МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Структура та магнітні властивості високоентропійного оксиду CuNiCoMgZnO

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 року навчання
Богдана МАЙДАНИКА

Науковий керівник:
доктор фізико-математичних наук,
професор,
професор кафедри фізики
металів
Михайло СЕМЕНЬКО

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №11 від «10» червня 2021р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2021

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент _____ виконав та захистив кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК

_____

«____» _____ 2021 р.

АНОТАЦІЯ

Богдан МАЙДАНИК. Структура та магнітні властивості високоентропійного оксиду CuNiCoMgZnO.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2021.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор, Михайло СЕМЕНЬКО, професор кафедри фізики металів.

Досліджені структури методом рентгенівської дифракції та температурні залежності магнітної сприйнятливості ВЕО за допомогою метода Фарадея. Проведені розрахунки температури Кюрі та ефективних магнітних моментів для кожного із зразків. З’ясовано, що значення ефективних магнітних моментів може бути лише частково пояснені з точки зору вмісту магнітоактивних атомів, ця величина ще визначається певними відмінностями у структурі.

Ключові слова: ВЕО, магнітні властивості, структура ВЕО.

SUMMARY

Bogdan MAIDANYK. Structure and magnetic properties of high-energy CuNiCoMgZnO oxide.

Bachelor qualification work in the direction 104 Physics and astronomy, specialization «Physics of nanoctructures in metals and ceramics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Physics of Metals. – Kyiv. – 2021.

Research Supervisor: Doctor of Physics and Mathematics, professor Mikhailo SEMENKO, professor of Department of Experimental Physics.

The structure of the method of X - ray diffraction and temperature dependences of magnetic doubility of VEO using the Faraday method is investigated. Curie temperature calculations and effective magnetic moments for each of the samples were performed. It was found that the value of the effective magnetic moments can only be a particular phenomenon in terms of the content of magnetoactive atoms, this value determines certain differences in structure.

Key words: HEO, magnetic properties, HEO`s structure.

ЗМІСТ

ВСТУП .....**ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.**

I.ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 4

1.1. Високоентропійні оксиди та їх типи 4

1.2. Магнітні властивості ВЕО 5

1.2.1 Типи магнітних взаємодій у ВЕО .....**Ошибка! Закладка не определена.**

1.2.2 Магнітні властивості R-ВЕО .....**Ошибка! Закладка не определена.**

II.МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ 17

2.1. Одержання зразків методом твердо фазного синтезу 17

2.2. Дослідження структури методом рентгенівської дифракції**Ошибка! Закладка не**

2.3. Дослідження магнітної сприйнятливості методом Фарадея 19

III.РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ 22

3.1. Структура зразків 22

3.2. Магнітні властивості синтезованих зразків**Ошибка! Закладка не определена.**

IV.ВИСНОВКИ 32

V.СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 32

ВСТУП

Сучасні дослідження дозволили встановити, що ентропія, як міра невпорядкованості, може виступати в ролі фактору, що може призводити до стабілізації впорядкованих та неочікуваних структур у матеріалах. Вперше, на прикладі металічних сплавів, було показано, що суміші п‘яти і більше металічних компонент при сплавлянні призводять до утворення не звичних для такої кількості компонент системи однофазного твердого розчину. Такі системи отримали назву – високентропійні сплави (ВЕСи). Така назва їм була дана через те, що вміст компонент у таких системах близький до еквіатомного, при якому ентропія змішування досягає максимального значення. В подальшому використання такого принципу дозволило отримати не тільки сплави, але і ряд сполук в яких завдяки значній кількості компонент формуються досить прості однофазні структури, до яких реалізується принцип високої ентропії.

Серед цих сполук порівняно недавно було синтезовано оксидні системи з різними типами кристалічних структур, таких як структура кам‘яної солі, перовскіту, в‘юрциту, шпінелі тощо. Такі оксидні системи отримали назву високоентропійні оксиди (ВЕО).

Серед ВЕО першим було синтезовано сполуку зі структурою NaCl складу $Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}O$. Дослідження такої сполуки показало, що такий ВЕО може знайти практичне застосування в якості твердотільних акумуляторів, матеріалів з великою діелектричною проникністю та інших. Цей ВЕО та ряд ВЕО з іншим типом структури виявляють і не очікувані магнітні властивості. Зокрема, наявність магнітного впорядкування не зважаючи на притаманну цим сполукам хімічну невпорядкованість та наявність немагнітних складових.

Метою даної бакалаврської роботи було провести синтез ВЕО $Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}O$ при невеликих варіаціях складу міді та

кобальту для встановлення впливу таких варіацій на параметри структури, визначені методом рентгенівської дифракції, та магнітні параметри, отримані з вимірювання магнітної сприйнятливості методом Фарадея.

І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Високоентропійні оксиди та їх типи

Високоентропійні оксиди (ВЕО) - це однофазні тверді розчини, що складаються з п’яти або більше елементів в еквіатомній або майже еквіатомній пропорції, вбудовані в катіонні підрешітки. Унікальність ВЕО полягає в їх надзвичайній хімічній складності, що охоплює єдину кристалографічну структуру, що в багатьох випадках призводить до нових функціональних можливостей. З точки зору місцевої структури, ВЕО складаються з незвично великої кількості різних пар метал-кисень-метал. Отже, на магнітні кореляції у ВЕО, які за своєю суттю залежать від координаційної геометрії, валентності, спінового стану та типу катіонів металів, які гібридизуються з мостиковим киснем, природно впливає надзвичайне різноманіття сусідніх іонних конфігурацій. В цих умовах можна очікувати складного магнітоелектронного вільноенергетичного ландшафту у ВЕО, що потенційно може призвести до стабілізації нетрадиційних спін-електронних станів.

Наявність декількох елементів, часто п’яти або більше, в еквіатомних або майже еквіатомних пропорціях, на катіонній підрешітці робить ВЕО унікальними на відміну від звичайних оксидних систем [1]. Включення декількох елементів у фазово чисту систему, з одного боку, призводить до посилення конфігураційної ентропії, яка може бути обчислена за допомогою формули ентропії Больцмана, з іншого боку полегшують адаптацію функціональних властивостей [2]. Особливо, толерантність до високої хімічної складності та великих концентрацій дефектів, таких як нестехіометрія кисню, можна розглядати як ключові активи ВЕО. В даний час існує вісім основних класів ВЕО, які можна класифікувати на основі кристалографічних структур: кам'яна сіль [1], флюорит [3], біксбіїт [3], перовскіт (кубічний, орторомбічний,

ромбоедричний) [4], шпінель [5], пірохлор [6], багатошаровий (Раддсден – Поппер та делафосит) [7] та магнітолюмбіт [8]. Подібним чином, широкий діапазон властивостей, таких як електрохімічний [2], оптичний [9], магнітний [10], електронний та іонний транспорт [11], механічні [12], термічні [12] та каталітичні [13], також повідомляється для різних класів ВЕО. У декількох випадках ВЕО демонструють суттєво покращені функціональні можливості порівняно зі звичайними бінарними оксидами або їх легованими варіантами [11,12], демонструючи переваги високого конфігураційного розладу та спонукання до подальших досліджень цих хімічно складних оксидних систем.

1.2. Магнітні властивості ВЕО

1.2.1. Типи магнітних взаємодій у ВЕО

На відміну від металевих систем, прямі магнітні взаємодії між катіонами металів в оксидах досить рідкісні. Більш загальними є непрямі обмінні взаємодії між катіонами, що відбуваються через координуючий кисень (аніон) [14]. Обмінні взаємодії залежать від накладання експоненціально спадних орбітальних функцій 3d-перехідних металів, що можуть взаємодіяти через заповнені 2p-орбіталі сусідніх O^{2-}[15].

Обмінну взаємодію між іонами в спрощеній у спрощеній формі можна описати Гамільтоніаном Гейзенберга:

$$\boldsymbol{H} = -2\mathbf{I}_{ab}\mathbf{S}_a\mathbf{S}_b \qquad (1.2.1)$$

де, $\mathbf{I}_{ab}$ - це параметр обміну, що поєднує два катіони a та b, спінами яких є S_a та S_b відповідно. Знак параметра обміну визначає характер магнітних взаємодій, коли $\mathbf{I}_{ab} > 0$ призводить до феромагнітної (ФМ) взаємодії, $\mathbf{I}_{ab} > 0$ - до антиферомагнітної (АФМ) взаємодії. Основні взаємообмінні взаємодії в оксидах наведені нижче:

Надобмінні взаємодії

Цей тип взаємодій є загальним для оксидів металів та може бути АФМ або ФМ. Взаємодія включає двоступеневі віртуальні електронні передачі, де перший електрон збуджується від оболонки O^{2-} $2p^6$ до сусіднього катіона, що призводить до віртуального стану $3d^{n+1}$ у випадку катіонів 3d [14]. Тоді некомпенсований 2p-спін кисню вступає у пряму взаємодію із сусіднім катіоном. Отже, спіни двох катіонів, координованих за допомогою O^{2-}, зв'язані. Переважною взаємообміном є АФМ у природі $\mathbf{I}_{ab}$< 0, оскільки антипаралельне розташування спінів катіонів дозволяє електрону на орбіталі O^{2-} 2p поширюватися на незайняті орбіталі катіонів металів [15]. Залежно від кута зв'язку метал - кисень – метал (M – O – M) або зайнятості та виродження орбіти катіона металу $\mathbf{I}_{ab}$ також може бути більшим, ніж 0 що призводить до ФМ-взаємодії. Напівемпіричний набір правил, які в значній мірі диктують тип та силу взаємозв'язків суперобміну, був запропонований Гудіноу Канаморі та переформульований Андерсоном, [16]:

Взаємодії подвійного обміну

Ці взаємодії також опосередковані киснем, але вони призводять до металевої провідності, що супроводжується ФМ-зв'язком. У загальних рисах ця взаємодія походить від кореляційного переносу електрона катіону (скажімо 3d) на орбіталь O^{2-} 2p з одночасним переміщенням іншого електрона з O^{2-} 2p до сусіднього катіону. Крім того, Ценер помітив, що стрибок вільного електрона, що призводить до металічності, є енергетично сприятливим, коли провідні електрони несуть свій власний спін незмінним і вони рухаються в середовищі спінів вказуючи в тому самому напрямку, що призводить до ФМ [16]. Якщо спіни взаємодіючих катіонів антипаралельні, то вільний стрибок електрона є енергетично затратним, тому має обмеження взаємодій подвійного обміну. Для взаємодій подвійного обміну важливо, щоб зв'язані катіони мали як локалізовані, так і делокалізовані електрони, що зазвичай

відбувається при змішаній валентності катіонів, наприклад, Mn^{3+}– O – Mn^{4+} або Fe^{2+}– O –Fe^{3+}.

Антисиметричний обмін

Ця взаємодія, що випливає з ефектів відносності, була запропонована Дялошинським та Морією, і це призводить до слабкого внутрішнього ФМ в інших системах АФМ [14] У багатьох системах впорядкованих АФМ, особливо в кристалічних системах з низькою симетрією, відбувається незначне нахилення / перекошування спінів. Отже, система замість того, щоб бути ідеально АФМ, демонструє слабкий чистий ФМ момент у певних напрямках. Взаємодія Дзялошинського – Морія продиктована формулою (1.2.2), яка схожа на формулу (1.2.1), але з різницею, що $2\mathbf{I}_{ab}$ замінено на D:

$$\mathbf{H}_{DM} = -D\mathbf{S}_a\mathbf{S}_b \qquad (1.2.2)$$

D- вектор, який лежить вздовж осі симетрії з величиною в діапазоні 1% від $\mathbf{I}_{ab}$, що робить цю зв'язок відносно слабким [14].

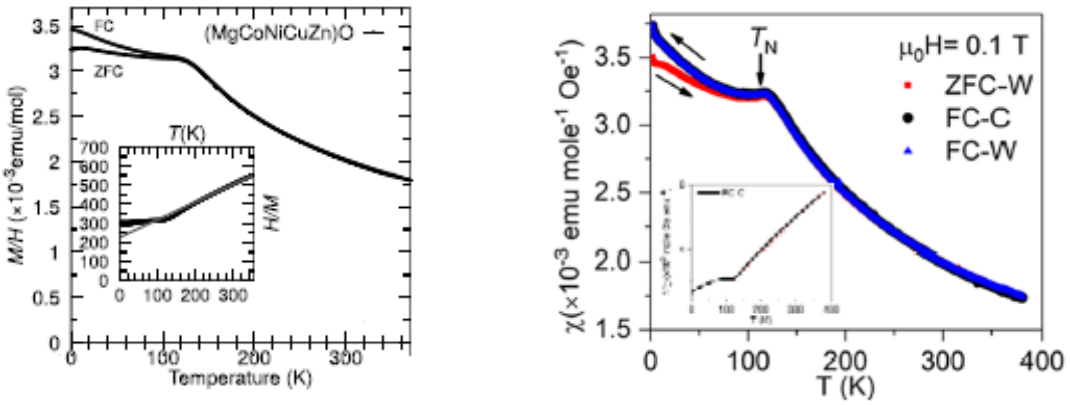
Можна бачити, що на додаток до кристалографічної структури, крім структури, такі як ступінь окиснення катіонів, довжина металевого кисневого зв’язку та кут зв’язку мають значення для визначення стабільного магнетизму в оксидах. Крім того, слід також враховувати вплив кристалічного поля, тобто взаємодії O^{2-} поля ліганду, особливо для неекранованих 3d катіонів, де взаємодія кристалічного поля набагато сильніше спін-орбітальної взаємодії. Таким чином, залежно від відносної сили взаємодії кристалічного поля в порівнянні з кореляцією обміну електрон-спін, високі / низькі спінові переходи катіонів, викликані переходи катіонів Джона-Теллера також можна легко знайти.

Окрім загальних взаємодій, про які йшлося вище, орбітальний та зарядовий порядок також спостерігаються у багатьох оксидах [14]. У більшості ВЕО, про які повідомлялося на сьогоднішній день, незалежно від кристалографічної структури, суперобмінна взаємодія, що

супроводжується взаємодіями Дзялошинського – Морія, виявляються найбільш поширеними. Крім того, можливості проведення подвійних обмінних взаємодій також можна передбачити в майбутньому через розумний вибір катіонних композицій у ВЕО.

1.2.2 Магнітні властивості R-ВЕО

Через декілька років з моменту отримання першого високоентропійного оксиду $(Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1})O_{0.5}$ майже одночасно з‘явились результати по дослідженню магнітних властивостей такого ВЕО [17,18]. Результат виявився досить несподіваним: не зважаючи на хімічне розупорядкування та на наявність значної кількості (40%) не магнітних іонів (Cu, Zn) при низьких температурах такий сплав виявляв дальній антиферомагнітний (АФМ) порядок, подібний до АФМ упорядкування, що має місце у випадку простих оксидів CoO та NiO зі структурою кам‘яної солі, складових даного ВЕО. Такий висновок, перш за все, слідує з результатів вимірювання магнітної сприйнятливості. Так, на рис.1.1 зображено залежності магнітної сприйнятливості χ від T для ВЕО $(Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1})O_{0.5}$ за даними роботи [17] (рис.1.1, а) та [18] (рис.1.1,б), одержаних при олодженні без магнітного поля (ZFC) та в магнітному полі (FC). Такі залежності характеризують матеріали для яких характерним є антиферомагнітне впорядкування. Аномалія на цих залежностях, де змінюється залежність похідної $d\chi/dT$, визначає температуру магнітного переходу. Вище цієї температури залежність $\chi(T)$ може бути описана поведінкою, що передбачається залежністю Кюрі-Вейса:



а) б)

Рис.1.1 Температурні залежності магнітної сприйнятливості χ(T) ВЕО $(Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1})O_{0.5}$ за даними роботи [17] (а) та [18] (б). На вставках – залежність оберненої величини 1/χ від T. ZFC – зразок охолоджувався в магнітному полі, FC – зразок охолоджувався без магнітного поля.

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, \tag{1.2.3}$$

де C – температурно-незалежна постійна, а Θ - парамагнітна температура Кюрі.

На вставках до обох рис.1.1 зображено залежність 1/χ від T. Оскільки обернена величина χ згідно з (1.2.3) буде лінійною функцією T, то наявність лінійної області, вище температури особливості на залежності χ(T) свідчить про те, що вище цієї температури R-HEO стає парамагнітним. Характер залежностей χ(T) та від‘ємне значення Θ вказує на те, що в такий оксид при низьких температурах характеризується антиферомагнітним впорядкуванням. За даними (1.2.3) положення особливості на залежності χ(T), що відповідає температурі Неєля T_N, складає величину ~120 К, а за даними [17] – ~113 К.

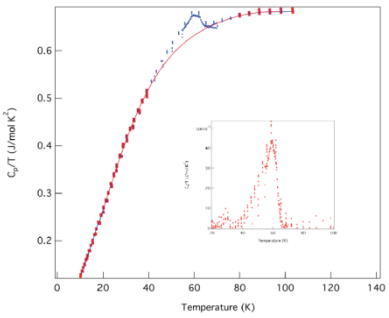
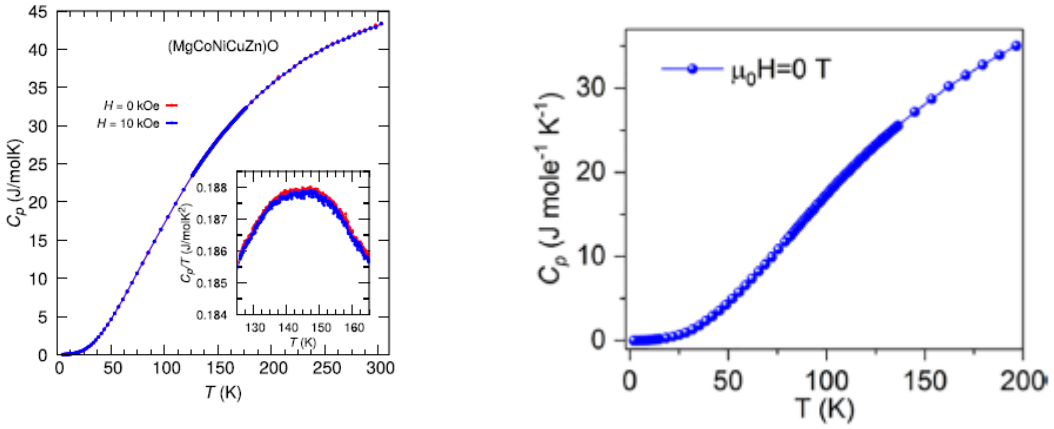


Рис.1.2. Приклад температурної залежності теплоємності антиферомагнетика $EuMn_2Si_2$. На вставці – чисто магнітний внесок, що дає можливість визначити T_N.

Зазвичай, перехід з упорядкованого феромагнітного або антиферомагнітного стану в невпорядкований парамагнітний стан супроводжується і аномалією на температурній залежності теплоємності (його магнітній складовій). Приклад такої аномалії для антиферомагнетика $EuMn_2Si_2$ показано на рис. 2.2. Чисто магнітний внесок за рахунок впорядкування можна отримати, якщо з цієї температурної залежності вирахувати внесок від гратки (фононний та електронний). Ця залежність зображена на вставці до рис.1.2. Положення максимуму на цій залежності і буде визначати T_N.

Однак, вимірювання температурної залежності теплоємності ВЕО $(Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1})O_{0.5}$, проведені в [17] та [18], подібної аномалії не виявили (див. рис.1.3). Відсутність такої аномалії на цих залежностях пояснюється розмитістю переходу з упорядкованого до неупорядкованого стану та наявністю ближніх кореляцій між спінами [17,18].

Повне підтвердження антиферомагнітного впорядкування та



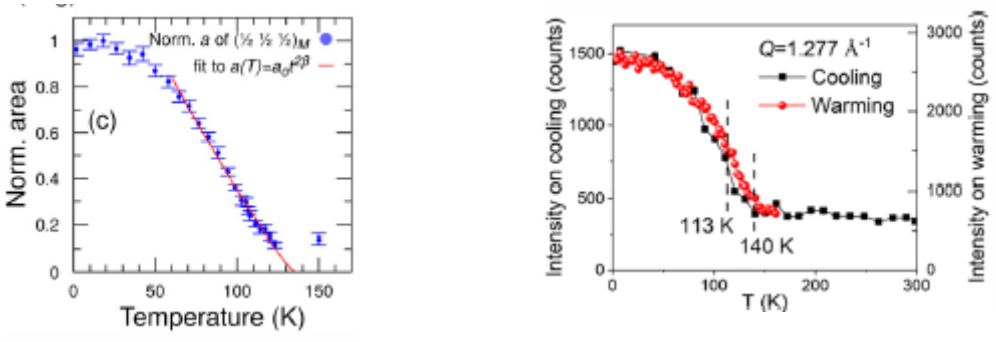
а) б)

Рис.1.3. Температурні залежності теплоємності $C_p(T)$ ВЕО $(Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1})O_{0.5}$ за даними роботи [17] (а) та [18] (б). На вставці до рис.1.3,а – залежність C_p/T від T для температурного інтервалу 125-170К.

інформацію про магнітну структуру було отримано при дослідженні R-ВЕО методом дифракції нейтронів. Такі дослідження були проведені як в [17], так і в [18]. В обох роботах було отримано однаковий результат. Результати дослідження нейтронною дифракцією при $T>T_N$ дають інформацію про структуру таку ж, як і рентгенівська дифракція: структура R-ВЕО – це структура кам‘яної солі з просторовою групою симетрії $Fm\bar{3}m$ в якій катіони невпорядковано розподілені по катіонним положенням. В той же час, при $T<T_N$, при дифракції нейтронів виявляються додаткові піки, обумовлені наявністю додаткових піків, обумовлених магнітним впорядкуванням. Відповідний хвильовий

а) б)

Рис..1.4. (а) Магнітна ГЦК комірка [18]. Площини (111) з однаковим впорядкуванням спінів зображені значками "+" або "-". (б) Така ж комірка з конкретним напрямком спінів у відповідних площинах [18].



а) б)

Рис.1.5. Температурна залежність інтенсивності першого "магнітного" максимуму на нейтронограмах за даними роботи [17] (а) та інтенсивності при фіксованому значенні вектора розсіювання Q [18] (а).

вектор, що відповідав такій магнітній структурі складав $\vec{k} = (1/2, 1/2, 1/2)$ [17,18]. Використання програмних пакетів, дозволило в [18] уточнити структуру магнітного впорядкування у таких оксидах. Вона являє собою феромагнітно впорядковані в площинах (111) магнітні моменти катіонів. Причому напрямки впорядкування між сусідніми площинами протилежне, тобто антиферомагнітне. Спрощена схематична магнітна структура з роботи [18] показана на рис.1.4,а. На ній площини з одним упорядкуванням ("спін вверх") зображені значком "+", а площини з протилежним упорядкуванням ("спін вниз") зображені значком "-". Конкретні напрямки спінів у таких площинах можна бачити на рис.1.4,б. Подібний результат був отриманий і в [17].

Нейтрографічні дослідження, проведені при різних температурах показують, що інтенсивність додаткових піків, обумовлених магнітним впорядкуванням зменшується по мірі збільшення температури. Це добре видно з рис.1.5, де представлені результати робіт [17] та [18]. Температура, при якій ця інтенсивність стає нульовою [17] або виходить на поличку [18], складають 135 К та 140 К, відповідно даним робіт [17] та [18]. В той час, як було відмічено, T_N за результатами магнітних досліджень складає 120 та 113 К, відповідно. Таке перевищення температури магнітного впорядкування за даними нейтронографічних досліджень в [18] пояснюється наявністю магнітними флуктуаціями, що

виникають внаслідок кластерізації. Вище відмічених температур, коли руйнується магнітний порядок, результати нейтронної дифракції повністю узгоджуються з результатами рентгенівських досліджень, тобто, нейтронограми утворюються структурою типу NaCl. Це свідчить, що магнітний порядок у ВЕСі руйнується повністю внаслідок переходу системи в парамагнітний стан.

Розглянуті вище фактори однозначно вказують на те, що у ВЕСі $(Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1})O_{0.5}$ при $T<T_N$ не зважаючи на хімічне розупорядкування та наявність значної кількості не магнітних складових існує антиферомагнітний порядок. Магнітний момент у впорядкованому стані за даними роботи [17] складає $0,83\mu_B$/іон, а за даними роботи [18] – $1,4\mu_B$ на магнітоактивний атом, або $0,93\mu_B$/іон. Як відмічено у [18], це значення є менше ніж $2\mu_B$ на магнітоактивний атом, що очікується при 1/3 від 3 μB для Co^{2+} (S=3/2), 1/3 від 2 μB для Ni^{2+} (S=2/2), і 1/3 від 1 μB для Cu^{2+} (S=1/2). Причинами меншого значення магнітного моменту в [18] приймається подавлення впорядкування через сильне хімічне розупорядкування та наявність значної кількості не магнітних іонів, перенос моменту на кисень через не пряму обмінну взаємодію, магнітні флуктуації, або і просто ізоляцію магнітних іонів, що просто не приймають участь у магнітному впорядкування.

Відсутність різкого переходу при температурі T_N, що чітко видно на температурній залежності теплоємності, призводить до відхилення оберненої магнітної сприйнятливості від температури [18], що повинно мати місце у випадку Кюрі-Вейсівської залежності при переході зразка в парамагнітний стан. Це показує наявність ближніх магнітних кореляцій вище T_N і, можливо, через наявність багатьох складових, наявність залишкової взаємодії між деякими із них при T, що значно вищі за 120 K [17,18]. Однак, вище 150 K за даними нейтронографічних досліджень дальній магнітний порядок відсутній (рис.1.5), оскільки нейтронна

дифрактограма, як і у випадку рентгенівської дифракції, може бути адекватно описана з використанням кристалографічної структури з просторовою групою симетрії $Fm\bar{3}m$ (структура кам‘яної солі) [17,18]. Причиною цього, як думається, буде виключно прямим результатом хімічного розупорядкування, що подавляє магнітні кореляції в комірці кам‘яної солі [17,18].

Результати теоретичних досліджень, виконаних в [19], добре узгоджуються з експериментально спостережуваним дальнім АФМ впорядкуванням. В цій роботі постійна комірки оцінена з використанням методу функціоналу густини і магнітні взаємодії визначені з першопринципних методів у комбінації з моделюванням методу Монте-Карло. Для порівняння результатів теоретичних розрахунків, в цій роботі T_N оцінено з використанням трьох різних наближень: (a) по положенню особливості на розрахованій температурній залежності теплоємності, одержаній з флуктуацій енергії магнітних спінів методом Монте-Карло, що дало $T_N \approx 170$ K; (b) з використання обмінних параметрів подвійних та потрійних оксидів, що дає $T_N \approx 135$ K; (c) наближення розрахованої температурної залежності теплоємності поведінкою Кюрі-Вейса, що призвело до результату $T_N \approx 118$ K. Значення ідентифіковане з наближення (c) найближче до експериментального значення. Використані в [19] наближення показують, що магнітні взаємодії присутні в простих бінарних оксидах можуть легко бути перенесені до фаз ВЕО, не зважаючи на хімічну розупорядкованість та наявність не магнітних іонів.

Проведені розрахунки обмінних параметрів дали можливість порівняти характер упорядкування у R-ВЕО з характером та параметрами впорядкування бінарних оксидах зі структурою кам‘яної солі, таких як NiO або CoO. На основі розрахунків, в [19] слідує, що подібно бінарним оксидам NiO або CoO, у R-ВЕО зв‘язок ПМ-О-ПМ

(ПМ - перехідний метал, О - кисень) між першими сусідами складає 90°. У відповідності з емпіричними правилами Гудінафа-Канаморі (розглянуто в роботах [20,21] та проведено узагальнення в [22,23], надобмінний зв‘язок між катіонами у найближчими сусідами у NiO або CoO, а відповідно і у R-ВЕО, складає 90^o, внаслідок чого він буде мати характер, притаманний ФМ упорядкуванню (обмінні постійні J_1 додатні). Проте, надобмінний зв‘язок між другими найближчими сусідами ПМ-О-ПМ є близький до 180°, що повинно призводити до АФМ над обмінних взаємодій (J_2 – від‘ємні). Результати для NiO або CoO, а також результат розрахунку, виконаний в [19], показують що J_2 значно більше за J_1, а отже антиферомагнітний надобмін є домінантною магнітною взаємодією в R-НЕО.

Окремо зупинимося на магнітних властивостях R-ВЕО при $T>T_N$, тобто у парамагнітній області. Як показано в [18], температурна залежність χ^{-1} від Т аж до Т=380 К дещо відхиляється від лінійної, тобто повністю не слідує закону Кюрі-Вейса. В [18] відмічено, що таке відхилення від закону Кюрі-Вейса походить від флуктуацій ближнього порядку, що також проявляється у відсутності чіткої аномалії на температурній залежності теплоємності, в ненульовій інтенсивності магнітного піку за даними нейтронної дифракції, магнітних збуджень при кімнатній температурі за даними непружного розсіювання нейтронів. В той же час в [17], таке відхилення не відмічається, і вважається, що криві χ від Т одержані при $T>T_N$ для $(Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1})O_{0.5}$ та ряду заміщених оксидів на його основі описані залежністю Кюрі-Вейса: $\chi=C/(T-\Theta_{CW})$ (лінійна залежність χ^{-1} від Т). На основі цього було встановлено, що парамагнітна температура Θ_{CW}=245 К. Зі значення постійної *C* було отримано, що ефективний парамагнітний момент на формульну одиницю (f.u. катіон+аніон) складає $\mu_{ef}=2.95\ \mu_B$/f.u.

На основі даних про зарядові стани катіонів в $(Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1})O_{0.5}$ (за даними рентгенівської спектросокопії [24] та електронного парамагнітного резонансу [25] всі катіони знаходяться в стані K^{2+}) з урахуванням, що магнітні катіони мають наступні електронні конфігурації $3d^7$ (S=3/2 та l=1) для Co^{2+}, $3d^8$ (S=1) для Ni^{2+}, і $3d^9$ (S=1/2) для Cu^{2+}, відповідно, в [17] було оцінено ефективний магнітний момент, що приходиться на одну формульну одиницю з використанням рівняння:

$$\mu_{eff}^2 = c_{Co}\mu_{Co}^2 + c_{Ni}\mu_{Ni}^2 + c_{Cu}\mu_{Cu}^2 .$$

При цих розрахунках приймалося, що всі концентрації формульних одиниць $c_{Co}=c_{Ni}=c_{Cu}=0.2$, а магнітні моменти катіонів рівні: $\mu_{Co}=4{,}94\mu_B$/Co (використано експериментальні дані, що спостерігалися в CoO), $\mu_{Ni}=2.83\mu_B$/Ni (у випадку відсутності виродження), $\mu_{Cu}=1.73\mu_B$/Cu (для випадку високо спінового стану іону міді). Розрахований ефективний момент при цих величинах складав $\mu_{ef.обчис.}=2.66\ \mu_B$/f.u., що дещо нижче ніж $\mu_{ef}=2.95\ \mu_B$/f.u., одержаного в експерименті. Проте, як вважають автори [17], таке узгодження є досить задовільним.

Досить важливу інформацію про магнітні властивості та про природу магнітного впорядкування можна отримати, коли у вихідну систему вводяться компоненти з різною магнітною природою. Власне така робота була проведена в [17]. Автори досліджували ефекти добавок або заміщень магнітними (Fe^{3+}) та немагнітними (Li^+ Ga^{3+}) іонами на магнітні властивості R-HEO. В ході таких досліджень було встановлено, що змінюється не тільки температури магнітних переходів, а й характер магнітного впорядкування – при певних типах заміщень має місце перехід з АФМ впорядкування до впорядкування типу спінового скла. Узагальнені коротко ці результати в [24]. Загальна тенденція, що спостерігається експериментально – пониження температури магнітного впорядкування зі зростання концентрації не магнітних катіонів. Подібна

тенденція була отримана при моделюванні методом Монте-Карло, виконаних в [19].

ІІ. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Одержання зразків методом твердофазного синтезу.

Зразки синтезувалися у вигляді порошків звичайним методом твердофазного синтезу. Для їх виготовлення використовувалися оксиди металів з чистотою не гіршою за 99.99%.

Попередні розрахунки для зразків з масою 3 г були зроблені для вмісту катіонів, що наведені в таблиці 2.1. В цій же таблиці наведено позначення, переведення складу в атомні долі катіонів та молярна маса. При всіх розрахунках вважалося, що валентність металів не змінюється, тобто приймалося, що для аніону O^{2-} катіони знаходяться в стані K^{2+}.

З наведеного переліку складів видно, що зразки О41, О44 та О47 мають склад, що відповідає номінальному. Це зроблено для того, щоб при відпалах враховувати відмінності в режимах синтезу. Обумовлено це тим, що провести одночасний синтез всіх зразків не було можливо. Тому синтез здійснювався по три зразки при одних режимах: (О41,О42,О43), (О44,О45,О46) та (О47,О48,О49). Причому зразок номінального складу О41 наважувався окремо, а для приготування зразків О44 та О47 спочатку була приготовлена суміш оксидів номінального складу, яка перемішувалась та перетиралась для отримання однорідної суміші, яка потім була поділена на дві рівні

Таблиця 2.1.

Позначення зразків, їх склад для синтезу, склад в атомних долях, та молярна маса для такого складу.

Позначення	Склад для синтезу	Склад (в атомних долях)	*M*, г/моль
О41	$(Co_1Cu_1Ni_1Mg_1Zn_1)O$	$(Co_{0,1}Cu_{0,1}Ni_{0,1}Mg_{0,1}Zn_{0,1})O_{0,5}$	35,087
О42	$(Co_1Cu_{0.9}Ni_1Mg_1Zn_1)O$	$(Co_{0,102}Cu_{0,092}Ni_{0,102}Mg_{0,102}Zn_{0,102})O_{0,5}$	34,993
О43	$(Co_1Cu_{1.1}Ni_1Mg_1Zn_1)O$	$(Co_{0,098}Cu_{0,108}Ni_{0,098}Mg_{0,098}Zn_{0,098})O_{0,5}$	35,181
О44	$(Co_1Cu_1Ni_1Mg_1Zn_1)O$	$(Co_{0,1}Cu_{0,1}Ni_{0,1}Mg_{0,1}Zn_{0,1})O_{0,5}$	35,087
О45	$(Co_{0.9}Cu_1Ni_1Mg_1Zn_1)O$	$(Co_{0,092}Cu_{0,102}Ni_{0,102}Mg_{0,102}Zn_{0,102})O_{0,5}$	35,039
О46	$(Co_{1.1}Cu_1Ni_1Mg_1Zn_1)O$	$(Co_{0,108}Cu_{0,098}Ni_{0,098}Mg_{0,098}Zn_{0,098})O_{0,5}$	35,134
О47	$(Co_1Cu_1Ni_1Mg_1Zn_1)O$	$(Co_{0,1}Cu_{0,1}Ni_{0,1}Mg_{0,1}Zn_{0,1})O_{0,5}$	35,086
О48	$(Co_{0.9}Cu_{1.1}Ni_1Mg_1Zn_1)O$	$(Co_{0,09}Cu_{0,11}Ni_{0,1}Mg_{0,1}Zn_{0,1})O_{0,5}$	35,133
О49	$(Co_{1.1}Cu_{0.9}Ni_1Mg_1Zn_1)O$	$(Co_{0,11}Cu_{0,09}Ni_{0,1}Mg_{0,1}Zn_{0,1})O_{0,5}$	35,041

Таблиця 2.2.

Режими синтезу зразків різних груп.

Група	Зразки	1-й відпал (год)	Наступні відпали (год)	Сумарна протяжність (год)	Примітка
I	O41,O42,O43	6	7+7+9	29	Після 1-го відпалу зразки охолоджені в печі, наступні – зразки витягувалися з печі
II	O44,O45,O46	6	7+7+9	29	При всіх відпалах – зразки витягувалися з печі
III	O47,O48,O49	10	9+10	29	При всіх відпалах – зразки

частини з яких і були отримані відповідні зразки.

Таблиця 2.2 містить режими синтезу зразків. Всі відпали проводили при температурі 1000^{o}C в декілька стадій таким чином, щоб сумарна протяжність відпалів складала однаковий час. У нашому випадку сумарна протяжність складала 29 годин. Після кожної із стадій відпалів зразки перетиралися в агатовій ступці, причому, зразки витягувалися із печі після кожної стадії відпалу (гартовані до кімнатної Т) за винятком 1-ої стадії відпалу зразків групи I, коли зразки були в печі до кімнатної температури.

2.2. Дослідження структури методом рентгенівської дифракції.

Дифрактограми з синтезованих порошків проводили з використанням мідного фільтрованого випромінювання на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-07 (анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 мА. Дифрактограми записували в дискретному режимі. крок сканування 0,05^{o}. Час експозиції у кожній точці складав 3 с.

Положення дифракційних максимумів, їх інтенсивність та ширину визначали шляхом апроксимації кожного дифракційного максимуму подвійною функцією Лоренца:

$$y(x) = y_0 + \frac{Aw}{\pi} \cdot \left(\frac{2}{4[x - x_C]^2 + w^2} + \frac{1}{4[x - x_C - 2(\lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1}) / \lambda_{\alpha 1} tg(x_C / 2)]^2 + w^2} \right) \quad (2.1)$$

Функція в такому вигляді враховує, що в характеристичному випромінюванні при проходженні через β фільтр залишаються складові α_1 та α_2 з дещо відмінними довжинами хвиль λ, інтенсивності яких відносяться як 2 до 1.

Первинну оцінку параметру комірки кубічної структури проводили шляхом використання відповідних квадратичних формул та індексів дифракційних максимумів. Уточнення параметрів комірки проводили з використанням методу МНК. Спочатку проводили індексування дифрактограм. Потім вводили кутову поправку Δθ, щоб сумарна різниця між рядами $\Phi_i^T = (H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)/(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)$ (теорія) та $\Phi_i^{\exp} = \sin^2\theta_i / \sin^2\theta_1$ (експеримент) була мінімальною. Розрахунок параметру комірки *a* проводили, ввівши кутову поправку Δθ для кожного кутового положення максимумів θ_i.

2.3. Дослідження магнітної сприйнятливості методом Фарадея

Температурні залежності магнітної сприйнятливості досліджувалися методом Фарадея. В цьому методі з використанням ваг вимірюється сила, що діє на зразок, поміщений в неоднорідне магнітне поле. Блок-схему установки наведено на рис. 2.1. Ця установка містить:

1) електромагніт ФЛ-1 зі спеціальними профільними наконечниками;
2) ваги АВГІ-5 г;
3) вакуумна система з системою напуску інертного газу;

4) система нагріву зразка;

5) система реєстрації температури.

В даній установці використовується стандартний електромагніт для створення неоднорідного магнітного поля зі змінною, що досягалося наконечниками спеціальної форми з регульованою відстанню. В процесі вимірювань ця відстань залишається незмінною.

Для вимірювання сили, що діє на зразок у магнітному полі, використовується автоматична ваги АВГІ-5 г. Система нагріву зразка та реєстрації температури дозволяє здійснювати вимірювання у температурному інтервалі 300-900 К. Для реєстрації температури використовується термопара. Щоб запобігти окисленню зразка при підвищених температурах, вимірювання проводяться в атмосфері інертного газу (аргон).

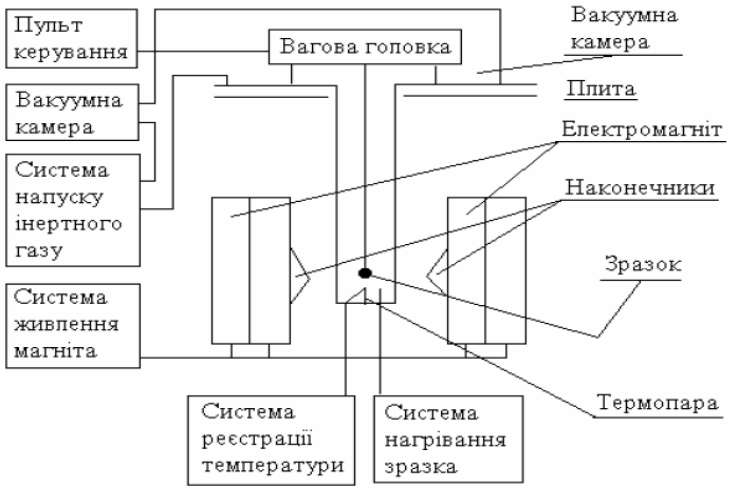


Рис.2.1. Блок-схема автоматизованого магнітометра.

Максимальна похибка вимірювання температури на установці складає 0,5 К, а точність вимірювання магнітної сприйнятливості $\Delta\chi$ не гірше 1,5 %.

Питому магнітну сприйнятливість розраховували за формулою:

$$\chi(T) = \chi_{em} \frac{I(T)}{I_{em}} \frac{m_{em}}{m_{зр}} \qquad (2.2)$$

де

$$I(T) = (I_{зр}(T) - I_{п}(T)) \quad (2.3)$$

$I_{ет}$, $I_{п}$ та $I_{зр}$ – сигнал від еталона, підвісу та зразка з підвісом, $m_{ет}$ та $m_{зр}$ – маса еталона та маса зразка.

ІІІ. РУЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

3.1. Структура зразків.

На рис.3.1 зображено рентгенівські дифракційні спектри зразків номінального складу, тобто: $Co_{0.1}Cu_{0.1}Ni_{0.1}Mg_{0.1}Zn_{0.1}O_{0.5}$. Всі дифракційні картини індексуються з використанням ряду відношень $\Phi_i=(\sin\theta_i/\sin\theta_1)^2$ (θ_i – положення і-го дифракційного максимуму), властивого ГЦК-кубічній комірці. Індекси дифракційних максимумів, що утворюють такий ряд, містяться на рис.3.1 біля кожного із максимумів.

Оскільки інтенсивність дифракційного максимуму (200) дещо вище за інтенсивність дифракційного максимуму (111), то її можна віднести до структурного типу кам‘яної солі, що характеризується просторовою групою симетрії $Fm\bar{3}m$.

Таблиця 3.1 містить параметр комірки, розрахований з використанням методу найменших квадратів з урахуванням положення п‘яти дифракційних максимумів. Крім цього, в цій таблиці наведені

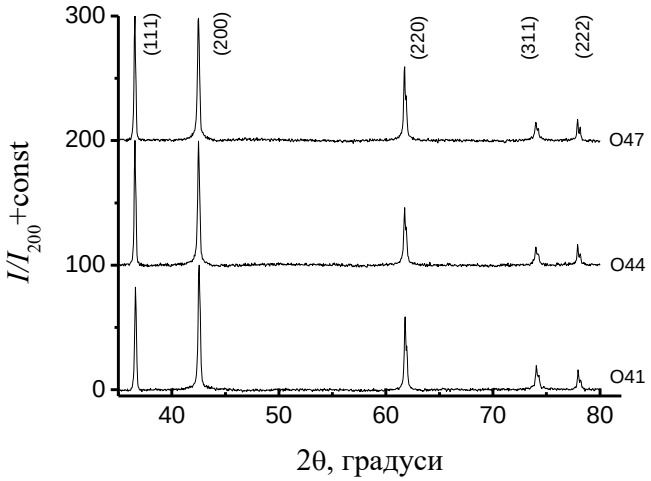


Рис.3.1. Дифрактограми від зразків номінального складу. $I/I_{(200)}$ – відношення інтенсивності (%) при куту дифракції (2θ) до максимальної інтенсивності дифракційного піку (200), const – рівна 0% для зразка O41, 100% - для зразка O44 та 200% - для зразка O47.

значення відношення інтегральних інтенсивностей дифракційних максимумів (111) та (200), I_{111}/I_{200}, а також ширину таких дифракційних максимумів на половині висоті, одержаних при апроксимації таких максимумів двома функціями Лоренца, що враховують відносні інтенсивності та різницю довжин хвиль складових α_1 та α_1 рентгенівського характеристичного випромінювання Cu.

З наведених в таблиці даних видно, що параметр комірки та відносні інтенсивності зразків О44 та О47 практично однакові, в той же час ці параметри для зразка О41 дещо інші: параметр комірки дещо більший, а I_{111}/I_{200} дещо менша, ніж зразків О44 та О47. Така різниця, скоріш за все, можуть бути віднесені до певних відмінностей у режимах синтезу (див. Розділ.2), що відомі в літературі [25,26]. Детально причина таких відмінностей не аналізувалася.

На рис.3.2 наведено рентгенівські дифракційні картини, отримані

Таблиця 3.1.
Склад катіонної групи, параметр комірки *a*, відносна інтенсивність I_{111}/I_{200}дифракційних максимумів (111) та (200) та їх ширина w на половині висоті.

Зразок	Склад катіонної групи	*a*, нм	I_{111}/I_{200}, %	w_{111}, град	w_{200}, град
О41	$(Co_{0,1}Cu_{0,1}Ni_{0,1}Mg_{0,1}Zn_{0,1})$	0,42342(2)	69(3)	0,124(7)	0,153(4)
О44	$(Co_{0,1}Cu_{0,1}Ni_{0,1}Mg_{0,1}Zn_{0,1})$	0,42337(2)	76(3)	0,104(4)	0,155(5)
О47	$(Co_{0,1}Cu_{0,1}Ni_{0,1}Mg_{0,1}Zn_{0,1})$	0,42336(3)	76(4)	0,113(8)	0,157(6)
О42	$(Co_{0,102}Cu_{0,092}Ni_{0,102}Mg_{0,102}Zn_{0,102})$	0,42341(3)	66(4)	0,102(7)	0,121(6)
О43	$(Co_{0,098}Cu_{0,108}Ni_{0,098}Mg_{0,098}Zn_{0,098})$	0,42354(19)	65(3)	0,124(4)	0,468(13)
О45	$(Co_{0,092}Cu_{0,102}Ni_{0,102}Mg_{0,102}Zn_{0,102})$	0,42333(3)	78(3)	0,113(5)	0,175(7)
О46	$(Co_{0,108}Cu_{0,098}Ni_{0,098}Mg_{0,098}Zn_{0,098})$	0,42348(3)	64(3)	0,166(8)	0,190(5)
О48	$(Co_{0,09}Cu_{0,11}Ni_{0,1}Mg_{0,1}Zn_{0,1})$	0,42343(30)	62(2)	0,142(5)	0,687(19)
О49	$(Co_{0,1}Cu_{0,1}Ni_{0,1}Mg_{0,1}Zn_{0,1})$	0,42341(1)	71(4)	0,106(4)	0,117(3)

від інших синтезованих зразків, в яких варіювався вміст Cu та Co. Таблиця 3.1 містить параметри структури, розраховані за даними дифракційними спектрами: параметр ГЦК комірки, відносні інтенсивності та ширина на половині висоті двох дифракційних максимумів.

З наведених дифракційних спектрів видно, що при варіюванні вмісту Cu та Co структура залишається не змінною, але у зразках з найвищим вмістом міді, тобто, О43 з вмістом Cu x=0,108 та О48 з x=0,11, суттєво виявляється спотворення дифракційних максимумів (200), (220) та (311). В той же час, у зразку О45, вміст міді складає x=0,102, що хоча і вище номінального (x=0,1) та перевищує вміст Co (x=0,092) такого спотворення не спостерігається. В двох попередніх зразках вміст міді є вищими за вміст всіх інших катіонних складових. На відміну від зразків О43 та О48, зразок О45 містить мідь, що не перевищує вміст інших компонентів: Mg, Zn та Ni. Тому цей зразок просто збіднений Co.

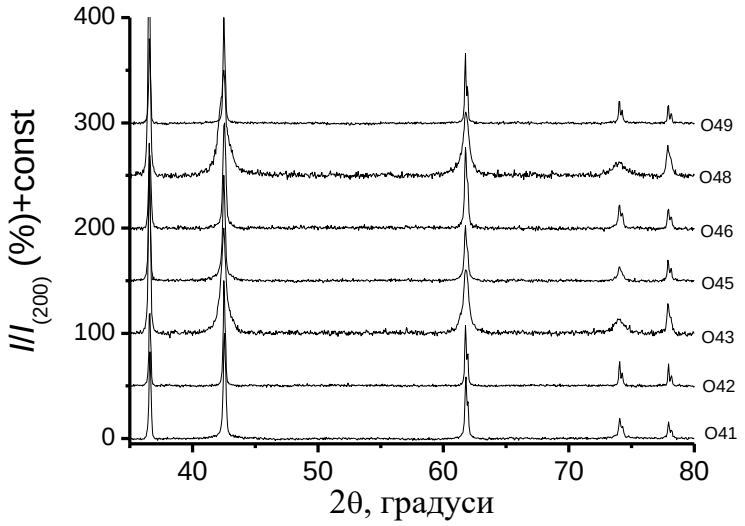


Рис.3.2. Дифрактограми від зразка О41 номінального складу та зразків з варійованими вмістами Cu та Co (const для кожного наступного зразка на 50% більша, ніж попереднього).

З розрахованих параметрів, наведених в таблиці 3.1 видно, що значення параметру комірки *a* для отриманих зразків суттєво не відрізняються. За цими параметрами не можливо визначити якісь значні зміни, що спричинені легуванням. Проте, звертає увагу, що точність визначення *a* для зразків О43 та О48 на порядок гірша, ніж точність визначення параметру комірки для інших зразків. Обумовлено це значним спотворенням дифракційних максимумів (200), (220) та (311), що досить добре видно з наведених дифрактограм і підтверджується значною шириною дифракційного максимуму (200), w_{200}, що наведений в таблиці 3.1. Крім того, апроксимація функцією Лоренца таких максимумів є досить грубою.

На відміну від надлишкової міді, надлишок Co досить слабко впливає на параметр комірки, відносні інтенсивності та ширину дифракційних максимумів. Принаймні із даних з таблиці 3.1 такий вплив виявити не можливо.

В роботі [26] дослідження впливу надлишкових компонент показали подібний результат. Відповідно наведеним даним, надлишок

міді сильно впливає на структурні параметри і призводить до сильного спотворення комірки. Автори [26] вважають, що зростання вмісту міді призводить до зростання спотворення структури в цілому, через ефект Яна-Тейлора, що має місце в оточенні CuO.

3.2. Магнітні властивості синтезованих зразків.

Досліджені температурні залежності магнітної сприйнятливості для всіх зразків виявилися подібними. Так на рис.3.3 зображено температурну залежність магнітної сприйнятливості зразка номінального складу O41. З рис.3.3 видно, що за виглядом ця залежність досить подібна до залежності Кюрі-Вейса, тобто залежності типу:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, \tag{3.1}$$

де Θ - температура Кюрі, C – деяка константа, що визначається виразом:

$$C = N\mu_{eff}^2 /(3k), \tag{3.2}$$

μ_{eff} - ефективний магнітний момент атомів або іонів, N – кількість атомів, іонів на одиницю об‘єму, або число Авогадро (якщо визначається молярна магнітна сприйнятливість), k – постійна Больцмана.

Для того, щоб пересвідчитися, що дійсно залежність (3.1) описує експериментальну криву $\chi(T)$, слід побудувати експериментальну криву оберненої магнітної сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$. З виразу (3.1):

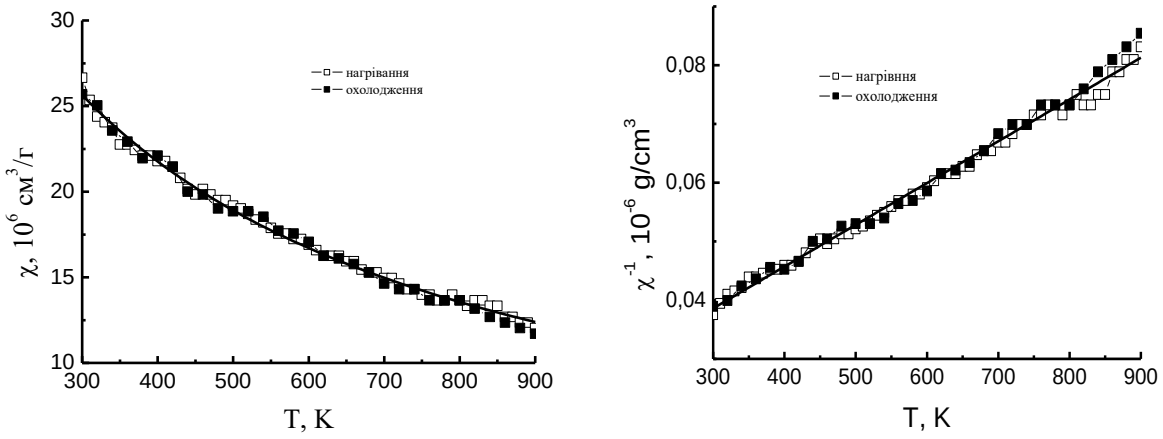
$$\chi^{-1} = AT + B, \tag{3.3}$$

де

$$A = \frac{1}{C}, \text{ а } B = -\frac{\Theta}{C}. \tag{3.4}$$

З виразу (3.3) слідує, що χ^{-1} повинна залежати лінійно від температури.

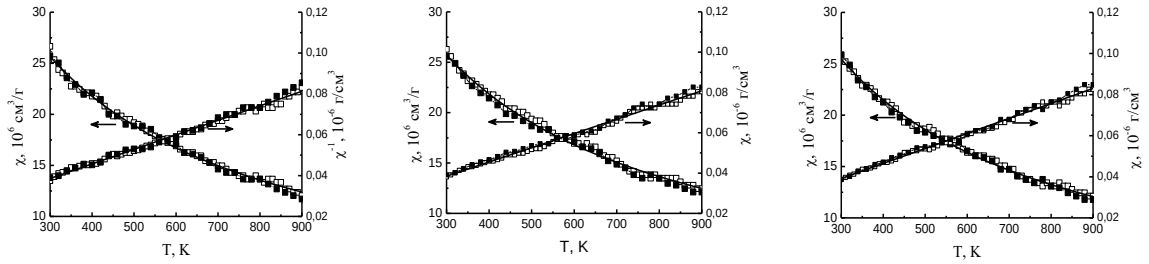
На рис.3.3,б на основі експериментальної кривої з рис.3.3,а побудована залежність оберненої магнітної сприйнятливості χ^{-1}(T). Як видно, така залежність є лінійною, що підтверджує Кюрі-Вейсівську поведінку магнітної сприйнятливості.



а б

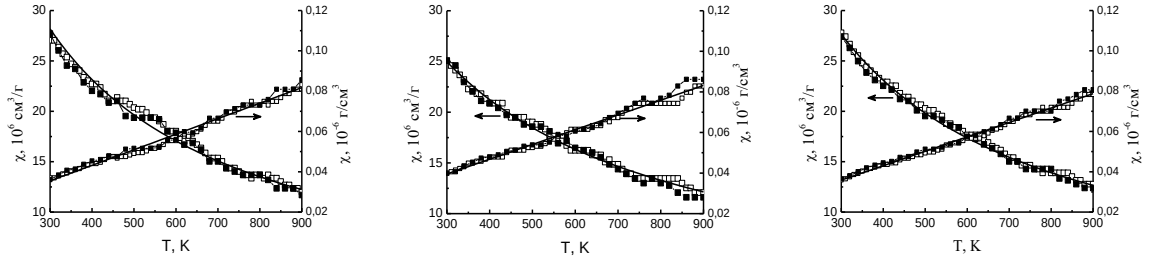
Рис.3.3. Температурна залежність магнітної сприйнятливості χ(T) (а) та оберненої магнітної сприйнятливості χ^{-1}(T) зразка номінального складу O41. Вітки нагрівання та охолодження позначені світлими та темними квадратами, суцільні лінії – наближення з використанням параметрів рівняння (3.3).

Всі інші синтезовані зразки характеризувалися подібними залежностями, що видно з рис.3.4 на якому зображені залежності $\chi(T)$ та



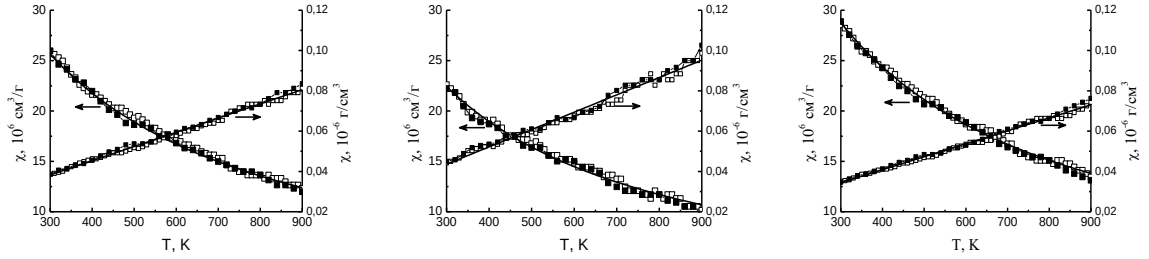
O41 O42 O43

(а)



O44 O45 O46

(б)



O47 O48 O49

(в)

Рис.3.4. Температурні залежності і $\chi(T)$ та $\chi^{-1}(T)$ зразків в різних групах синтезу. Вітки нагрівання та охолодження позначені світлими та темними квадратами, суцільні лінії – наближення з використанням параметрів рівняння (3.3).

$\chi^{-1}(T)$ для кожної із синтезованих груп. В таблиці 3.2 приведено розраховані за параметрами *A* та *B* лінійної апроксимації залежностей $\chi^{-1}(T)$ (рівняння (3.3)) значення температури Кюрі Θ (рівняння (3.4)) та величина ефективного магнітного моменту μ_{eff} (рівняння (3.4) та (3.2)).

З наведених даних видно, що навіть для R-BEO номінального складу (зразки O41, O44, O47) отримано дещо відмінні величини у

Таблиця 3.2.

Температура Кюрі Θ, експериментальний ефективний магнітний момент μ_{eff} та розрахований магнітний момент при заморожування орбітальних моментів складових ($\mu_{L=0}$) та з використанням максимальних експериментальних значень магнітних моментів катіонів (μ_{max})

Зразок	Концентрації магнітних іонів	– Θ, К	μ_{eff}, μ_B/іон	$\mu_{L=0}$, μ_B/іон	μ_{max}, μ_B/іон
O41	$Co_{0,1}Cu_{0,1}Ni_{0,1}$	243(9)	1,99(1)	1.61	2.08
O44	$Co_{0,1}Cu_{0,1}Ni_{0,1}$	160(9)	1,92(1)	1.61	2.08
O47	$Co_{0,1}Cu_{0,1}Ni_{0,1}$	242(8)	2,00(2)	1.61	2.08
O42	$Co_{0,102}Cu_{0,092}Ni_{0,102}$	244(9)	1,97(1)	1.62	2.09
O43	$Co_{0,098}Cu_{0,108}Ni_{0,098}$	237(8)	1,92(1)	1.60	2.07
O45	$Co_{0,092}Cu_{0,102}Ni_{0,102}$	244(12)	1,97(1)	1.58	2.04
O46	$Co_{0,108}Cu_{0,098}Ni_{0,098}$	202(8)	1,99(1)	1.64	2.13
O48	$Co_{0,09}Cu_{0,11}Ni_{0,1}$	207(12)	1,81(1)	1.57	2.03
O49	$Co_{0,11}Cu_{0,09}Ni_{0,1}$	235(8)	2,10(1)	1.65	2.14

значеннях Θ та μ_{eff}. Якщо для зразків O41 та O47 ці величини досить добре узгоджуються між собою, то для зразка O44 отримано дещо меншу величину μ_{eff} та значно меншу величину температури Кюрі. Якщо порівняти ці значення, зі значеннями подібних величин, що фігурують в [64] (–Θ=245 К, μ_{eff}=2.95μ_B/f.u.=2.08 μ_B/іон), то виявляється, що Θ за величиною добре узгоджується за величиною зі значеннями, одержаними для зразків O41 та O47. Значення ж μ_{eff} для цих зразків дещо менше ніж значення, отримане в [17].

В таблиці 3.3 наведено параметри магнітних іонів Co^{2+}, Cu^{2+} та Ni^{2+}, взяті із роботи [23]. В цій таблиці міститься магнітний момент при умові «замерзання» орбітального моменту (L=0) та межі зміни експериментального магнітного моменту за даними різних робіт. З цих

Таблиця 3.3.

Основні дані про електронний та магнітний стан магнітних катіонів.

Іон	Кількість 3d-електронів	Основний терм	$\mu_{L=0}$, μ_B/іон	μ_{exp}, μ_B/іон
Co^{2+}	7	$^4F_{3/2}$	3,87	4.4-5.2
Ni^{2+}	8	$^3F_4$	2,83	2,9-3,4
Cu^{2+}	9	$^2D_{5/2}$	1,73	1.8-2.2

даних видно, що величина експериментального магнітного моменту за звичай вища, ніж величина магнітного моменту, отриманого за значенням спіну, яким характеризується той чи інший іон. Тобто, це говорить про значну роль у визначенні параметрів магнітного стану не тільки типу елементу, а й структурного оточення цього елементу. Зваживши на це, можна припускати, що відмінності у Θ та μ_{eff} слід розглядати не тільки з точки зору зміни концентрацій елементу, а й з точки зору конкретної структури, що утворюється при синтезі. Оскільки ВЕО – це системи з різними оксидами, то цілком зрозуміло, що в них можуть бути реалізуватися різні локальні оточення для різних іонів, тип яких буде сильно залежати від різних чинників, зокрема умов синтезу. Зокрема, за даним робіт [17] та [18], температура Неєля R-ВЕО складають 120 та 113 К, відповідно за даними магнітних досліджень, та 135 К та 140 К, відповідно за даними нейтронографічних досліджень, що відноситься до значної ролі магнітних флуктуацій внаслідок можливої кластерізації.

Отже різниця в магнітних моментах та температурах Кюрі навіть для ВЕО номінального складу може бути обумовлена дещо відмінними умовами синтезу зразків та можливими ефектами релаксації структури, що відмічена в [26]. Хоча не виключено, що при вимірюванні температурних залежностей магнітної сприйнятливості зразка О44

випадково до наважки для вимірювань попали сторонні домішки. У випадку слабкомагнітних речовин, при їх малій масі, такі домішки можуть значно спотворити результат.

Таблиця 3.2 містить розраховані магнітні моменти за рівнянням:

$$\mu_{eff}^2 = c_{Co}\mu_{Co}^2 + c_{Ni}\mu_{Ni}^2 + c_{Cu}\mu_{Cu}^2 . \quad (3.4)$$

При розрахунках брали значення магнітного моменту з таблиці 3.3. В цьому випадку використовували величини магнітних моментів при заморожуванні орбітального магнітного моменту та максимальне значення магнітних моментів катіонів, одержане експериментально.

З розрахованих даних з таблиці 3.2 видно, що розраховані зміни магнітного моменту при зміні концентрацій елементів в межах, що використані в роботі, досить малі. Для того, щоб визначити настільки концентрація того чи іншого компоненту впливає на експериментальну величину ефективного магнітного моменту побудуємо залежність експериментального значення μ_{eff} від розрахованого значення $\mu_{L=0}$ та μ_{max}. Така залежність зображена на рис. 3.5. Як видно, така залежність є зростаючою, але повної рівності значень між μ_{eff} від $\mu_{L=0}$ або μ_{max} ми не спостерігаємо. Це говорить про те, що не тільки магнітний стан атомів відіграє важливу роль, але й структурні особливості.

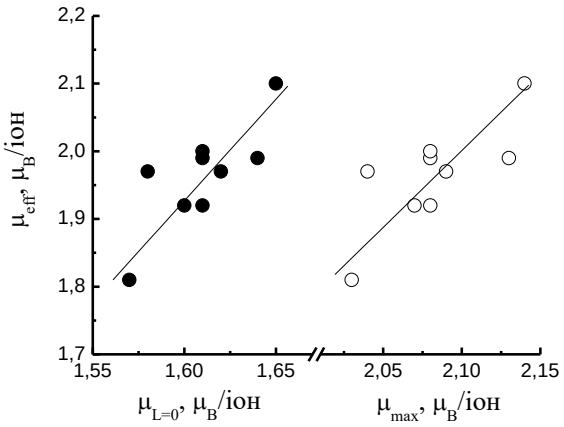


Рис.3.5. Залежність експериментального значення μ_{eff} від $\mu_{L=0}$ та μ_{max}.

Дійсно, при повному виморожуванні орбітального магнітного моменту, магнітний момент іону може бути знайдений як:

$$\mu_{іону} = 2\mu_B[S(S+1)]^{1/2}, \quad (3.5)$$

де S – сумарний спін іону, а 2 – відповідає g-фактору вільного електрону.

Якщо такого виморожування немає, то для перехідних металів групи заліза [23]:

$$\mu_{іону} = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2}, \quad (3.6)$$

де L – сумарний орбітальний магнітний момент.

Однак, в багатьох випадках, як рівняння (3.5), так і рівняння (3.6), дають лише наближену оцінку магнітних моментів 3d-перехідних металів [23]. В цьому випадку розглядають часткову заморожування магнітних моментів і (3.6) може бути поданий у випадку:

$$\mu_{іону} = [4S(S+1) + \beta L(L+1)]^{1/2}, \quad (3.7)$$

де β - коефіцієнт, що визначає долю заморожування орбітального моменту.

Оскільки β буде визначатися локальним оточенням, тобто структурою компонентів, то цілком зрозуміло, що повної відповідності між розрахованими та експериментальними величинами спостерігатися не буде.

Вочевидь, це стосується і температури Кюрі Θ. Остання буде визначатися характером обмінних взаємодій між даним катіоном та катіонами з першої та другої координаційних сфер [23,27]

IV. ВИСНОВКИ

1. Проведено синтез зразків ВЕО CoCuNiMgZnO з незначним відхиленням вмісту міді та кобальту від номінального. Показано, що використані варіації складу Co та Cu не змінюють ГЦК структуру кам‘яної солі, але надлишок Cu призводить до сильного спотворення ГЦК комірки, що може розглядатися наслідком зростання впливу ефекту Яна-Теллора, що проявляється в октаедрах CuO_6.
2. Термомагнітні дослідження з використанням методу Фарадея показали, що синтезовані зразки характеризуються парамагнітною залежністю магнітної сприйнятливості з від‘ємною температурою Кюрі, що вказує на збереження антиферомагнітної взаємодії, притаманної ВЕО CoCuNiMgZn при відхиленні вмістів Co та Cu від номінального.
3. Отримані значення ефективних магнітних моментів можуть бути лише частково пояснені з точки зору вмістів магнітоактивних атомів. Їх величина визначається ще й певними відмінностями у структурі, що може виникати не тільки внаслідок впливу надлишкових компонентів, але й певними відмінностями у структурі внаслідок незначної різниці в умовах синтезу.

V. СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТУРАТУРИ

1. Entropy-stabilized oxides / [C. M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballegh, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo and J.-P. Maria] — Nat. Commun. 2015, 6, 8485.
2. High-Entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties / [A. Sarkar, Q. Wang, A. Schiele, M. R. Chellali, S. S. Bhattacharya, D. Wang, T. Brezesinski, H. Hahn, L. Velasco and B. Breitung] — Adv. Mater., 2019, 31, 1806236.

3. Multicomponent equiatomic rare earth oxides / [R. Djenadic, A. Sarkar, O. Clemens, C. Loho, M. Botros, V. S. K. Chakravadhanula, C. Kübel, S. S. Bhattacharya, A. S. Gandhi and H. Hahn] — Mater. Res. Lett., 2017, 5, 102– 109.
4. High-entropy monoborides: Towards superhard materials / [S. Jiang, T. Hu, J. Gild, N. Zhou, J. Nie, M. Qin, T. Harrington, K. Vecchio and J. Luo] — Scr. Mater., 2018, 142, 116–120.
5. Synthesis and microstructure of the (Co, Cr, Fe, Mn, Ni) 3O4 high entropy oxide characterized by spinel structure / [J. Dąbrowa, M. Stygar, A. Mikuła, A. Knapik, K. Mroczka, W. Tejchman, M. Danielewski and M. Martin] — Mater. Lett., 2018, 216, 32–36.
6. A. J. Wright A step forward from high-entropy ceramics to compositionally complex ceramics: a new perspective / A. J. Wright and J. Luo — J. Mater. Sci., 2020, 55, 9812–9827.
7. Liquid Chromatography Microfluidics for Detection and Quantification of Urine Albumin Using Linear Regression Method / [W. Zhang, A. R. Mazza, E. Skoropata, D. Mukherjee, B. Musico, J. Zhang, V. M. Keppens, L. Zhang, K. Kisslinger, E. Stavitski, M. Brahlek, J. W. Freeland, P. Lu and T. Z. Ward] — ACS Nano, 2020, 14, 13030–13037.
8. Photocatalytic hydrogen evolution on a high-entropy oxide / [D. A. Vinnik, E. A. Trofimov, V. E. Zhivulin, O. V. Zaitseva, S. A. Gudkova, A. Y. Starikov, D. A. Zherebtsov, A. A. Kirsanova, M. Häßner and R. Niewa] — Ceram. Int., 2019, 45, 12942–12948.
9. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency / [A. Sarkar, C. Loho, L. Velasco, T. Thomas, S. S. Bhattacharya, H. Hahn and R. Djenadic] — Dalton Trans., 2017, 46, 12167–12176.

10. Magnetic properties of high entropy oxides / [B. Musicó, Q. Wright, T. Z. Ward, A. Grutter, E. Arenholz, D. Gilbert, D. Mandrus and V. Keppens] — Phys. Rev. Mater., 2019, 3, 104416.
11. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides / [D. Bérardan, S. Franger, A. K. Meena and N. Dragoe] — J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 9536–9541.
12. Exchange interactions and long-range magnetic order in the (Mg, Co, Cu, Ni, Zn) O entropy-stabilized oxide: A theoretical investigation / [J. L. Braun, C. M. Rost, M. Lim, A. Giri, D. H. Olson, G. N. Kotsonis, G. Stan, D. W. Brenner, J.-P. Maria and P. E. Hopkins] — Adv. Mater., 2018, 30, 1805004.
13. Entropy-stabilized metal oxide solid solutions as CO oxidation catalysts with high-temperature stability / [H. Chen, J. Fu, P. Zhang, H. Peng, C. W. Abney, K. Jie, X. Liu, M. Chi and S. Dai] — J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 11129 – 11133.
14. J. M. D. Coey Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction / J. M. D. Coey — Magnetism and magnetic materials, 2010.
15. P. W. Anderson Magnetism mechanism in ZnO and ZnO doped with nonmagnetic elements X (X= Li, Mg, and Al): A first-principles study / P. W. Anderson and H. Hasegawa — Phys. Rev., 1955, 100, 675–681.
16. C. Zener Classical theory of the temperature dependence of magnetic anisotropy energy / C. Zener — Phys. Rev., 1954, 96, 1335–1337.
17. M. P. Jimenez-Segura , T. Takayama, D. Bérardan , A. Hoser, M. Reehuis , H. Takagi, N. Dragoe. Long-range magnetic ordering in rocksalt-type high-entropy oxides.// Appl. Phys. Lett. 114, 122401 (2019)
18. Long-Range Antiferromagnetic Order in a Rocksalt High Entropy Oxide. / [J. Zhang, J. Yan, S. Calder, Q. Zheng, M. A. McGuire, D. L. Abernathy, Y. Ren, S. H. Lapidus, K. Page, H. Zheng, J. W. Freeland, J. D. Budai and R. P. Hermann] — Chem. Mater., 2019, 31, 3705–3711.

19. Z. Rák and D. W. Brenner, Exchange interactions and long-range magnetic order in the (Mg,Co,Cu,Ni,Zn)O entropy-stabilized oxide: A theoretical investigation / [Z. Rák and D. W. Brenner] — J. Appl. Phys., 2020, 127, 185108.
20. J.B. Goodenaugh — Phys.Rev. 100, 564 (1955), J. Phys. Chem. Sol. 6, 287 (1958).
21. J. Kanamori — J. Phys. Chem. Sol. 6, 287 (1958)
22. J. M. D. Coey In Functional Metal Oxides: New Science and Novel Applications / [J. M. D. Coey, M. Venkatesan, H. Xu] — ed. S. B. Ogale, T. V. Venkatesan and M. G. Blamire, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013, pp. 221–244.
23. Вонсовский С. В. Магнетизм – Москва: Наука, 1971. – 1032 с.
24. Abhishek Sarkar Magnetic properties of high entropy oxides / Abhishek Sarkar, Robert Kruk,Horst Hahn — Dalton Trans., 2021, Advance Article https://doi.org/10.1039/D0DT04154H
25. A.D. Dupuy Entropic phase transformation in nanocrystalline high entropy oxides / A.D. Dupuy, X. Wang, J.M. Schoenung — Mater. Res. Let., (2019), V.7, N2, P.60-67, DOI: 10.1080/21663831.2018.1554605.
26. Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high entropy oxides / [Berardan, A.K. Meena, S. Franger, C. Herrero, N. Dragoe.] — J. Alloys Compd. 704 (2017) 693-700
27. Дж. Смарт. Эффективное поле в теории магнетизма. – М. Мир. – 1968 – 271 с.