

Б.К. Остафійчук, Л.С. Кайкан, Ю.С. Кайкан, Т.О. Семко

Магнітні і діелектричні властивості Mg заміщених нанокристалічних Li феритів, отриманих методом золь-гель автоспалювання

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: julia.kaykan@ukr.net

Ультрадрібні частинки магній-заміщених літєвих феритів загальної формули $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ ($0.0 < x < 1.0$) були синтезовані низькотемпературним гель-цитратним методом автоспалювання. Структурні характеристики зразків були отримані на основі рентгеноструктурного (XRD) і SEM (емісійна електронна спектроскопія) аналізів. XRD дослідження підтвердили формування однофазної шпінельної структури з розмірами кристалітів в околі 15 – 30 нм. M-H петля була записана за допомогою ферометра Ф-64 для всіх складів при кімнатній температурі і частоті 50 Гц та отримані параметри гістерезису. Петля гістерезису отриманих зразків показала чітке насичення при прикладеному полі ± 60 Е і по своїй природі петля дуже симетрична. Діелектричні параметри, такі як діелектрична стала (ϵ'), питомий опір (r' і r'') і провідність зразків (σ) досліджувалися як функція частоти в діапазоні від 0,01 Гц до 100 кГц і в діапазоні температур 293 - 493 К з використанням імпедансного спектрометра. Діелектрична стала зразків виявила нормальну діелектричну залежність від частоти, що говорить про те, що дисперсія є наслідком поляризації границь зерен типу Максвелла-Вагнера і перескоку електрона між іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} .

Ключові слова: ферити-шпінелі, метод автоспалювання, мікроструктура.

Стаття постуила до редакції 27.01.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Нанокристалічні шпінельні ферити викликають значний інтерес багатьох дослідників внаслідок їх високих оптичних, структурних, електричних і магнітних властивостей порівняно з їх об'ємними аналогами. Такі властивості наночастинок роблять їх придатними для різних застосувань, таких як електронні, оптичні пристрої, магнітні запам'ятовуючі пристрої, охолоджуючих пристроїв, MLCI застосувань [1]. Нанокристалічні магнітні ферити також використовуються як постійні магніти в ряді пристроїв замість чистих металів внаслідок їх високого опору, низьких втрат на вихрові струми, низьких магнітних втрат і низької вартості. Згідно кристалічної структури, шпінельні ферити володіють AB_2O_4 типом кристалічної структури з тетраедричними (А) і октаедричними (В) позиціями. Вони виявляють різні магнітні властивості залежно від їх складу і катіонного розподілу по двох підгратках. різні катіони металів, займаючи

тетраедричні і октаедричні позиції змінюють магнітні і діелектричні властивості феритів. Залежно від заселеності тетраедричних і октаедричних позицій, ферити можуть виявляти феррімагнітні, антиферромагнітні, спін-кластерні і парамагнітні властивості [2]. так, ряд дослідників зосередили свій інтерес на дослідженні впливу добавок іонів перехідних металів на кристалічну гратку шпінельних феритів.

Властивості феритів, включаючи магнітні і електричні залежать від їх мікроструктури, яка визначається різними факторами. Це є ступінь подрібнення матеріалу, температура та час спікання і склад матеріалу. Мікроструктура матеріалу формується в процесі спікання і визначається розмірами частинок, їх формою, пористістю, ступенем агломерації, хімічним і фазовим складом, що, зрозуміло, залежить від процедури синтезу [3].

Літєві і заміщені літєві ферити є перспективними матеріалами для мікрохвильових пристроїв, оскільки вони є мало чутливі до напруг і мають високу температуру Кюрі (T_c). Літєві ферити

використовуються в мікрохвильових пристроях як ізолятори, циркулятори, гідратори і для зсуву фаз. Вони відіграють вирішальну роль в мікрохвильових запірних пристроях, магнітних перемикачах. Вони також можуть використовуватись як катодні матеріали літєвих батарей. Ряд дослідників вивчали вплив магнітних і немагнітних заміщень в літєвих феритах на їх різні властивості [4-5].

Застосування літєвих феритів обмежене внаслідок проблем, що виникають при їх спіканні при високих температурах. Такими проблемами є, перш за все, необоротна втрата літію і кисню в процесі спікання [6]. Шпінельні ферити можуть бути синтезовані різними методами, саме стандартний керамічний метод [7], метод хімічного співосадження [8] метод твердотільних реакцій [9], гідротермальний метод [10], метод мікроемульсій [11] і золь-гель метод [12].

Керамічний метод має ряд недоліків, таких як проблеми контролю чистоти складу, хімічна неоднорідність, великі розміри частинок, добавки вводяться в процесі подрібнення і необхідна висока температура ($>1000^{\circ}\text{C}$). При використанні різних рідких хімічних методів, таких як співосадження, золь-гель, криогенний, спрій піроліз і таке інше, розміри частинок можуть бути суттєво зменшені і температури отримання є значно нижчими, порівняно з керамічною технологією. Ці рідкі хімічні методи є відтворювані, низько вартісні і не вимагають високих температур. За останні роки золь-гель метод став найбільш ефективним методом для синтезу чистих і однорідних наночастинок при відносно низьких температурах отримання внаслідок того, що фінальний продукт має високу чистоту і однорідність і його вартість є нижчою, порівняно з іншими хімічними методами [13].

В золь-гель реакційному методі авто спалювання, якщо в якості органічного палива використовується лимонна кислота, цей метод називається методом цитрат-гель автоспалювання. В цьому методі цитратний прекурсор розкладається при температурі меншій за 500°C і таким чином цим методом можна отримати шпінельний ферит при відносно низьких температурах [14].

Так, метод цитрат-золь-гель автоспалювання є простою альтернативою отримання літєвих нанокристалічних феритів-шпінелей при низьких температурах синтезу [15].

Дослідження намагніченості використовувались для встановлення розташування спінів і розподілу магнітних катіонів за підгратками. Добре відомо, що властивості шпінельних феритів чутливі до присутності катіонів заміщення та їх кількості. Заміщення в малих кількостях змінює електричні і магнітні властивості феритів. Модифікацію властивостей літєвих феритів шляхом заміщення різними іонами проводилося рядом дослідників [16-17]. Автори показали, що заміщення немагнітного іона літію на магнітний іон кобальту може в результаті покращити магнітні і електричні властивості. більше того, є кілька публікацій по

синтезу і властивостях однофазного кобальт-заміщеного нанокристалічного фериту, синтезованого методом цитратного золь-гель автоспалювання.

В даній статті представлено синтез нанокристалічного магній-заміщеного літєвого фериту при низьких температурах методом цитратного золь-гель авто спалювання. Також в роботі обговорюються магнітні і діелектричні властивості синтезованого матеріалу.

I. Методика експерименту

Властивості феритів сильно залежать від умов синтезу. Нанокристалічні магній-заміщені літєві ферити з хімічною формулою $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ ($0.0 < x < 1.0$) були отримані низькотемпературним методом самоспалювання. Синтезовані феритові зразки досліджувалися методом рентгенівської дифракції за допомогою рентгенівського дифрактометра фірми ДРОН-3. Морфологія поверхні зразків досліджувалася скануючим електронним мікроскопом (VEGA3 TESCAN).

Магнітні властивості синтезованих зразків отримували з використанням ферометра Ф-64 і діелектричні властивості вимірювались за допомогою імпедансного спектрометра Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01 Гц – 100 кГц.

Стартовими матеріалами, що використовувались для синтезу досліджуваних $Li-Mg$ феритів були: нітрат заліза $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, нітрат магнію $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, нітрат літію $LiNO_3$, лимонна кислота $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ і розчин амонію NH_3 . Всі вихідні матеріали, що використовувалися мали чистоту 99,0% (компанії сігма Алдріх) і використовувались без будь-якої наступної очистки.

Зразки $Li-Mg$ фериту заданого складу були синтезовані методом цитрат-гель автоспалювання. Детальний опис методу синтезу описано в наших попередніх публікаціях [18]. Розраховані кількості нітратів металів розчинялися в двічі дистильованій воді і до них додавався розчин лимонної кислоти, що виступав як органічне паливо. Суміш поміщувалася на магнітну мішалку і перемішувалася до отримання однорідного розчину. Розчин амонію додавали до цієї нітрат-цитратної суміші до досягнення значення $pH = 7$. Суміш розчинів нагрівалася на магнітній плитці при температурі 100°C при рівномірному перемішуванні і випаровувалася до отримання високов'язкого гелю, що виступав як прекурсор. Отриманий гель потім нагрівався в муфельній печі до досягнення температури в діапазоні $180 - 200^{\circ}\text{C}$. Коли вся молекулярна вода була видалена з суміші, в'язкий гель почав виростати і утворювати дендритну масу. Гель починав швидко горіти в результаті реакції самоспалювання з виділенням великої кількості газоподібних продуктів. Реакція

починається в зоні поблизу джерела нагрівання і швидко поширюється в глибину, подібно до виверження вулкану. Реакція закінчується за хвилини і в результаті дає темно сірий продукт.

Отримані зразки піддавалися рентгенодифракційним дослідженням для проведення структурного аналізу. Частина виготовлених зразків досліджувалася на рентгенівському дифрактометрі у $Cu - K\alpha$ випромінюванні з довжиною хвилі (λ) $1,5405 \text{ \AA}$ з кроком сканування $0,02$ і швидкістю сканування $2^\circ/\text{хв}$. Дифрактометр працював у режимі 40 кВ і 30 мА . Розміри кристалітів (D) синтезованих зразків визначали з півширини ($FWHM$) найвищого рефлексу площини (311) за формулою Дебая-Шеррера, наведеної нижче:

$$D = \frac{\lambda}{b \cos q} \quad (1)$$

де b - повна ширина на половині висоти максимуму і q - кут дифракції.

З феритових зразків виготовлялися дископодібні таблетки діаметром 7 мм і $2 - 5 \text{ мм}$ товщиною при тиску $39,23 \times 10^3 \text{ Па}$. Густина матеріалу « r_m » була розрахована на основі наступного виразу [19]:

$$r_m = \frac{M}{V}, \quad (2)$$

де M - маса таблетки і V - її об'єм.

Площа активної поверхні синтезованих зразків розраховувалася на основі наступного співвідношення [20]:

$$S = \frac{6000}{D r_m}, \quad (3)$$

де D - розмір кристалітів, r_m - виміряна густина.

Магнітні властивості синтезованих $Li - Co$ феритових зразків як функції складу при 300К були отримані на ферометрі Ф-64 при максимальному значенні прикладеного поля 60 Е . На основі магнітних вимірювань з петлі гістерезису було отримано різні магнітні параметри.

Експериментальний магнітний момент на формульну одиницю m_{exp} , виражений у магнетонах Бора (m_B) можна розрахувати за наступною формулою [21]:

$$m_{\text{exp}} = \frac{M_w M_s}{5585}, \quad (4)$$

де M_w - молекулярна вага зразка і M_s намагніченість насичення в emu/g .

Константа магнітної анізотропії (K) може бути виражена через намагніченість насичення (M_s) і магнітну коерцитивну силу (H_c) [22] як:

$$K = \frac{M_s H_c}{0.96}, \quad (5)$$

Для вимірювання діелектричних властивостей зразки брали у формі таблеток, ці таблетки покривали срібною пастою для хорошого омичного

контакту і відпалювали при 500°C протягом 4 год . при швидкості нагрівання $4^\circ/\text{хв}$.

На основі діаграм Нейквіста, що являють собою фазові годографи дійсної і уявної частин опору системи можна визначити важливі параметри системи, які описують її провідні, діелектричні характеристики та їх частотні поведінки в широкому діапазоні частот.

Величина імпедансу отримувалася як $|Z^*| = r(V_i - V_0)/V_0$, де r - це фіксований опір (1000Ω) і V_i і V_0 напруга від піка до піка вхідного і вихідного сигналів відповідно. Напруга V_0 вимірювалася паралельно до фіксованого опору. З рівняння $Z^* = Z' - jZ''$ можна виразити дійсну і уявну компоненти комплексного опору $Z' = |Z^*| \cos q$ і $Z'' = |Z^*| \sin q$, відповідно.

Відповідний комплексний питомий опір матеріалу є $r^* = r' - jr''$, де $r' = Z'A/d$ і $r'' = Z''A/d$; A і d це площа поперечного перерізу і товщина зразка. Комплексна провідність $s^* = 1/r^* = s' + js''$,

де $s' = r'/M$, і $s'' = r''/M$, $M = |Z^*|^2 (A/d)^2$. Коли відповідна напруга V прикладена перпендикулярно до матеріалу, це можна узагальнити як конденсатор з ємністю C , струм, що протікає заданий співвідношенням:

$$i = j\omega CV = j\omega \epsilon_r C_0 V = j(\epsilon_r' - j\epsilon_r'') C_0 V = j(\epsilon_r' - j\epsilon_r'') \frac{A \epsilon_0 V}{d}$$

Густина струму в матеріалі $J = \frac{i}{A}$ і електричне поле $E = \frac{V}{d}$. Так як $s^* = \omega \epsilon_0 \epsilon_r' + j\omega \epsilon_0 \epsilon_r''$, то

$s^* = j\omega \epsilon^*$, $s' = \omega \epsilon''$ і $s'' = \omega \epsilon'$. Таким чином $s' = \omega \epsilon'' = \frac{r'}{M}$, чи $\epsilon'' = \frac{r'}{\omega M} = \frac{Z'A/d}{\omega M} = \frac{Z'}{\omega |Z^*|^2 (A/d)}$.

Аналогічно $s'' = \omega \epsilon' = \frac{r''}{M}$, чи $\epsilon' = \frac{Z''}{\omega |Z^*|^2 (A/d)}$.

Насамкінець, $\epsilon_r' = \epsilon'/\epsilon_0$, $\epsilon_r'' = \epsilon''/\epsilon_0$ і

$$\tan d = \tan(90 - q) = 1/\tan q = \epsilon''/\epsilon'.$$

II. Результати і обговорення

На рис. 1 представлені експериментальні рентгенівські дифрактограми синтезованих систем. Як видно з рисунку, всі отримані сполуки є однофазними шпінелями, причому система складу $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ ($x = 0,0$) відноситься до просторової групи $R4_332$ [JCPDS No 76-1591], так званої надвпорядкованої шпінельної структури, про що свідчить присутність надструктурних піків (110), (210) та (211). Така надструктура виникає внаслідок впорядкованого розташування іонів літію і заліза у

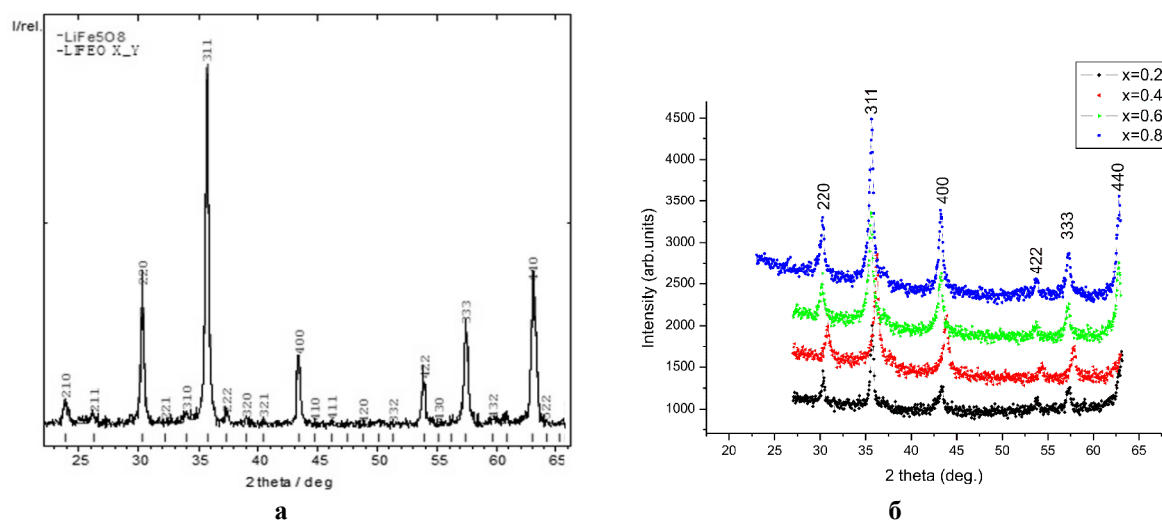


Рис. 1. Експериментальні рентгенівські дифрактограми систем $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ (а), та $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Mg_xO_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) (б), отриманого методом золь-гель авто спалювання.

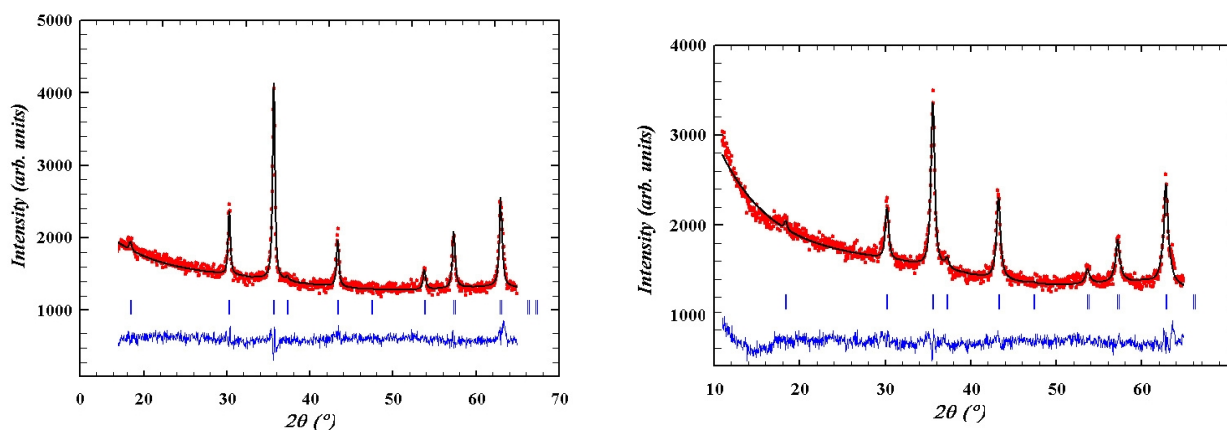


Рис. 2. Дифрактограми складів $Li_{0,5}Fe_{2,1}Mg_{0,4}O_4$ (а) і $Li_{0,5}Fe_{1,7}Mg_{0,8}O_4$ (б) (точки) та їх наближення за повно профільним методом Рітвельда (суцільна лінія). Внизу представлений різницевий спектр.

Таблиця 1

Вміст іонів магнію x	Стала ґратки a , нм	Рентгенівська густина $d_x, \text{г/м}^3$	Природна густина $\rho, \text{г/м}^3$	Розміри кристалітів D , нм	Молярна маса M , г/моль	Відносна пористість $P, \%$	Активна площа поверхні S , м^2
0,2	0,833	4,64	2,13	16,79	200,7	0,54	167,7
0,4	0,833	4,46	2,42	21,33	194,46	0,46	116,4
0,6	0,835	4,29	1,99	15,04	188,16	0,54	200,4
0,8	0,836	4,16	1,56	14,35	181,85	0,63	268,3

співвідношенні 1:3 в кристалографічному напрямку [110]. Всі інші сполуки складу $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Mg_xO_4$ ($x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$.) виявили приналежність до просторової групи $Fd3m$, оскільки присутність іонів магнію в октапідґратці порушує впорядкованість у розташуванні іонів заліза та літію.

На рис. 2 наведені експериментальні спектри зразків складу $Li_{0,5}Fe_{2,1}Mg_{0,4}O_4$ (а) і $Li_{0,5}Fe_{1,7}Mg_{0,8}O_4$ (б) (точки) та їх наближення за повнопрофільним методом Рітвельда (суцільна лінія). Внизу представлений різницевий спектр. Точність наближення складає

Основні параметри синтезованих систем наведені

в таблиці 1.

З таблиці видно, що середній розмір кристалітів синтезованих зразків знаходиться в околі 14 - 21 нм і площа поверхні складає 116 - 268 $\text{м}^2/\text{г}$, що вказує на нанокристалічну природу отриманих зразків. Питома площа поверхні синтезованих феритів є сукупність площ видимої поверхні феритових частинок, що припадає на одиницю маси. Розміри кристалітів і питома площа поверхні є обернено пропорційні одна до одної, що видно з таблиці 1. Менші розміри кристалітів дають більшу площу поверхні, що впливає на властивості феритів.

На рис. 3 представлені SEM зображення синтезованих систем..

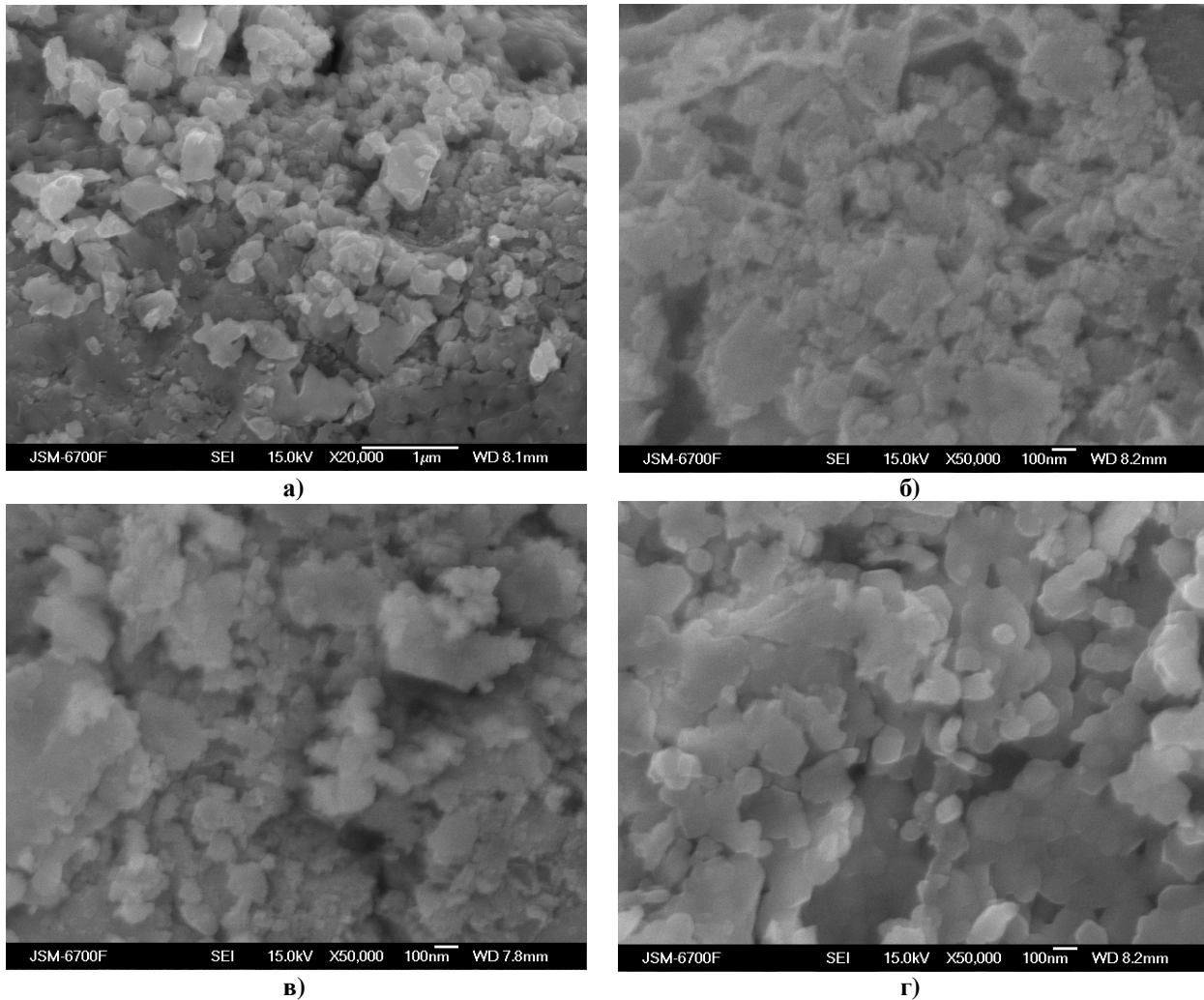


Рис. 3. SEM зображення систем $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ (а), $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.4}O_4$ (б), $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ (в), і $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ (г).

Середній розмір частинок феритів всіх складів, отриманих з SEM зображень знаходиться в околі 78 - 87 нм. Можна зауважити, що середній розмір зернин феритів різного складу, отриманих методом SEM є більшими, ніж розміри частинок, отриманих методом XRD (таблиця 1). Це можна пояснити тим, що кожне зерно є результатом агломерації кількох нанокристалів. Мікрографії показують агломеровану зернисту структуру з кластерами дрібних частинок з'єднаних між собою. Морфологія поверхні повністю однорідна і регулярна і складається з кубічних, близьких до сферичних частинок. Така морфологія зразків демонструє дрібнозернисту природу частинок.

Магнітні вимірювання при кімнатній температурі проводились з використанням ферометра Ф-64. Для магнітних вимірювань феритові зразки виготовлялись у формі кілець з внутрішнім і зовнішнім діаметрами 20 і 10 мм відповідно і висотою 3 мм. і додатково відпалювались при 500 °С протягом 4 год з швидкістю нагрівання 4 °С/хв. На кільця намотувалась первинна котушка в кількості 20

витків і вторинна – у кількості 600 Петлі гістерезису для всіх складів $Li - Mg$ феритів наведені на рис. 3 показують залежність значення намагніченості (M) від прикладеного магнітного поля (H).

З петлі гістерезису було отримано різні магнітні параметри: намагніченість насичення M_s (максимальне значення намагніченості), залишкова намагніченість - M_r (намагніченість при нульовому полі), коерцитивність - H_c (значення магнітного поля, необхідного для зменшення намагніченості матеріалу до нуля після намагнічування зразка до насичення)(таблиця). Ці магнітні параметри використовувались для ілюстрації магнітних властивостей синтезованих феритових матеріалів. Виміряні магнітні параметри (M_s , M_r і H_c) для всіх синтезованих зразків в прикладеному магнітному полі (H) наведені в таблиці 2. Виміряні значення виявляють чітку залежність від поведінки петлі гістерезису.

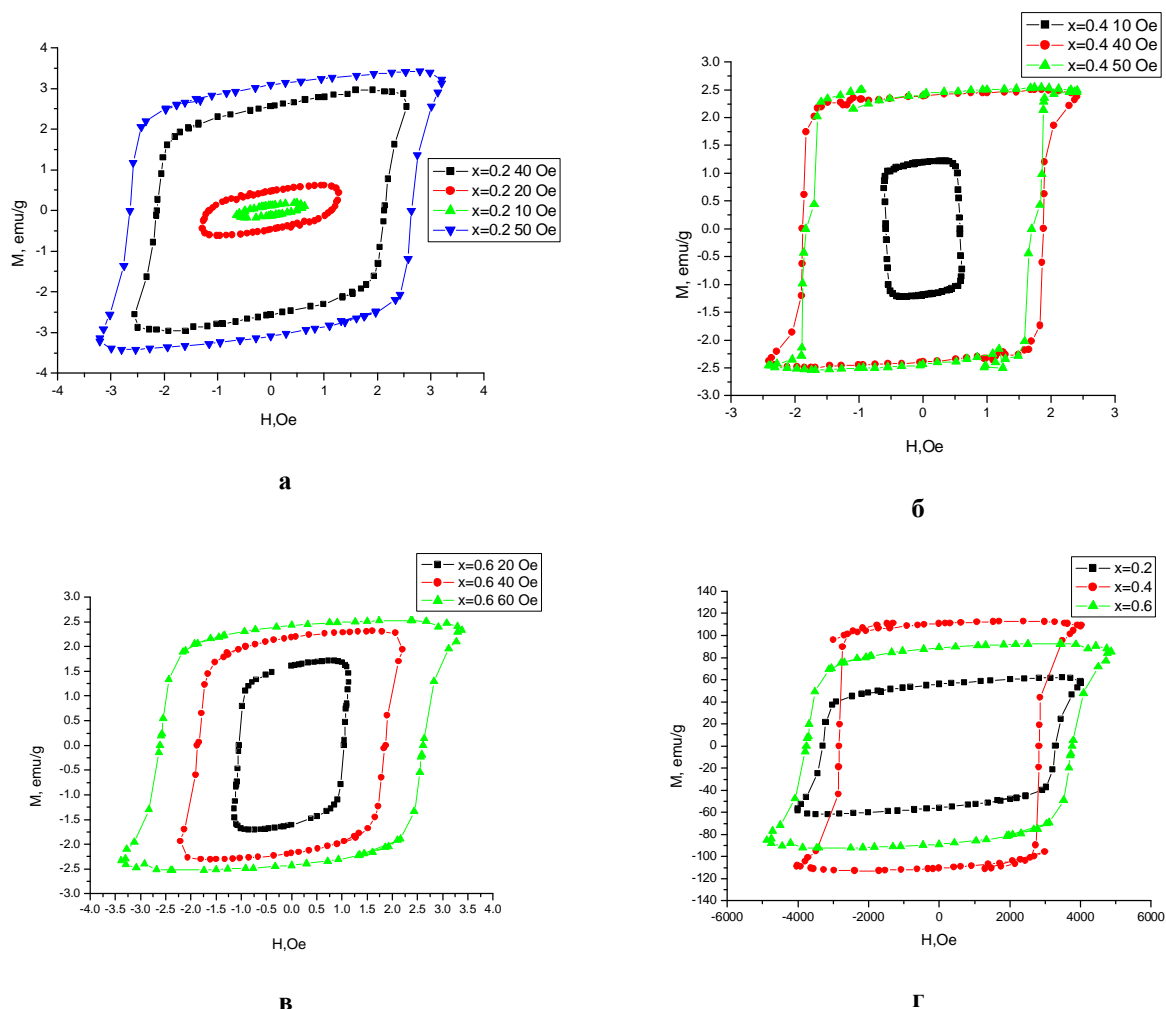


Рис. 4. Петлі гістерезису систем складу $Li_{0,5}Fe_{2,3}Mg_{0,2}O_4$ (а), $Li_{0,5}Fe_{1,9}Mg_{0,4}O_4$ (б), $Li_{0,5}Fe_{1,9}Mg_{0,6}O_4$ (в). (г) петлі для всіх складів при зовнішньому полі 60 Е.

Таблиця 2

Вміст магнію x	Молярна маса μ	Коерцитивна сила H_c	Початкова магнітна проникність M_r	Намагніченість насичення M_s	Коефіцієнт анізотропії $K \cdot 10^3$	Ефективний магнітний момент m_{ef}	Ступінь квадратності M_r/M_s
0,2	200,78	3289,7	55,93	61,72	211	2,23	0,91
0,4	194,46	2829,3	110,6	119,8	532	3,93	0,98
0,6	188,16	3763,9	88,94	92,23	362	3,11	0,96

Найвищі магнітні властивості виявив зразок з ступенем заміщення 0,4. Хоча в нашому випадку магнітні іони заліза заміщуються на немагнітні іони магнію, то магнітні властивості повинні були б зменшуватися із заміщенням. Однак результати експерименту показали інакше: спостерігається немонотонна залежність магнітних характеристик від складу. Очевидно такий феномен можна пояснити тим, що у феритах результуючий магнітний момент визначається як результат А-В підграткової взаємодії. Магнітні моменти тетраедричної і октаедричної підграток в цілому орієнтовані антипаралельно. Тому результуючий магнітний момент буде визначатися як різниця магнітних моментів окта і тетрапідграток. При заміщенні, як показав катіонний розподіл, іони магнію перерозподіляються за підгратками як 8:2 (8 –

у тетрапідгратку), так що результуючий баланс магнітних іонів виявився у користь октаедричної підгратки. Зменшення магнітних параметрів у зразку $x = 0,6$ порівняно з $x = 0,4$, очевидно пов'язане із загальним зменшенням кількості магнітних іонів.

На рис. 5 наведено зміну діелектричної сталої (ϵ') як функції частоти від 0,01 до 10^5 Гц.

В досліджуваному частотному діапазоні система виявила сильну діелектричну дисперсію (різко падає діелектрична проникність від частоти). Це означає, що при низьких частотах діелектрична проникність є високою, а зі збільшенням частоти її значення спадає і досягає майже сталого значення при частотах > 100 Гц. Із збільшенням температури (рисунок справа) значення діелектричної проникності на низьких частотах зростає і її частотно-залежна

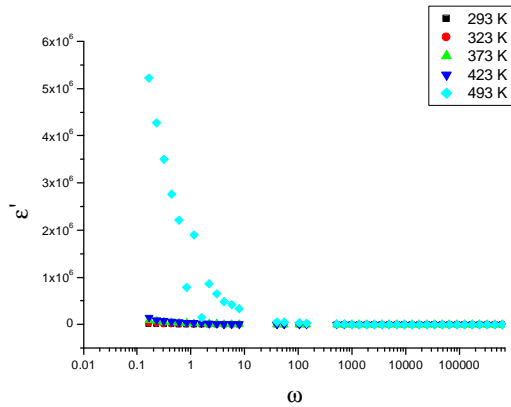


Рис. 5. Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності при різних температурах.

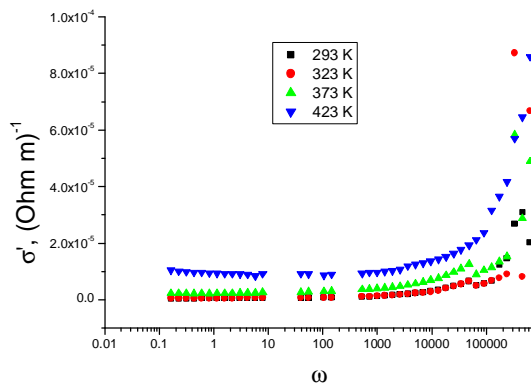


Рис. 6. Дійсна частина провідності як функція частоти.

ділянка зміщується у бік вищих частот. Таку поведінку можна описати на основі наступних міркувань: Діелектрична дисперсія в цілому може бути описана на основі чотирьох фундаментальних поляризаційних механізмів, що існують в матеріалах.

Це є електронна, іонна, дипольна чи орієнтаційна і міжгранична поляризація. У прикладеному електричному полі зміщення електрона відносно ядра в атомі призводить до електронної поляризації, тоді як збільшення іонної сепарації між позитивними і негативними іонами при іонному типі зв'язку дає іонну поляризацію. Ці дві поляризації зазвичай мають місце при дуже високих частотах в області 1 ГГц – 1 ТераГц. Відповідно, тенденція орієнтації диполів вздовж напрямку поля спричиняє ріст дипольної поляризації, тоді як накопичення зарядів на поверхні електродів чи міжфазних границях в багатофазному матеріалі дає ріст просторового заряду чи міжграничної поляризації. Однак, оскільки частотний діапазон в даному дослідженні обмежується 10^5 Гц і сполуки володіють однорідною дрібнозернистою мікроструктурою з тонкими границями зерен і можливістю співіснування значної кількості міжзеренних границь, вклад в діелектричну

поляризацію вносять, головним чином, механізми дипольної і міжграничної поляризації. Збільшення низькочастотної діелектричної сталої спричинено впливом електронного обміну $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, що виникає у фериті в результаті локального зміщення електронів в напрямку прикладеного електричного поля. Крім цього, оскільки мікроструктура даного матеріалу є неоднорідною, складається з зерен і границь зерен, їх діелектрична поведінка також вносить вклад у міжграничну поляризацію. Ще одним фактором, який впливає на процеси накопичення зарядів на міжзеренних границях, є часткова втрата іонів літію і кисню (горить в процесі синтезу при високих температурах), яка може мати місце в процесі синтезу і наступному відпалі матеріалу. В результаті цього можливе формування літій-кисневих вакансій, які мігрують в бік поверхні зерна і накопичуються на міжзеренних границях (ще раз підтверджує що границі зерен є сильно дефектними і вносять основний вклад в поляризацію матеріалу (неоднорідний перерозподіл заряду)) і, таким чином, вносять свій вклад у збільшення низькочастотної поляризації. Отже, сильне зростання діелектричної проникності в області низьких частот зумовлено в основному двома механізмами, а саме дипольно-орієнтаційним, викликаним локальним зміщенням електронів під дією прикладеного поля і міжграничним.

На рис. 6 представлена частотна залежність дійсної частини провідності.

На рисунку зліва видно, що зі збільшенням температури провідність зростає, однак частотний характер залежності в області температур до 473 К практично залишається однаковим (горизонтальними, паралельні один одному). На рис. 7 представлено наближення частотної залежності провідності законом Йончера (фрактально-степеневим законом) $S(\omega) = S_0 + A\omega^s$, в якому S_0 - частотно-незалежне значення провідності (або dc провідність), A – коефіцієнт, що залежить від частоти і температури, а показник степеня s характеризує механізм провідності.

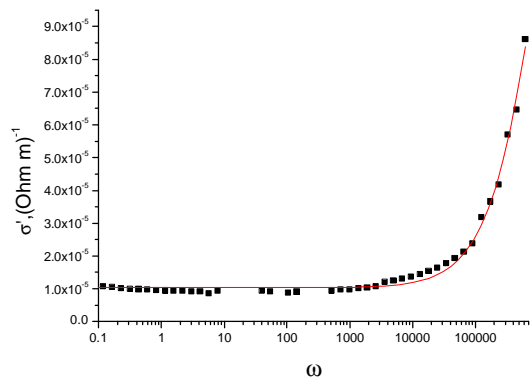


Рис. 7. Частотна залежність провідності за кімнатної температури та її наближення за фрактально - степеневим законом

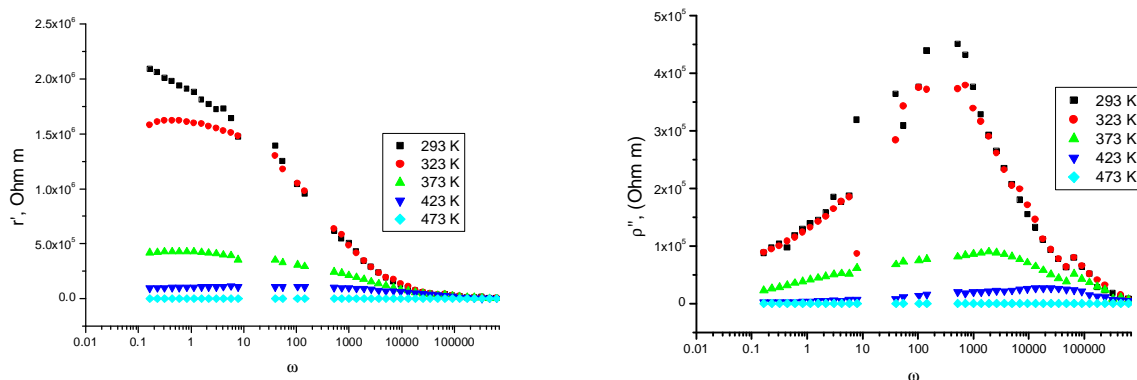


Рис. 8. Частотна залежність дійної (а) та уявної (б) частин питомого опору синтезованих систем.

В області частот $f \leq 10^4$ Гц S майже не змінюється з частотою, однак при $f > 10^4$ Гц спостерігається зміна останньої. Провідність немонотонно збільшується із зростанням частоти. Частотну залежність АС провідності можна пояснити на основі теореми Купса [11] згідно якої дану систему можна розглядати як багатошаровий конденсатор, в якому зерна і границі зерен володіють різними властивостями. З даних характеристик випливає, що вище певної частоти ($f \approx 10^4$ Гц) вплив багатошарового конденсатора зростає з частотою, в результаті чого і зростає провідність.

На рис. 8 приведені частотні залежності дійсної (а) і уявної (б) частини питомого опору (опір провідника одиничної довжини одиничного перерізу).

Цікавою є поведінка уявної частини, яка характеризується наявністю піка. Причому із збільшенням температури інтенсивність піку зменшується, а його положення зміщується в бік вищих частот. Очевидно це пов'язане тим, що основними джерелами опору є дефекти і неоднорідності на границях зерен, які визначають як механізм поляризації, так і механізми провідності. Зменшення величини опору з температурою пояснюється напівпровідниковим характером провідності досліджуваних систем.

Висновки

Методом золь-гель автоспалювання синтезовано однофазну магній-заміщену шпінель просторової групи $Fd3m$. Рентгенівський і SEM аналізи

підтвердили нанодисперсню природу синтезованих сполук. Розміри кристалітів складають в середньому 15 – 20 нм, площа активної поверхні – 150 – 200 м²/г.

Сильна дисперсія діелектричної сталої в області малих частот викликана головним чином, механізми дипольної і міжграничної поляризації. Збільшення низькочастотної діелектричної сталої спричинено впливом електронного обміну $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, що виникає у фериті в результаті локального зміщення електронів в напрямку прикладеного електричного поля. Крім цього, оскільки мікроструктура даного матеріалу є неоднорідною, складається з зерен і границь зерен.

Найвищі магнітні властивості виявив зразок з ступенем заміщення 0,4. При заміщенні, як показав катіонний розподіл, іони магнію перерозподіляються за підгратками як 8:2 (8 – у тетрапідгратку), так що результуючий баланс магнітних іонів виявився у користь октаедричної підгратки. Зменшення магнітних параметрів у зразку $x=0,6$ порівняно з $x = 0,4$, очевидно пов'язане із загальним зменшенням кількості магнітних іонів.

Остафійчук Б.К. – професор, член-кор. НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Кайкан Л.С. – науковий співробітник інституту металофізики НАН України ім. В. Г. Курдюмова, кандидат фізико-математичних наук;

Кайкан Ю.С. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Семко Т.О. - аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] M. Raghassudha, D. Ravinder, P. Veerasomaiah, J.Magn.Magn.Mater. 355, 210 (2014).
- [2] A.K.M. Akther Hussain, M. Seki, T. Kawai, H. Tabala, J.Appl.Phys.96(2004)1273–1275.
- [3] M.A.Ei Hiti, A.I. Ei Shora, S.M. Hammad, Mater.Sci.Technol. 13, 625 (1997).
- [4] B.K. Kuanr, J. Magn. Magn. Mater. 163,164 (1996).
- [5] S.C. Watawe, B.D. Sarwade, S.S. Bellad, B.D. Sutar, B.K. Chougule, J. Magn. Magn. Mater. 214(1–2), 55 (2000).

- [6] Mathew George, Swapn S. Nair, Asha Mary John, P.A. Joy, M.R. Anantharaman, J. Phys. D: Appl.Phys. 39, 900 (2006).
- [7] M.U. Rana, T. Abbas, Mater. Lett. 57, 925 (2002).
- [8] Qi Chen, A.J. Rondinone, B.C. Chakoumakos, Z.J. Zhang, J. Magn. Magn. Mater. 194, 1 (1999).
- [9] M.E. Rabanal, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba, J. Mater. Process. Technol. 143, 470 (2003).
- [10] T. Sasaki, S. Ohara, T. Naka, J. Vejpravova, V. Sechovsky, M. Umetsu, S. Takami, B. Jeyadevan, T. Adschiri, J. Supercrit. Fluids 53, 92 (2010).
- [11] E.J. Choi, Y. Ahn, S. Kim, D.H. An, K.U. Kang, B. G.Lee, K.S. Baek, H.N. Oak, J. Magn. Magn. Mater. 262, L198 (2003).
- [12] A. Pradeep, C. Thangasamy, G. Chandrasekaran, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 15, 769 (2004).
- [13] B.P. Jacob, S. Thankachan, S. Xavier, E.M. Mohammed, J. Alloy. Compd. 541, 29 (2012).
- [14] A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, P. Kishan, J. Magn. Magn. Mater. 208, 13 (2000).
- [15] K.V. Manukyan, Y.S. Chen, S. Rouvimov, Peng Li, Xiang Li, Sining Dong, Xinyu Liu, J.K. Furdyna, Alexei Orlov, G.H. Bernstein, W. Porod, S. Roslyakov, A.S. Mukasyan, J. Phys. Chem. C118(29), 16264 (2014).
- [16] S.A. Saafan, S.T. Assar, B.M. Moharram, M.K. ElNimr, J. Magn. Magn. Mater. 322, 628 (2010).
- [17] Mamata Maisnam, Sumitra Phanjoubam, Solid State Commun. 152, 320 (2012).
- [18] Б.К. Остафійчук, Л.С. Кайкан, Ю.С. Кайкан, А.Б. Грубьяк, М.О. Николіук, Фізика і хімія твердого тіла 17(1), 70 (2016).
- [19] I. Soibam, S. Phanjoubam, C. Prakash, J. Alloy. Compd. 475, 328 (2009).
- [20] I.H. Gul, A.Z. Abbasi, F. Amin, M. Anis-ur Rehman, A. Maqsood, J. Magn. Magn. Mater. 311, 494 (2007).
- [21] M.A. Gabal, Mater. Res. Bull. 45, 589 (2010).
- [22] R.C. Kambale, K.M. Song, Y.S. Koo, N. Hur, J. Appl. Phys. 110, 053910 (2011).

Б.К. Ostafiychuk, L.S. Kaykan, Y.S. Kaykan, A.B. Hrubyak, M.O. Nykoliuk

Effect of pH of the Reaction Medium on the Structure and Properties of Spinel-Type Ferrite Nanopowder

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: julia.kaykan@ukr.net

In this work by using sol-gel auto-combustion synthesis was synthesized single-phase magnesium-substituted lithium ferrite at different pH reaction medium. The synthesized materials were investigated by X-ray and Mossbauer methods. It was shown that the pH of the reaction medium plays a crucial role in the formation of the microstructure and properties of synthesized systems.

Nanosize particle of magnesium-substituted lithium ferrites $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ ($0.0 < x < 1.0$) were synthesized using sol-gel autocombusting method. Structural characteristics of the samples were received by using X-ray diffraction (XRD) and SEM (emission electron spectroscopy) analysis.

XRD research confirmed that single phase spinel structure with crystallite size in the vicinity of 15 – 30 nm were formed. *M-H* loop was recorded using ferometra F-64. For all compositions were received hysteresis settings at room temperature and 50 Hz.

Hysteresis loop of the samples showed a clear saturation at appositional field $60 \pm E$ and by nature is very symmetrical.

Dielectric parameters such as dielectric constant (ϵ') resistivity (r' and r'') and samples conductivity (σ) investigated as a function of the frequency range from 0.01 Hz to 100 kHz in the temperature range 293 – 493 K using the impedance spectrometer.

Dielectric constant of samples revealed normal dielectric dependent on frequency, which says that the dispersion is a consequence of the grain Maxwell-Wagner-type boundaries polarization and electron hopping between ions Fe^{2+} and Fe^{3+} .

Keywords: spinel, ferrite, combustion synthesis, microstructure.