

尖晶石铁氧体 $Ti_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 中阳离子分布和 Ti 离子磁矩的实验研究

徐静 齐伟华 纪登辉 李壮志 唐贵德 张晓云 尚志丰 朗莉莉

Study on cation distribution and magnetic moment of Ti ions in spinel ferrites $Ni_{1-x}Ti_xFe_2O_4$

Xu Jing Qi Wei-Hua Ji Deng-Hui Li Zhuang-Zhi Tang Gui-De Zhang Xiao-Yun Shang Zhi-Feng
Lang Li-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 017501 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.017501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

自旋为 1/2 的 XY 模型亚铁磁棱型链的物性和有序-无序竞争

Properties and order-disorder competition of spin-1/2 XY model in the ferrimagnetic diamond chain

物理学报.2012, 61(18): 187502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187502>

Y 对 Fe-Si-B 合金非晶形成能力及软磁性能的影响

Influence of Y addition on the glass forming ability and soft magnetic properties of Fe-Si-B amorphous alloy

物理学报.2012, 61(15): 157502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157502>

醋酸锌热解温度对 ZnO 纳米棒的结构及光学性质的影响

Influence of thermal decomposition temperature of zinc acetate on the structural and the optical properties of ZnO nanorods

物理学报.2013, 62(4): 049102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.049102>

单畴 GdBCO 超导块材制备方法的改进及超导特性研究

Fabrication method improvement and superconducting property investigation of single domain GdBCO bulk superconductors

物理学报.2011, 60(4): 047401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.047401>

用一种新的装配方式制备单畴 GdBCO 超导块材

Fabrication of single-domain GdBCO bulk superconductors using a novel configuration

物理学报.2011, 60(3): 037401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.037401>

尖晶石铁氧体 $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 中阳离子分布和 Ti 离子磁矩的实验研究*

徐静¹⁾²⁾ 齐伟华¹⁾ 纪登辉¹⁾³⁾ 李壮志¹⁾ 唐贵德^{1)†} 张晓云¹⁾
尚志丰¹⁾ 朗莉莉¹⁾

1) (河北省新型薄膜材料实验室, 河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050024)

2) (河北工程大学理学院, 邯郸 056038)

3) (六盘水师范学院物理与电子科学系, 六盘水 553004)

(2014年5月22日收到; 2014年6月25日收到修改稿)

采用固相反应法制备了系列样品 $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$). 室温下的 X 射线衍射谱表明样品全部为 (A)[B]₂O₄ 型单相立方尖晶石结构, 属于空间群 $Fd\bar{3}m$. 样品的晶格常数随 Ti 掺杂量的增加而增大. 样品在 10 K 温度下的比饱和磁化强度 σ_S 随着 Ti 掺杂量 x 的增加逐渐减小. 研究发现, 当 Ti 掺杂量 $x \geq 0.2$ 时, 磁化强度 σ 随温度 T 的变化曲线出现两个转变温度 T_L 和 T_N . 当温度低于 T_N 时, 磁化强度明显减小; 当温度达到 T_L 时, $d\sigma/dT$ 具有最大值. $\sigma-T$ 曲线的这些特征表明, 由于 Ti 掺杂在样品中出现了附加的反铁磁结构. 这说明样品中的 Ti 离子不是无磁性的 +4 价离子, 而是以 +2 和 +3 价态存在, 其离子磁矩的方向与 Fe 和 Ni 离子的磁矩方向相反. 利用本课题组提出的量子力学方势垒模型拟合样品在 10 K 温度下的磁矩, 得到了 Ti, Fe 和 Ni 三种阳离子在 (A) 位和 [B] 位的分布情况, 并发现在所有掺杂样品中, 80% 的 Ti 离子以 +2 价态占据尖晶石结构的 [B] 位.

关键词: 尖晶石铁氧体, 晶体结构, 磁性

PACS: 75.50.Dd, 75.50.Gg, 91.60.Ed, 74.25.Ha

DOI: 10.7498/aps.64.017501

1 引言

铁氧体是目前应用范围极广的磁性材料. 就其电特性来说, 铁氧体材料的电阻率比金属、合金磁性材料大很多, 并且具有较高的介电性能^[1-8]. 其中尖晶石型铁氧体的化学通式为 (A)[B]₂O₄, 氧离子形成面心立方密堆积排列, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 等过渡族金属阳离子占据氧四面体和八面体间隙, 分别称为 (A) 位和 [B] 位. 各种阳离子在 (A)、[B] 子晶格中的分布情况对铁氧体磁性材料的性能起着至关重要的作用.

目前, 有一些文献报道了关于 Ti 掺杂的

(A)[B]₂O₄ 尖晶石结构的离子分布, 但绝大部分作者认为 Ti 都是无磁矩的 +4 价离子. Kale 等^[9] 制备了多晶样品 $\text{Ni}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$, 认为样品中的 Ti 都是 +4 价离子, 并且认为: 当 Ti^{4+} 离子的掺杂量增加到 $x = 0.7$ 时, 进入 (A) 位的 Ti^{4+} 百分比高达 71%. Chand 等^[10] 制备了铁氧体 $\text{Ni}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$), 他们认为离子磁矩之间的倾角随着 Ti^{4+} 掺杂量的增加而增大. Srivastava 等^[11] 研究了 $\text{Zn}_{0.6+x}\text{Ni}_{0.4}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.08$) 铁氧体, 他们认为 Ti^{4+} 离子全部进入 [B] 位, 并导致离子磁矩之间具有倾角. 另外, 在 Ti 掺杂的 $\text{Mg}_{2-2x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$ 尖晶石研究中, 有人提出少量 Ti 离子呈现 +3 价^[12].

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174069) 和河北省教育厅青年基金 (批准号: QN20131008) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tanggd@mail.hebtu.edu.cn

为定量估算尖晶石铁氧体中的离子分布, 本课题组提出了一个量子力学方势垒模型^[13,14], 使用该模型, 在考虑到不同离子的电离度^[15-17]后, 通过拟合样品在10 K温度下的磁矩实验值, 估算了一些尖晶石铁氧体材料的阳离子分布. 例如 $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2.0$)^[18], $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$)^[19], $\text{Cu}_{x_1}\text{Cr}_{x_2}\text{Fe}_{3-x_1-x_2}\text{O}_4$ ($0.0 \leq x_1 \leq 0.284, 1.04 \geq x_2 \geq 0.656$)^[20] 和 $\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$)^[21]. 在本文中, 我们采用固相反应方法制备了系列样品 $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$). 用X射线衍射仪和物理性能测量系统分别对样品的结构和磁性进行表征. 假设样品中的Ti为 Ti^{2+} 和 Ti^{3+} 离子, 利用量子力学方势垒模型拟合样品在10 K温度下的磁矩^[19-21], 得到了Ti, Fe和Ni三种阳离子在样品中(A)位和[B]位的分布情况.

2 实验细节

2.1 样品制备

采用固相反应方法制备系列样品 $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), 所使用的化学试剂均为分析纯. 实验中将 Fe_2O_3 , NiO和TiO三种氧化物按化学计量比称量后放在玛瑙研钵内, 室温下研磨8 h. 磨好后, 在电阻炉中进行热处理. 在空气中1173 K烧结5 h, 降至室温后继续研磨1 h. 然后在空气中1473 K烧结5 h, 降温后再研磨1 h. 然后将样品压片, 在通有氩气气氛的高温管式炉中升温至1673 K热处理10 h. 最后研磨得到粉末样品, 用于测试.

2.2 样品的表征

我们使用荷兰帕纳科公司生产的X射线衍射(XRD)仪测量样品在室温下的XRD谱, 采用Cu靶 K_α 射线, 波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 工作电流为40 mA, 电压为40 kV. 扫描范围为 15° — 120° , 步长为 0.0167° . 将样品的XRD谱与ICDD卡片库中相同结构物质的卡片进行对比分析, 从而确定样品的相组成和晶体结构. 使用美国量子设计公司生产的物理性能测量系统测量样品的磁性. 在50 mT的磁场作用下, 从300 K到10 K 测量样品比磁化强

度随温度的变化曲线(σ - T 曲线). 在温度降至10 K和回升至300 K时分别测量样品的磁滞回线(σ - H 曲线).

3 实验结果与分析

3.1 X射线衍射谱分析

图1为系列样品 $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)的XRD谱, 表明样品全部为单相立方尖晶石结构, 属于空间群 $Fd\bar{3}m$. 从图1的插图可以看出衍射峰的峰位随Ti掺杂量的增加向低衍射角方向移动, 说明样品的晶格常数 a 随Ti掺杂量的增加而增大. 利用X'Pert HighScore Plus软件拟合样品的XRD谱得到了系列样品的晶格常数 a 、晶胞体积 V 、氧离子与(A)位和[B]位金属离子之间的距离 d_{AO} 和 d_{BO} , 以及(A)位和[B]位金属离子之间的距离 d_{AB} . 表1列出了这些数据. 图2示出了晶格常数 a 随Ti掺杂量 x 的变化关系.

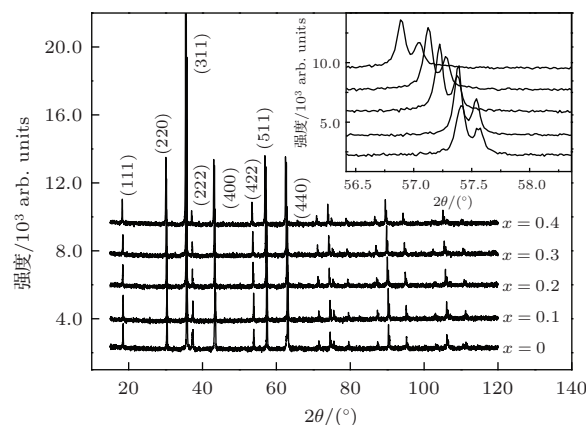


图1 系列样品 $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的XRD谱

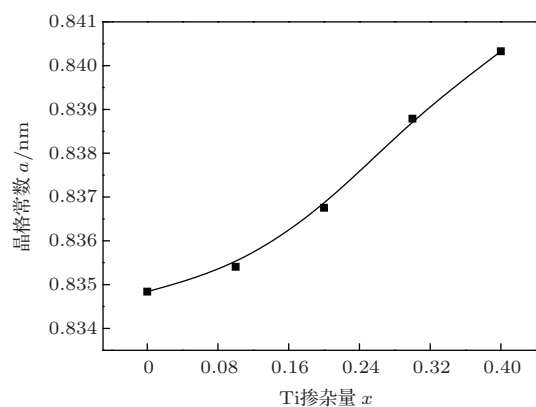


图2 系列样品 $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的晶格常数 a 随Ti掺杂量的变化

利用 X'Pert HighScore Plus 软件估算了样品的晶粒粒径, 发现所有样品的晶粒粒径都大于 100 nm. 因而在分析样品磁性时可不考虑晶粒表面效应的影响.

表 1 系列样品 $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的晶格常数 a , (A)、[B] 位阳离子与最近邻氧离子之间的距离 d_{AO} 、 d_{BO} , 以及最近邻 (A)、[B] 位阳离子之间的距离 d_{AB}

| 样品 | x | $a/\text{\AA}$ | $d_{\text{AO}}/\text{\AA}$ | $d_{\text{BO}}/\text{\AA}$ | $d_{\text{AB}}/\text{\AA}$ |
|---|-----|----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| NiFe_2O_4 | 0.0 | 8.348 | 1.894 | 2.038 | 3.461 |
| $\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 0.1 | 8.354 | 1.896 | 2.040 | 3.463 |
| $\text{Ti}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 0.2 | 8.368 | 1.899 | 2.043 | 3.469 |
| $\text{Ti}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 0.3 | 8.388 | 1.903 | 2.048 | 3.477 |
| $\text{Ti}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 0.4 | 8.403 | 1.907 | 2.052 | 3.484 |

3.2 样品的磁性分析

在 10 K 和 300 K 温度下系列样品 $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 的磁滞回线如图 3 所示. 表 2 列出了从图 3 得到样品的比饱和磁化强度 σ_S 随 Ti 掺杂量变化的数据. 可以看出, 随着 Ti 掺杂量 x 的增加, 样品的比饱和磁化强度 σ_S 逐渐减小. 有趣的是, 当 Ti 掺杂量 $x \leq 0.2$

时, 在 300 K 测得的饱和磁化强度 $\sigma_{S-300\text{K}}$ 小于在 10 K 测得的饱和磁化强度 $\sigma_{S-10\text{K}}$, 而当 Ti 掺杂量 $x \geq 0.3$ 时, 却是 $\sigma_{S-300\text{K}} \geq \sigma_{S-10\text{K}}$. 图 4(a) 给出样品在 50 mT 磁场下比磁化强度 σ 随温度 T 的变化曲线. 图 4(b) 给出相应的 $d\sigma/dT$ 随温度 T 的变化曲线. 很明显, 当 $x \geq 0.2$ 时存在两个转变温度, T_L 和 T_N . 当 $T > T_N$ 时, $d\sigma/dT < 0$; 当 $T = T_N$ 时, $d\sigma/dT = 0$; 当 $T < T_N$ 时, $d\sigma/dT > 0$; 当 $T = T_L$ 时, $d\sigma/dT$ 达到最大值. T_L 和 T_N 的数值列于表 2 中. 可见 T_L 从 $x = 0.2$ 时的 143 K 增加到 $x = 0.4$ 时的 216 K.

样品磁矩随测试温度变化的这种现象和典型的反铁磁材料 MnO, FeO 和 NiO 的磁性行为很相似 [22-24], 说明由于 Ti 掺杂在样品中出现了一个附加的反铁磁相. 据此现象, 我们认为 Ti 离子不是 +4 价, 而是以 +2 价和 +3 价态存在于尖晶石结构的子晶格中. 在低温下, Ti 离子磁矩的方向与 Fe 和 Ni 反平行排列. 随着温度的升高, Ti 离子与 Fe(Ni) 离子磁矩的方向之间出现夹角, 当温度高于 T_N 时, Ti 离子处于顺磁态.

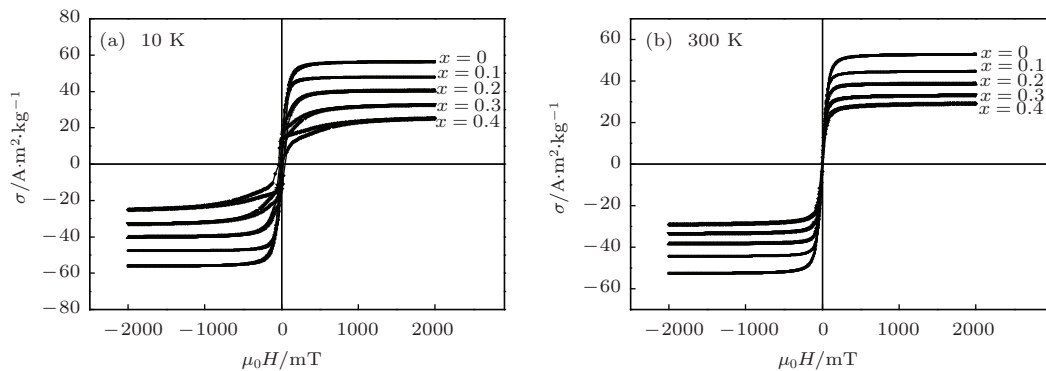


图 3 系列样品 $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 在不同温度下的磁滞回线

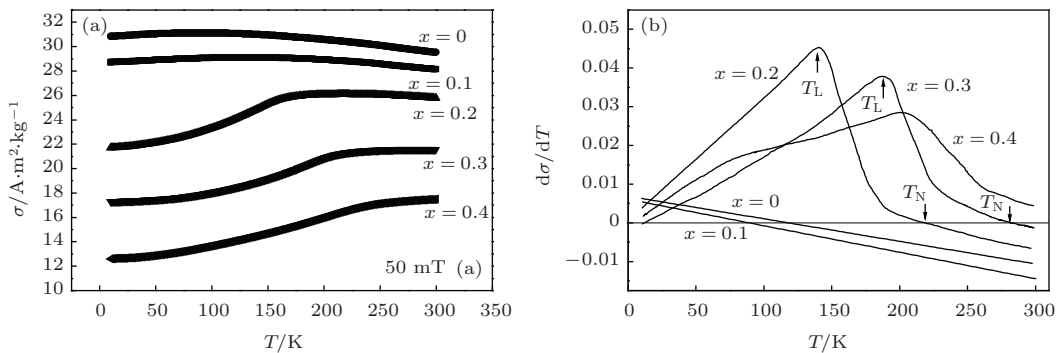


图 4 系列样品 $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 在 50 mT 磁场下的比磁化强度 σ 随测试温度 T 的变化曲线 (a) 和 $d\sigma/dT-T$ 曲线 (b)

表2 系列样品 $Ti_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 在 10 K 和 300 K 温度下的比饱和磁化强度 σ_s 和 10 K 温度下平均每个分子的磁矩 μ_{exp}

| 样品 | x | T_L | T_N | σ_s-10K / $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ | σ_s-300K / $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ | μ_{exp} / $\mu_B \cdot formula^{-1}$ |
|--|-----|-------|-------|---|--|---|
| NiFe ₂ O ₄ | 0.0 | — | — | 55.73 | 52.35 | 2.339 |
| Ti _{0.1} Ni _{0.9} Fe ₂ O ₄ | 0.1 | — | — | 47.55 | 44.17 | 1.986 |
| Ti _{0.2} Ni _{0.8} Fe ₂ O ₄ | 0.2 | 143 | 219 | 39.75 | 38.17 | 1.653 |
| Ti _{0.3} Ni _{0.7} Fe ₂ O ₄ | 0.3 | 186 | 278 | 31.36 | 32.76 | 1.298 |
| Ti _{0.4} Ni _{0.6} Fe ₂ O ₄ | 0.4 | 216 | — | 22.29 | 28.24 | 0.918 |

在低温下 Ti 离子磁矩的方向与 Fe 和 Ni 反平行排列的这种现象, 为本课题组稍早提出的尖晶石铁氧体磁有序的新模型^[19-21] 提供了一个清晰的实验依据. 根据这个模型, 尖晶石铁氧体中过渡金属离子的 3d 电子数目 $n_d \leq 4$ 时, 其离子磁矩与占据相同子晶格的 Fe 离子 (以及 $n_d > 5$ 的 Co, Ni, Cu 离子) 磁矩反平行排列.

这个模型的要点是, 在含有 3d 过渡金属的磁性氧化物中, 氧离子外层轨道的 2p 电子以不同的概率在相邻的金属离子间跳跃, 跳跃过程中电子的自旋方向保持不变, 形成金属离子间的巡游电子, 金属离子的 3d 电子 (包括局域电子和巡游电子) 自旋方向都要受到洪特定则的限制. 具体内容可分为两条:

首先, 在 O 离子的外层轨道以一定概率 (考虑到电离度) 存在两个自旋相反的 2p 电子. 由于 O 离子的第二电子亲和能为 8.08 eV, 从 Ti 到 Cu 过渡金属自由原子的第二电离能在 13.58 到 20.29 eV 之间, 第三电离能在 27.49 到 36.83 eV 之间, 所以 O 离子的 2p 电子有一定的概率在临近的阳离子间跳跃, 成为在阳离子间巡游电子的媒介. 铁氧体产生磁有序的基本原因是巡游电子从一个离子转移到临近离子时其自旋方向保持不变^[22-24], 从而导致一个 O 离子周围的阳离子按键长键角的不同分成两组, 在每组阳离子中巡游电子的方向相同, 但两组阳离子的巡游电子方向相反, 以使体系能量最低. 利用这个模型, 很容易理解尖晶石铁氧体 MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Ni, Cu$) 中 (A)、[B] 位离子磁矩的反平行排列, 以及氧化物 MO ($M=Mn, Fe, Co, Ni$ 等) 的反铁磁序形成机理: 自旋相反的 2p 电子作为金属离子间 3d 电子间接交换作用的媒介, 把一个 O 离子周围的金属离子分成磁矩反平行的两组.

其次, 在同一组阳离子中, 由于巡游电子在跳跃过程中自旋的方向保持不变, 过渡金属离子的 3d

电子 (包括局域电子和巡游电子) 自旋的方向必须遵守洪特定则. 对于自由原子而言, 当电子数小于或等于半满时, 其电子自旋方向趋于一致, 当电子数大于半满时, 多余的电子自旋将反方向排列. 对于 3d 过渡族金属, 其 3d 壳层最多只能容纳 5 个自旋方向相同的电子^[22-24]. 因此, 在尖晶石型铁氧体 MFe_2O_4 中, 如果 M 是 Fe, Co, Ni, Cu 等, 其 2 价和 3 价离子中 3d 电子数 $n_d \geq 5$, 巡游电子的自旋方向与这些阳离子多数 3d 电子的自旋方向 (简称多数自旋) 相反, 导致这些阳离子的磁矩方向平行排列; 如果 M 是 Ti 或 Cr, 其 2 价和 3 价离子中 3d 电子数 $n_d \leq 4$, 当巡游电子到达 $Ti^{2+}, Ti^{3+}, Cr^{2+}$ 和 Cr^{3+} 时, 其自旋方向要与这些离子的多数自旋方向平行排列, 又由于巡游电子在巡游过程中自旋方向保持不变, 所以必须要求这些离子的磁矩方向与 Fe, Co, Ni, Cu 等离子的磁矩方向反平行排列.

另外, 从离子电离能的角度考虑, Ti, Fe 和 Ni 的第二电离能分别为 13.58, 16.18 和 18.17 eV, 第三电离能分别为 27.49, 30.65 和 35.17 eV, 而 Ti 的第四电离能 (43.27 eV) 远远大于 Fe 和 Ni 的第二、三电离能. 因此在尖晶石结构中存在二价 Fe 和 Ni 离子的情况下, 不可能出现 Ti^{4+} 离子.

4 通过拟合 10 K 温度下样品的磁矩估算样品的阳离子分布

利用本课题组提出的估算尖晶石铁氧体的阳离子分布的方法^[17-21], 主要考虑四个因素对阳离子分布的影响: 阳离子电离能和阴阳离子间的间距、相邻阴阳离子间的泡利排斥能、电荷密度平衡趋势和电离度^[16]. 系列样品 $Ti_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 的离子分布表达式可写为如下形式:

$$(Ti_{y_1}^{3+} Ni_{y_2}^{3+} Fe_{y_3}^{3+} Ti_{y_4}^{2+} Ni_{y_5}^{2+} Fe_{y_6}^{2+})$$

$$\cdot \left[\text{Ti}_{x_1-y_1-y_4-z_1}^{2+} \text{Ni}_{x_2-y_2-y_5-z_2}^{2+} \right. \\ \left. \cdot \text{Fe}_{3-x_1-x_2-y_3-y_6-z_3}^{2+} \text{Ti}_{z_1}^{3+} \text{Ni}_{z_2}^{3+} \text{Fe}_{z_3}^{3+} \right] \text{O}_4. \quad (1)$$

$$+ R_{B1} \frac{x_1 - y_1 - y_4}{3 - x_1 - x_2 - y_3 - y_6} \Big\}^{-1}. \quad (8)$$

从方程式(1)中可得到

$$y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 = 1, \quad (2)$$

$$y_1 + y_2 + y_3 + z_1 + z_2 + z_3 = N_3, \quad (3)$$

式中的 N_3 是平均每个分子中的三价阳离子总数, 可将 N_3 表示为

$$N_3 = (8/3) [f_{\text{Ti}}x_1 + f_{\text{Ni}}x_2 \\ + (3.0 - x_1 - x_2)f_{\text{Fe}}] - 6.0, \quad (4)$$

其中 f_{Ti} , f_{Ni} 和 f_{Fe} 分别代表 Ti, Ni 和 Fe 的电离度, 其数值分别为 0.9716, 0.8129 和 0.879^[16], 从(1)式中可得到如下比例关系:

$$R_{A1} \frac{x_1}{3 - x_1 - x_2} = \frac{y_1}{y_3}, \\ R_{A2} \frac{x_2}{3 - x_1 - x_2} = \frac{y_2}{y_3}, \\ R_{A4} \frac{x_1}{3 - x_1 - x_2} = \frac{y_4}{y_3}, \\ R_{A5} \frac{x_2}{3 - x_1 - x_2} = \frac{y_5}{y_3}, \\ R_{A6} = \frac{y_6}{y_3}, \quad (5)$$

$$R_{B1} \frac{x_1 - y_1 - y_4}{3 - x_1 - x_2 - y_3 - y_6} = \frac{z_1}{z_3}, \\ R_{B2} \frac{x_2 - y_2 - y_5}{3 - x_1 - x_2 - y_3 - y_6} = \frac{z_2}{z_3}, \quad (6)$$

其中 R_{A1} , R_{A2} , R_{A4} , R_{A5} 和 R_{A6} 分别表示占据(A)位的 Ti^{3+} , Ni^{3+} , Ti^{2+} , Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 相对于 Fe^{3+} 离子的含量比, R_{B1} 和 R_{B2} 分别表示占据[B]位的 Ti^{3+} 和 Ni^{3+} 相对于 Fe^{3+} 离子的含量比. 下面我们将讨论关于这些比值的计算. 从(2)和(5)式, 我们可得到

$$y_3 = (3 - x_1 - x_2) [(3 - x_1 - x_2)(1 + R_{A6}) \\ + R_{A1}x_1 + R_{A2}x_2 + R_{A4}x_1 \\ + R_{A5}x_2]^{-1}. \quad (7)$$

从(3), (5)和(6)式, 我们可得到,

$$z_3 = \left\{ N_3 - \left[1 + R_{A2} \frac{x_2}{3 - x_1 - x_2} \right. \right. \\ \left. \left. + R_{A1} \frac{x_1}{3 - x_1 - x_2} \right] y_3 \right\} \\ \times \left\{ 1 + R_{B2} \frac{x_2 - y_2 - y_5}{3 - x_1 - x_2 - y_3 - y_6} \right.$$

根据我们课题组提出的关于尖晶石结构铁氧体磁有序模型^[19-21], 以及上述3.2节对样品磁性的分析, 我们假设在 10 K 温度下(A)位或[B]位中 Ti 离子的磁矩都与 Fe 和 Ni 离子磁矩反平行排列, 把 $\text{Ti}^{3+}(3d^1)$, $\text{Ti}^{2+}(3d^2)$, $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$, $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$, $\text{Ni}^{3+}(3d^7)$ 和 $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ 离子的磁矩分别表示为 -1 , -2 , 5 , 4 , 3 和 $2\mu_B$. 因此我们从(1)式可以计算出每个分子的平均磁矩,

$$\mu_C = \mu_{\text{BT}} - \mu_{\text{AT}},$$

$$\mu_{\text{AT}} = (5y_3 + 3y_2 - y_1 + 4y_6 + 2y_5 - 2y_4),$$

$$\mu_{\text{B3}} = 4(3 - x_1 - x_2 - y_3 - y_6 - z_3) + 5z_3$$

$$= 4(3 - x_1 - x_2 - y_3 - y_6) + z_3,$$

$$\mu_{\text{B2}} = 2(x_2 - y_2 - y_5 - z_2) + 3z_2$$

$$= 2(x_2 - y_2 - y_5) + z_2,$$

$$\mu_{\text{B1}} = -2(x_1 - y_1 - y_4 - z_1) - z_1$$

$$= -2(x_1 - y_1 - y_4) + z_1,$$

$$\mu_{\text{BT}} = (\mu_{\text{B1}} + \mu_{\text{B2}} + \mu_{\text{B3}}). \quad (9)$$

上式中, μ_{AT} 和 μ_{BT} 分别代表尖晶石结构中(A)和[B]子晶格的磁矩; μ_{B1} , μ_{B2} 和 μ_{B3} 分别代表[B]位的阳离子 Ti, Ni 和 Fe 的磁矩.

根据本课题组提出的量子力学模型^[17-21]可得出占据(A)位的 Ti^{3+} , Ni^{3+} , Ti^{2+} , Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 相对于 Fe^{3+} 的含量比 R_{A1} , R_{A2} , R_{A4} , R_{A5} 和 R_{A6} , 以及占据[B]位的 Ti^{3+} 和 Ni^{3+} 相对于 Fe^{3+} 的离子的含量比 R_{B1} 和 R_{B2} , 表达式如下:

$$R_{A1} = \frac{T(\text{Ti}^{3+})}{T(\text{Fe}^{3+})} = \frac{V(\text{Fe}^{3+})}{V(\text{Ti}^{3+})} \\ \times \exp \left\{ 10.24d_{\text{AO}} \left[V(\text{Fe}^{3+})^{1/2} \right. \right. \\ \left. \left. - c_v V(\text{Ti}^{3+})^{1/2} \right] \right\}, \quad (10)$$

$$R_{A2} = \frac{T(\text{Ni}^{3+})}{T(\text{Fe}^{3+})} = \frac{V(\text{Fe}^{3+})}{V(\text{Ni}^{3+})} \\ \times \exp \left\{ 10.24d_{\text{AO}} \left[V(\text{Fe}^{3+})^{1/2} \right. \right. \\ \left. \left. - V(\text{Ni}^{3+})^{1/2} \right] \right\}, \quad (11)$$

$$R_{A4} = \frac{T(\text{Ti}^{2+})}{T(\text{Fe}^{3+})} = \frac{V(\text{Fe}^{3+})}{V(\text{Ti}^{2+})} \\ \times \exp \left\{ 10.24 \left[d_{\text{AO}} V(\text{Fe}^{3+})^{1/2} - d_{\text{AO}} c_v \right. \right. \\ \left. \left. \times V(\text{Ti}^{2+})^{1/2} - d_{\text{AB}} \right] \right\}$$

$$\times V_{\text{BA}}(\text{Ti}^{2+})^{1/2}] \}, \quad (12)$$

$$R_{\text{A5}} = \frac{T(\text{Ni}^{2+})}{T(\text{Fe}^{3+})} = \frac{V(\text{Fe}^{3+})}{V(\text{Ni}^{2+})}$$

$$\times \exp \left\{ 10.24 \left[d_{\text{AO}} V(\text{Fe}^{3+})^{1/2} - d_{\text{AO}} V(\text{Ni}^{2+})^{1/2} - d_{\text{AB}} \times V_{\text{BA}}(\text{Ni}^{2+})^{1/2} \right] \right\}, \quad (13)$$

$$R_{\text{A6}} = \frac{T(\text{Fe}^{2+})}{T(\text{Fe}^{3+})} = \frac{V(\text{Fe}^{3+})}{V(\text{Fe}^{2+})}$$

$$\times \exp \left\{ 10.24 \left[d_{\text{AO}} V(\text{Fe}^{3+})^{1/2} - d_{\text{AO}} V(\text{Fe}^{2+})^{1/2} - d_{\text{AB}} \times V_{\text{BA}}(\text{Fe}^{2+})^{1/2} \right] \right\}, \quad (14)$$

$$R_{\text{B1}} = \frac{T(\text{Ti}^{3+})}{T(\text{Fe}^{3+})} = \frac{V(\text{Fe}^{3+})}{V(\text{Ti}^{3+})}$$

$$\times \exp \left\{ 10.24 d_{\text{BO}} \left[V(\text{Fe}^{3+})^{1/2} - c_{\text{v}} V(\text{Ti}^{3+})^{1/2} \right] \right\}, \quad (15)$$

$$R_{\text{B2}} = \frac{T(\text{Ni}^{3+})}{T(\text{Fe}^{3+})} = \frac{V(\text{Fe}^{3+})}{V(\text{Ni}^{3+})}$$

$$\times \exp \left\{ 10.24 d_{\text{BO}} \left[V(\text{Fe}^{3+})^{1/2} - V(\text{Ni}^{3+})^{1/2} \right] \right\}. \quad (16)$$

上式中 $V(\text{Ti}^{2+}) = 13.58 \text{ eV}$, $V(\text{Ti}^{3+}) = 27.49 \text{ eV}$, $V(\text{Fe}^{2+}) = 16.18 \text{ eV}$, $V(\text{Fe}^{3+}) = 30.65 \text{ eV}$, $V(\text{Ni}^{2+}) = 18.17 \text{ eV}$ 和 $V(\text{Ni}^{3+}) = 35.17 \text{ eV}$ 分别表示 Ti, Fe 和 Ni 离子的第二、第三电离能. 根据文献 [13, 14], 参数 c_{v} 是势垒形状修正常数, 与离子间的实际势垒偏离方势垒的程度有关. 注意到 Ti 的第二、三电离能明显小于 Fe 和 Ni, 但 Ti^{2+} 离子的有效半径 (6 配位时有效半径为 0.86 nm) 却明显大于 Fe^{2+} (0.78 nm) 和 Ni^{2+} (0.69 nm) [25]. 所以相对于 Fe 和 Ni 离子来说, 与 Ti 离子相关的势垒偏离方势垒的程度要大一些. 因此, 对于 Fe 和 Ni 离子, 我们设 $c_{\text{v}} = 1.0$; 而对于 Ti 离子, 我们在拟合过程中确定 c_{v} . 在 (10)—(16) 式中, (A) 位与 [B] 位阳离子到最近邻氧离子的距离 d_{AO} , d_{BO} , 以及 (A) 位阳离子到 [B] 位阳离子的距离 d_{AB} , 直接采用表 1 所示的实验数据. $V_{\text{BA}}(\text{Ti}^{2+})$, $V_{\text{BA}}(\text{Ni}^{2+})$ 和 $V_{\text{BA}}(\text{Fe}^{2+})$ 分别表示在样品的高温热处理过程中, 电荷密度平衡趋势迫使一部分离子半径较大的 Ti^{2+} , Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 离子从间隙较大的 [B] 位进入间隙较小的 (A)

位所需越过的等效势垒高度.

由于有效半径较大以及电离能较大的离子较难进入 (A) 位, 我们假设不同元素相应的势垒高度间存在关系,

$$V_{\text{BA}}(\text{Ni}^{2+}) = V_{\text{BA}}(\text{Ti}^{2+}) \times \frac{V(\text{Ni}^{2+})r(\text{Ni}^{2+})}{V(\text{Ti}^{2+})r(\text{Ti}^{2+})}, \quad (17)$$

$$V_{\text{BA}}(\text{Fe}^{2+}) = V_{\text{BA}}(\text{Ti}^{2+}) \times \frac{V(\text{Fe}^{2+})r(\text{Fe}^{2+})}{V(\text{Ti}^{2+})r(\text{Ti}^{2+})}. \quad (18)$$

其中 $r(\text{Ti}^{2+})$, $r(\text{Ni}^{2+})$ 和 $r(\text{Fe}^{2+})$ 分别是 Ti^{2+} , Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 离子在 6 配位时的有效离子半径 [25].

对每一个样品来说, 有 22 个未知的参数: y_1 — y_6 , z_1 — z_3 , N_3 , R_{A1} , R_{A2} , R_{A4} , R_{A5} , R_{A6} , R_{B1} , R_{B2} , $V_{\text{BA}}(\text{Ti}^{2+})$, $V_{\text{BA}}(\text{Ni}^{2+})$, $V_{\text{BA}}(\text{Fe}^{2+})$, μ_{C} 和 c_{v} . 在 (2)—(6) 式和 (9)—(18) 式中共有 20 个独立的方程, 其中 (5), (6) 两式共含 7 个方程. 所以, 为了拟合一个样品的实验磁矩, 我们至少需要两个参数的值, 例如 $V_{\text{BA}}(\text{Ti}^{2+})$ 和 c_{v} . 对于我们的系列样品, 假设 $V_{\text{BA}}(\text{Ti}^{2+})$ 随 Ti 的掺杂是线性变化的, 因而需要 Ti 含量不同的两个 $V_{\text{BA}}(\text{Ti}^{2+})$ 值.

通过拟合 10 K 温度下样品磁矩随 Ti 含量的变化, 得到参数 $c_{\text{v}} = 1.19$, 以及 $x = 0.1$ 和 $x = 0.3$ 时 $V_{\text{BA}}(\text{Ti}^{2+})$ 值, 分别为 1.456 和 1.763, 同时由方程 (17) 和 (18) 得到 $V_{\text{BA}}(\text{Ni}^{2+})$ 和 $V_{\text{BA}}(\text{Fe}^{2+})$ 的数值, 分别列于表 3 中. 在拟合过程中得到了 Ti, Ni, Fe 离子在 (A) 位和 [B] 位含量随着 Ti 掺杂量 x 的变化关系, 如表 3 所示.

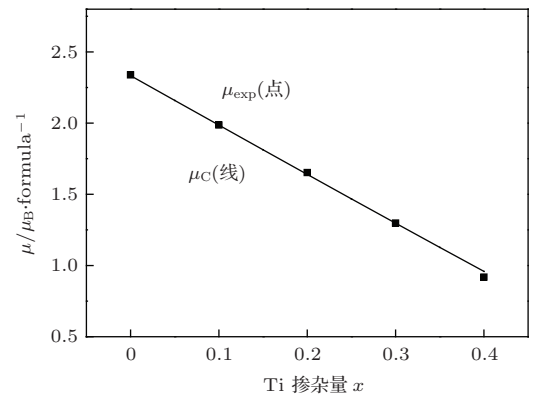


图 5 系列样品 $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 在 10 K 下平均每个分子磁矩的实验值和拟合值随 Ti 含量 x 的变化关系

表3 应用量子力学方势垒模型拟合系列样品 $Ti_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 在 10 K 的磁矩给出的阳离子在 (A) 位和 [B] 位的含量, 以及 Ti^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 离子从 [B] 位进入 (A) 位所需越过的等效势垒高度 $V_{BA}(Ti^{2+})$, $V_{BA}(Ni^{2+})$, $V_{BA}(Fe^{2+})$. N_3 为平均每个分子中 3 价阳离子的含量, μ_C 为平均每个分子磁矩的拟合值

| x | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| N_3 | 0.8558 | 0.8981 | 0.9403 | 0.9827 | 1.0251 |
| $V_{BA}(Ti^{2+})/eV$ | 1.3025 | 1.4560 | 1.6095 | 1.7630 | 1.9165 |
| $V_{BA}(Ni^{2+})/eV$ | 1.3982 | 1.5630 | 1.7278 | 1.8926 | 2.0574 |
| $V_{BA}(Fe^{2+})/eV$ | 1.4075 | 1.5734 | 1.7393 | 1.9051 | 2.0710 |
| $\mu_C/\mu_B \cdot formula^{-1}$ | 2.333 | 1.986 | 1.640 | 1.297 | 0.959 |
| A 位 | | | | | |
| Ti^{3+} | 0.0000 | 0.0082 | 0.0174 | 0.0277 | 0.0386 |
| Ni^{3+} | 0.1072 | 0.1048 | 0.0996 | 0.0922 | 0.0828 |
| Fe^{3+} | 0.5291 | 0.5754 | 0.6166 | 0.6530 | 0.6850 |
| Ti^{2+} | 0.0000 | 0.0084 | 0.0144 | 0.0185 | 0.0210 |
| Ni^{2+} | 0.0803 | 0.0616 | 0.0465 | 0.0345 | 0.0251 |
| Fe^{2+} | 0.2835 | 0.2417 | 0.2054 | 0.1742 | 0.1476 |
| B 位 | | | | | |
| Ti^{3+} | 0.0000 | 0.0030 | 0.0060 | 0.0093 | 0.0131 |
| Ni^{3+} | 0.0455 | 0.0395 | 0.0350 | 0.0314 | 0.0284 |
| Fe^{3+} | 0.1740 | 0.1672 | 0.1657 | 0.1691 | 0.1772 |
| Ti^{2+} | 0.0000 | 0.0804 | 0.1621 | 0.2446 | 0.3273 |
| Ni^{2+} | 0.7671 | 0.6941 | 0.6189 | 0.5419 | 0.4638 |
| Fe^{2+} | 1.0134 | 1.0157 | 1.0124 | 1.0037 | 0.9902 |

图5 给出样品中平均每个分子磁矩的拟合值(线)和实验值(点)随 Ti 掺杂量 x 的变化关系, 可看出拟合值与实验值符合得非常好. 图6(a)—(c) 给出了平均每个分子中 Fe, Ti, Ni 离子在 (A) 位和 [B] 位含量随着 Ti 掺杂量 x 的变化关系, 图6(d) 给出平均每个分子中 Fe, Ti, Ni 离子(不区分化合价)在 (A) 位和 [B] 位的分布. 从图6(b) 可以看出, 80% 的 Ti 离子以 +2 价状态占据 [B] 位, 而 [B] 位 Ti^{3+} 以及 (A) 位 Ti^{2+} , Ti^{3+} 离子含量非常少, 这个结果与其他作者认为 Ti 离子主要分布在 [B] 的观点一致, 不同之处在于我们给出在 [B] 位的 Ti 离子绝大部分是二价离子, 而其他作者认为是 4 价离子^[9-12]. 从图6(c) 可以看出, 77% 的 Ni 离子以 +2 价状态占据 [B] 位, 这与其他作者认为 Ni 离子作为二价离子占据 [B] 位的传统观点^[22-24] 基本一致. 从图6(d)

看出, 在 [B] 位的 Fe 离子含量明显多于 Ti 或 Ni 的离子含量, 所以样品磁矩的方向与 Fe 离子的磁矩方向一致; 在 [B] 位离子含量变化的最大特点是与 Fe 离子磁矩反平行的 Ti 离子替代与 Fe 离子磁矩平行的 Ni 离子, 成为导致样品磁矩随 Ti 掺杂量的增加而减小的主要原因. 从图6(a) 看出, 随着 Ti 掺杂量的增加, 在 (A) 位 Fe^{3+} ($5\mu_B$) 离子增加, Fe^{2+} ($4\mu_B$) 离子减少, 也是导致样品磁矩随 Ti 掺杂量的增加而减小的一个原因.

应注意到, 在(4) 式中我们还引入了电离度^[16], 导致样品分子式中三价离子总数 N_3 从 0.8558 变化到 1.0251, 而不是传统意义上的常数 2.

特别值得注意的是, 与许多其他拟合方法不同, 对于 Ti 掺杂量不同的 5 个样品, 利用样品磁矩

的实验值和所给出的方程,可直接估算出样品的离子含量,其中只需要3个拟合参数, $c_v = 1.19$, 以及 $x = 0.1$ 和 $x = 0.3$ 时 $V_{BA}(Ti^{2+})$ 值,分别为1.456和1.763. 这个特点与我们此前的报道^[17-21]一致. 此外,对于在样品的高温热处理过程中,在电荷密度

平衡趋势的作用下离子半径较大的 Ti^{2+} , Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 离子从间隙较大的[B]位到间隙较小的(A)位所需越过的等效势垒高度参数 V_{BA} ,我们估算出的值都在2.1 eV以下,这在物理上是合理的. 这些特点都说明我们的模型和估算方法是可信的.

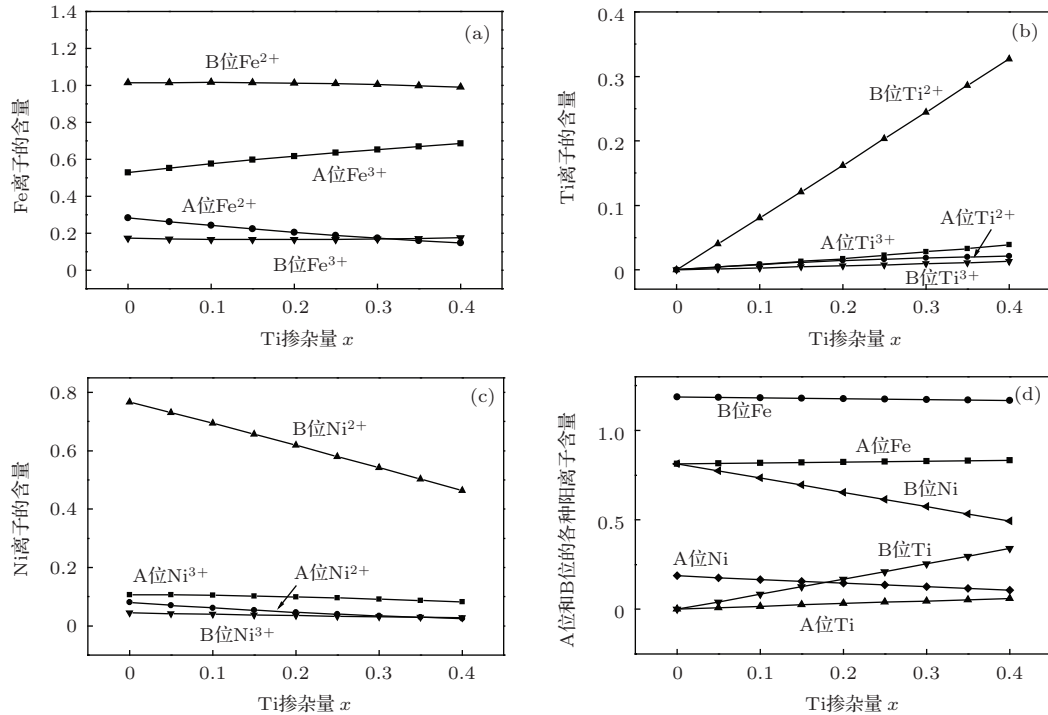


图6 系列样品 $Ti_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 中 Fe(a), Ti(b), Ni(c) 的阳离子分布, 以及 A, B 位不同元素阳离子的分布 (d)

5 X射线衍射谱的 Rietveld 精修

利用 FullProf-Suite 软件和表 3 给出的 Ti, Ni, Fe 在 (A) 位和 [B] 位的阳离子含量, 对系列样品 $Ti_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 的 XRD 谱进行了 Rietveld 精修^[26], 精修过程中保持离子含量不变. 表 4 给出了系列样品在拟合过程中的相关参数, 如峰形因子 R_p 、权重峰形因子 R_{wp} 和符合度 s , 此外, 还列出了系列样品的晶格常数 a . 从表中可看出, 晶格常数 a 与表 1 中给出的数据差别小

表 4 系列样品 $Ti_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 的 XRD 谱的 Rietveld 精修误差参数: 峰形因子 R_p 、权重峰形因子 R_{wp} 和符合度 s , a 为晶格常数

| 样品 | x | $a/\text{\AA}$ | $R_p/\%$ | $R_{wp}/\%$ | s |
|---------------------------|-----|----------------|----------|-------------|------|
| $NiFe_2O_4$ | 0.0 | 8.3485 | 1.81 | 2.83 | 1.63 |
| $Ti_{0.1}Ni_{0.9}Fe_2O_4$ | 0.1 | 8.3542 | 1.73 | 2.32 | 1.27 |
| $Ti_{0.2}Ni_{0.8}Fe_2O_4$ | 0.2 | 8.3677 | 1.78 | 2.50 | 1.37 |
| $Ti_{0.3}Ni_{0.7}Fe_2O_4$ | 0.3 | 8.3877 | 1.85 | 2.70 | 1.44 |
| $Ti_{0.4}Ni_{0.6}Fe_2O_4$ | 0.4 | 8.4037 | 1.82 | 2.47 | 1.27 |

于 0.001 \AA , 参数 R_p , R_{wp} 和 s 均在允许的误差范围内, 这说明根据量子力学方势垒模型拟合出的各种阳离子在 (A) 位和 [B] 位分布是合理的, 图 7 为系列样品的精修效果图.

6 结 论

采用固相反应法制备了系列样品 $Ti_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$). 室温下的 XRD 谱表明样品全部为单相立方尖晶石结构, 属于空间群 $Fd\bar{3}m$. 样品的晶格常数 a 随 Ti 掺杂量的增加而增大. 样品的比饱和磁化强度 σ_S 随着 Ti 掺杂量 x 的增加而逐渐减小. 当 Ti 掺杂量 $x \leq 0.2$ 时, 在 300 K 测得的饱和磁化强度 $\sigma_{S-300 K}$ 小于在 10 K 测得的饱和磁化强度 $\sigma_{S-10 K}$, 而当 Ti 掺杂量 $x \geq 0.3$ 时, 却是 $\sigma_{S-300 K} \geq \sigma_{S-10 K}$. 当 Ti 掺杂量 $x \geq 0.2$ 时, 磁化强度 σ 随温度 T 的变化曲线上出现两个转变温度 T_L 和 T_N . 当 $T > T_N$ 时, $d\sigma/dT < 0$; 当 $T = T_N$ 时, $d\sigma/dT = T_0$; 当 $T < T_N$

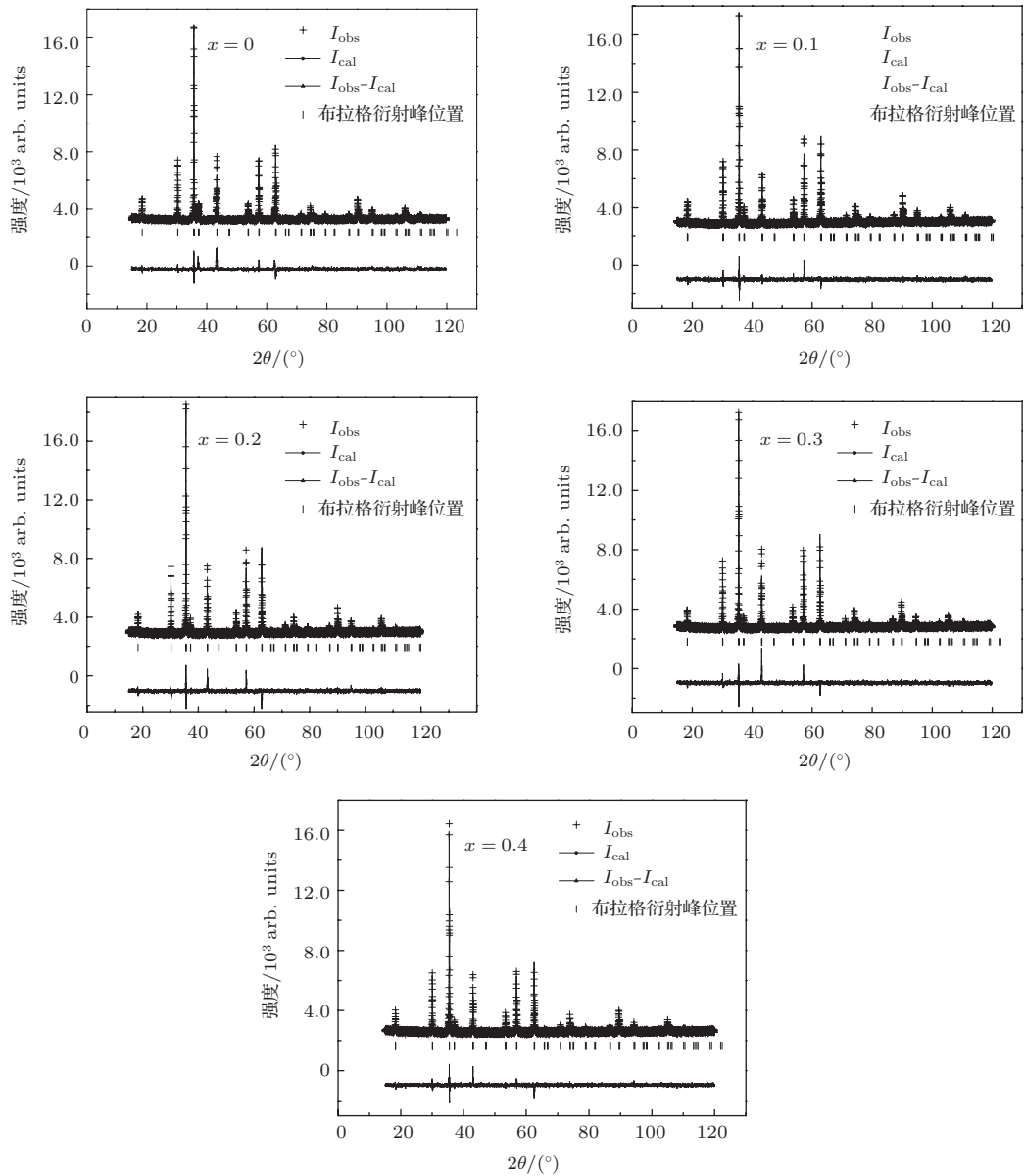


图7 系列样品 $Ti_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 的 XRD 谱的 Rietveld 峰形拟合结果 (其中“+”为实验结果 I_{obs} , 实线为计算结果 I_{cal} , 底部实线为实验结果与计算结果的差值 $I_{obs} - I_{cal}$, 竖线为布拉格衍射峰位置)

时, $d\sigma/dT > 0$; 当 $T = T_L$ 时, $d\sigma/dT$ 具有最大值. $\sigma-T$ 和 $d\sigma/dT-T$ 曲线的这些特征与典型的反铁磁性材料十分相似, 这说明由于 Ti 掺杂在样品中出现了附加的反铁磁结构. 据此现象, 我们假设 Ti 离子以 +2 价和 +3 价态存在于尖晶石结构的子晶格中, 其离子磁矩的方向与 Fe 和 Ni 反平行排列, 利用量子力学方势垒模型成功拟合了系列样品在 10 K 温度下的磁矩随 Ti 掺杂量的变化关系. 所以这个实验结果为我们此前提出的尖晶石铁氧体磁有序模型提供了一个清晰的实验依据. 在拟合过程中得到 Ti, Fe 和 Ni 三种阳离子在 (A) 位和 [B] 位的分布情况. 发现在所有掺杂样品中约 80% 的 Ti 离子和 77% 的 Ni 离子以 +2 价状态存在于 [B] 子晶

格中, 与其他一些作者认为尖晶石结构铁氧体中 Ti 和 Ni 全部占据 [B] 位的观点比较接近. 利用估算出的阳离子分布数据对样品的 XRD 谱进行 Rietveld 拟合, 得到的误差参数值均在理想范围之内, 这个结果说明我们关于 Ti 离子磁矩方向和价态的分析, 以及估算出的阳离子分布状态是合理的.

参考文献

- [1] Silwal P, Miao L, Stern I, Zhou X, Hu J, Kim D H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 032102
- [2] Fritsch D, Ederer C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 081916
- [3] Zhang R C, Liu L, Xu X L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 086101
- [4] Wang W J, Zang C G, Jiao Q J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 128101

- [5] Zhou X, Hou Z L, Li Feng, Qi Xin 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 117501
- [6] Huang Y L, Hou Y H, Zhao Y J, Liu Z W, Zeng D C, Ma S C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 167502 (in Chinese) [黄有林, 侯育花, 赵宇军, 刘仲武, 曾德长, 马胜灿 2013 物理学报 **62** 167502]
- [7] Bai Y, Ding L H, Zhang W F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 058201 (in Chinese) [白莹, 丁玲红, 张伟风 2011 物理学报 **60** 058201]
- [8] Lei J M, Lü L, Liu L, Xu X L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017501 (in Chinese) [雷洁梅, 吕柳, 刘玲, 许小亮 2011 物理学报 **60** 017501]
- [9] Kale C M, Bardapurkar P P, Shukla S J, Jadhav K M 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **331** 220
- [10] Chand Prem, Srivastava Ramesh C, Upadhyay Anuj 2008 *J. Alloy. Compd.* **460** 108
- [11] Srivastava R C, Khan D C, Das A R 1990 *Physical Review B* **41** 12514
- [12] Heinrich H, Christian K, Ernst B 1996 *J. Solid State Chem.* **125** 216
- [13] Tang G D, Hou D L, Chen W, Zhao X, Qi W H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 144101
- [14] Tang G D, Ji D H, Yao Y X, Liu S P, Li Z Z, Qi W H, Han Q J, Hou X, Hou D L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 072511
- [15] Phillips J C 1970 *Rev. Mod. Phys.* **42** 317
- [16] Ji D H, Tang G D, Li Z Z, Hou X, Han Q J, Qi W H, Bian R R, Liu S R 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **326** 197
- [17] Ji D H 2013 *PH. D. dissertations* (Shijiazhuang: Hebei Normal University) (In Chinese) [纪登辉 2013 博士学位论文 (石家庄: 河北师范大学)]
- [18] Liu S R, Ji D H, Xu J, Li Z Z, Tang G D, Bian R R, Qi W H, Shang Z F, Zhang X Y 2013 *J. Alloy. Compd.* **581** 616
- [19] Tang G D, Han Q J, Xu J, Ji D H, Qi W H, Li Z Z, Shang Z F, Zhang X Y 2014 *Physica B* **438** 91
- [20] Zhang X Y, Xu J, Li Z Z, Qi W H, Tang G D, Shang Z F, Ji D H, Lang L L 2014 *Physica B* **446** 92
- [21] Shang Z F, Qi W H, Ji D H, Xu J, Tang G D, Zhang X Y, Li Z Z, Lang L L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 107503
- [22] Soshin Chikazumi 1997 *Physics of Ferromagnetism 2e* (Oxford University Press) p111
- [23] Chen C W 1977 *Magnetism and Metallurgy of soft magnetic materials*, North-Holland Publishing Company
- [24] Dai D S, Qian K M 2000 *Ferromagnetics* (Science Press) p144 [戴道生, 钱昆明 2000 铁磁学 (科学出版社) 第 144 页]
- [25] Shannon R D 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751
- [26] Rietveld H M 1969 *J. Appl. Cryst.* **2** 65

Study on cation distribution and magnetic moment of Ti ions in spinel ferrites $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ *

Xu Jing¹⁾²⁾ Qi Wei-Hua¹⁾ Ji Deng-Hui¹⁾³⁾ Li Zhuang-Zhi¹⁾ Tang Gui-De^{1)†}
Zhang Xiao-Yun¹⁾ Shang Zhi-Feng¹⁾ Lang Li-Li¹⁾

1) (Hebei Advanced Thin Film Laboratory, Department of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

2) (School of Science, Hebei University of Engineering, Handan 050038, China)

3) (Department of Physics and Electronic Science, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553004, China)

(Received 22 May 2014; revised manuscript received 25 June 2014)

Abstract

Spinel ferrite samples $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) were prepared using conventional solid reaction method. The sample exhibit a single-phase cubic spinel structure with a space group obtained $Fd\bar{3}m$. The lattice parameter a increases with the increase of Ti doping level x . But the specific saturation magnetizations, σ_s , gradually decrease with increasing Ti doping level x at 10 K and 300 K. It is interesting that when the doping level $x \geq 0.2$, two transition temperatures, T_L and T_N , are found: when the temperature is lower than T_N , the magnetization is obviously decreased, while at the temperature T_L , $d\sigma/dT$ reaches a maximum value. This phenomenon indicates that an additional antiferromagnetic structure arises in the traditional spinel phase of ferrites which results from Ti doping, that Ti ions will show the form of Ti^{3+} and Ti^{2+} cations which have magnetic moments, and that the magnetic moments of the Ti cations are opposite to those of the Fe and Ni cations. The dependence of the magnetic moments of the samples on the Ti doping level x at 10 K was fitted successfully using the quantum-mechanical potential barrier model proposed earlier by our group. In the fitting process, the distributions of Ti, Ni and Fe cations in the samples are obtained. It is found that 80% of the Ti cations will occupy the [B] sites in Ti^{2+} form.

Keywords: spinel ferrite, crystal structure, magnetic properties

PACS: 75.50.Dd, 75.50.Gg, 91.60.Ed, 74.25.Ha

DOI: 10.7498/aps.64.017501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174069), and the Young scholar Science Foundation of the Education Department of Hebei Province, China (Grant No. QN20131008).

† Corresponding author. E-mail: tanggd@mail.hebtu.edu.cn