

## Влияние концентрации кобальта на магнитные свойства нанокристаллов семейства $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

О. С. Иванова<sup>1b+\*</sup>, И. С. Эдельман<sup>1b+\*</sup>, С. Г. Овчинников<sup>1b+\*</sup>, А. Тхакур<sup>1b×</sup>, П. Тхакур<sup>1b×</sup>, А. Л. Сухачёв<sup>1b+</sup>,  
Ю. В. Князев<sup>1b+\*</sup>, Р. Д. Иванцов<sup>1b+</sup>, М. С. Молокеев<sup>1b+\*</sup>

<sup>+</sup>Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН – обособленное подразделение  
Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”,  
660036 Красноярск, Россия

\*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

×Amity University Haryana, Gurugram, 122413 Haryana, India

Поступила в редакцию 5 ноября 2023

После переработки 27 ноября 2023

Принята к публикации 27 ноября 2023

Синтезированы наночастицы  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  с  $x$ , равным 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0. При всех значениях  $x$  они являются нанокристаллами со структурой феррита кобальта и средним линейным размером  $(56 \pm 3)$  нм. На основе анализа спектров эффекта Мессбауэра установлено, что ионы  $\text{Co}^{2+}$  занимают только октаэдрические позиции при всех значениях  $x$ . Полученная экспериментально зависимость намагниченности наночастиц от  $x$  соответствует зависимости, рассчитанной с помощью эффекта Мессбауэра, кроме образца с  $x = 1.0$ . Эффективная константа кристаллической магнитной анизотропии, оцененная для 0 К из анализа температурных зависимостей коэрцитивной силы, уменьшается от  $5.27 \times 10^6$  при  $x = 0$  до  $1.29 \times 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>, при  $x = 0.8$  несколько быстрее, чем по линейному закону, и резко падает до  $4 \times 10^4$  эрг/см<sup>3</sup> при  $x = 1.0$ .

DOI: 10.31857/S123456782402006X, EDN: rutnos

Ферриты со структурой шпинели относятся к классу материалов, широко востребованных в технике, и, в то же время, важных для развития физики магнетизма. Возможность замещать одни катионы другими в широком диапазоне концентраций и тем самым радикально изменять свойства феррита – одна из замечательных особенностей шпинельной структуры. Семейство замещенных ферритов с общей формулой  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  представляет собой яркий пример изменений свойств материала при изменении  $x$ . Крайние члены этого ряда  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0$ ) и  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 1$ ) являются обращенными шпинелями, в которых двухвалентные катионы ( $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ ) расположены в октаэдрических (В) позициях, а трехвалентные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  распределены между тетраэдрическими (А) и В позициями. Спины ионов в А и В позициях упорядочены антиферромагнитно, и результирующий магнитный момент феррита определяется согласно модели Нееля [1] разностью суммарных моментов подрешеток. Кобальтовый феррит являет собой пример идеальной об-

ращенной шпинели, магнитный момент которой обусловлен ионами  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрической подрешетке. В то же время  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  должен был бы иметь нулевой суммарный момент, поскольку магнитные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  должны быть распределены поровну между А и В подрешетками. В качестве основных причин появления магнитного момента у  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  рассматриваются отклонения в распределении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в пользу октаэдрических позиций [2, 3], а также отклонения ориентации спинов от антипараллельного [4], подобно гематиту. Первый относится к магнито-жесткому [5–7], а второй – к магнито-мягкому типам магнетиков [8–10].

Кобальтовый феррит отличается одной из самых больших величин магнитной анизотропии, первая константа анизотропии  $\sim 10^6$  эрг/см<sup>3</sup> при комнатной температуре, тогда как для  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  эта величина составляет  $\sim 10^3$  эрг/см<sup>3</sup> [2]. Такое сильное различие магнитных характеристик вызывает все возрастающий интерес к синтезу и исследованию смешанных ферритов  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , особенно наноферритов [11–13]. Морфология и свойства наночастиц (НЧ) этого класса наноматериалов чрезвычайно сильно зависят от методов синтеза, что, с одной стороны,

<sup>1</sup>) e-mail: osi@iph.krasn.ru

<sup>2</sup>) A. Thakur, P. Thakur.

требует проведения новых исследований для различных технологий синтеза, а, с другой стороны, открывает возможности управления свойствами синтезированных НЧ.

Целью настоящей работы является изучение модификации магнитных свойств нанокристаллов  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  при изменении  $x$  от 0 до 1 и установление закономерностей, связывающих распределение ионов по кристаллическим позициям, температурные и концентрационные зависимости коэрцитивной силы со степенью замещения кобальта магнием.

НЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  с  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  и 1.0 (образцы 1-6, соответственно) были синтезированы методом самовозгорания с использованием нитратов гексагидратов магния ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и кобальта ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и нитрата наонагидрата железа ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), смешанных с дважды ионизированной водой в количествах, требуемых для получения указанных соотношений катионов. В раствор добавлялся цитратный прекурсор – лимонная кислота ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), действующая как катализатор, запускающий термическую реакцию. Молярное соотношение нитратов и лимонной кислоты было  $1 \div 1$ . Раствор выдерживался при  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  до полного испарения воды и получения коричневого геля, после чего возникает реакция самовозгорания с выбросом красно-коричневого газа диоксида азота, в результате которой образуется слипшийся порошок черного цвета, который измельчали вручную с помощью пестика в агатовой ступке. Измельченный порошок нагревался до  $700^\circ\text{C}$  в муфельной печи в течение 3 ч, а затем охлаждался естественным путем до комнатной температуры и снова размалывался. В англоязычной литературе этот метод часто называют цитратным методом.

Кристаллическая структура синтезированных НЧ определялась по данным порошковой дифракции при комнатной температуре с помощью порошкового дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Cu- $K_\alpha$ -излучение) и линейного детектора VANTEC. Размер шага  $2\theta$  составлял  $0.02^\circ$ , время счета – 2 с на шаг. Все пики были проиндексированы кубической ячейкой (Fd-3m) с параметрами, близкими к  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Поэтому эта структура была принята в качестве стартовой модели для уточнения Ритвельда, которое было выполнено с использованием TOPAS 4.2 [14]. Места ионов Mg и Fe были заняты ионами Mg/Co/Fe и уточнено их соотношение. Уточнения были стабильными и давали низкие R-факторы.

Спектры эффекта Мессбауэра исследуемых образцов получены на спектрометре MS-1104Ем в гео-

метрии пропускания с радиоактивным источником  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$  при 300 К. Анализ спектров был выполнен в два этапа. На первом этапе определялись возможные неэквивалентные позиции железа в образцах с помощью расчета распределений вероятностей сверхтонких полей. В соответствии с полученными результатами формировался предварительный модельный спектр. На следующем этапе модельный спектр подгонялся к экспериментальному при варьировании всего набора сверхтонких параметров методом наименьших квадратов в линейном приближении. Зависимости намагниченности НЧ от внешнего магнитного поля были получены с помощью вибрационного магнитометра VSM 8604 (LakeShore Cryotronics Westerville, OH, USA) в магнитном поле до 15 кЭ и интервале температур от 300 до 80 К.

Рентгеновские дифрактограммы всех образцов однотипны. На рисунке 1а, приведена дифракто-

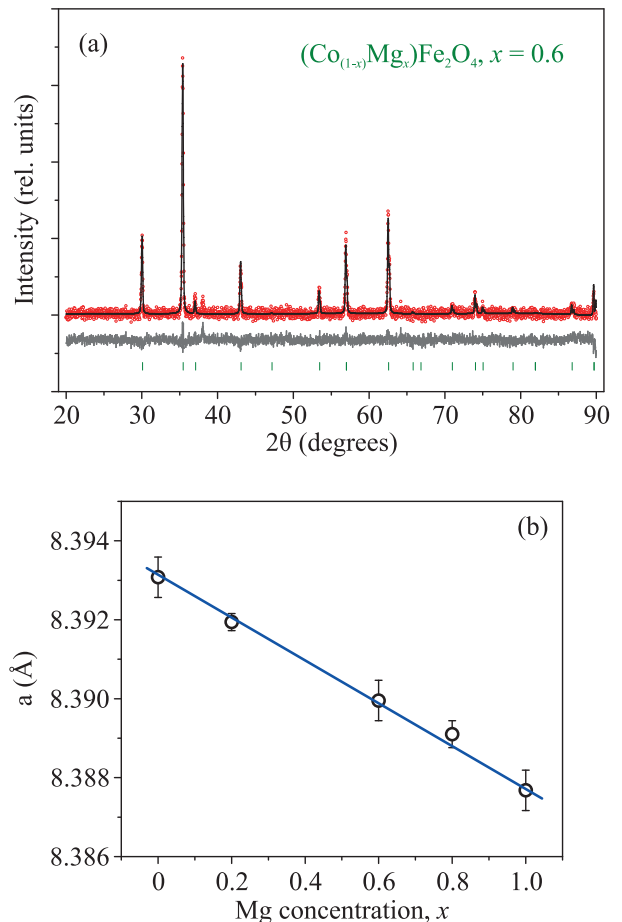


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Дифрактограмма образца 4 ( $x = 0.6$ ), с результатом обработки по Ритвельду. (б) – Постоянная решетки  $a$  в зависимости от концентрации Mg

грамма для образца 4, которая свидетельствует о том, что НЧ являются нанокристаллами пространственной группы Fd-3m. Положения рефлексов соответствуют  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS карта # 22-1086) и  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS карта # 73-2410). Средний размер кристаллитов близок для всех составов и составляет  $(56 \pm 3)$  нм. Во всех образцах есть очень слабые (примесные) пики, которые не описываются основной фазой. Постоянная решетки  $a$  изменяется от 8.3905 Å для феррита кобальта до 8.3866 Å для феррита магния. Зависимость величины  $a$  от концентрации Mg (рис. 1b) удовлетворяет правилу Vegарда, что подтверждает замещение кобальта магнием в решетке феррита и подтверждает близость химических составов к реальным. Неконтролируемые примеси, которые дают слабые рефлексы не влияют на магнитные свойства образцов, как будет показано ниже.

Спектры эффекта Мессбауэра, записанные при  $T = 300$  К для всех образцов, приведены на рис. 2. Химический сдвиг (IS) характеризует вид локального окружения (тетраэдрическое или октаэдрическое), а также зарядовое состояние железа. В тетраэдрическом окружении величина IS меньше, чем в октаэдрическом при одинаковом зарядовом состоянии из-за большей электронной плотности на ядрах железа. Это отличие позволяет по мессбауэровским спектрам различить состояния железа в тетра- и октаэдрических узлах кристаллической решетки шпинели. Спектры, характерные для магнитоупорядоченного состояния, аппроксимированы тремя секстетами. Относительная интенсивность парциальных секстетов определялась с точностью 4%. Два интенсивных секстета имеют параметры, характерные для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в А и В позициях в шпинельной структуре, третий секстет малой интенсивности характерен для гематита, где ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают только октаэдрические позиции. Больше всего таких ионов в образцах с  $x = 0$  ( $\sim 15\%$ ) с последующим постепенным уменьшением до  $\sim 5\%$  в образце с  $x = 1$ . При замещении кобальта магнием происходит перераспределение железа между окта- и тетраэдрическими позициями. Катионы кобальта полностью занимают октаэдрические позиции, в то время как магний может находиться и в тетраэдрических узлах [15]. На основании полученных результатов, учитывая разницу вероятности эффекта Мессбауэра для двух позиций железа в решетке шпинели [16], можно записать кристаллохимические формулы образцов (круглые скобки соответствуют октаэдрическим А позициям, квадратные – тетраэдрическим В позициям):

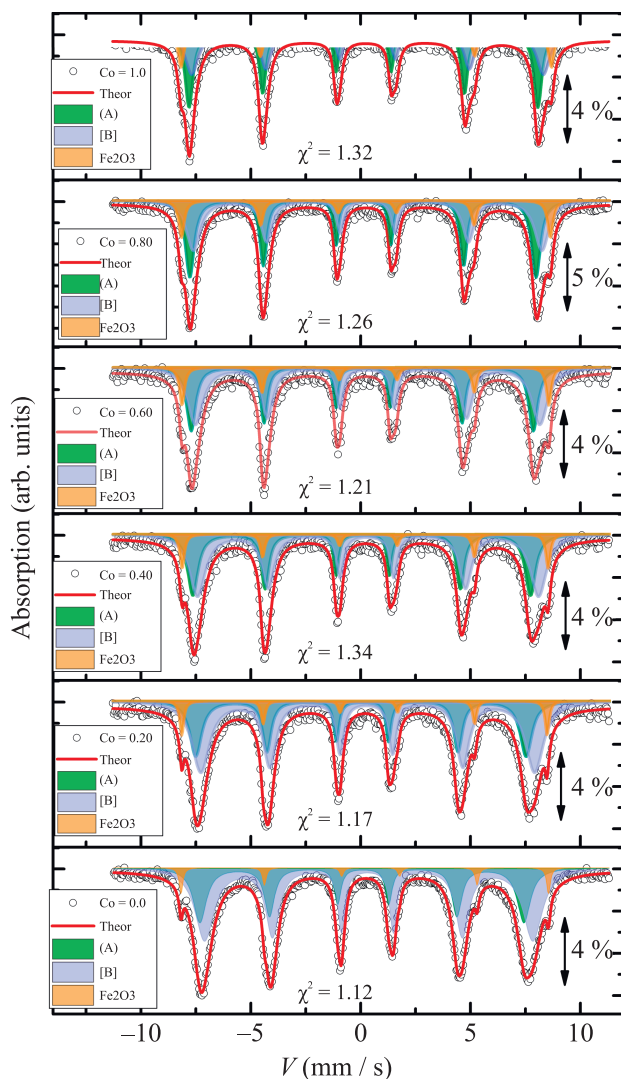
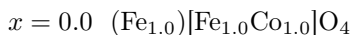
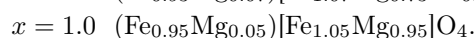
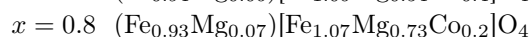
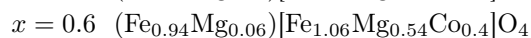
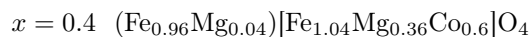


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры эффекта Мессбауэра образцов 1–6, записанные при  $T = 300$  К. Секстеты, окрашенные зеленым, относятся с  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрах, голубым – в октаэдрах в шпинели, розовым – в октаэдрах в гематите. Точки – эксперимент, сплошная красная линия – модельная огибающая. Для каждого образца указан параметр  $\chi^2$ , величина эффекта показана стрелкой справа



Сравнивая полученные распределения ионов по кристаллическим позициям, следует отметить, что в большинстве работ, посвященных ферритам кобальта как стехиометрического состава, так и замещенного, наблюдалось заселение ионами  $\text{Co}^{2+}$  обоих типов позиций. Например, в НЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , синтези-

рованных золь-гель методом, часть ионов Со была локализована в тетраэдрах при всех использованных значениях  $x$  [11]. В [17] показано, что ионы Со частично располагаются в тетраэдрических позициях в НЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , синтезированных при температурах спекания ниже  $600^\circ\text{C}$ , и, практически, только в октаэдрических позициях при более высоких температурах спекания. Распределение катионов по кристаллическим позициям, показанное в вышеприведенных формулах, наиболее близко к данным работы [18], где показано, что при синтезе НЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  цитратным методом с низкой температурой отжига ионы  $\text{Co}^{2+}$  занимают оба типа позиций, и по мере возрастания температуры отжига происходит их перераспределение в пользу октаэдрических позиций. В то же время при синтезе по методу соосаждения около 25 % ионов  $\text{Co}^{2+}$  занимают тетраэдрические позиции при любой температуре отжига. В использованной в настоящей работе цитратной технологии, синтез проводился при  $700^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, что могло способствовать локализации всех ионов Со в октаэдрических позициях. В образцах с  $x = 0.4-1.0$ , ионы  $\text{Fe}^{3+}$  распределены между А и В позициями почти поровну с незначительным превышением количества этих ионов в В позициях ( $\sim 0.1$ ), что также соответствует данным [18]. Таким образом, цитратная технология с использованием высоких температур обеспечивает формирование полностью обращенной шпинели  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  при любых концентрациях Со и Mg.

Петли гистерезиса, записанные при 300 К для всех образцов, показаны на рис. 3а. Видно, что характерные параметры петель – намагниченность насыщения  $M_s$ , которая определялась, как намагниченность, измеренная в максимальном поле 15 кЭ, остаточная намагниченность,  $M_r$ , и коэрцитивная сила  $H_c$  (вставка на рис. 3а) сильно уменьшаются по мере замещения ионов Со ионами Mg, то есть, наблюдается переход от магнито-жесткого к магнито-мягкому материалу. В интервале изменения  $x$  от 0.0 до 0.8 экспериментальная зависимость  $M_s$  от концентрации Mg (кривая 1 рис. 3б) совпадает с ходом зависимости, рассчитанной в соответствии с данными эффекта Мессбауэра по распределению ионов в подрешетках (кривая 2 рис. 3б). Для НЧ с  $x = 0$  намагниченность в поле 15 кЭ составляет  $75 \text{ Гс} \times \text{см}^3/\text{г}$ , что соответствует данным большинства авторов исследовавших феррит кобальта как в массивном ( $80 \text{ Гс} \times \text{см}^3/\text{г}$  при 300 К [2]), так и в наноразмерном ( $77.6 \text{ Гс} \times \text{см}^3/\text{г}$  [11],  $72.6 \text{ Гс} \times \text{см}^3/\text{г}$  [12]) состояниях. В случае  $x = 1$  экспериментально измеренная намагниченность ( $26.4 \text{ Гс} \times \text{см}^3/\text{г}$ ) вдвое превышает намагниченность ( $12.3 \text{ Гс} \times \text{см}^3/\text{г}$ , пересчи-

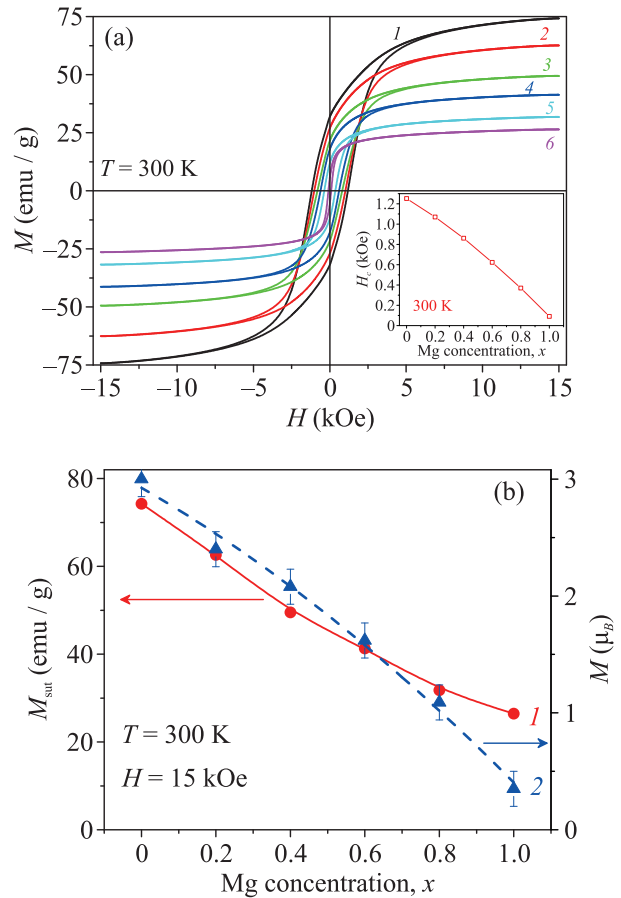


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Петли гистерезиса для образцов 1–6 ( $x = 0.0-1.0$ , соответственно), на вставке зависимость  $H_c(x)$ ; (б) – концентрационные зависимости  $M_s$  образцов 1–6 в магнитном поле 15 кЭ при  $T = 300 \text{ К}$  (кривая 1) и магнитный момент на формульную единицу, рассчитанный в соответствии с распределением ионов по позициям по данным эффекта Мессбауэра (кривая 2)

танную из магнитного момента формульной единицы  $0.35\mu_B$ ), оцененную, исходя из распределения магнитных ионов по подрешеткам. Однако, она близка к намагниченности массивных образцов феррита магния [2]. Возможно, в случае этого феррита намагниченность обусловлена не только и не столько разностью количества магнитных ионов в противоположно намагниченных подрешетках, как это обсуждалось во введении.

При понижении температуры  $M_s$ , коэрцитивная сила  $H_c$  и степень прямоугольности петель гистерезиса всех образцов, кроме образца с  $x = 1.0$ , возрастают в несколько раз, особенно сильно увеличивается  $H_c$  (рис. 4, 5а). При этом характер изменения  $H_c$  одинаков для 1–5 образцов. В образце с  $x = 1.0$  увеличение параметров петли незначительно и  $H_c$  линей-

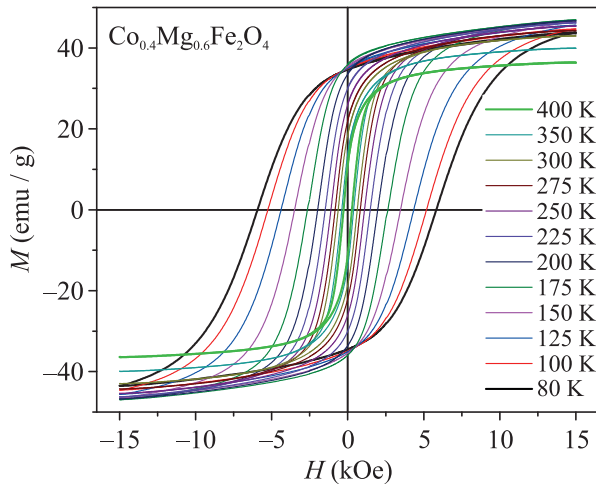


Рис. 4. (Цветной онлайн) Петли гистерезиса при различных температурах для образца 4 ( $x = 0.6$ )

но по температуре (вставка на рис. 5а). Сильное возрастание  $H_c$  приводит к тому, что в использованных полях при понижении температуры остаются только частные циклы (на рис. 4 для образца с  $x = 0.6$ ), и в образцах 1–4 магнитное насыщение при понижении температуры не достигается. Это обуславливает кажущееся уменьшение намагниченности при понижении температуры (рис. 5б, кривая 2). Таким образом, экспериментальное определение  $M_s$  при низких температурах становится невозможным для образцов 1–4. Оценки величины  $M_s$  при 0 К ( $M_{s0}$ ) получены с помощью закона Блоха, аналогично [19]

$$M_s = M_{s0}(1 - BT^{3/2}), \quad (1)$$

где  $B$  – параметр материала. Из рисунка 5б видно, что для образца 6 ( $MgFe_2O_4$ ) зависимость  $M_s$  от температуры описывается законом Блоха во всем использованном интервале температур (кривая 1). Значение  $M_{s0}$  было получено экстраполяцией этой зависимости к 0 К. Подобная процедура была проведена для остальных образцов с использованием того участка экспериментальной кривой  $M_s(T)$ , который удовлетворяет закону Блоха, как это показано кривой 2 на рис. 5б. Значения  $M_{s0}$ , определенные таким способом приведены в табл. 1, откуда видно, что для образцов 1 и 6 эти значения близки к данным для массивных образцов кобальтового ( $90 \text{ Гс} \times \text{см}^3/\text{г}$ ) и магниевого ( $31 \text{ Гс} \times \text{см}^3/\text{г}$ ) ферритов (табл. 12, с. 206 в [2]).

Коэрцитивная сила НЧ ферритов шпинелей зависит от многих факторов, таких как магнито-кристаллическая анизотропия, размеры частиц, условия синтеза и т.д. Поскольку все образцы были синтезированы при одинаковых условиях, а средние

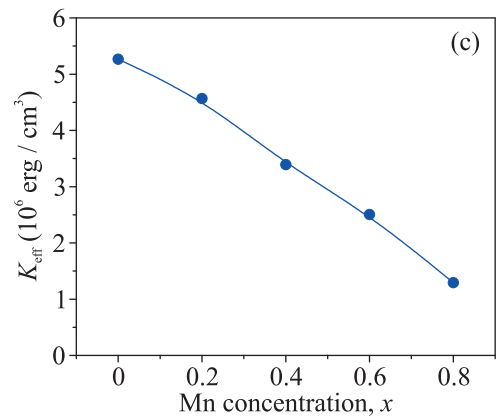
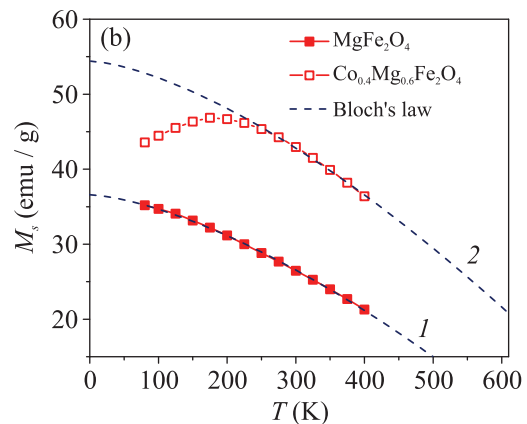
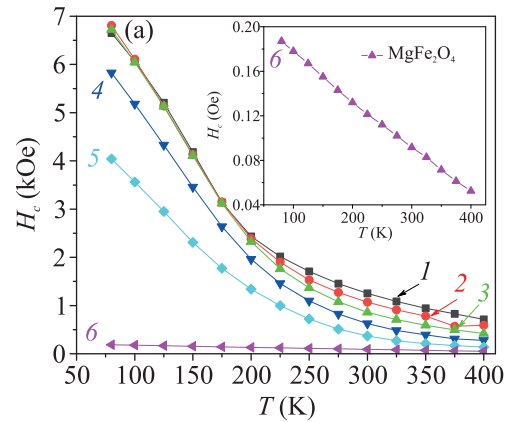


Рис. 5. (Цветной онлайн) (а) – Температурные зависимости  $H_c$  для всех образцов, на вставке:  $H_c(T)$  для образца 6 в увеличенном масштабе по оси ординат; (б) – зависимости  $M_s(T)$  для образцов  $MgFe_2O_4$  и  $Co_{0.4}Mg_{0.6}Fe_2O_4$  (кривые 1, 2, соответственно), точки – эксперимент, штриховые линии закон Блоха; (с) – константа анизотропии при 0 К в зависимости от концентрации Mg

размеры кристаллитов по данным рентгеновской дифракции одинаковы, на первый план выходит магнито- кристаллическая анизотропия, которая была рассчитана в рамках подхода, использованного

**Таблица 1.** Значения  $M_s$  и  $M_r/M_s$  при  $T = 300$  К в поле  $H = 15$  кЭ,  $M_{s0}$ ,  $H_k$  и  $K_{\text{эф}}$ , при  $T = 0$  К, и  $K_{\text{эф}}^*$  при 300 К

$x$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$M_s$ (Гс $\times$ см <sup>3</sup> /г)	74.4	62.6	49.5	41.3	31.8	26.4
$M_r/M_s$	0.43	0.43	0.43	0.43	0.37	0.21
$M_{s0}$ (Гс $\times$ см <sup>3</sup> /г)	88.5	78.6	61.4	54.42	41.4	36.6
$H_k$ (кЭ)	11.5	11.45	11.2	9.57	6.67	0.2
$K_{\text{эф}}$ (эрг/см <sup>3</sup> )	$5.27 \times 10^6$	$4.57 \times 10^6$	$3.40 \times 10^6$	$2.51 \times 10^6$	$1.29 \times 10^6$	$4 \times 10^4$
$K_{\text{эф}}^*$ (эрг/см <sup>3</sup> )	$1.79 \times 10^6$	$1.5 \times 10^6$	$1.14 \times 10^6$	$0.87 \times 10^6$		

в [20] для ансамбля НЧ при температурах, меньших температуры блокировки  $T_B$ , поскольку для всех исследованных образцов полевые зависимости намагниченности демонстрируют гистерезис во всем интервале использованных температур. Согласно модели Стонера–Вольфарта для невзаимодействующих однодоменных частиц [21], коэрцитивная сила при 0 К связана с полем магнитной анизотропии  $H_k$  простым соотношением  $H_c = 0.48H_k$ , а  $H_k = 2K_{\text{эф}}/M_s$ , где  $K_{\text{эф}}$  – эффективная константа анизотропии.  $H_k$  и ее температурную зависимость можно определить на основании измеренной  $H_c$  с помощью формулы [22]

$$H_c = 0.48H_k \left[ 1 - \left( \frac{k_B T}{K_{\text{эф}} V_c} \ln \left( \frac{\tau_m}{\tau_0} \right) \right)^{3/4} \right], \quad (2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $V_c$  – объем магнитной частицы,  $\tau_m$  – время измерения (весьма неопределенная величина, на много порядков превосходящая  $\tau_0$  в магнитостатическом эксперименте),  $\tau_0$  – время магнитной релаксации порядка  $10^{-9}$  с. При ожидаемой слабой зависимости  $K_{\text{эф}}$  от температуры в области низких температур  $H_c$  будет, практически, линейно по  $T^{3/4}$ , и экстраполяция этой зависимости к 0 К даст значение  $H_k$ , и затем  $K_{\text{эф}}$ .

Рассчитанные таким образом значения константы эффективной анизотропии  $K_{\text{эф}}$  при 0 К приведены на рис. 5с для всех значений  $x$ . Для образцов 1–5  $K_{\text{эф}}$  монотонно уменьшалось от  $5.27 \times 10^6$  до  $1.29 \times 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>, несколько быстрее, чем по линейному закону, но даже для наименьшей использованной концентрации кобальта ( $1 - x = 0.2$ ) оставалось очень большим, практически, на 2 порядка величины превышая  $K_{\text{эф}} = 4 \times 10^4$  эрг/см<sup>3</sup> образца 6, не содержащего кобальта. Представленные в табл. 1 значения  $K_{\text{эф}}$  больше, чем получено в [11] для НЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , синтезированных по соль-гель технологии ( $4.3$  и  $3.07 \times 10^6$  эрг/см<sup>3</sup> для  $x = 0.0$  и  $0.3$ , соответственно).

Рассчитать константу анизотропии при 300 К, можно, используя закон приближения к насыщению [20, 23, 24]

$$M(H) = M_s \left( 1 - \frac{4}{15} \left( \frac{K_{\text{эф}}}{M_s H} \right)^2 \right) + \chi H. \quad (3)$$

Первый член в правой части этого выражения связан с анизотропией частиц в соответствии с законом Акулова–Киренского [25], а второй может быть обусловлен как парапроцессом в самих частицах, так и возможным суперпарамагнитным состоянием некоторого количества частиц. Относительные вклады этих двух членов в намагниченность (3) определяют возможность адекватной оценки константы анизотропии по кривой  $M(H)$  в высоких полях. В соответствии с моделью Стонера–Вольфарта [21] в системе невзаимодействующих частиц с положительной кубической анизотропией отношение  $M_r/M_s = 0.83$ . Как видно в табл. 1,  $M_r/M_s$  не достигает этой величины ни при одном значении  $x$  и заметно уменьшается по мере его увеличения. Поэтому оценка константы эффективной анизотропии проведена только для образцов с  $x \geq 0.6$  (табл. 1). Что касается температурной зависимости  $K_{\text{эф}}$ , то ее получение затруднено быстрым возрастанием коэрцитивной силы при понижении температуры (см. рис. 4), переходом от полной петли гистерезиса к частным циклам и исчезновением участка приближения намагниченности к насыщению в использованных магнитных полях. В работе [26] исследованы температуры блокировки намагниченности и спектры эффекта Мессбауэра при разных температурах для НЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  со средним размером 7.5 нм, синтезированных методом соосаждения. На основании этих измерений получены температурные зависимости  $K_{\text{эф}}$ . Температурные зависимости  $H_c$ , показанные на рис. 5а, идентичные для всех образцов, содержащих кобальт, близки к температурным зависимостям  $K_{\text{эф}}$  из [26], что позволяет утверждать о соответствии  $H_c$  температурным зависимостям  $K_{\text{эф}}$  для НЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , кроме образца с  $x = 1$ . Таким образом, магнитные свойства синтезированных НЧ определяются ионами  $\text{Co}^{2+}$  до самой низкой использованной их концентрации ( $1 - x = 0.2$ ). В заключение отметим основные результаты работы: использованный метод синтеза позволил получить систему НЧ  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , в

которых ионы  $\text{Co}^{2+}$  занимают только октаэдрические позиции; получены температурные зависимости магнитных параметров  $M_s$ ,  $M_r$ ,  $H_c$  для всех исследованных составов; показано, что температурные зависимости  $H_c$  идентичны для всех составов, кроме состава с  $x = 1$ , и величина  $H_c$  пропорциональна концентрации ионов кобальта; определена концентрационная зависимость константы эффективной анизотропии.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН за помощь в проведении магнитных измерений. Авторы также признательны д.ф.-м.н Комогорцеву С.В. за полезные дискуссии.

**Финансирование работы.** Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда # 23-22-10025, <https://rscf.ru/project/23-22-10025/>, Красноярского краевого фонда науки.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

1. L. Neel, C. R. Acad. Sci. **230**, 375 (1950).
2. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты. Физические свойства и практические применения*, ИЛ, М. (1962) [J. Smit and H. P. Wijn, *Ferrites. Physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications*, Philips' Techn. Libr., Eindhoven (1959)].
3. M. I. M. Omer, A. A. Elbadawi, and O. A. Yassin, J. Appl. Ind. Sci. **1**, 20 (2013).
4. L. M. Corliss and J. M. Hastings, Phys. Rev. **90**, 1013 (1953).
5. D. H. Manh, T. D. Thanh, T. L. Phan, and D. S. Yang, RSC Adv. **13**, 8163 (2023).
6. N. Hosni, K. Zehani, T. Bartoli, L. Bessais, and H. Maghraoui-Meherzi, J. All. Com. **694**, 1295 (2017).
7. С. В. Дьяченко, К. Д. Мартинсон, И. А. Черепкова, А. И. Жерновой, Журнал прикладной химии **89**, 417 (2016) [S. V. Dyachenko, M. A. Vaseshenkova, K. D. Martinson, I. A. Cherepkova, and A. I. Zhernovoi, Russian Journal of Applied Chemistry **89**, 690 (2016)].
8. S. Maensiri, M. Sangmanee, and A. Wiengmoon, Nanoscale Res. Lett. **4**, 221 (2009).
9. S. I. Hussein, A. S. Elkady, M. M. Rashad, A. G. Mostafa, and R. M. Megahid, J. Magn. Magn. Mater. **379**, 9 (2015).
10. А. И. Жерновой, А. А. Комлев, С. В. Дьяченко, Журнал технической физики **86**, 146 (2016) [A. I. Zhernovoi, A. A. Komlev, and S. V. Dyachenko, Technical Physics. **61** 302 (2016)].
11. S. Sarmah, K. P. Patra, P. K. Maji, S. Ravi, and T. Bora, Ceram. Inter. **49**, 1444 (2023).
12. Q. Lin, Y. He, J. Lin, F. Yang, L. Wang, and J. Dong, J. Magn. Magn. Mater. **469**, 89 (2019).
13. A. G. Abraham, A. Manikandan, E. Manikandan, S. Vadivel, S. K. Jaganathan, A. Baykal, and P. S. Renganathan, J. Magn. Magn. Mater. **452**, 380 (2018).
14. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
15. С. Крупичка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*, Мир, М. (1976), 345 с.
16. G. A. Sawatzky, F. van Der Woude, and A. H. Morrish, Phys. Rev. **187**(2) (1969).
17. M. Al-Maashani, A. M. Gismelseed, K. A. M. Khalaf, A. A. Yousif, A. D. Al-Rawas, H. M. Widatallah, and M. E. Elzain, Hyperfine Interact. **239**, 15 (2018).
18. L. Kumar, P. Kumar, A. Narayan, and M. Kar, International Nano Lett. **3**, 8 (2013).
19. S. V. Stolyar, R. N. Yaroslavtsev, A. V. Tyumentseva, S. V. Komogortsev, E. S. Tyutrina, A. T. Saitova, Y. V. Gerasimova, D. A. Velikanov, M. V. Rautskii, and R. S. Iskhakov, J. Phys. Chem. C **126**(17), 7510 (2022).
20. T. Kahmann, E. L. Röscha, K. Enpukub, T. Yoshidab, and F. Ludwiga, J. Magn. Magn. Mater. **519**, 167402 (2021)
21. E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, Phil. Trans. Royal Soc. A: Math., Phys., Eng. Sci. **240**, 599 (1948).
22. J. García-Otero, A. J. García-Bastida, and J. Rivas, J. Magn. Magn. Mater. **189**, 377 (1998).
23. С. В. Комогорцев, Т. Н. Патрушева, Д. А. Балаев, Е. А. Денисова, И. В. Пономаренко, Письма в ЖТФ **35**, 19, 6 (2009) [S. V. Komogortsev, T. N. Patrusheva, D. A. Balaev, E. A. Denisova, and I. V. Ponomarenko, Tech. Phys. Lett. **35**, 882 (2009)].
24. С. В. Комогорцев, С. В. Семенов, С. Н. Варнаков, Д. А. Балаев, ФТТ **64**, 22 (2022) [S. V. Komogortsev, S. V. Semenov, S. N. Varnakov, and D. A. Balaev, Phys. Solid State. **64**, 23 (2022)].
25. Н. С. Акулов, Л. В. Киренский, ЖТФ **9**(13), 1145 (1939) [N. S. Aculov and L. V. Kirensky, Technical Physics. **9**(13), 1145 (1939)].
26. S. Yoon, Hyperfine Interact **231**, 21 (2015).