

ІМПЕДАНСНА СПЕКТРОСКОПІЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ФЕРИТІВ СКЛАДУ $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

В. С. Бушкова¹, С. І. Мудрий², Б. К. Остафійчук¹, І. І. Штаблавий²
¹ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”,
57, вул. Шевченка, Івано-Франківськ, 76025, Україна,
²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна
(Отримано 07 жовтня 2016 р.; в остаточному вигляді — 21 січня 2017 р.)

Наночастинки системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ отримано за допомогою методу золь-гель за участі автогоріння. По закінченню автогоріння одержано тільки одну фазу, що відповідає кубічній структурі шпінелі просторової групи $Fd\bar{3}m$. Наведено результати дослідження діелектричних властивостей нікель-хромових феритів в інтервалі температур 298–723 К в частотному діапазоні $10^{-2} - 10^6$ Гц. Встановлено, що зі зростанням частоти дійсна ϵ' та уявна ϵ'' складники діелектричної проникності зменшуються завдяки внеску в поляризацію процесів на межах зерен. Показано, що з підвищенням температури збільшується питома провідність нікель-хромових феритів. Виявлено, що при низьких температурах домінує стрибкоподібний механізм електропровідності Вервея, а у високотемпературній області провідність описується за допомогою зонної моделі.

Ключові слова: ферит, золь-гель синтез, наночастинки, імпедансна спектроскопія, діелектрична проникність, питома провідність, енергія активації.

PACS number(s): 75.50.Tt, 43.58.Bh, 77.22.-d, 72.80.Le

I. ВСТУП

Нанорозмірні ферити зі структурою шпінелі із загальною формулою $Me\text{Fe}_2\text{O}_4$, де Me — двовалентний катіон металу, є дуже важливими матеріалами через їхні структурні, електричні, магнітні та оптичні властивості, а також завдяки їх структурній та термічній стабільності [1]. Указані ферити мають виняткові можливості застосування в багатьох сферах, таких, як супутниковий зв'язок, запам'ятовувальні пристрої, фільтри, що поглинають мікрохвильове випромінювання [2, 3], комп'ютерні компоненти, магнітні носії запису, трансформаторні осердя і навіть магнітно-резонансна томографія [4–8].

Серед феритів зі структурою шпінелі ферит нікелю NiFe_2O_4 був предметом інтенсивних досліджень останніми роками у зв'язку з його високими електромагнітними характеристиками, відмінною хімічною стійкістю й механічною міцністю, високою коерцитивністю й помірною намагніченістю насичення, що робить його перспективним для використання в ролі м'яких магнітів і матеріалів з низькими втратами на високих частотах [9–11]. Численні технологічні застосування фериту нікелю в електронній промисловості пов'язані з різноманітністю оксидів перехідних металів, які можуть бути включені в кристалічну ґратку структури шпінелі. Тому заміщені ферити нікелю [12] й на сьогодні є предметом широких досліджень.

Для отримання матеріалів із необхідними фізико-хімічними властивостями синтез наночастинок фериту нікелю різними способами став невід'ємною частиною досліджень. На сьогодні відомо багато способів отримання наночастинок NiFe_2O_4 таких, як гідротермальний [13], співсаджання [14], золь-гель [15] мето-

ди та інші. Синтез наночастинок феритів за допомогою методу золь-гель за участі автогоріння (ЗГА) є унікальним поєднанням хімічних процесів гелеутворення й автогоріння. Цей метод має переваги над іншими способами завдяки простому приготуванню розчинів відповідних солей, ефективності енергетичних витрат і проходження нескладних хімічних реакцій, що приводить до отримання однорідного й однофазного порошку.

Діелектричні властивості феритів залежать від декількох чинників, поміж ними і від способу отримання, часу і температури спікання, хімічного складу, типу й кількості легуючої домішки, а також від зернистої структури [16, 17]. Високий електричний опір з низькими втратами на вихрові струми й низькими діелектричними втратами сприяє застосуванню феритів у НВЧ-пристроях і різних галузях мікроелектроніки [18]. Тому в цій роботі синтезовано ферити системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ та вивчено їх електричні властивості залежно від складу, температури й частоти.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Порошки феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, де $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, \text{ і } 0.5$, отримано за допомогою ЗГА-методу [19]. Фазовий склад контролювали за допомогою X-променевого аналізу, який проводили дифрактометром ДРОН-3 з використанням $\text{CuK}\alpha$ — випромінювання в діапазоні кутів сканування $15^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ з кроком 0.05° . Згідно з проведеним аналізом піки дифрактограм указують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи $Fd\bar{3}m$.

Феритові брикети з діаметром 0.8 см та висотою 0.16–0.19 см отримано пресування синтезованого порошку при 30 кН з додаванням в'язучої речовини — 10 % розчину полівінілового спирту. Ці зразки піддавали спіканню за температури 1300°C протягом 5 годин в атмосфері повітря з повільним охолодженням. Після спікання та шліфування отримано брикети нікель-хромових феритів із такими геометричними розмірами: діаметром близько 0.7 см і висотою 0.14–0.15 см.

Для виконання імпедансних досліджень виготовлено конденсаторні системи — графітовий електрод/ феритовий брикет/ графітовий електрод. Діелектричні та провідні характеристики досліджуваних феритових зразків визначали за параметрами комплексного імпедансу:

$$Z = Z' - jZ'', \quad (1)$$

де j — уявна одиниця, Z' , Z'' — дійсна та уявна частини комплексного імпедансу, вимірювання якого проводилось з використанням спектрометра Autolab PG-STAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 10^{-2} – 10^6 Гц. Температуру вимірювали в інтервалі від 298 К до 723 К з кроком 50 К за допомогою електричної печі SNOL 7.2/1100.

З урахуванням геометричних параметрів зразків розраховано комплексні питомі значення опорів та комплексну питому провідність. Аналогічно за вимірними значеннями Z' і Z'' визначено дійсну та уявну складові комплексної діелектричної проникності за допомогою співвідношень:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (2)$$

$$\varepsilon' = \frac{\rho''}{M\omega\varepsilon_0} = \frac{h}{S|Z|^2\omega\varepsilon_0} \cdot Z'', \quad (3)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\rho'}{M\omega\varepsilon_0} = \frac{h}{S|Z|^2\omega\varepsilon_0} \cdot Z', \quad (4)$$

де $\omega = 2\pi f$, а ε_0 — діелектрична проникність вакууму. Діелектричні втрати розраховано за формулою:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (5)$$

III. АНАЛІЗ ГОДОГРАФІВ ІМПЕДАНСУ

На рис. 1 показано годографи імпедансу феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ за кімнатної температури. Для зразків складів NiFe_2O_4 , $\text{NiCr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ і $\text{NiCr}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ форма траєкторії вектора Z на комплексній площині (Z'' , Z') може бути зображена у формі двох дуг в областях високих і низьких частот, що дозволяє розділити частотний відгук в об'ємі зерен (область високих частот) і на границях зерен (область низьких частот). Такий вигляд залежностей $Z''(Z')$ можна описати еквівалентною послідовною RC-схемою. Для феритів з хімічними формулами $\text{NiCr}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ і $\text{NiCr}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ годографи імпедансу мають форму дуги, що відповідає за опір границь зерен, та четвертої частини кола, яка описує процеси, що відбуваються в об'ємі зерен. Що стосується зразка $\text{NiCr}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$, то в діапазоні частот 10^{-2} – 10^6 Гц годографи імпедансу мають вигляд сегмента кола, що відповідає за внесок у діелектричний відгук тільки міжзеренних границь.

Частотний спектр імпедансу полікристалічного матеріалу, частотний відгук якого характеризує процеси релаксації всередині і на границях зерен з різними часами релаксації, можна описати як суму виразів Коула–Коула [20]:

$$\bar{Z} = \frac{R_b}{1 + (j\omega R_b C_b)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (j\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (6)$$

де $\tau_b = R_b C_b$, $\tau_{gb} = R_{gb} C_{gb}$ — частота релаксації носіїв заряду в об'ємі і на границях зерен.

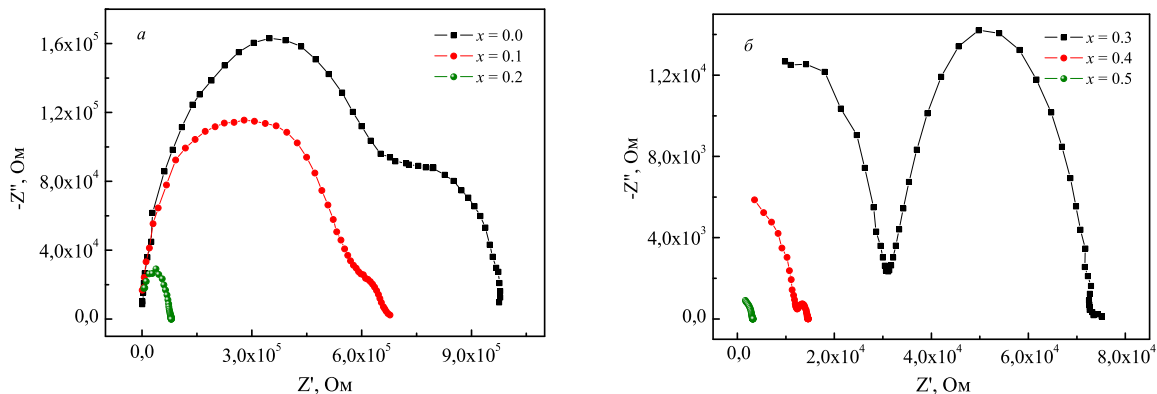


Рис. 1. Діаграми Найквіста за температури 298 К.

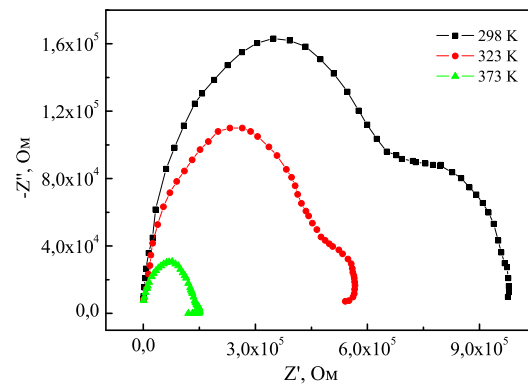


Рис. 2. Залежності $Z''(Z')$ за різних температур.

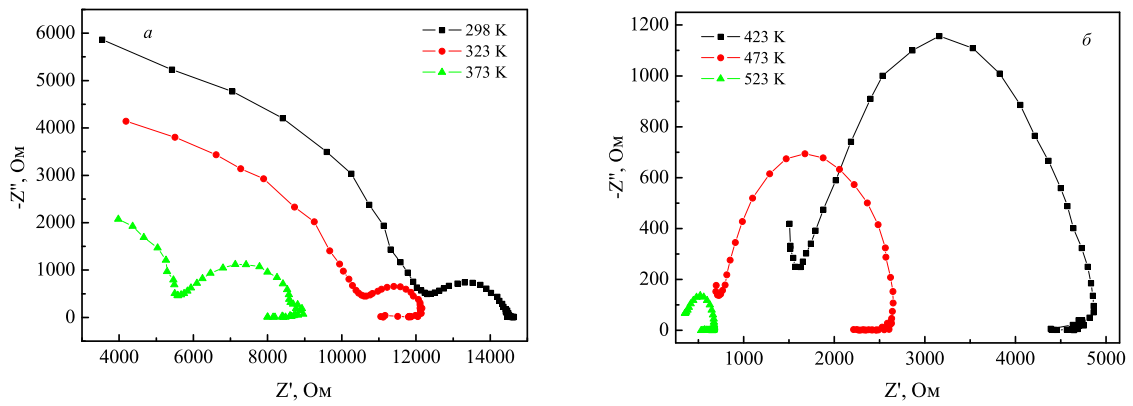


Рис. 3. Годографи імпедансу фериту $\text{NiCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$ за різних температур

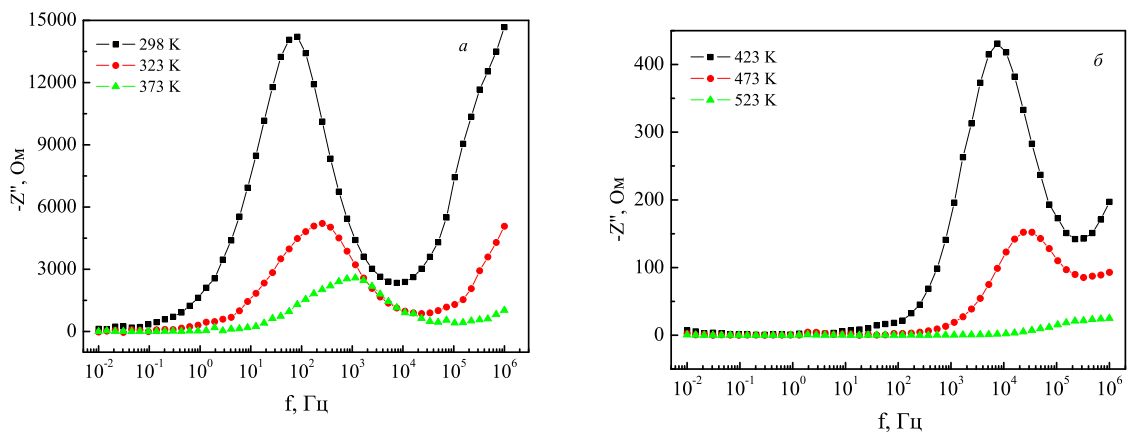


Рис. 4. Залежності уявної частини імпедансу Z'' з'єднання $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ від частоти змінного струму

На рис. 2 показано залежності $Z''(Z')$ для NiFe_2O_4 за різних температур. Із рисунка чітко видно, що з підвищенням температури опір фериту нікелю зменшується, при цьому змінюється форма траєкторії век-

тора імпедансу, а саме — дуга в області низьких частот стає менш помітною, а за $T = 423\text{ K}$ зовсім зникає. Це вказує на те, що з підвищенням температури внесок у діелектричний відгук границь зерен зменшується.

ся і цілком нівелюється за температури 423 К. Така ж температурна залежність притаманна феритам зі складами $\text{NiCr}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ і $\text{NiCr}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.

На рис. 3 наведено діаграми Найквіста для нікель-хромового фериту складу $\text{NiCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$ залежно від температури та частоти. Очевидно, що з підвищенням температури опір нікель-хромових феритів зменшується за рахунок теплового механізму активації носіїв заряду. Окрім цього, спостерігається значне скорочення ділянки дуги (рис. 3,а), що відповідає за внесок в опір об'єму зерен. Щобільше, за температури 523 К від нього не залишається жодного сліду. Така ж поведінка притаманна годографам імпедансу фериту $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$. Отже, для цих зразків з підвищенням температури ефект міжзеренних границь збільшується і за $T \geq 523$ К стає домінуючим. Що стосується зразка з хімічною формулою $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$, то варто зазначити, що в частотному діапазоні $10^{-2} - 10^6$ Гц не зафіксовано жодного релаксаційного процесу, імовірно, максимум на кривій $Z''(Z')$ для цього фериту

існує в області вищих частот, які перебувають за межами цих вимірювань.

Частотна залежність дійсної частини імпедансу $Z''(f)$ за різних температур для фериту складу $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ зображена на рис. 4. Для вказаного зразка в цьому частотному діапазоні максимум на кривій $Z''(f)$ наявний за температур нижче 523 К, а за вищих температур — перебуває за межами вимірювань. Із підвищенням температури максимуми на кривій $Z''(f)$ зміщуються у височастотну область, що вказує на залежність кількості зарядів на границях зерен від температури й частоти. При цьому час релаксації діелектричної поляризації описується співвідношенням [21]:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_r}, \quad (7)$$

де f_r — частота релаксації, що визначається за максимумом кривих $Z''(f)$.

| x | 0.0 | | 0.1 | | 0.2 | | 0.3 | | 0.4 | |
|---------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| T, K | τ_b, c | τ_{gb}, c | τ_b, c | τ_{gb}, c | τ_b, c | τ_{gb}, c | τ_b, c | τ_{gb}, c | τ_b, c | τ_{gb}, c |
| 298 | $6.29 \cdot 10^{-4}$ | $1.68 \cdot 10^{-1}$ | $5.96 \cdot 10^{-4}$ | $1.11 \cdot 10^{-1}$ | $6.68 \cdot 10^{-6}$ | $2.56 \cdot 10^{-2}$ | $1.24 \cdot 10^{-2}$ | $4.58 \cdot 10^{-3}$ | | |
| 323 | $4.10 \cdot 10^{-4}$ | $7.89 \cdot 10^{-2}$ | $1.38 \cdot 10^{-4}$ | $5.67 \cdot 10^{-2}$ | $5.51 \cdot 10^{-6}$ | $1.21 \cdot 10^{-2}$ | $3.93 \cdot 10^{-3}$ | $3.77 \cdot 10^{-3}$ | | |
| 373 | $1.33 \cdot 10^{-4}$ | $3.73 \cdot 10^{-2}$ | $2.86 \cdot 10^{-5}$ | $2.25 \cdot 10^{-2}$ | $3.24 \cdot 10^{-6}$ | $3.91 \cdot 10^{-3}$ | $8.51 \cdot 10^{-4}$ | $1.27 \cdot 10^{-3}$ | | |
| 423 | $4.29 \cdot 10^{-5}$ | — | $9.62 \cdot 10^{-6}$ | — | $3.09 \cdot 10^{-6}$ | — | $1.34 \cdot 10^{-4}$ | $4.20 \cdot 10^{-4}$ | | |
| 473 | $9.54 \cdot 10^{-6}$ | — | $2.19 \cdot 10^{-6}$ | — | — | — | $4.49 \cdot 10^{-5}$ | $1.90 \cdot 10^{-4}$ | | |
| 523 | $1.46 \cdot 10^{-6}$ | — | — | — | — | — | $1.02 \cdot 10^{-6}$ | $3.04 \cdot 10^{-5}$ | | |

Таблиця 1. Температурні залежності часів релаксації нікель-хромових феритів: $\tau_b = R_b C_b$ — для зерен зразків, $\tau_{gb} = R_{gb} C_{gb}$ — для границь зерен.

У таблиці 1 наведено розраховані за формулою (12) часи релаксації для феритових зерен та їх границь. Очевидно, що зі збільшенням температури час релаксації зменшується. Окрім цього, в основному, з ростом параметра x зменшується як час релаксації, зумовлений зернами феритів, так і їхніми границями.

IV. ДІЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ Ni-Cr ЗРАЗКІВ

A. Діелектрична проникність феритів

Частотні й температурні характеристики діелектричної проникності ϵ феритів великою мірою залежать від їх складу і структури. Як правило, для феритів є така величина ϵ , яка при низьких частотах може досягати значень порядку 10^6 . На рис. 5 показано частотну залежність дійсної частини комплексної діелектричної проникності ϵ' для досліджуваних складів нікель-хромових феритів за кімнатної температури. Зі збільшенням частоти для всіх зразків спосте-

рігається спадання ϵ' . Так, наприклад, для NiFe_2O_4 за частоти 10^{-2} Гц дійсна частина діелектричної проникності становить $5.19 \cdot 10^5$, а за $f = 10^6$ Гц — $5.86 \cdot 10^1$, тобто зменшується на чотири порядки.

На діелектричні властивості феритів впливають такі особливості їх виготовлення, як середовище й температура відпалу, швидкість охолодження після відпалу, а також відхилення від стехіометричного складу. Проте вирішальний вплив на діелектричні властивості феритів мають йони Fe^{2+} . Зі збільшенням їх концентрації діелектрична проникність зростає.

Особливості діелектричних властивостей феритів також можна пояснити специфічними умовами дифузії електронів. У такому випадку важливу роль відіграють вакансії — незайняті вузли ґратки кристала, які ще називають дефектами за Шоткі. При високій температурі відпалу з ґратки фериту вилітає кисень, унаслідок чого утворюються вакансії, які можна розглядати як позитивні квазічастинки, що часто називають F-центрами чи плюс-центрами [22]. Що більше у феритів F-центрів і слабозв'язаних електронів, то більше утвориться електричних диполів і тим, від-

повідно, буде більшою їх діелектрична проникність. Як видно з усього, найбільш дефектними серед усіх зразків є наступні складі феритів: $\text{NiCr}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ і $\text{NiCr}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$, тому що в низькочастотному діапазоні для них дійсна частина діелектричної проникності є найвищою.

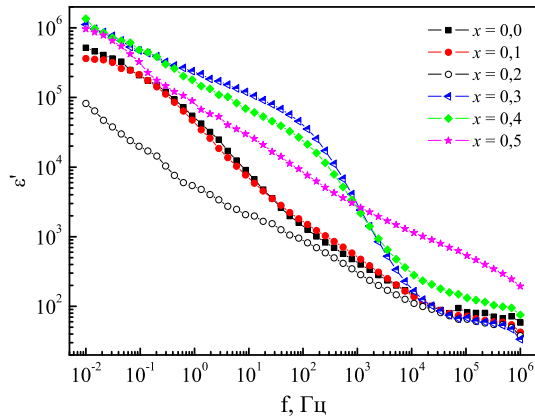


Рис. 5. Залежність дійсної частини комплексної діелектричної проникності при різних частотах

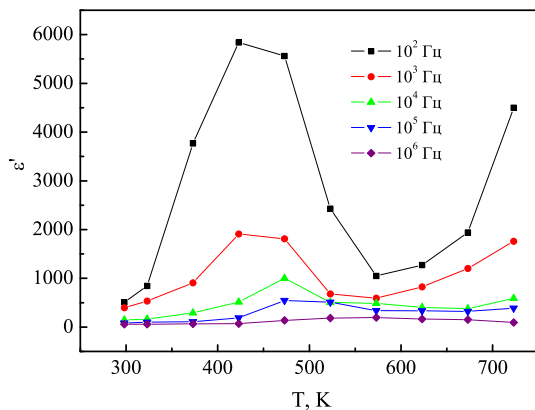


Рис. 6. Температурно-частотна залежність дійсної частини діелектричної проникності для NiFe_2O_4

У змінних електричних полях слабозв'язані електрони роблять додаткові коливальні рухи навколо F-центрів. Відстані, на які електрони можуть відійти від F-центрів, залежать від частоти. Що нижче частота, то більша кількість слабозв'язаних електронів у феритах може брати участь у дрейфі електронів і відійти від F-центрів на більшу відстань, при цьому їх діелектрична проникність суттєво зростає. Однак за високих частот час зміни напрямку поля є настільки коротким, що може виявитися в декілька разів меншим за середній час перебування електрона на орбіті, тому діелектрична проникність на високих частотах незначна. З іншого боку, у високі значення діелектричної проникності феритів можуть також зробити свій внесок й інші процеси, що протікають у фери-

тах, наприклад, поляризація, викликана неоднорідністю зразків [23].

У процесі теплових ефектів слабозв'язані електрони можуть віддалятися на декілька атомних параметрів від F-центрів, однак під дією кулонівських сил знову повертаються до них. Як правило, із підвищенням температури збільшується відстань, на яку відходять слабозв'язані електрони від F-центрів, унаслідок чого збільшується поляризація феритів і, відповідно, діелектрична проникність. На рис. 6 для фериту нікелю наведено експериментальні дані зміни ϵ' з температурою на різних частотах. Зміна дійсної частини діелектричної проникності з температурою має максимум в області температур 298–573 К, який, зі збільшенням частоти, зсувається в область вищих температур. Очевидно, що до зростання значення дійсної частини діелектричної проникності феритів приводить утворення великої кількості електричних диполів в оптимальній для цього області температур 298–573 К.

В. Діелектричні втрати в системі $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Втрати енергії, як правило, характеризуються діелектричними втратами $\text{tg}\theta$, де кут θ — це різниця фаз між прикладеним електричним полем та індукованим струмом. Діелектричні втрати виникають тоді, коли поляризація відстає від прикладеного змінного поля, що може бути викликано границями зерен, домішками й дефектами в кристалі [24]. Щільність матеріалу також відповідає за зміну діелектричних втрат. Низька щільність матеріалів, що є наслідком високої їх пористості, зумовлює зниження діелектричної проникності та збільшення діелектричних втрат.

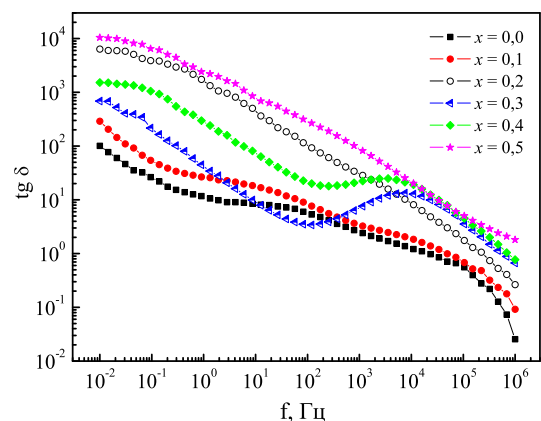


Рис. 7. Частотна залежність тангенса втрат нікель-хромових феритів

На рис. 7 зображено частотну залежність тангенса кута діелектричних втрат нікель-хромових феритів за температури 298 К. Для всіх зразків, окрім складів $\text{NiCr}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ і $\text{NiCr}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$, спостерігається спадання залежності $\text{tg}\theta(f)$. Зниження тангенса кута ді-

електричних втрат із частотою можна пояснити на підставі того факту, що в низькочастотній області для обміну між йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} необхідно витратити більшу кількість енергії, на відміну від високочастотної області, де потрібна невелика енергія для переходу між різновалентними йонами заліза.

Для вказаних зразків наявний пік у діапазоні частот $10^3 - 10^5$ Гц. Так, наприклад, для фериту

$NiCr_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ максимум спостерігається за частоти $7.33 \cdot 10^3$ Гц, а для $NiCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4 - f = 3.47 \cdot 10^3$ Гц. Таким чином, для цих зразків за вказаних частот середня відстань переміщення електронів провідності є близькою до середньої відстані між F-центрами. За таких умов на кривій частотної залежності тангенса кута діелектричних втрат, як правило, спостерігається максимум.

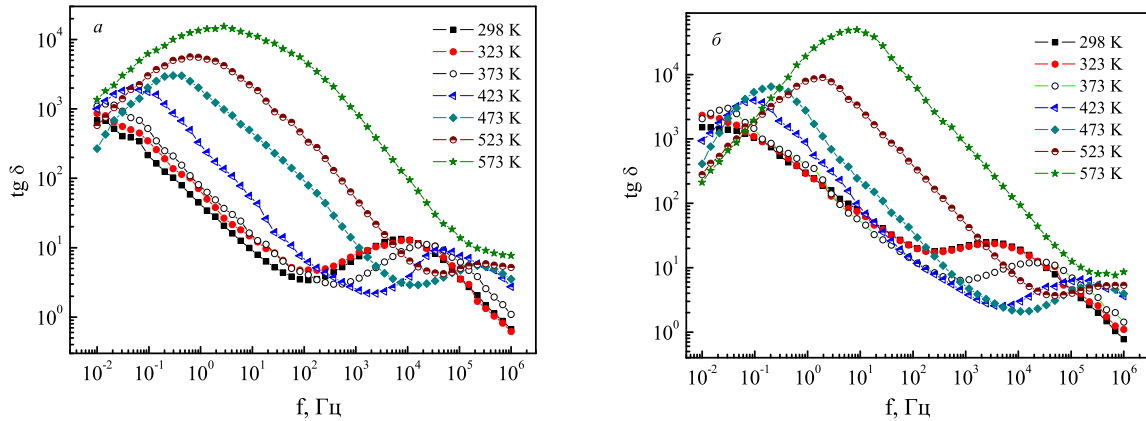


Рис. 8. Тангенс кута діелектричних втрат як функція частоти за різних температур.

Із підвищенням температури феритів здебільшого зростає значення $tg \theta$, що легко пояснюється зростанням провідності. З підвищенням температури завдяки тепловій активності носіїв заряду збільшується електропровідність зразків, унаслідок чого зростає діелектрична поляризація, що зумовлює збільшення ϵ , а, отже, і $tg \theta$. На частотній залежності тангенса кута діелектричних втрат $Ni-Cr$ феритів за всіх температур, окрім кімнатної, наявний пік, після якого спостерігається загальна тенденція зменшення величини діелектричних втрат зі збільшенням частоти. При цьому варто зауважити, що вказаний максимум із підвищенням температури збільшується і зсувається в область високих частот. Однак разом із цим піком для систем $NiCr_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ (рис. 8, а) і $NiCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$ (рис. 8, б) зафіксовано другий максимум на кривій залежності $tg \theta(f)$, який спадає з підвищенням температури і також зсувається в область високих частот. Така поведінка частотної залежності тангенса кута діелектричних втрат підтверджує наявність у досліджуваних феритах релаксаційних процесів.

V. ПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТИВ

A. Залежність питомої провідності феритів від температури

Для пояснення у феритах механізму провідності Вервей запропонував гіпотезу, згідно з якою валентні електрони можуть переходити в напівпровідниках від одного катіона до іншого. Прикладене зов-

нішне поле створює дрейф електронів, який зумовлює провідність феритів, що містять йони зі змінною валентністю. Що більше слабозв'язаних електронів є у структурі фериту, то більшою буде його питома провідність σ . Зауважимо, що за створення електричного струму в досліджуваних феритах можуть відповідати стрибки електронів між йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , а також стрибки дірок між Ni^{2+} і Ni^{3+} [25]. Оскільки зі збільшенням йонів Cr^{3+} у нікель-хромових феритах провідність зростає, то це, ймовірно, пов'язано з підвищенням концентрації в них йонів двовалентного заліза Fe^{2+} чи йонів Ni^{3+} . Варто зазначити, що на зростання σ також впливає щільність феритів.

Відповідно до теорії Вервея, переходу електронів від одного йона до іншого сприяють теплові коливання вузлів кристалічної ґратки. Температурна залежність питомої електропровідності феритів зазвичай описується формулою:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right), \quad (8)$$

де σ_0 — передекспоненційний множник, який слабо залежить від температури, E_A — енергія активації носіїв постійного струму, k — стала Больцмана.

Величину питомої провідності на постійному струмі σ_{dc} для нікель-хромових феритів за різних температур оцінено з використанням діаграм $\sigma''(\sigma')$ шляхом екстраполяції співвідношень між σ'' і σ' , які в області низьких частот мають вигляд відрізків прямих, до перетину з віссю абсцис. Для всіх зразків із підвищенням температури спостерігається збільшення σ_{dc} .

Для прикладу на рис. 9 показано залежність $\sigma''(\sigma')$ для зразка складу $\text{NiCr}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$.

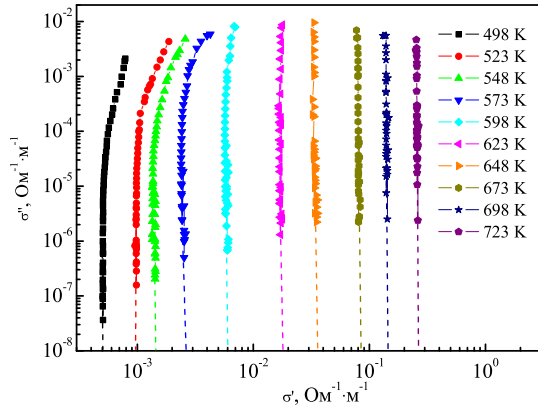


Рис. 9. Діаграми $\sigma''(\sigma')$ за $498 \text{ K} \leq T \leq 723 \text{ K}$.

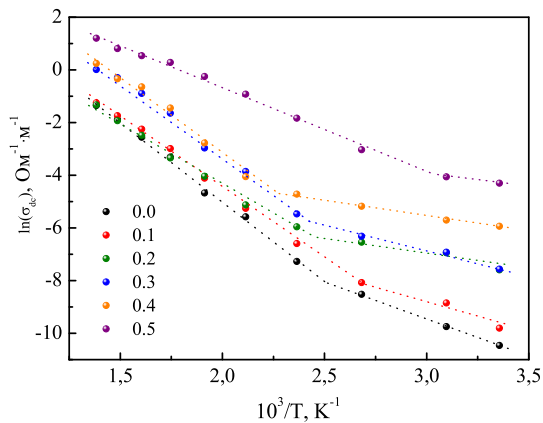


Рис. 10. Залежність логарифма питомої провідності постійного струму від оберненої температури.

В. Енергія активації носіїв струму

На рис. 10 наведено залежності $\ln(\sigma_{dc})$ від оберненої температури. Зазвичай для феритів залежність $\ln(\sigma_{dc})(T^{-1})$ не виражається однією прямою [26]. З рисунка видно, що прямі лінії, які описують залежність $\ln(\sigma_{dc})$ від $10^3/T$, мають різний нахил в області низьких та високих температур. В оксидах з високою електропровідністю, наприклад в магнетиті та інших шпінелях, що містять одночасно йони Fe^{2+} і Fe^{3+} у великих концентраціях, за високих температур часто спостерігається повна зміна характеру електропровідності: провідність досягає деякого максимуму, а при подальшому підвищенні температури, як і в металах, знову починає спадати. Така зміна характеру електропровідності, як правило, не завжди відбувається неперервно. Зміна може бути стрибкоподібною й досягати декількох порядків.

| Склад, x | $\sigma_{dc}(T = 298 \text{ K}), \text{Om}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ | E_{A1}, eV | E_{A2}, eV |
|------------|--|---------------------|---------------------|
| 0.0 | $2.86 \cdot 10^{-5}$ | 0.54 | 0.23 |
| 0.1 | $5.54 \cdot 10^{-5}$ | 0.46 | 0.18 |
| 0.2 | $5.03 \cdot 10^{-4}$ | 0.40 | 0.11 |
| 0.3 | $5.19 \cdot 10^{-4}$ | 0.47 | 0.18 |
| 0.4 | $2.64 \cdot 10^{-3}$ | 0.48 | 0.10 |
| 0.5 | $1.35 \cdot 10^{-2}$ | 0.28 | 0.08 |

Таблиця 2. Електричні характеристики нікель-хромових феритів, де E_{A1} відповідає високим температурам, E_{A2} — низьким.

Наявність нелінійної залежності $\ln(\sigma_{dc})(T^{-1})$, особливо в області температури Кюрі, часто пов'язують зі зміною магнітного стану [27]. При цьому в деяких випадках можлива зміна характеру температурної залежності на зворотній, а особливо в тих випадках, коли має місце феромагнітне впорядкування. У таких випадках існування напівпровідникової та металічної областей провідності за зміни температури є оберненим: матеріал при високих температурах веде себе як напівпровідник, тоді як в області нижче температури Кюрі його провідність набуває металічного характеру.

Однак для нікель-хромових феритів питома провідність із підвищенням температури в досліджуваному інтервалі температур тільки зростає. Щобільше, на залежності $\ln(\sigma_{dc})(T^{-1})$, попри явно виражений злам, не спостерігається ніяких стрибкоподібних змін. Швидше за все, злам $\ln(\sigma_{dc})$ з підвищенням температури пов'язаний зі зміною типу провідності. Враховуючи формулу (8) та залежність $\ln(\sigma_{dc})(T^{-1})$, встановлено в певних температурних областях енергії активації носіїв заряду постійного струму, які показано в таблиці 2. Як видно з величин E_A , за низьких температур домінує стрибкоподібний механізм електропровідності Вервея, а за високих — зонний [28]. Зауважимо, що є також випадки, коли злам на залежності $\ln(\sigma_{dc})(T^{-1})$ пов'язаний зі зміною типу провідності.

VI. ВИСНОВКИ

Отже, методом ЗГА синтезовано ферити системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. Отримано однофазні зразки з кубічною структурою шпінелі просторової групи $Fd3m$. Наявність двох дуг на діаграмах $Z''(Z')$ указує на існування двох релаксаційних явищ у нікель-хромових феритах, причому зі збільшенням йонів Cr^{3+} у складі фериту нікелю питомий опір зменшується. Час релаксації діелектричної поляризації як для феритових зерен, так і для їх границь із підвищенням температури зменшується.

Температурна залежність діелектричної проникності й тангенс діелектричних утрат зростає тоді як частотна залежність ϵ' і $\text{tg} \theta$ зменшується для всіх зразків. Така діелектрична поведінка нормальна для

феритів з магнітним упорядкуванням. Діелектрична проникність за низьких частот досягає високих значень порядку 10^6 , що зумовлено наявністю F-центрів і слабозв'язаних електронів у зразках, а отже, і наявністю електричних диполів.

Електрична провідність у досліджуваних феритах за кімнатної температури пояснюється на основі стрибкового механізму Вервея. Збільшення частоти вимірювань підвищує частоту стрибків між носіями заряду, унаслідок чого за $T \leq 573$ К питома провідність зростає. Водночас, за $T \geq 573$ К питома провідність перестає залежати від частоти. Із підвищенням концентрації іонів Cr^{3+} у складі феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ питома провідність також монотон-

но зростає, що пов'язано з підвищенням концентрації в них іонів зі змінною валентністю. Для всіх феритів із підвищенням температури зростає питома провідність на постійному струмі, що є підтвердженням напівпровідникової природи зразків.

На залежності $\ln(\sigma_{dc})(T^{-1})$ для всіх складів спостерігається злам, який пов'язаний зі зміною механізму провідності. У високотемпературній області енергія активації носіїв заряду вища за E_A в низькотемпературному інтервалі і перебуває в межах 0.28–0.54 еВ. Значить, за низьких температур провідність описується за допомогою стрибкоподібного механізму електропровідності Вервея, а у високотемпературному інтервалі — з використанням зонної моделі.

-
- [1] K. Nejati, R. Zabihi, Chem. Cent. J. **6**, 23 (2012).
 [2] D. Cruickshank, J. Eur. Ceram. Soc. **23**, 2721 (2003).
 [3] M. Damnjanovic, G. Stojanovic, V. Desnica, IEEE Trans. Magn. **42**, 270 (2006).
 [4] M. Pardavi-Horvath, J. Magn. Magn. Mater. **215**, 216171 (2000).
 [5] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. Niff, S. Foner, Phys. Rev. Lett. **77**, 394 (1996).
 [6] R. Arulmurugan, G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, B. Jeyadevan, Physica B **363**, 225 (2005).
 [7] B. Zhou, Y. Zhang, C. Liao, C. Yan, L. Chen, S. Wang, Solid State Commun. **126**, 593 (2003).
 [8] P. Poddar *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **307**, 227 (2006).
 [9] D. S. Mathew, R. S. Juang, Chem. Eng. J. **129**, 51 (2007).
 [10] H.-M. Fan *et al.*, ACS Nano **3**, 2798 (2009).
 [11] A. Godman, J. Mater. Eng. Perform. **4**, 395 (1995).
 [12] B. K. Labde, M. C. Sable, N. R. Shamkuwar, Mater. Lett. **57**, 1651 (2003).
 [13] H. Li, H.-Z. Wu, G.-X. Xiao, Powder Technology **198**, 157 (2010).
 [14] B. P. Jacob, A. Kumar, R. P. Pant, S. Singh, E. M. Mohammed, Bull. Mater. Sci. **34**, 1345 (2011).
 [15] M. George, A. M. John, S. S. Nair, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, J. Magn. Magn. Mater. **302**, 190 (2006).
 [16] G. R. Mohan, D. Ravinder, A. V. Ramana Reddy, B. S. Boyanov, Mater. Lett. **40**, 39 (1999).
 [17] K. S. Rane, V. M. S. Verenkar, P. Y. Sawant, Bull. Mater. Sci. **24**, 323 (2001).
 [18] M. P. Pardavi-Horvath, J. Magn. Magn. Mater. **171**, 216 (2002).
 [19] V. S. Bushkova, J. Nano- Electron. Phys. **8**, 01002 (2016).
 [20] Н. А. Ломанова, В. В. Гусаров, Наносистемы: физика, химия, математика **3**, 112 (2012).
 [21] A. Aslam, M. U. Islam, I. Ali, M. S. Awan, M. Irfan, A. Iftikhar, Ceram. Int. **40**, 155 (2014).
 [22] Л. И. Рабкин, *Высокочастотные ферромагнетики* (Гос. изд. физ-мат. литературы, Москва, 1960).
 [23] V. S. Bushkova, B. K. Ostafychuk, T. O. Semko, J. Nano- Electron. Phys. **8**, 04069 (2016).
 [24] R. V. Mangalaraja, P. Manohar, F. D. Gnanam, J. Mater. Sci. **39**, 2037 (2004).
 [25] Z. Z. Lazarevic *et al.*, Sci. Sinter. **44**, 331 (2012).
 [26] K. Vasundhara, S. N. Achary, S. K. Deshpande, P. D. Babu, S. S. Meena, J. Appl. Phys. **113**, 194101 (2013).
 [27] С. Крупицка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов* (Мир, Москва, 1976).
 [28] V. S. Bushkova, Nanosyst. Nanomater. Nanotechnol. **14**, 387 (2016).

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ POLYCRYSTALLINE FERRITE

V. S. Bushkova¹, S. I. Mudry², B. K. Ostafychuk¹, I. I. Shtablavyi²

¹ Vasyl Stefanyk Pre-Carpathian National University, 57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

² Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyrylo and Mefodiy St., Lviv, 79005, Ukraine

Nano-sized spinel ferrites with the generic formula $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ are very important materials because of their interesting structural, electric and magnetic properties as well as their chemical and thermal stabilities. Spinel ferrites have exceptional potential applications in many fields, such as satellite communication, memory devices, filters, microwave absorbing materials, computer components, antenna rod, magnetic recording media, ferro-fluids, transformer cores, cancer treatment, and magnetic resonance imaging. Among others, the ferrite NiFe_2O_4 has been the subject of extensive technical and fundamental study both in its pure form as well as its substituted form in which various isovalent and non-isovalent metals are made to replace the Fe^{3+} ions.

The synthesis of ferrite nanoparticles through the sol-gel auto-combustion (SGA) method is a unique combination of the ignition and chemical gelation processes. This method has the advantages of simple preparation, cost-effectiveness and gentle chemistry route resulting in the ultra-fine and homogeneous powder. The ability to

obtain single-phase ferrite nano-sized magnetic nanostructure with controllable particle size and size distribution will improve its adequacy in a wide range of potential and technological applications. This synthesis method can produce fine, high-purity, stoichiometric particles of single and multi-component metal oxides.

The aim of this work is to create and study the nanoparticles of the $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ systems, using sol-gel technology with the participation of auto-combustion (SGA). After completing the auto-combustion process, only one phase which corresponds to the cubic structure of the spinel space group $Fd3m$ was obtained. The results of the study of the dielectric properties of nickel-chromium ferrites are shown in the temperature range of 298–723 K in the frequency range of 10^{-2} – 10^6 Hz. With an increasing frequency the real ϵ' and imaginary ϵ'' components of the dielectric permeability decreases through contribution to the polarization processes at grain boundaries. It is shown that with the increasing temperature the conductivity of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites also increases. It is found that at low temperatures the Verwey jump conductivity mechanism is dominant and in high temperature range the conductivity is described by the band model.