

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ ФЕРРИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. С.А. Бобуёк^{1,*}, А.П. Суржиков¹, Е.В. Николаев¹,
А.В. Малышев¹, Е.Н. Лысенко¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия 634050 Томск, пр-т Ленина, 30
E-mail: *bobuyok@tpu.ru

Поступила в редакцию 22.08.2024; после доработки 23.08.2024
Принята к публикации 26.08.2024

Исследованы магнитные фазовые превращения в области температуры Кюри в ферритовом материале состава $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с применением термомагнитометрического анализа и методов регистрации температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости $\mu_0(T)$ и удельного электрического сопротивления $\rho(T)$. В работе приводится описание используемого оборудования и ключевых особенностей применения рассматриваемых экспериментальных методик. В ходе проведения термомагнитометрии на стадии охлаждения было обнаружено, что температура, при которой материал завершает переход в ферримagnetное состояние, соответствует температурным координатам точки перегиба кривой $\mu_0(T)$ и точки излома графика зависимости $\ln\rho(T)$. Установленная связь между параметрами переходных процессов может быть полезной для более корректного определения температуры Кюри в ферритах.

Ключевые слова: феррит, магнитный фазовый переход, температура Кюри, термогравиметрия, удельное электрическое сопротивление, магнитная проницаемость.

COMPARATIVE ANALYSIS OF EXPERIMENTAL METHODS FOR DETERMINING THE CURIE TEMPERATURE OF FERRITE MATERIALS

© 2024 S.A. Bobuyok^{1,*}, A.P. Surzhikov¹, E.V. Nikolaev¹, A.V. Malyshev¹, E.N. Lysenko¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Russia 634050 Tomsk, Lenin Avenue 30
E-mail: *bobuyok@tpu.ru

Magnetic phase transformations in the Curie temperature region of a ferrite material with the composition $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ were studied using thermomagnetometric analysis and methods for recording the temperature dependence of the initial magnetic permeability $\mu_0(T)$ and electrical resistivity $\rho(T)$. The description of the equipment utilized and the key characteristics of the application of the experimental methods under review are provided. During thermomagnetometry at the cooling stage, it was found that the temperature at which the material completes the transition to the ferrimagnetic state corresponds to the inflection point temperature on the $\mu_0(T)$ curve and the breakpoint on the $\ln\rho(T)$ plot. The established interaction between the parameters of transients can be useful for more correct determination of the Curie temperature in ferrites.

Keywords: ferrite, magnetic phase transition, Curie temperature, thermogravimetry, electrical resistivity, magnetic permeability.

DOI: 10.31857/S0130308224100026

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты находят свое применение для решения широкого спектра современных прикладных задач. Данные материалы используются в системах беспроводной передачи энергии [1], газовых датчиках [2], суперконденсаторах [3]. Также их применяют для обнаружения скрытых дефектов в проводящих материалах с помощью магнитооптической визуализации [4]. Из магнитотвердых ферритов изготавливают постоянные магниты [5]. В биомедицине ферритовые материалы применяются в виде порошков для адресной доставки лекарственных средств [6] и магнитной гипертермии [7]. В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям в области фотокаталитического расщепления воды с использованием ферритов различного состава [8, 9].

При температуре Кюри (точке Кюри) ферриты теряют свои магнитные свойства из-за разрушения упорядоченности магнитных моментов в их кристаллической структуре (фазовый переход типа «ферримagnetик $\rightleftharpoons$ парамагнетик»). В подавляющем большинстве случаев точка Кюри рассматривается в качестве верхнего предела рабочего диапазона температур магнитного изделия [10], что обуславливает необходимость строгого контроля данной характеристики на производстве.

Существует несколько экспериментальных методов определения температуры Кюри. Например, оценить данный параметр можно с помощью анализа зависимостей тепло- и температуропроводности от температуры [11]. В ряде случаев применяют дилатометрический анализ, предполагающий изучение относительной деформации образца при его нагреве и охлаждении [12]. Одним из классических экспериментальных подходов к измерению температуры Кюри является индукционный способ, основанный на регистрации температурной зависимости ЭДС индукции катушки с сердечником из исследуемого материала [7]. Зависимости удельного электрического сопротивления от температуры также могут применяться для изучения магнитных фазовых переходов [13]. Широко используются для определения температуры Кюри вибрационная магнитометрия, при которой оценивается кривая зависимости намагниченности образца от температуры [14—17], а также метод измерения магнитной проницаемости в широком диапазоне температур [18—20]. Измерить температуру Кюри можно с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии [21] и термомагнитометрии, при которой в постоянном магнитном поле получают зависимости веса образца от температуры [22, 23].

Разнообразие экспериментальных подходов к определению точки Кюри (которое далеко не ограничено приведенными выше методиками) ставит вопросы как о воспроизводимости результатов измерений данной характеристики, так и о ключевых преимуществах и недостатках различных методов.

Целью настоящей работы является измерение точки Кюри никель-цинкового феррита с помощью термомагнитометрии и регистрации температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ и начальной магнитной проницаемости $\mu_0(T)$. Последние два метода были реализованы в специально разработанных лабораторных установках. При изучении магнитных фазовых превращений представлял особый интерес анализ взаимосвязи температурных характеристик, полученных с помощью разработанных установок и синхронного термического анализатора STA 449C Jupiter, который широко используется для термомагнитометрического анализа ферримagnetиков [24—26]. Выбор в качестве объекта исследования феррита состава $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ обоснован широким распространением этого материала и, как следствие, наличием большого количества научных данных о его магнитном фазовом переходе в области температуры Кюри.

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Получение и анализ фазового состава ферритовых образцов

Никель-цинковый феррит состава $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ был синтезирован по классической керамической технологии из оксидов никеля (NiO), цинка (ZnO) и железа (Fe_2O_3). Оксидная смесь механически активировалась в планетарной мельнице АГО-2С, ферритизация проводилась в лабораторной муфельной печи при температуре 900°C в течение 240 мин. Далее в синтезированный ферритовый порошок добавляли раствор поливинилового спирта, выполняющего роль пластификатора, а затем, используя ручной гидравлический пресс, получали образцы в виде тороидов и таблеток. Спекание ферритовой керамики проводили при температуре 1200°C в течение 240 мин.

Фазовый состав образцов контролировался методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра ARL X'tra. Угловой диапазон 2θ составлял $15\text{—}100^\circ$. Обработка рентгенограмм производилась в программной среде PowderCell с использованием кристаллографической базы данных PDF-4+.

Термомагнитометрический анализ

Термомагнитометрический анализ проведен на ферритовых образцах в виде небольших гранул, полученных после дробления таблеток, с применением синхронного термического анализатора Netzsch STA 449C Jupiter с установленной системой из двух постоянных магнитов (рис. 1).

Исследуемый образец помещался в тигель 2, после этого вертикальная печь анализатора закрывалась и оператор задавал параметры проведения необходимых температурных программ. Весовой блок 6 и термopара, установленная на вершине корундового держателя 5, служили для получения зависимостей веса образца от температуры. Дополнительную защиту термopары от перегрева обеспечивали расположенные вокруг держателя тепловые экраны 4.

Обладая спонтанной намагниченностью, ферритовый образец при температуре ниже точки Кюри втягивался вверх постоянным полем двух магнитов, которые были установлены

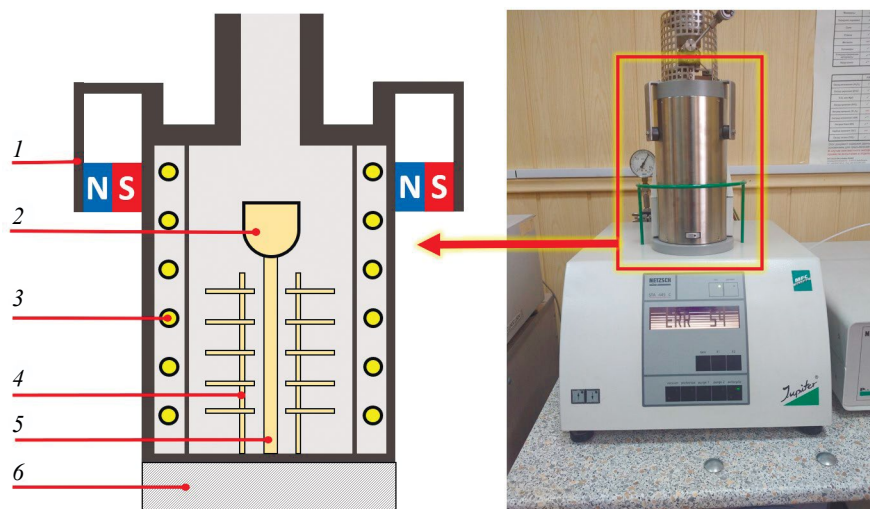


Рис. 1. Структура измерительной ячейки и внешний вид синхронного термического анализатора Netzsch STA 449C Jupiter.

держателем 1 немного выше уровня расположения тигля. В области точки Кюри взаимодействие образца с магнитным полем прекращалось, что приводило к аппаратному повышению веса. Таким образом, анализ температурных зависимостей веса исследуемого образца позволял получить информацию о характере протекания его магнитных фазовых превращений.

Температурный диапазон измерений составлял 25—800 °С, скорость нагрева — 50 °С/мин, скорость охлаждения — 10 °С/мин. Анализ термограмм проводился как при нагреве, так и на стадии охлаждения феррита.

Метод измерения начальной магнитной проницаемости

Точка Кюри образца, выполненного в виде тороида, определена по температурной зависимости начальной магнитной проницаемости с применением установки, показанной на рис. 2.

Ферритовый тороидальный сердечник с намотанной катушкой помещался в измерительную ячейку, затем производился его нагрев до 300 °С со скоростью 5 °С/мин и последующее медленное охлаждение до комнатной температуры (скорость охлаждения не контролировалась). Измерения проводились на стадии охлаждения в слабых электромагнитных полях частотой

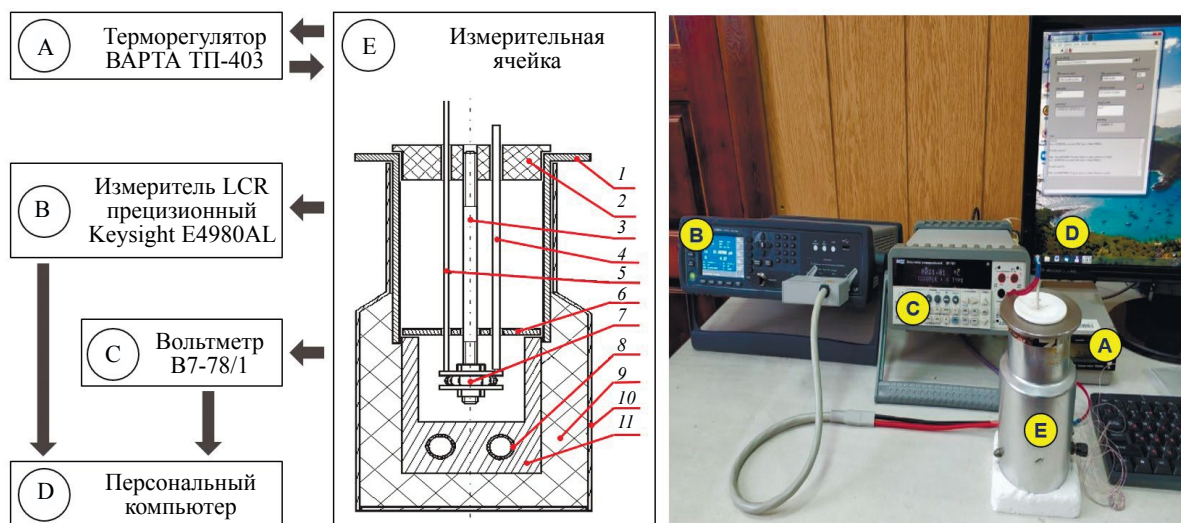


Рис. 2. Блок-схема и внешний вид экспериментального стенда для исследования температурной зависимости начальной магнитной проницаемости.

1 кГц с напряженностью не выше 0,1 Э. Скорость нагрева и охлаждения обеспечивались работой терморегулятора ВАРТА ТП-403. Прецизионный измеритель LCR Keysight E4980AL применен для измерения индуктивности катушки, которая затем преобразовывалась в значения начальной магнитной проницаемости μ_0 с помощью формулы:

$$\mu_0 = \frac{10^7 L}{2hN^2 \cdot \ln\left(\frac{D}{d}\right)}, \quad (1)$$

где L — измеряемая индуктивность ферритового образца с обмоткой, Гн; D — внешний диаметр тороида, м; d — внутренний диаметр тороида, м; h — высота тороида, м; N — количество витков в обмотке.

Универсальный вольтметр В7-78/1 выполнял роль измерителя температуры, получая информацию с термопары, находящейся в измерительной ячейке. Для автоматизированного сбора данных применялся персональный компьютер и специализированное программное обеспечение, разработанное с использованием среды программирования LABView.

Измерительная ячейка имеет форму цилиндра, изготовленного из высококачественной немагнитной нержавеющей стали 1. Верхняя часть цилиндра закрыта фторопластовой крышкой 2, которая служит защитой для стального стержня 3 и термопары 4. В крышке предусмотрены специальные отверстия для вывода проводников 5, соединяющих обмотку исследуемого образца 7 с измерительными приборами. Для обеспечения равномерного распределения температуры в нижней части цилиндра, где расположен образец, используется медный стакан 11, запрессованный в этой зоне. На дне стакана находится нагреватель 8, обеспечивающий нагрев ферритового образца. Для улучшения однородности нагрева нижняя часть ячейки закрывается алюминиевым тепловым экраном 6. Все компоненты ячейки размещены в прочном алюминиевом корпусе 10, оснащенном электрическими разъемами для подключения заземляющего провода и проводов питания нагревательного элемента. Корпус измерительной ячейки изолирован от нагревательных элементов с помощью шамотного порошка 9, что гарантирует безопасность и стабильность работы измерительной ячейки.

Метод измерения удельной электрической проводимости

Метод регистрации удельного электрического сопротивления от температуры был проведен на никель-цинковой ферритовой таблетке с применением измерительного стенда, показанного на рис. 3.

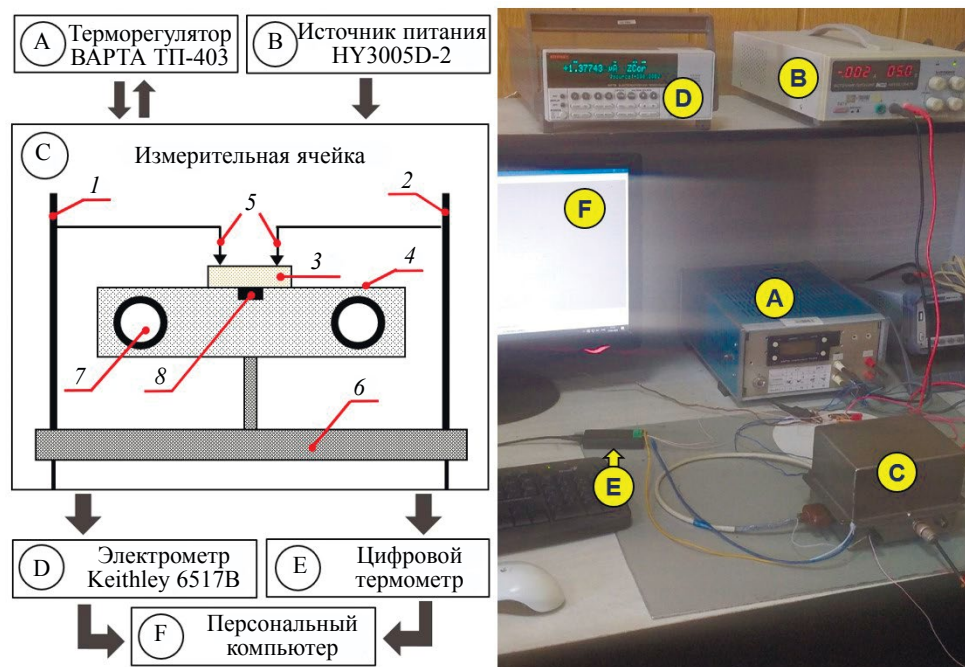


Рис. 3. Блок-схема и внешний вид экспериментального стенда для исследования удельного электрического сопротивления.

Измерения проводились при заданном напряжении $U = 5$ В от лабораторного источника питания НУ3005D-2, подключенного к стрелю 1. Вывод на электрометр Keithley 6517В обеспечивался стержнем 2. Ферритовый образец 3 размещался на полированной поверхности столика 4, изготовленного из немагнитной нержавеющей стали. Два заостренных прижимных контакта 5 служили зондами на поверхности ферритовой таблетки. Электроизоляция между двумя электрическими выводами обеспечивалась карболитовым основанием 6. Для нагрева образца использовался встроенный в столик спиральный нагреватель 7, управляемый терморегулятором «ВАРТА» ТП-403 и дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой 8.

С электрометра на персональный компьютер поступала измерительная информация о силе тока I , проходящего через исследуемый образец, которая затем преобразовывалась в значения удельного электрического сопротивления по формуле:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \pi \cdot r_0. \quad (2)$$

Поскольку сопротивление растекания в основном определяется приконтактной областью r_0 , этот метод обладает высокой локальностью измерений. Пространственное разрешение соответствует диаметру контакта и составляет около 10 мкм. Объем области, в которой определяется удельное сопротивление, приблизительно равен 10^{-10} см³.

Температурные измерения передавались на компьютер с термопары измерительной ячейки через электронный термометр. Это позволило получить необходимые температурные зависимости удельного электрического сопротивления феррита для их последующего анализа. Измерения проводились на стадии нагрева образца от комнатной температуры до 300 °С.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Рентгенофазовый анализ ферритовых образцов

Проведение рентгеновской дифрактометрии доказало, что в синтезированных образцах отсутствуют какие-либо сторонние примеси. Профиль рентгенограммы (рис. 4) полностью соответствует фазе никель-цинкового феррита состава $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Полученные значения постоянной решетки $a = b = c = 8,4022$ Å также хорошо согласуются с литературными данными [27, 28].

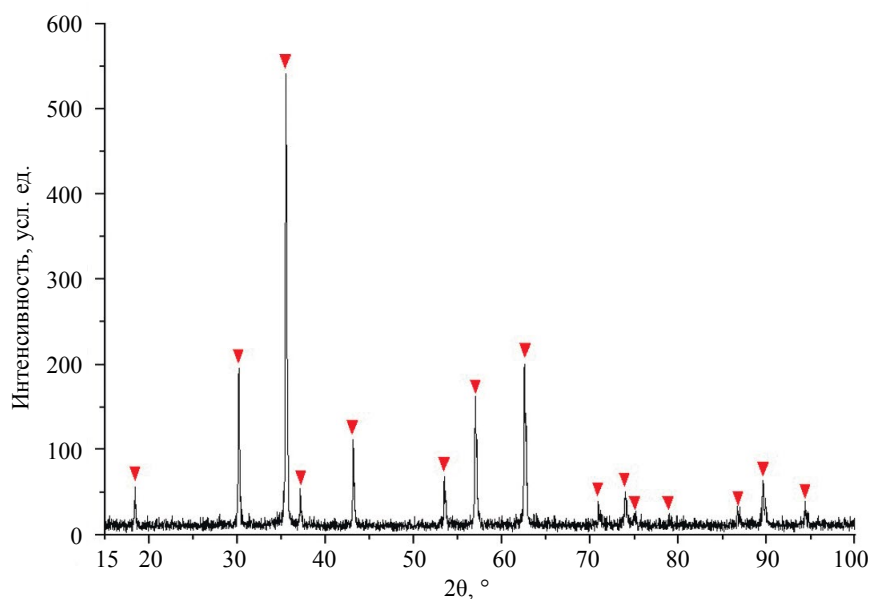


Рис. 4. Рентгенограмма никель-цинкового образца (▼ – рефлексы, соответствующие фазе $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Термомагнитометрический анализ

Результаты термомагнитометрического анализа приведены на рис. 5. На данной термограмме изображена кривая зависимости веса ферритового образца от температуры (термо-

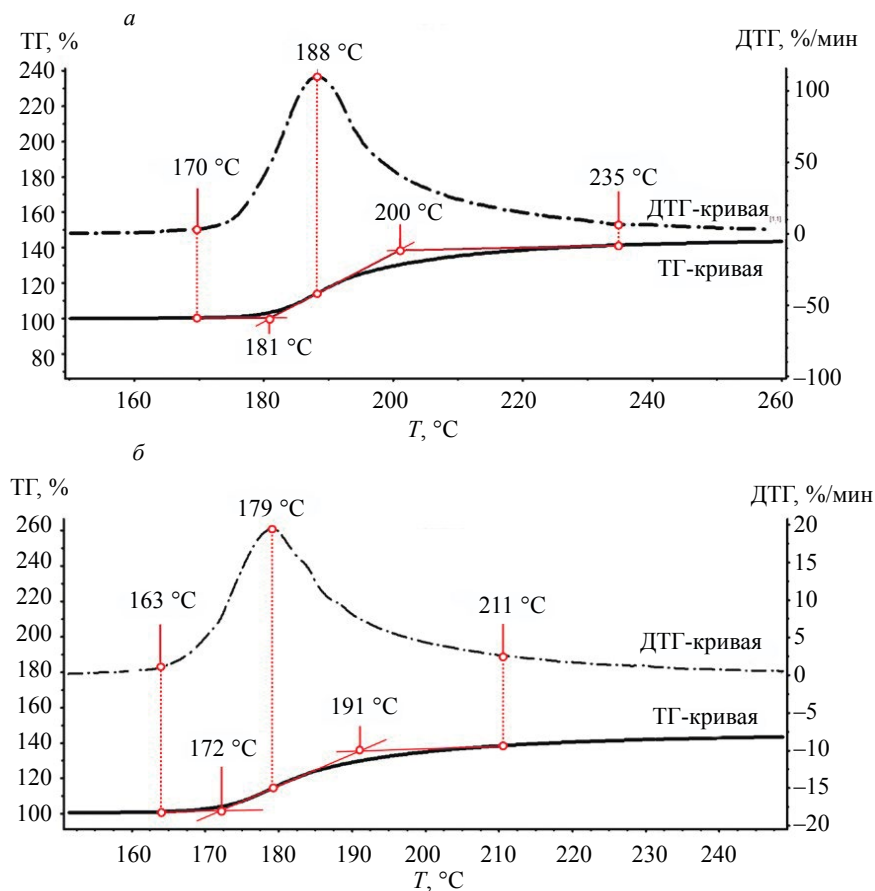


Рис. 5. ТГ- и ДТГ-зависимости ферритового образца в постоянном магнитном поле, полученные на стадии нагрева (а) и охлаждения (б).

гравиметрическая кривая — ТГ) вместе с ее первой производной, характеризующей скорость изменения веса (дериwативная термогравиметрическая кривая — ДТГ).

Как правило, в качестве точки Кюри принимается температура, соответствующая максимуму ДТГ-кривой [23—26], однако в ряде работ используется иной математический аппарат для обработки экспериментальных данных. Например, в [29] находили точку пересечения касательных, проведенных по фронту ТГ-сигнала и по участку кривой после магнитного фазового перехода. В настоящей работе представлено несколько наиболее распространенных температурных характеристик переходного процесса. Так, для термограммы, полученной на стадии нагрева, можно выделить следующие температурные характеристики: 170—235 °С — температурный диапазон, при котором наблюдалось изменение веса образца (ненулевой ДТГ-сигнал); 181 и 200 °С — температурные координаты точек пересечения касательной, проведенной к фронту ТГ-кривой, и касательных, построенных для участков до и после магнитного фазового перехода соответственно; 188 °С — температура, соответствующая максимальной скорости изменения веса образца (пик ДТГ-сигнала). При этом характеристики магнитного фазового перехода, полученные на стадии охлаждения, находятся в области более низких температур. Наличие определенной инерционности при протекании магнитных фазовых превращений типа «ферромагнетик $\rightleftharpoons$ парамагнетик» было ранее продемонстрировано в [26].

Анализ температурной зависимости магнитной проницаемости $\mu_0(T)$

Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости показана на рис. 6. Изменение магнитной проницаемости наблюдалось в диапазоне температур 148—200 °С; точка перегиба графика $\mu_0(T)$ соответствует температуре 163 °С; температурные координаты точек пересечения касательной, проведенной к точке перегиба, и касательных, построенных для стационарных участков кривой, равны 160 и 166 °С.

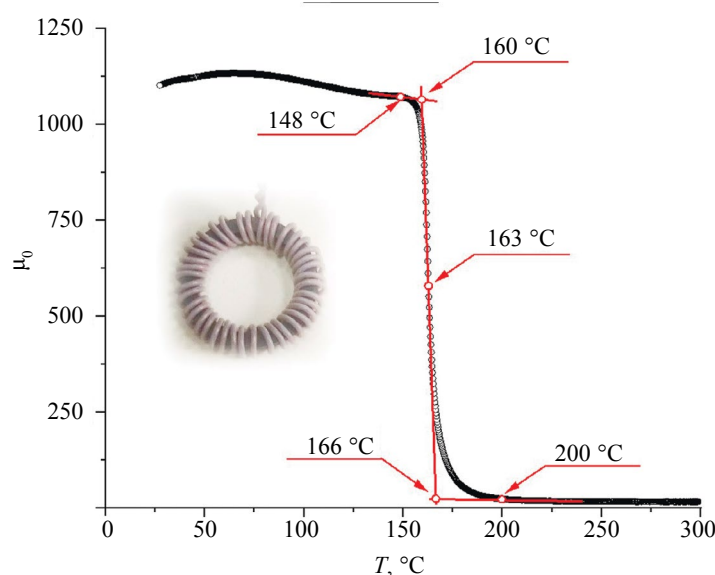


Рис. 6. Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости ферритового тороида.

Анализ температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$

В полупроводниковых материалах, к которым относится рассматриваемый в работе феррит, температурная зависимость электрического сопротивления $\rho(T)$ подчиняется экспоненциальному закону [30]. Для упрощения обработки экспериментальных данных будет рассмотрена зависимость натурального логарифма удельного электросопротивления от температуры образца $\ln\rho(T)$ (рис. 7). На графике наблюдается незначительный излом, температурная координата которого определена путем построения диаграммы остатков к линейной аппроксимирующей модели, приведенной на этом же рисунке. Полученная температура (163 °C) совпадает с температурой, соответствующей точке перегиба ранее приведенного графика магнитной проницаемости, а также нижней границе переходного процесса изменения веса образца, изученного с помощью термомагнитометрии. Это свидетельствует о том, что излом на приведенном графике мог быть вызван переходом никель-цинкового феррита в парамагнитное состояние.

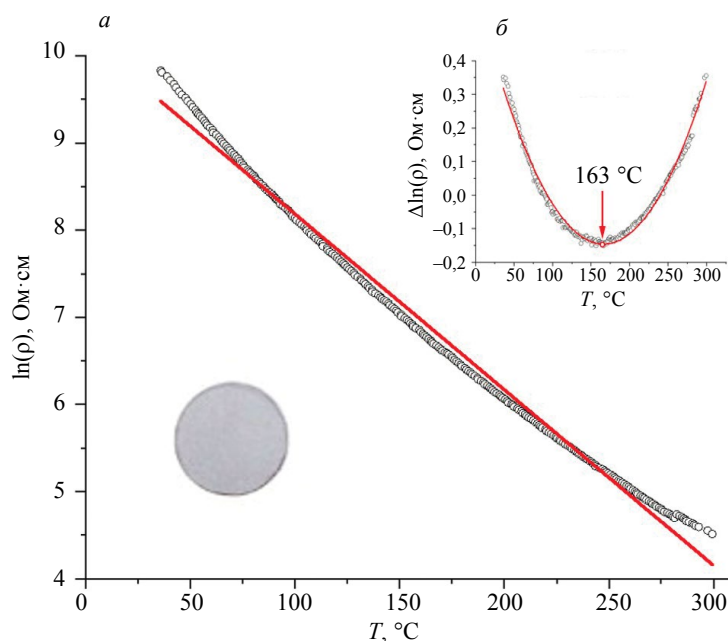


Рис. 7. Температурная зависимость удельного электросопротивления ферритовой таблетки с линейной аппроксимацией (а) и диаграмма остатков линейной модели (б).

Сравнение экспериментальных методик определения температуры Кюри

Результаты рентгеновской дифрактометрии, доказывающие фазовую чистоту полученного образца $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, позволяют сравнить измеренные температурные характеристики магнитных фазовых переходов в настоящей работе со значениями, полученными другими научными группами для данного состава феррита (табл. 1). Широкий разброс температур в приведенных работах свидетельствует о том, что на точку Кюри ферритмагнетиков оказывает влияние не только их фазовый состав. Большую роль играет метод обработки температурных зависимостей, однако в ряде приведенных работ подробной информации об этом нет. Кроме этого, на характер протекания магнитных фазовых превращений оказывают воздействие структурные характеристики магнитного материала [26]. Тем не менее, все температурные характеристики, полученные в настоящей работе, входят в диапазон показаний, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Точки Кюри феррита $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Метод измерения	Значение точки Кюри, °C	Источник
Термомагнитометрический, стадия нагрева	188 (пик ДТГ-сигнала) 170 (начало переходного процесса)	Настоящая работа
Термомагнитометрический, стадия охлаждения	179 (пик ДТГ-сигнала) 163 (конец переходного процесса)	Настоящая работа
Магнитометрический (магнитная проницаемость)	163 (точка перегиба графика)	Настоящая работа
Регистрация удельного электросопротивления	163 (точка излома графика)	Настоящая работа
Магнитометрический (магнитная проницаемость)	187,4	[30]
Индукционный	~180	[31]
Магнитометрический (намагниченность насыщения)	~174±18	[32]
Термомагнитометрический, стадия нагрева	187 (пик ДТГ-сигнала)	[33]
Не указан	200	[34]

Необходимо принять во внимание, что полученное в настоящей работе температурное значение 163 °C соответствует точке перегиба графика зависимости $\mu_0(T)$ и точке излома графика зависимости $\ln\rho(T)$, которые были зарегистрированы с использованием разработанных установок. Проведение термомагнитометрии на стадии охлаждения показало, что при данной температуре происходит завершение процесса перехода феррита в ферритмагнитное состояние. Это может свидетельствовать в пользу того, что данная температура наиболее корректно характеризует процесс магнитных фазовых превращений в феррите состава $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и может быть принята в качестве его точки Кюри.

Сравнивая три рассмотренные в настоящей работе экспериментальные методики для определения температуры Кюри, можно выделить ряд их ключевых особенностей. Так, основное преимущество термомагнитометрического анализа заключается в высокой достоверности результатов измерений, связанной с калибровкой термических анализаторов по реперным точкам плавления материалов [29]. Также для проведения термомагнитометрии могут быть использованы как образцы в виде порошков, так и в виде различного рода небольших изделий. Однако высокая стоимость приборов (термогравиметрических анализаторов и синхронных термических анализаторов) определенным образом ограничивает их применение в качестве средств для изучения магнитных фазовых превращений ферритовых материалов.

Разработанные установки измерения температуры Кюри экономически доступны, а модульность конструкции существенно повышает их ремонтпригодность. Основной недостаток установок для регистрации зависимости $\mu(T)$ состоит в том, что для проведения измерений можно использовать исключительно тороидальные ферритовые образцы. Намотка провода на ферритовый сердечник также увеличивает время проведения эксперимента. Установка, используемая для регистрации зависимостей $\rho(T)$, не имеет строгих требований к форме образца. Главное условие — возможность размещения на поверхности ферритового изделия измерительных зондов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Регистрация температурных зависимостей магнитной проницаемости $\mu(T)$ и удельного электросопротивления $\rho(T)$ с использованием разработанных лабораторных установок свидетельствует о технической возможности их применения для измерения точки Кюри ферритовых материалов. В ходе проведения термомагнитометрического анализа на стадии охлаждения было обнаружено, что температура, при которой феррит $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ переходит в ферримагнитное состояние, соответствует температурным координатам точки перегиба графика зависимости $\mu_0(T)$ и точки излома графика зависимости $\ln\rho(T)$. Установленная взаимосвязь между параметрами переходных процессов может быть полезна при изучении магнитных фазовых превращений ферритов в области температуры Кюри с помощью рассмотренных экспериментальных методик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00183, <https://rscf.ru/project/22-19-00183/>, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томская область). Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lathiya P., Kreuzer M., Wang J. RF complex permeability spectra of Ni-Cu-Zn ferrites prepared under different applied hydraulic pressures and durations for wireless power transfer (WPT) applications // J. Magn. Magn. Mat. 2020. V. 499. P. 166273. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166273>
2. Shetty C., Shastrimath V.V.D. Pure and barium substituted bismuth ferrite as ethanol gas sensor // Surf. Interfaces. 2024. V. 46. P. 103942. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2024.103942>
3. Zulqarnain M., Ali S.S., Yaqub M.A., Hira U., Khan M.I., Abdulmani Sh.A., Ikram R., Qadir R. Synthesis, structural and opto-electrical/electronic trends of Zn/Co substituted spinel ferrites for energy conservation and supercapacitor applications // Mater. Chem. Phys. 2024. V. 322. P. 129567. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129567>
4. Randoshkin V.V. Pulsed remagnetization of ferrite-garnet films. I. Even magnetic field // Defectoscopya. 1996. No. 1. P. 77—95. EDN MOVTMV.
5. Reutov Yu.Ya. Optimization of magnetizing device made of high-coercive material // Defectoscopya. 1997. No. 8. P. 68—72. EDN MOYND.
6. Dhar D., Ghosh S., Mukherjee S., Dhara S., Chatterjee J., Das S. Assessment of chitosan-coated zinc cobalt ferrite nanoparticle as a multifunctional theranostic platform facilitating pH-sensitive drug delivery and OCT image contrast enhancement // Int. J. Pharm. 2024. V. 654. P. 123999. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2024.123999>
7. Li H., Wang J., Lv S., Chen Ch., Luo H., Wu Q., Zhang Q., Zheng H., Zheng L. Curie temperature and magnetic permeability regulation of Cr—Mg co-doped NiCuZn ferrite for tumor hyperthermia // Ceram. Int. 2024. V. 50. No. 14. P. 25925. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.335>
8. Miftahu G.I., Hafeez Y.H., Mohammed J., Abdussalam B.S., Chifu E.N. A review on recent development in the spinel ferrites-based materials for efficient solar fuel (hydrogen) generation via photocatalytic water-splitting // Appl. Surf. Sci. Adv. 2023. V. 18. P. 100468. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100468>
9. Yakubu M., Hafeez Y.H., Mohammed J., Abdussalam B.S., Chifu E.N., Miftahu G.I. Hydrogen production via photocatalytic water splitting using spinel ferrite-based photocatalysts: Recent and future perspectives // Next Energy. 2024. V. 4. P. 100145. <https://doi.org/10.1016/j.nxener.2024.100145>
10. Костин В.Н., Сажина Е.Ю., Сергеев И.В. Контроль качества никель-цинковых ферритов // Дефектоскопия. 1997. № 7. С. 21—24. EDN: MOYBZY.
11. Wilhelmy S., Zimare A., Zhang Q., Rettenmayr M., Lippmann S. Measurement of the Curie temperature based on temperature dependent thermal properties // Int. Commun. Heat Mass Transf. 2021. V. 124. P. 105239. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2021.105239>
12. Vlasák G., Janičkovič D., Švec P. Magnetostrictions and Curie temperature measurements of (Fe—Co)_{91-x}Mo₈Cu₁B_x alloys with varying Co/Fe ratio // J. Magn. Magn. Mat. 2008. V. 320. No. 20. P. e754—e757. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.04.172>
13. Nagy I., Pál L. Thermoelectric Power and Electrical Resistivity of Some Ni-Based Alloys Near the Curie Point // J. Magn. Magn. Mat. 1973. V. 10. No. 1. P. 916—920. <https://doi.org/10.1063/1.2947053>
14. Nishant K., Singh R.K., Sunil K., Prem K. Tuning in optical, magnetic and Curie temperature behaviour of nickel ferrite by substitution of monovalent K⁺ ion of Ni_{0.8}K_{0.2}Fe₂O₄ nanomaterials for multifunctional applications // Physica B Condens. Matter. 2021. V. 606. P. 412797. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412797>
15. Chen D., Harward I., Baptist J., Goldman S., Celinski Z. Curie temperature and magnetic properties of aluminum doped barium ferrite particles prepared by ball mill method // J. Magn. Magn. Mat. 2015. V. 395. P. 350—353. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.07.076>
16. Satyapal H.K., Singh R.K., Nishant K., Sharma S. Low temperature synthesis and influence of rare earth Nd³⁺ substitution on the structural, magnetic behaviour of M-type barium hexa ferrite nanomaterials // Mater. Today Proc. 2020. V. 28. No. 1. P. 234—240. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.590>

17. Xu J., Zheng X., Xi L., Kan X., Bao B., Ma T., Zang Y., Wang D., Gao Y., Xu J., Yin W., Shen B., Wang S. Significant enhancement of magnetocaloric effects via tuning Curie temperature and magnetic anisotropy in rare-earth based compounds // *Appl. Mater. Today*. 2023. V. 35. P. 101982. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101982>
18. Беломытцев М.Ю., Кузько Е.И., Прокофьев П.А. Использование магнитометрического метода для исследования ферритно-мартенситных сталей // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 11. С. 41—46. EDN: ZQZYPJ. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2017-83-11-41-46>
19. Найдено Е.П., Журавлев В.А., Сусляев В.И., Минин Р.В., Итин В.И., Коровин Е.Ю. Параметры структуры и магнитные свойства полученных методом свс кобальт содержащих гексаферритов системы Me_2W // *Известия вузов. Физика*. 2010. Т. 53. № 9. С. 87—95. EDN: MWKJJR.
20. Баделин А.Г., Карнасюк В.К., Меркулов Д.И., Еремина Р.М., Яцык И.В., Шестаков А.В., Эстемирова С.Х. Влияние допирования железом на структурные, магнитные и электрические характеристики манганитов системы $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Zn_{0.1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,1$) // *Перспективные материалы*. 2019. № 11. С. 49—58. EDN: OFVSJZ. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-11-49-58>
21. Tian F., Zhao Q., Guo J., Zhang Y., Chang T., Zhang R., Adil M., Zhou C., Cao K., Yang S. The spin glass and zero-field cooling exchange bias effect observed above the curie temperature in $Ni_{1-x}MnSb$ polycrystalline Heusler alloy // *Scr. Mater.* 2024. V. 245. P. 116055. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2024.116055>
22. Warne S.St.J., Gallagher P.K. Thermomagnetometry // *Thermochim. Acta*. 1987. V. 110. P. 269—279. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88235-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88235-7)
23. Yu X., Rahman M.M., Yang R., Wu C., Bouyahya A., Zhang W. Effect of Al^{3+} doping on magnetic properties of Zn-Mn ferrite nanoparticles for magnetic induction hyperthermia // *J. Magn. Magn. Mat.* 2024. V. 591. P. 171724. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.171724>
24. Nikolaev E., Lysenko E., Surzhikov A., Bobuyok S. The Influence of Thermomagnetometric Measurement Conditions on the Recorded Curie Temperature of Cobalt-Zinc Ferrite // *Emerging Trends in Materials Research and Manufacturing Processes*. 2023. P. 1—10. https://doi.org/10.1007/978-3-031-38964-1_1
25. Bobuyok S., Surzhikov A.P., Lysenko E.N., Nikolaev E.V., Salnikov V.D. Magnetic Properties of a Nickel-Zinc Ferrite Powder with Different Degrees of Dispersion // *Phys. Met. Metall.* 2024. V. 125. P. 355—362. <https://doi.org/10.1134/S0031918X2460012X>
26. Bobuyok S.A., Surzhikov A.P., Nikolaev E.V., Vlasov V.A., Lysenko E.N. A Study of Magnetic Phase Transitions in Nickel Zinc Ferrites with Differing Structure // *Russ. Phys. J.* 2024. V. 67. No. 5. P. 675—683. <https://doi.org/10.1007/s11182-024-03166-5>
27. El-Fadl A.A., Hassan A.M., Mahmoud M.H., Tatarchuk T., Yaremy I.P., Gismelssed A.M., Ahmed M.A. Synthesis and magnetic properties of spinel $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) nanoparticles synthesized by microwave combustion method // *J. Magn. Magn. Mat.* 2019. V. 471. P. 192—199. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.074>
28. Anupama M.K., Srinatha N., Matteppanavar S., Angadi B., Sahoo B., Rudraswamy B. Effect of Zn substitution on the structural and magnetic properties of nanocrystalline $NiFe_2O_4$ ferrites // *Ceram. Int.* 2024. V. 44. № 5. P. 4946—4954. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.087>
29. Шипицын А.П., Непомилуев А.М., Тюрина А.Е. Стандартные образцы температуры фазовых переходов (температуры Кюри) на основе алюминия, никеля и силицида железа // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2023. Т. 19. № 2. С. 35—46. EDN: PLSGBE. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-2-35-46>
30. Li L.Z., Zhong X.X., Wang R., Tu X.Q., He L., Wang F.H. Effects of Ce substitution on the structural and electromagnetic properties of $NiZn$ ferrite // *J. Magn. Magn. Mat.* 2019. V. 475. P. 1—4. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.110>
31. Mattei J.L., Guen E.L., Chevalier A., Tarot A.C. Experimental determination of magnetocrystalline anisotropy constants and saturation magnetostriction constants of $NiZn$ and $NiZnCo$ ferrites intended to be used for antennas miniaturization // *J. Magn. Magn. Mat.* 2015. V. 374. P. 762—768. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.09.026>
32. Virden A.E., O'Grady K. Structure and magnetic properties of $NiZn$ ferrite nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mat.* 2005. V. 290—291. P. 868—870. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.398>
33. Николаев Е.В., Лысенко Е.Н., Бобук С., Суржигов А.П. Исследование магнитных свойств никель-цинковых ферритов термомагнитометрическим методом // *Известия вузов. Физика*. 2023. Т. 66. № 5. С. 112. EDN: LJFASK.
34. Ramesh S., Patro L.N., Dhanalakshmi B., Chandrasekhar B., Babu T.A., Naidu K.C.B., Rao B.P. Magnetic properties of Mn/Co substituted nano and bulk $Ni-Zn$ ferrites: A comparative study // *Mater. Chem. Phys.* 2023. V. 306. 128055. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128055>

REFERENCES

1. Lathiya P., Kreuzer M., Wang J. RF complex permeability spectra of $Ni-Cu-Zn$ ferrites prepared under different applied hydraulic pressures and durations for wireless power transfer (WPT) applications // *J. Magn. Magn. Mat.* 2020. V. 499. P. 166273. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166273>

2. Shetty C., Shastrimath V. V.D. Pure and barium substituted bismuth ferrite as ethanol gas sensor // Surf. Interfaces. 2024. V. 46. P. 103942. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.103942>
3. Zulqarnain M., Ali S.S., Yaqub M.A., Hira U., Khan M.I., Aldulmani Sh.A., Ikram R., Qadir R. Synthesis, structural and opto-electrical/electronic trends of Zn/Co substituted spinel ferrites for energy conservation and supercapacitor applications // Mater. Chem. Phys. 2024. V. 322. P. 129567. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129567>
4. Randoshkin V.V. Pulsed remagnetization of ferrite-garnet films. I. Even magnetic field // Defektoskopiya. 1996. No. 1. P. 77—95. EDN MOVTMV.
5. Reutov Yu. Ya. Optimization of magnetizing device made of high-coercive material // Defektoskopiya. 1997. No. 8. P. 68—72. EDN MOYNDD.
6. Dhar D., Ghosh S., Mukherjee S., Dhara S., Chatterjee J., Das S. Assessment of chitosan-coated zinc cobalt ferrite nanoparticle as a multifunctional theranostic platform facilitating pH-sensitive drug delivery and OCT image contrast enhancement // Int. J. Pharm. 2024. V. 654. P. 123999. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2024.123999>
7. Li H., Wang J., Lv S., Chen Ch., Luo H., Wu Q., Zhang Q., Zheng H., Zheng L. Curie temperature and magnetic permeability regulation of Cr—Mg co-doped NiCuZn ferrite for tumor hyperthermia // Ceram. Int. 2024. V. 50. No. 14. P. 25925. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.335>
8. Miftahu G.I., Hafeez Y.H., Mohammed J., Abdussalam B.S., Chifu E.N. A review on recent development in the spinel ferrites-based materials for efficient solar fuel (hydrogen) generation via photocatalytic water-splitting // Appl. Surf. Sci. Adv. 2023. V. 18. P. 100468. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100468>
9. Yakubu M., Hafeez Y.H., Mohammed J., Abdussalam B.S., Chifu E.N., Miftahu G.I. Hydrogen production via photocatalytic water splitting using spinel ferrite-based photocatalysts: Recent and future perspectives // Next Energy. 2024. V. 4. P. 100145. <https://doi.org/10.1016/j.nxener.2024.100145>
10. Kostin V.N., Sazhina E. Yu., Sergeev I.V. Quality Control of Ni-Zn-Ferrites // Defektoskopiya. 1997. V 7. P. 21—24. EDN: MOYZBN.
11. Wilhelmy S., Zimare A., Zhang Q., Rettenmayr M., Lippmann S. Measurement of the Curie temperature based on temperature dependent thermal properties // Int. Commun. Heat Mass Transf. 2021. V. 124. P. 105239. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2021.105239>
12. Vlasák G., Janičkovič D., Švec P. Magnetostriptions and Curie temperature measurements of (Fe—Co)_{91-x}Mo₈Cu₁B_x alloys with varying Co/Fe ratio // J. Magn. Magn. Mat. 2008. V. 320. No. 20. P. e754—e757. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.04.172>
13. Nagy I., Pál L. Thermoelectric Power and Electrical Resistivity of Some Ni-Based Alloys Near the Curie Point // J. Magn. Magn. Mat. 1973. V. 10. No. 1. P. 916—920. <https://doi.org/10.1063/1.2947053>
14. Nishant K., Singh R.K., Sunil K., Prem K. Tuning in optical, magnetic and Curie temperature behaviour of nickel ferrite by substitution of monovalent K⁺ ion of Ni_{0.8}K_{0.2}Fe₂O₄ nanomaterials for multifunctional applications // Physica B Condens. Matter. 2021. V. 606. P. 412797. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412797>
15. Chen D., Harward I., Baptist J., Goldman S., Celinski Z. Curie temperature and magnetic properties of aluminum doped barium ferrite particles prepared by ball mill method // J. Magn. Magn. Mat. 2015. V. 395. P. 350—353. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.07.076>
16. Satyapal H.K., Singh R.K., Nishant K., Sharma S. Low temperature synthesis and influence of rare earth Nd³⁺ substitution on the structural, magnetic behaviour of M-type barium hexa ferrite nanomaterials // Mater. Today Proc. 2020. V. 28. No. 1. P. 234—240. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.590>
17. Xu J., Zheng X., Xi L., Kan X., Bao B., Ma T., Zang Y., Wang D., Gao Y., Xu J., Yin W., Shen B., Wang S. Significant enhancement of magnetocaloric effects via tuning Curie temperature and magnetic anisotropy in rare-earth based compounds // Appl. Mater. Today. 2023. V. 35. P. 101982. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101982>
18. Belomytsev M. Iu., Kuz'ko E.I., Prokof'ev P.A. Ispol'zovanie magnitometricheskogo metoda dlia issledovaniia ferritno-martensitnykh stalei // Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2017. V. 83. № 11. P. 41—46. EDN: ZQZYPJ
19. Naiden E.P., Zhuravlev V.A., Susliaev V.I., Minin R.V., Itin V.I., Korovin E.U. Parametry struktury i magnitnye svoystva poluchennykh metodom svy kopal't soderzhashchikh geksaferritov sistemy ME₂W // Izvestiia vuzov. Fizika. 2010. V. 53. № 9. S. 87—95. EDN: MWKJJR.
20. Badelin A.G., Karpasiuk V.K., Merkulov D.I., Eremina R.M., Iatsyk I.V., Shestakov A.V., Estemirova S.H. Vliianie dopirovaniia zhelezom na strukturnye, magnitnye i elektricheskie kharakteristiki manganitov sistemy La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Zn_{0.1-x}Fe₂O₇ (0 ≤ x ≤ 0,1) // Perspektivnye materialy. 2019. V 11. S. 49—58. EDN: OFVSJZ. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-11-49-58>
21. Tian F., Zhao Q., Guo J., Zhang Y., Chang T., Zhang R., Adil M., Zhou C., Cao K., Yang S. The spin glass and zero-field cooling exchange bias effect observed above the curie temperature in Ni,MnSb polycrystalline Heusler alloy // Scr. Mater. 2024. V. 245. P. 116055. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2024.116055>
22. Warne S.St.J., Gallagher P.K. Thermomagnetometry // Thermochim. Acta. 1987. V. 110. P. 269—279. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88235-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88235-7)
23. Yu X., Rahman M.M., Yang R., Wu C., Bouyahya A., Zhang W. Effect of Al³⁺ doping on magnetic properties of Zn-Mn ferrite nanoparticles for magnetic induction hyperthermia // J. Magn. Magn. Mat. 2024. V. 591. P. 171724. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.171724>

24. Nikolaev E., Lysenko E., Surzhikov A., Bobuyok S. The Influence of Thermomagnetometric Measurement Conditions on the Recorded Curie Temperature of Cobalt-Zinc Ferrite // *Emerging Trends in Materials Research and Manufacturing Processes*. 2023. P. 1—10. https://doi.org/10.1007/978-3-031-38964-1_1
25. Bobuyok S., Surzhikov A.P., Lysenko E.N., Nikolaev E.V., Salnikov V.D. Magnetic Properties of a Nickel—Zinc Ferrite Powder with Different Degrees of Dispersion // *Phys. Met. Metall.* 2024. V. 125. P. 355—362. <https://doi.org/10.1134/S0031918X2460012X>
26. Bobuyok S.A., Surzhikov A.P., Nikolaev E.V., Vlasov V.A., Lysenko E.N. A Study of Magnetic Phase Transitions in Nickel Zinc Ferrites with Differing Structure // *Russ. Phys. J.* 2024. V. 67. No. 5. P. 675—683. <https://doi.org/10.1007/s11182-024-03166-5>
27. El-Fadl A.A., Hassan A.M., Mahmoud M.H., Tatarchuk T., Yaremiy I.P., Gismelssed A.M., Ahmed M.A. Synthesis and magnetic properties of spinel $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) nanoparticles synthesized by microwave combustion method // *J. Magn. Magn. Mat.* 2019. V. 471. P. 192—199. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.074>
28. Anupama M.K., Srinatha N., Matteppanavar S., Angadi B., Sahoo B., Rudraswamy B. Effect of Zn substitution on the structural and magnetic properties of nanocrystalline NiFe_2O_4 ferrites // *Ceram. Int.* 2024. V. 44. № 5. P. 4946—4954. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.087>
29. Shipitsyn A.P., Nepomiluev A.M., Tiurnina A.E. Standartnye obraztsy temperatury fazovykh perekhodov (temperatury Kiuri) na osnove aliumeli, nikelia i silitsida zheleza // *Etalony. Standartnye obraztsy*. 2023. V. 19. No. 2. P. 35—46. EDN: PLSGBE. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-2-35-46>
30. Li L.Z., Zhong X.X., Wang R., Tu X.Q., He L., Wang F.H. Effects of Ce substitution on the structural and electromagnetic properties of NiZn ferrite // *J. Magn. Magn. Mat.* 2019. V. 475. P. 1—4. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.110>
31. Mattei J.L., Guen E.L., Chevalier A., Tarot A.C. Experimental determination of magnetocrystalline anisotropy constants and saturation magnetostriction constants of NiZn and NiZnCo ferrites intended to be used for antennas miniaturization // *J. Magn. Magn. Mat.* 2015. V. 374. P. 762—768. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.09.026>
32. Virden A.E., O'Grady K. Structure and magnetic properties of NiZn ferrite nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mat.* 2005. V. 290—291. P. 868—870. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.398>
33. Nikolaev E.V., Lysenko E.N., Bobuyok S., Surzhikov A.P. Issledovanie magnitnykh svoystv nikel'-tsinkovykh ferritov termomagnetometricheskimi metodami // *Izvestiia vuzov. Fizika*. 2023. V. 66. No. 5. P. 112. EDN: LJFASK.
34. Ramesh S., Patro L.N., Dhanalakshmi B., Chandrasekhar B., Babu T.A., Naidu K.C.B., Rao B.P. Magnetic properties of Mn/Co substituted nano and bulk Ni—Zn ferrites: A comparative study // *Mater. Chem. Phys.* 2023. V. 306. P. 128055. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128055>