- [16] *Y. Yang, X. Liu, Y. Yang et al.* Journal of Materials Chemistry, v.1. 2013, P. 2875-2885, doi: 10.1039/c3tc00790a.
- [17] *Ahmad Reza Abbasianm, Mahdi Shafiee Afarani.* One-step solution combustion synthesis and characterization of ZnFe₂O₄ and ZnFe_{1.6}O₄ nanoparticles, Applied Physics A, v.125:721, 2019, <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3017-7>
- [18] *D. Karmakar, I. Dasgupta, G.P. Das, Y. Kawazoe.* Mater. Trans. 48, 2007, p. 2119
- [19] *A. Samariya, R.K. Sighal, S. Kumar et al.* Mater. Chem. Phys. 123, 678, 2010.
- [20] *M.V. Limaye, S.B. Singh, R. Das et al.* J. Solid State Chem. 184, 391, 2011.
- [21] *F. Wang, W.-W. Huang, S.-Y. Li et al.* J. Magn. Magn. Mater. 340, 5, 2013.
- [22] *Suman Guchhait, H. Aireddy, Keerthana et al.* Giant magnetostriction and strain sensitivity of ZnFe₂O₄ film in out-of-plane configuration, J. Appl. Phys. 131, 153903, 2022; doi: 10.1063/5.0083497
- [23] *J.K. Mackenzie* The elastic constants of a solid containing spherical holes., Proc. Phys. Sot. London, 63, 1950, 2.

Sh.N. Aliyeva, I.F. Yusibova

STUDY OF TEMPERATURE DEPENDENCES OF ELASTIC PROPERTIES OF Ni-Zn FERRITES

The article presents temperature dependences of magnetostrictive effects for normal spinel ZnFe₂O₄. Also, the magnetic and elastic properties of Ni-Zn ferrites were interpreted and a comparative analysis of the results of different researchers was carried out.

Ш.Н. Алиева, И.Ф. Юсубова

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ УПРУГИХ СВОЙСТВ Ni-Zn ФЕРРИТОВ

В статье представлены температурные зависимости магнитострикционных эффектов для нормальной шпинели ZnFe₂O₄. Также в работе были интерпретированы магнитные и упругие свойства Ni-Zn ферритов и проведен сравнительный анализ результатов разных исследователей.

Qəbul olunma tarixi: 05.12.2024