

Синтез, структура та діелектричні властивості магній-заміщеного літійового фериту

Л.С. Кайкан¹, Ю.С. Кайкан², І.П. Яремій², О.М. Угорчук², Б.Я. Депутат³, М.О. Николук²

¹ Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 36, 03680, Київ, Україна

² ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника", вул. Шевченка, 57, 76018, Івано-Франківськ, Україна

³ Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, 76019, м. Івано-Франківськ, Україна

(Получено 17.11.2016; опубліковано online 23.12.2016)

Методом золь-гель автоспалювання отримано однофазний ферит просторової групи $Fd\bar{3}m$ з розмірами кристалітів 35 нм. На основі температурних імпедансних досліджень виявлено сильну дисперсію дійсної частини діелектричної проникності в області низьких частот причиною якої є дипольно-орієнтаційна та міжгранічна поляризації. Провідність синтезованої системи носить напівпровідниковий характер. Для неї властиві два механізми провідності активаційний – в області високих температур і стрибковий – в області кімнатних температур.

Ключові слова: Нанодисперсний ферит, Імпеданс, Діелектрична проникність, Провідність.

DOI: [10.21272/jnep.8\(4\(2\)\).04066](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(2)).04066)

PACS numbers: 71.20.Nr, 72.15.Eb, 72.20.Pa, 77.22.Gm, 73.22. – f, 76.80. + y

1. ВСТУП

Нанокристалічні шпінелі ферити викликають посилений інтерес внаслідок їх високих оптичних, структурних, електричних і магнітних властивостей порівняно з мікроструктурними аналогами. Такі властивості феритових наночастинок сприяють їх широкому використанню в найрізноманітніших сферах технології та медицині. Зокрема нанокристалічні магнітні матеріали можуть виступати заміниками чистих металів у ролі постійних магнітів в ряді пристроїв завдяки їх високому опору, низьких втрат на вихрові струми, низьких магнітних втрат на порівняно низькій вартості [1]. Згідно кристалічної структури, ферити-шпінелі володіють кубічною щільно упакованою кисневою ґраткою з двома типами порожнин: тетраедричними (А) і октаедричними (В). Залежно від складу і катіонного розподілу по двох підґратках такі нанокристалічні шпінелі можуть виявляти різні магнітні і діелектричні властивості. При певному заміщенні і катіонному розподілу іонів-допантів за підґратками ферити-шпінелі можуть виявляти феромагнітні, антиферомагнітні, спін-кластерні або парамагнітні властивості [2]. Властивості феритів, зокрема електричні, значною мірою залежать від їх мікроструктури, що визначається ступенем дисперсності матеріалу, температурою спікання, часу і умовами синтезу, а також складом. Мікроструктура матеріалу формується в процесі спікання і визначається розмірами кристалітів, їх формою, пористістю, ступенем агломерації, хімічним і фазовим складом, що в свою чергу залежить від технології та умов синтезу [3]. Традиційний керамічний метод має ряд недоліків, таких як проблеми контролю чистоти складу, хімічна неоднорідність, великі розміри частинок, добавки вводяться в процесі подрібнення а також для синтезу необхідна висока температура (> 1000 °С). Альтернативою є хімічні методи синтезу, за допомогою яких розміри частинок

не перевищують манометрового діапазону, не потребують високих температур в процесі синтезу, а також забезпечується висока фазова і хімічна однорідність. Одним з ефективних методів синтезу є метод золь-гель автоспалювання, в якому прекурсор розкладається при температурах значно нижчих за 500 °С, а теплота, необхідна для формування кінцевого продукту виділяється за рахунок екзотермічних редокс (хімічні реакції окислення-відновлення) реакцій [4].

В даній роботі методом золь-гель автоспалювання отримано магній-заміщений літійовий ферит складу $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$ та досліджено його структурні та електричні властивості.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Магній-заміщені літійові ферити були синтезовані наступним чином: як вихідні реагенти використовувались водні розчини нітратів металів ($\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), взяті у відповідному молярному відношенні згідно стехіометрії очікуваних сполук, і лимонна кислота. Нітрати металів і лимонна кислота змішувалися по капелю на магнітній мішалці у молярному відношенні металів до лимонної кислоти 1:1. Розчин нітратів металів – лимонна кислота повільно випаровувався у сушильній шафі до форми в'язкого гелю. Наступне висушування проводилось для повного видалення адсорбованої води при 110 °С. Отриманий ксерогель поміщали у піч, яку нагрівали до температури приблизно 200-220 °С після чого суміш спалахувала і в результаті реакції утворювався продукт, який досліджувався за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 у $\text{CuK}\alpha$ – випромінюванні. Для аналізу експериментальних дифрактограм застосовувався повнопрофільний метод Рітвелда. Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) визначалися за методом Шер-

пера $\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$, де λ – довжина хвилі рентгенів-

ського випромінювання, θ – кут дифракції, $\beta_{1/2}$ – півширина відбивання, а також за інтерполяційним методом Вільямсона-Холла, згідно якого будувалася залежність $\beta \cos \theta$ від $\sin \theta$ рівняння

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (\text{якщо наближення проводилось}$$

функціями Лоренца або Коші) або рівняння $\beta^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{D}\right)^2 + (4\varepsilon \sin \theta)^2$ (якщо наближення здійснювалося функцією Гаусса).

Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} були отримані в режимі постійних прискорень на спектрометрі ЯГРС-4М з використанням джерела γ -квантів Co^{57} у хромовій матриці. Математична обробка отриманих спектрів проводилася з використанням універсальної комп'ютерної програми Univem

Для проведення імпедансних досліджень з синтезованого порошку формувалися таблетки діаметром 18 мм і товщиною 0,6 мм, які після пресування під тиском 3МПа висушувались при температурі 65 °С протягом 5 год. З отриманих таблеток формувалася конденсаторна система графітовий електрод/зразок/графітовий електрод. Провідність при змінному струмі, тангенс втрат, дійсну та уявну частини діелектричної проникності визначалися на основі експериментальних залежностей повного комплексного імпедансу, отриманих на спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01Гц – 100 кГц. Температурні криві були отримані на основі імпедансних досліджень в режимі покрокового нагріву з ізотермічною витримкою після кожних 50 градусів в діапазоні температур 295-723 К.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Структурний аналіз і морфологія

На рис. 1 представлена рентгенівська дифрактограма синтезованого зразка складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,3}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_4$

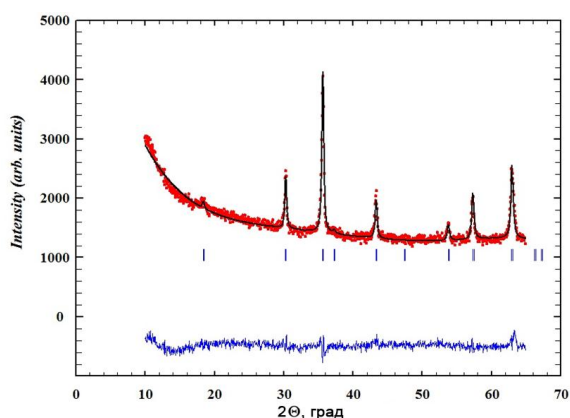


Рис. 1 – Рентгенівські дифрактограми фериту складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,3}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_4$, синтезованого методом золь-гель авто спалювання (точки – експериментальні значення, суцільна лінія – наближення за програмою Fullprof)

Отримана система є однофазною шпінеллю просторової групи $Fd3m$ про що свідчать рефлекси (220); (311); (400); (511); (440) і (422). Ніяких додаткових фаз, що відповідають нітратам чи оксидам вихідних компонентів виявлено не було. Це є підтвердженням того, що реакція пройшла повністю і непрореагованих компонент не залишилося. Катіонний розподіл, отриманий з аналізу експериментальних рентгенівських дифрактограм за допомогою повнопрофільного методу Рітвелда має вигляд $(\text{Mg}_{0,16}\text{Fe}_{0,92})[\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,38}\text{Mg}_{0,04}]\text{O}_4$, розраховане значення сталої ґратки складає $a_{\text{експ}} = 8,334 \pm 0,002 \text{ \AA}$, що є дещо більше, ніж теоретично розраховане $a_{\text{теор}} = 8,208 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Очевидно таке збільшення експериментального значення сталої ґратки можна пояснити впливом поверхні, що проявляється у випадку, коли розміри кристалітів не перевищують 100 нм. З катіонного розподілу видно, що катіони Li^+ займають тільки В-позиції, тоді як іони Fe^{3+} і Mg^{2+} займають як А- так і В-підґратку. Іони заліза перерозподіляються по А і В-підґратках у співвідношенні приблизно 4:6 а іони магнію 8:2, відповідно. Як свідчать результати рентгенівської дифрактометрії, переваги до В позиції вищевказаних іонів наступні: $\text{Li}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+}$. Розміри ОКР, розраховані за методами Шеррера і Вільямсона-Холла складають, відповідно, 38 і 35 нм. Також при визначенні величини $\beta_{1/2}$ враховувалося інструментальне уширення, викликане розбіжністю рентгенівського пучка і шириною обмежуючих щілин, яке визначалося з використанням еталонного зразка. Таким зразком слугував добре відпалений зразок літій-залізної шпінелі, отриманий керамічним способом.

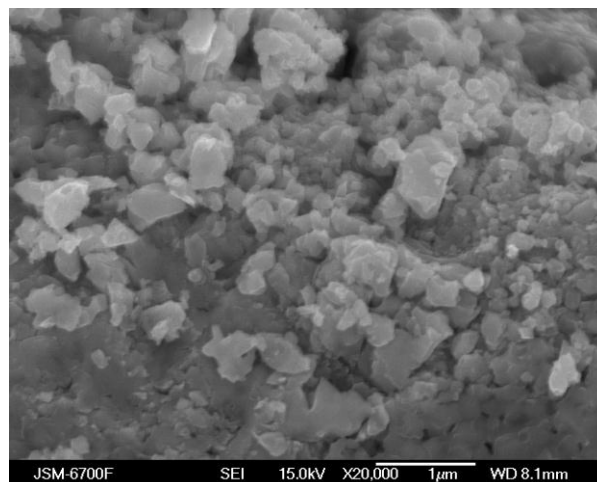


Рис. 2 – SEM зображення фериту складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,3}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_4$, синтезованого методом золь-гель автоспалювання збільшення $\times 20.000$

Як видно із зображення, мікроструктура системи характеризується рівномірно розподіленими дрібними зернами, розділеними границями. Середній розмір частинок феритів всіх складів, отриманих з SEM зображень знаходиться в околі 78-87 нм. Середній

розмір зернин синтезованого фериту, отриманих методом SEM є більшими, ніж розміри частинок, отриманих методом XRD. Це можна пояснити тим, що кожне зерно є результатом агломерації кількох нанокристалів. SEM зображення вказують на 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.

3.2 Мессбауерівські дослідження

Мессбауерівський спектр ^{57}Fe системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$, отриманий при кімнатній температурі, представлений на рис. 3.

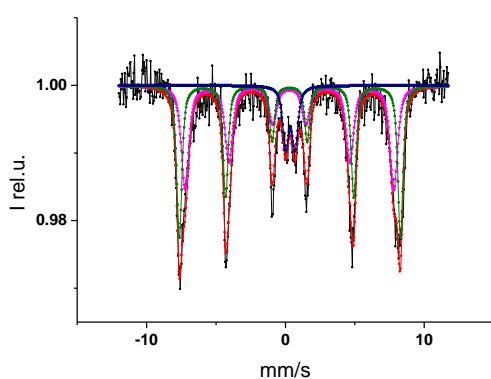


Рис. 3 – Мессбауерівський спектр ^{57}Fe системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$, отриманий при кімнатній температурі

Отриманий спектр є суперпозицією двох секстиплетів, що відповідають тетраедричному і октаедричному положенню заліза в підгратках шпінелі. Значення магнітних полів складають 494 і 467 кЕ, відповідно. Крім цього на мессбауерівському спектрі проглядається парамагнітний дублет з квадрупольним розщепленням $\sim 0,67$ мм/с. Виникнення дублету можна пояснити наступним чином. Напрямок зміни чи надобмінної взаємодії з магнітними сусідами є відповідальним за магнітне впорядкування. В досліджуваній системі заміщення магнітних атомів, включених в обмінну взаємодію з даним атомом заліза, на немагнітні іони Mg^{2+} , ізолює деякий атом заліза від інших магнітних іонів ґратки, що беруть участь у магнітній взаємодії. Ізольований іон зразка релаксує відносно швидше, в той час як введення додаткового іона заліза в число сусідів розглядуваного іона збільшує час релаксації.

3.3 Діелектрична дисперсія системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$

На рис. 4 наведено зміну діелектричної сталості (ϵ') як функції частоти від 0,01 до 10^5 Гц. В досліджуваному частотному діапазоні система виявила сильну діелектричну дисперсію. 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.

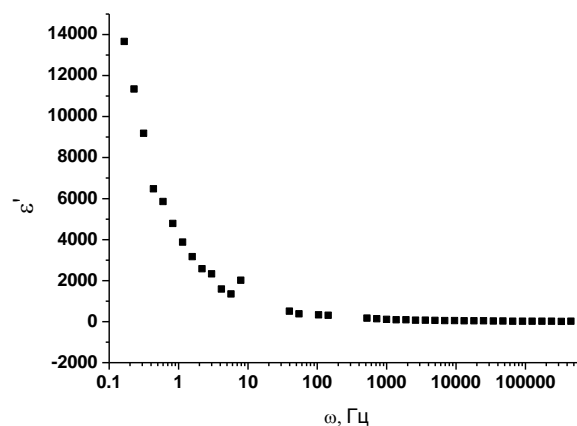


Рис. 4 – Залежність дійсної частини діелектричної проникності (ϵ') від частоти прикладеного поля системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$, синтезованої методом золь-гель автоспалювання

Діелектрична дисперсія в цілому може бути описана на основі чотирьох фундаментальних поляризаційних механізмів, що існують в матеріалах [5]. 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 ПГц–1 ТГц. Тенденція орієнтації диполів вздовж напрямку поля спричиняє ріст дипольної поляризації, тоді як накопичення зарядів на поверхні електродів чи міжфазних границях в багатозфазному матеріалі дає ріст просторового заряду, тобто 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 сталості спричинено впливом електронного обміну $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, що виникає у фериті в результаті локального зміщення електронів в напрямку прикладеного електричного поля [5]. 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, 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 нагромаджуються на міжзеренних границях і, таким чином, вносять свій вклад у збільшення низькочастотної поляризації. Отже, сильне зростання діелектричної проникності в області низьких частот зумовлено в основному двома механізма-

ми, а саме дипольно-орієнтаційним, викликаним локальним зміщенням електронів під дією прикладеного поля і міжграничним.

3.4 Температурна залежність діелектричної сталої системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$

На рис. 5 наведені температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$ при різних частотах.

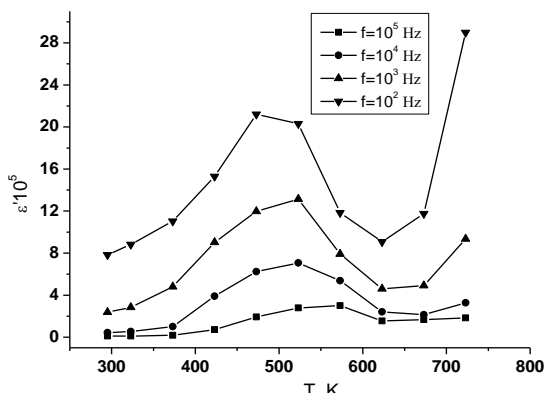


Рис. 5 – Залежність дійсної частини діелектричної проникності від температури при різних частотах системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$, синтезованої методом золь-гель автоспалювання

Можна відмітити, що температурна залежність діелектричної проникності характеризується наявністю піку в області температур 450-550 К, причому зі зростанням частоти інтенсивність його зменшується, а положення максимуму зміщується в бік вищих температур. Пояснення такої діелектричної аномалії як функції температури ґрунтується на основі 1) термічно індукованого механізму електронного перескоку, 2) просторово-зарядної поляризації типу Максвелла-Вагнера, що виникає в результаті структурної неоднорідності, викликаній присутністю значної кількості міжзеренних границь, що є стоком некомпенсованих електричних зарядів, і 3) літій-кисневих вакансій, що утворюються внаслідок часткової втрати літію в процесі синтезу. В першому випадку, із збільшенням температури системи рухливість вільних носіїв заряду також збільшується. Це означає, що термічна енергія виступає аналогом збільшення частоти у механізмі електронного перескоку типу $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, що збільшує значення провідності і, відповідно, поляризації даної системи. Така термічно-активована електронна провідність проявляється в основному на частотах до 10 кГц і зменшується при високих частотах до 100 кГц внаслідок зменшення впливу просторового заряду. У випадку, коли частота механізму перескоку відповідає частоті прикладеного електричного поля на температурних залежностях діелектричної проникності спостерігається пік. Друге, у випадку просторово-зарядної поляризації, у прикладеному відповідному електричному полі даної частоти і кімнатній температурі, вільні носії заряду мають тенденцію слідувати за полем так, що рухатимуться в бік поверхні матеріалу і зосереджуватися на порах, дефектах і т.д. і, таким чином, бу-

дуть акумулювати заряд на можливих поверхнях діелектричної структури. Така тенденція руху вільних зарядів є переважаюча при низьких частотах і мала при високих частотах внаслідок того, що група зарядів, рухаючись крізь тіло, знає опору на зернах і границях зерен. На додачу, в той час як вибір частоти прикладеного поля залишається тим самим, якщо експеримент проводиться при підвищених температурах, до руху носіїв заряду може додаватися додатковий дрейф, який не обов'язково відноситься до утворення діелектричного піку, однак призводить до збільшення провідності і, отже, діелектричної сталої. Спостережувана зміна діелектричної сталої як функції температури для різних частот в даній роботі узгоджується з вищесказаними припущеннями. Крім цього, хімічна незбалансованість, що виникає внаслідок часткового випаровування одного чи кількох складників призводить до формування літій/кисневих вакансій, які також виступають як потенціальні джерела діелектричних аномалій, що спостерігалось в роботах [25, 26].

Спостережувана в даній роботі температурна залежність діелектричної сталої може бути описана релаксацією типу Дебая [29], яка може бути записана як

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (1)$$

де $\varepsilon'(\omega)$ – діелектрична стала при частоті ω , ε_0 і ε_{∞} – низько і високочастотна діелектрична стала, відповідно і τ – час релаксації. Релаксація має місце в околі температур, де $\omega\tau = 1$.

Релаксаційна довжина $\Delta\varepsilon$, визначена як $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$ в цілому розглядається як стала. Однак у випадку, коли релаксаційний процес асоціюється з просторовою флуктуацією поля, викликаную перескоком зарядів, це утворює як дипольну так і просторову зарядну релаксацію Максвелла-Вагнера, що має місце під час їх переносу, релаксаційна довжина може бути записана як [30, 31]

$$\Delta\varepsilon = \frac{N^2 \mu^2}{3k_B T}, \quad (2)$$

де μ – це дипольний момент і N число стрибків заряду, що змінюються з температурою згідно наступного термічно активованого відношення [32]

$$N = N_0 \exp(E/k_B T), \quad (3)$$

де N_0 є передекспоненційний фактор, E енергія активації, k_B – стала Больцмана. Звідси

$$\Delta\varepsilon = N_0 \exp(E/k_B T) * (\mu^2/3k_B T), \quad (4)$$

Час релаксації для системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$, отриманої за методом золь-гель авто спалювання, розрахований за рівнянням (1) при частоті і температурі, що відповідають утворення піку складає

значення порядку 10^{-6} с. Отримане значення є дещо більшим, порівняно зі сполуками, отриманими твердофазним методом [11], однак це можна пояснити високою дисперсністю системи.

3.5 АС провідність

На рис. 6 представлена частотна залежність дійсної частини провідності.

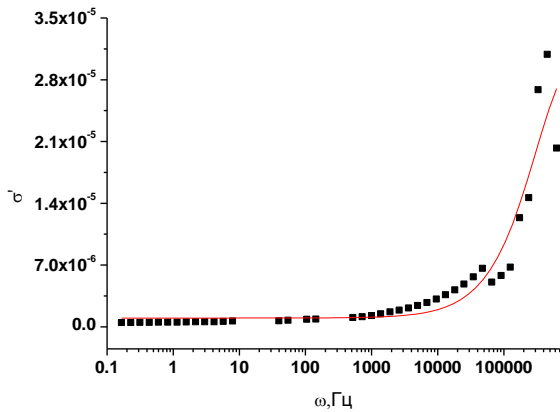


Рис. 6 – Залежність дійсної частини провідності (σ') від частоти системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$, синтезованої методом золь-гель автоспалювання. Точки – експеримент; суцільна лінія – апроксимація за формулою $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^8$

В області частот $f \leq 10^4$ Гц σ 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 згідно якої дану систему можна розглядати як багатопаровий конденсатор, в якому зерна і границі зерен володіють різними властивостями. З даних характеристик випливає, що вище певної частоти ($f \approx 10^4$ Гц) вплив багатопарового конденсатора зростає з частотою, в результаті чого і зростає провідність. Релаксація σ може бути описана з позиції релаксаційних формул [12]:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_{нч} + \frac{\sigma_{нч} - \sigma_{вч}}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (5)$$

де індекси *нч* і *вч* у значеннях $\sigma_{нч}$ і $\sigma_{вч}$ вказують на обмеження значень при низькій (близько 10^2 Гц) і високій (близько 10^5 Гц) частоті, час релаксації τ є характерною часовою константою феритів і $\omega = 2\pi f$.

В роботі [13] частотний відгук σ_{ac} в феритах і мультиферойдах пояснюється на основі поляронного механізму, властивого вільним носіям заряду в цих системах. В прикладеному електричному полі рух електронів в оксидних матеріалах таких як перовскіт і шпінель призводить до спотворення/поляризації ґратки до форми поляронів. Якщо просторові розміри такого спотворення чи деформації вздовж ґратки має порядок сталої ґратки, формуються малі полярони, тоді як формування великих поляронів має місце, коли деформація переви-

щує сталу ґратки. Модель великих поляронів зазвичай берегється в розрахунок, коли σ_{ac} зменшується із збільшенням частоти, в той час як модель малих поляронів пояснює залежність, коли σ_{ac} збільшується із збільшенням частоти. Так, в даній роботі, як видно з рисунку, спостерігається зростання σ_{ac} з частотою, що підтверджує той факт, що механізм провідності скоріш за все викликаний малим поляронним механізмом, який виникає внаслідок руху носіїв заряду таких як $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$. Апроксимоване за формулою (5) значення $\sigma_{dc} = \sigma_{нч}$ використовувалось для отримання температурної залежності провідності.

Температурна залежність провідності синтезованої системи показала, що для неї властивий напівпровідниковий характер провідності, що описується співвідношенням виду $\sigma = \sigma_0 \exp[-E_0 / (kT)]$, де σ_0 – апроксимоване значення електропровідності при $T = 0$, E_0 – енергія активації електропровідності, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

В координатах Арреніуса $\ln \sigma_{dc} (10^3 / T)$ (рис. 7)

температурна залежність провідності добре апроксимується прямими в області високих (523-773 К) і низьких (295-373 К) температур, що є свідченням прояву активаційного і стрибкового механізмів провідності, для яких характерне зростання провідності з температурою (від'ємний нахил апроксимуючої прямої). Різний кут нахилу апроксимуючих прямих в цих температурних ділянках говорить про відмінності в значеннях енергії активації електропровідності.

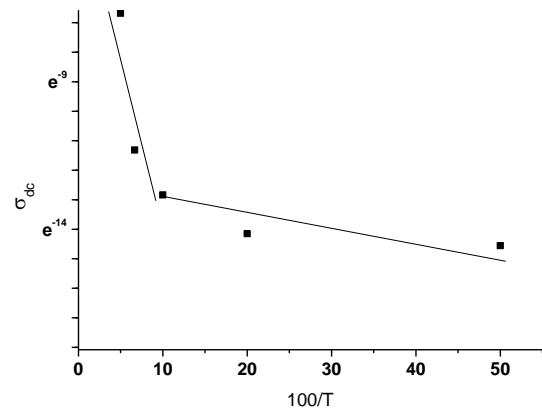


Рис. 7 – Крива Арреніуса для системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$, синтезованої методом золь-гель авто спалювання

Розраховані значення енергій активації високо-температурного і низькотемпературного діапазонів складають 2,46 еВ і 1,42 еВ, відповідно. В області кімнатних температур домінуючим є стрибковий механізм провідності, який реалізується через перескок електронів між атомами заліза, що можуть перебувати в різному валентному стані. Згідно даних рентгенівського аналізу довжина стрибка для тетраедричних (d_A) і октаедричних (d_B) позицій, що знаходились за співвідношеннями

$$\begin{aligned} d_A &= 0.25a\sqrt{3}, \\ d_B &= 0.25a\sqrt{2}, \end{aligned} \quad (6)$$

відповідно складала $3,610 \pm 0,002 \text{ \AA}$ (d_A) і $2,950 \pm 0,002 \text{ \AA}$ (d_B). оскільки в тетрапідгратці присутність іонів Fe^{2+} мало ймовірна, то така міграція електронів здійснюється в основному в октапідгратці, а також по границях зерен, де можливе зосередження значної кількості структурних дефектів.

ВИСНОВКИ

Методом золь-гель автоспалювання синтезовано однофазний магній-заміщений літєвий ферит зі структурою шпінелі просторової групи $Fd\bar{3}m$ з розмірами частинок порядку 30-40 нм.

Основний вклад в діелектричну дисперсію синтезованої системи вносять дипольна і між гранична поляризація. Високі значення діелектричної проникності в області малих частот при кімнатній температурі виникають внаслідок обміну електронами між іонами заліза за механізмом $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ і значним впливом міжзеренних границь.

Провідність синтезованих систем носить напівпровідниковий характер. Для них властиві два механізми провідності активаційний – в області високих температур і стрибковий – в області кімнатних температур. Енергії активації обох механізмів суттєво відрізняються між собою і складають значення 2,46 еВ для активаційного механізму і 1,42 еВ для стрибкового. Міграція електронів при стрибковому механізмі провідності здійснюється по октапозиціях з довжиною стрибка $\sim 2,950 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Synthesis, Structure and Dielectric Properties of Magnesium-substituted Lithium Ferrite

L.S. Kaykan¹, J.S. Kaykan², I.P. Yaremiy², O.M. Ugorchuk², B.Y. Deputat³, M.O. Nykoliuk²

¹ G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics N.A.S. of Ukraine, 36, Academician Vernadsky boul., 03680 Kyiv-142, Ukraine

² Vasyl Stefanyk Precarpathian national university, 57, Shevchenko st., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

³ Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Karpatska st., 76019 Ivano-Frankivsk, Ukraine

By using method of sol-gel autocombustion was obtained single-phase ferrite with space group $Fd\bar{3}m$ and crystallite size of 35 nm. Based on temperature impedance research was revealed a strong dispersion of the real part of the dielectric constant at low frequencies. It caused by the dipole-orientation polarization and polarization between boundaries. The conductivity of the synthesized system has semiconductor type. For it two mechanisms of conductivity are inherent activation type in high-temperature area and hopping type in room temperature area.

Keywords: Nanosized ferrite, Impedance, Dielectric constant, Conductivity.

Синтез, структура и диэлектрические свойства магний-замещенного литиевого феррита

Л.С. Кайкан¹, Ю.С. Кайкан², И.П. Яремий², О.М. Угорчук², Б.Я. Депутат³, М.О. Ньколюк²

¹ Институт металлофизики имени Г.В. Курдюмова НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 36, 03680 Киев, Украина

² ДВНЗ "Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника", ул. Шевченка, 57, 76018 Ивано-Франковск, Украина

³ Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа, ул. Карпатская, 15, 76019 Ивано-Франковск, Украина

Методом золь-гель автогорения получено однофазный феррит пространственной группы $Fd\bar{3}m$ с размерами кристаллитов 35 нм. На основе температурных импедансных исследований выявлено сильную дисперсию действительной части диэлектрической проницаемости в области низких частот, причиной которой является дипольная-ориентационная и междуграничная поляризации. Проводимость синтезированной системы носит полупроводниковый характер. Для нее характерны два механизма проводимости активационный – в области высоких температур и прыжковый – в области комнатных температур.

Ключевые слова: Нанодисперсный феррит, Импеданс, Диэлектрическая проницаемость, Проводимость.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. M. Raghasudha, D. Ravinder, P. Veerasomaiah, *J. Magn. Mater.* **355**, 210 (2014).
2. A. K. M. Akther, M. Hussain, T. Seki, H. Kawai, *J. Appl. Phys.* **355**, 1273 (2004).
3. A. Sutka, G. Mezinskis, *Front. Mater. Sci.* **6(2)**, 128 (2012)
4. A. Verma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, P. Kishan, *J. Magn. Mater.* **208**, 13 (2000).
5. B. Parvatheeswara Rao, K. H. Rao, *J. Mater. Sci.* **32**, 6049 (1997).
6. R. Hassan, J. Hassan, M. Hashim, S. Paiman, S. Azis, *J. Mater. Sci.* **3**, 306 (2014).
7. R. N. Jadhav, S. N. Mathad, V. Puri, *Ceram. Int.* **38**, 5181 (2012).
8. R. Mazumder, S. Ghosh, P. Mondal, D. Bhattacharya, S. Dasgupta, *J. Appl. Phys.* **100**, 033908 (2006).
9. C. C. Wang, H. B. Lu, K. J. Jin, G. Z. Yang, *Modern Phys. Lett. B* **22**, 1297 (2008).
10. C. C. Wang, M. N. Zhang, G. J. Wang, K. B. Xu, *Adv. Ceram.* **103** (2010).
11. Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, *Металлофиз. новейшие технол.* **36**, 89 (2014) (B.K. Ostafiychuk, I.M. Hasyuk, L.S. Kaykan, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **36**, 89 (2014)).
12. S.F. Mansour, *Egypt. J. Solids* **28** No 2, 263 (2005).
13. B. Dhana Lakshmi, K. Pratap, B. Parvatheeswara Rao and P. S. V. SubbaRao, *Ceram. Int.* **42 Part A**, 2186 (2016).