ДВНЗ «Прикарпатський національний університет

імені Василя Стефаника»

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Мазуренко Юлія Степанівна

УДК 537.214:620.93-022.532

ДИСЕРТАЦІЯ

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНОЇ МАГНІЙ-ЗАМІЩЕНОЇ ЛІТІЙ-ЗАЛІЗНОЇ ШПІНЕЛІ

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____Ю.С.Мазуренко

Науковий керівник:
Остафійчук Богдан Костянтинович,
доктор фізико-математичних наук
член кореспондент НАН України

Івано-Франківськ - 2018

АНОТАЦІЯ

Мазуренко Ю.С. Синтез, структура та фізико-хімічні властивості нанодисперсної магній-заміщеної літій-залізної шпінелі. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – «Фізика і хімія поверхні». - ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ. 2018.

Дисертація присвячена дослідженню умов отримання та фізико-хімічних властивостей нанодисперсного магній-заміщеного літієвого фериту.

Як вихідні прекурсори було використано нітрати заліза $Fe(NO_3)_3$, літію $LiNO_3$, магнію $Mg(NO_3)_2$, лимонна кислота та водний розчин аміаку. Розраховані згідно стехіометрії вихідні сполуки розчиняли у дистильованій воді і покрапельно змішували до отримання однорідного розчину. З метою дослідження впливу умов синтезу на морфологію і структуру отриманих систем, нами було здійснено синтез систем при різних значеннях pH реакційного середовища (0.3; 0.7; 0.9). Для отримання необхідного значення pH покрапельно додавали водний розчин аміаку. Розчини з різними значеннями pH висушувались у сушильній шафі до отримання ксерогелю. Ксерогель поміщали у піч і нагрівали до температури приблизно 473 – 493 К після чого суміш спалахувала і в результаті екзотермічної реакції здійснювався синтез фериту. Реакція проходила швидко (порядку кількох хвилин) і в результаті отримано, як показали Х-променеві дослідження, однофазну шпінель. Частину зразків піддавали постсинтезному відпалу при температурах 573, 673, 773, 873 і 973 К.

У дисертації досліджено вплив заміщення магнієм на структуру, морфологію, електричні та магнітні властивості нанорозмірного літієвого фериту, синтезованого методом золь-гель автоспалювання.

Показано, що всі магній-заміщені системи є однофазними шпінелями просторової групи $Fd3m$. Отримані системи відносяться до нанометрового

діапазону з розмірами ОКР ~15 – 40 нм. Із збільшенням концентрації магнію (x) тетраедричні радіуси поступово збільшуються, в той час, як октаедричні зменшуються. Загальний іонний радіус $\bar{r}$ ($\bar{r} = \frac{r_A + r_B}{2}$) збільшується повільніше, що відображено у збільшенні сталої гратки. Заміщення в тетраедричну позицію відіграє домінантну роль у залежності зміни сталої гратки від складу. Показано, що катіони Li^{+} займають тільки В-позиції, тоді як іони Fe^{3+} і Mg^{2+} займають як А- так і В-підгратку. Іони заліза перерозподіляються по А і В-підгратках у співвідношенні приблизно 4:6 а іони магнію 8:2, відповідно. Переваги до В позиції вищевказаних іонів наступні: $Li^{+} \succ Fe^{3+} \succ Mg^{2+}$.

Із збільшенням вмісту магнію значення сталої гратки поступово зростає, що пов'язується із спотвореннями елементарної комірки, викликаної утворенням заряджених вакансій, які генеруються в структурі для забезпечення електронейтральності. Дещо більші значення сталої гратки порівняно із значеннями, отриманими для керамічно синтезованих зразків, викликані порівняно дрібними розмірами кристалітів а, отже, впливом поверхні.

Рентгенівська густина зменшується із збільшенням x. Це пов'язано з тим, що атомна вага Mg^{2+} (24,31) є меншою, ніж у Fe^{3+} (55,8). Розрахунок довжин зв'язків між катіонами (b,c,d,e,f) ($Me-Me$) і між катіоном і аніоном (p,q,r,s) ($Me-O$), розраховані на основі експериментальних значень сталої гратки і кисневого параметру (u), показав, що обидва параметри збільшуються із заміщенням, що призводить до послаблення магнітної взаємодії в системі.

В результаті синтезу методом золь-гель автогоріння при різних значеннях pH реакційного середовища отримано однофазні шпінельні ферити просторової групи $Fd3m$. Виявлено, що реакційне середовище значною мірою впливає на морфологію отриманого продукту. Так, розмір кристалітів, отриманих при pH=7 знаходиться в межах ~15 нм, тоді як при pH=3 і pH=9 кристаліти порівняно більш укрупнені і рівні ~25-35 нм. Це пояснюється впливом аміаку, який збільшує хелатування катіонів

металу з цитратами і сприяє утворенню пористої тривимірної ($3D$) структури в нітрат-цитратних ксерогелях. Підвищення температури і швидкості екзотермічної реакції при pH=7 попереджує агломерацію кристалітів.

Мессбауерівські спектри ^{57}Fe за кімнатної температури систем $Li_{0.5}Fe_{2,5-x}Mg_xO_4$, складаються з магнітовпорядкованих компонент і парамагнітного дублету, інтенсивність якого зростає зі збільшенням заміщення. Секстиплети із значенням магнітних полів ≈507 і ≈496 кЕ можна віднести до іонів заліза, що знаходяться в октаедричній і тетраедричній підгратках, відповідно. Значення ізомерного зсуву всіх досліджуваних систем знаходиться в околі 0,2–0,4 мм/с, що є ознакою присутності заліза в стані Fe^{3+} з електронною конфігурацією ($3d^54s^0$).

Значення квадрупольного розщеплення для всіх систем дуже мале (майже не відрізняється від нуля), що свідчить про те, що поле на ядрі є сферичносиметричне і суттєвих відхилень від сферичної симетричності не спостерігається.

Із збільшенням вмісту магнію до x=0,4 поля на ядрах ^{57}Fe збільшуються, а з подальшим зростанням вмісту магнію – зменшуються, причому в тетрапідгратці поле зменшується швидше, ніж в октапідгратці. Така поведінка магнітних полів на ядрах зумовлена особливостями катіонного розподілу у шпінельному фериті.

Мессбауерівські спектри ^{57}Fe системи $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, отриманої при значеннях pH=3;7;9 також виявляють залежність від pH реакційного середовища, що викликається як особливостями морфології, так і розмірами кристалітів, оскільки зміни структурних параметрів викликають відповідні зміни магнітної мікроструктури. Збільшення параметру гратки при pH=7 викликає збільшення довжин зв'язків $Me-Me$ і $Me-O$, які є відповідальними за магнітну взаємодію в феритах-шпінелях. Умови синтезу, а зокрема значення pH реакційного середовища відіграє важливу роль у формуванні структури і властивостей матеріалів, синтезованих методом золь-гель автогоріння.

Встановлено вплив температури постсинтезного відпалу на морфологію та фізичні властивості синтезованого матеріалу. Показано, що відпал синтезованого

порошку до температур, що не перевищують 773К практично не впливає на розміри кристалітів, які залишаються в межах 15-20нм. Подальше збільшення температури відпалу призводить до швидкого збільшення кристалітів.

Провідність всіх синтезованих зразків реалізується за стрибковим механізмом. При низьких температурах характер провідності є наслідком дефектів включень і границь розділу. Ця провідність не залежить від температури, однак залежить від частоти – зі збільшенням частоти провідність зменшується, що свідчить про те, що границі розділу нанодисперсної системи і домішки відіграють домінантну роль у провідності в області кімнатних і близьких до кімнатних температур. В околі температур 423–773 К провідність є наслідком обміну 3d-електронів від Fe^{3+} до Fe^{2+}. Відповідальними за механізм провідності в даному околі температур є катіони заліза, локалізовані в октапідгратці.

При високих заміщеннях (x=0,8) частотна залежність провідності магній-заміщених літій-залізних шпінелей, синтезованих методом золь-гель автоспалювання описується не фрактально-степеневим законом $\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A(T)\omega^n$, а виявляє суперлінійну залежність виду $\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A(T)\omega^n + B(T)\omega^m$, теоретичне пояснення для якої дається на основі моделі асиметричної подвійної потенціальної ями, яка полягає в тому, що атоми/іони в асиметричній подвійній потенціальній ямі розділені асиметрією енергії і висотою барєру. Модель передбачає, що при фіксованій температурі ac провідність матеріалу (зразок з x=0,8) змінюється суперлінійно $(s \succ 1)$ з частотою.

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

Магнітні характеристики немонотонно змінюються із заміщенням: зростають до значення ступеня заміщення 0,4, при подальшому збільшенні вмісту магнію, характер їх поведінки має тенденцію до зменшення. При заміщенні іони магнію перерозподіляються за підгратками шпінельної структури у відношенні 8:2 (8 – у тетрапідгратку) і в результаті баланс магнітних іонів складається на користь октаедричної підгратки. Пониження магнітних характеристик з подальшим заміщенням пов’язане із загальним зменшенням кількості магнітних іонів.

Ключові слова: шпінель, наноферит, механізм провідності, діелектрична стала, намагніченість насичення.

ANNOTATION

Mazurenko J.S. Synthesis, structure and physical and chemical properties of nano dispersed magnesium-substituted lithium iron spinel. - Manuscript.

Thesis for a candidate degree in physical and mathematical sciences, specialty 01.04.18 - Physics and chemistry of the surface. - State higher educational establishment “Vasyl Stefanyk Precarpathian National University”, Ivano-Frankivsk, 2018.

The thesis is devoted to the study of the conditions of obtaining and the physical and chemical properties of nano-dispersed magnesium-substituted lithium ferrite.

Iron nitrates $Fe(NO_3)_3$, lithium $LiNO_3$, magnesium $Mg(NO_3)_2$, citric acid and aqueous ammonia solution were used as starting precursors. Calculated according to stoichiometry, the starting compounds were dissolved in distilled water and mixed sequentially until a homogeneous solution was obtained. In order to study the influence of the conditions of synthesis on morphology and the structure of the obtained systems, we carried out the synthesis of systems at various pH values of the reaction medium (0.3, 0.7, 0.9). To obtain the required pH, aqueous ammonia solution was added in a drip. Solutions with different pH values were dried in a drying cabinet before obtaining a xerogel. The

xerogel was placed in the oven and heated to a temperature of approximately 473-493K, after which the mixture ignited and as a result of the exothermic reaction ferrite synthesis was carried out. The reaction proceeded quickly (in order of several minutes) and as a result was obtained, as shown by X-ray studies, single-phase spinel. Part of the samples were subjected to post synthesis annealing at temperatures of 573, 673, 773, 873, and 973K.

In the thesis investigated the influence of magnesium substitution on the structure, morphology, electrical and magnetic properties of nanosized lithium ferrite, synthesized by the method of sol-gel auto-ignition is investigated.

It is shown that all magnesium-substituted systems are single-phase spinels of a spatial group. $Fd3m$. The obtained systems belong to the nanometer range with the size of the OCR ~ 15 - 40 nm. With increasing concentration of magnesium (x) tetrahedral radii gradually increase, while octahedric decreases. Total ion radius $\overline{r}$ ($\overline{r} = \frac{r_A + r_B}{2}$) increases slower, which is reflected in increasing the stable lattice. Replacement in the tetrahedral position plays a dominant role in the dependence of the change of the lattice lattice on the composition. It is shown that Li^+ cations occupy only the B-position, while the ions Fe^{3+} and Mg^{2+} occupy both A and B - sublattice. Iron ions are redistributed in A and B sublattices in the ratio of about 4:6 and magnesium ions are 8:2, respectively. Benefits to the position of the above ions are as follows: $Li^+ > Fe^{3+} > Mg^{2+}$.

With increasing magnesium content mentioned lattice constant gradually increases, which is associated with distortions of the elementary cell, caused by the formation of charged vacancies, which are generated in the structure to ensure electroneutrality. Somewhat higher values of the lattice relative to the values obtained for ceramic synthesized specimens are due to relatively small crystallite sizes, and therefore, the effect of the surface.

X-ray density decreases with increasing of x. This is due to the fact that the atomic weight Mg^{2+} (24.31) is less than Fe^{3+} (55.8). Calculation of cation bond lengths

(b,c,d,e,f) ($Me-Me$) and between cation and anion (p,q,r,s) ($Me-O$), calculated on the basis of experimental values of a stable lattice and oxygen parameter (u), showed that both parameters increase with substitution, which leads to a weakening of the magnetic interaction in the system.

As a result of synthesis by the method of sol-gel autogamy at various pH values of the reaction medium, one-phase spinel ferrites of the spatial group $Fd3m$. It was found that the reaction medium greatly affects the morphology of the product obtained. Thus, the size of the crystallites obtained at pH = 7 is within the range of ~ 15 nm, whereas at pH = 3 and pH = 9 the crystallites are relatively more aggregated and equal to ~ 25-35 nm. This is due to the effect of ammonia, which increases the chelation of metal cations with citrates and promotes the formation of a porous three-dimensional ($3D$) structure in nitrate citrate xerogels. Raising the temperature and speed of the exothermic reaction at pH = 7 prevents agglomeration of the crystallites.

The Mössbauer spectra of ^{57}Fe at room temperature of $Li_{0.5}Fe_{2,5-x}Mg_xO_4$ systems consist of magneto-ordered components and a paramagnetic doublet whose intensity increases with increasing substitution. Sextuplates with the value of magnetic fields ≈507 and ≈496 kE can be attributed to iron ions located in the octahedral and tetrahedral sublattices, respectively. The value of the isomeric displacement of all investigated systems is in the range of 0.2-0.4mm/s, which is a sign of the presence of iron in the state of Fe^{3+} with electronic configuration ($3d^54s^0$).

The value of quadrupole splitting for all systems is very small (almost no different from zero), which indicates that the field on the nucleus is spherically symmetric and there are no significant deviations from spherical symmetry.

As the content of magnesium increases to x = 0.4, the fields on the 57Fe nuclei increase, and with the subsequent increase in the magnesium content, they decrease, and in the tetrahedral sublattice the field decreases faster than in the octahedral. This behavior of the magnetic fields on the nuclei is due to the peculiarities of the cation division in the spinel ferrite.

The Mössbauer spectra of ^{57}Fe at room temperature of $Li_{0.5}Fe_{2,5-x}Mg_xO_4$ systems obtained at values of pH = 3; 7; 9 also show the dependence on the pH of the reaction medium caused by both the morphology characteristics and the size of the crystallites, since changes in the structural parameters cause the corresponding changes in the magnetic microstructure. An increase in the lattice parameter at pH = 7 causes an increase in the lengths of the bonds and which is responsible for the magnetic interaction in the ferrites-spinels. Synthesis conditions, particularly pH of the reaction medium plays an important role in determining the structure and properties of materials synthesized by sol-gel self-combustion.

The influence of the temperature of post synthesis annealing on morphology and the physical properties of the synthesized material have been established. It has been shown that the annealing of the synthesized powder to temperatures not exceeding 773 K practically does not affect the size of crystallites remaining within the range of 15-20 nm. A further increase in the temperature of annealing leads to a rapid increase in crystallites.

The conductivity of all synthesized samples is realized by the jumper mechanism. At low temperatures, the nature of conductivity is a consequence of the defects of inclusions and boundaries of the section. This conductivity does not depend on temperature, but depends on the frequency - as the frequency increases, the conductivity decreases, which indicates that the boundaries of the partition of the nanodisperse system and impurities play a dominant role in conductivity in the room and near room temperature. In the vicinity of temperatures 423-773 K, conductivity is the result of the exchange of 3d electrons from Fe3 + to Fe2 +. Responsible for the mechanism of conductivity in this area of temperature are iron cations, localized in octagon. In the vicinity of temperatures 423-773 K, conductivity is the result of the exchange of 3d electrons from Fe^{3+} to Fe^{2+}. Responsible for the mechanism of conductivity in this area of temperature are iron cations, localized in octahedral sublattice.

At high substitutions (x = 0.8), the frequency dependence of the conductivity of magnesium-substituted lithium-iron spinels synthesized by the method of sol-gel auto-

ignition is described not by the fractal-power law $\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A(T)\omega^n$ but it detects superlinear type dependence $\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A(T)\omega^n + B(T)\omega^m$, the theoretical explanation for which is given on the basis of the model of an asymmetric double potential well, which is that the atoms / ions in an asymmetric double potential well are separated by energy asymmetry and the height of the barrier. The model assumes that, at a fixed temperature, the ac conductivity of the material (sample with x = 0.8) varies super linearly ($s > 1$) with the frequency.

The main contribution to the dielectric dispersion of the synthesized system is dipole and interband polarization. High values of dielectric constant in the region of small frequencies at room temperature arise as a result of the exchange of electrons between iron ions by the mechanism of Fe2 + ↔ Fe3 + and a significant influence of intergranular boundaries. The increase in low-frequency dielectric constant is due to the influence of the electronic exchange of $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, which occurs in the ferrite as a result of the local displacement of electrons in the direction of the applied electric field.

Magnetic characteristics change not monotonously with substitution: they increase to the value of the degree of substitution 0.4, with further increase of magnesium content, the nature of their behavior tends to decrease. In the case of replacement, magnesium ions are redistributed to the substrates of the spinel structure in relation to 8:2 (8 - in tetrahydrate), and as a result, the balance of magnetic ions forms in favor of the octahedral sublattice. The decrease of magnetic characteristics with subsequent substitution is associated with a general decrease in the number of magnetic ions.

Keywords: spinel, nano ferrite, conduction mechanism, dielectric constant, magnetization of saturation.

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Остафійчук Б.К., Кайкан Л.С., **Мазуренко Ю.С.** Вплив заміщення на механізм провідності ультрадисперсних літій-залізних шпінелей, заміщених іонами магнію. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2017. Т.9, № 5(2). С.05018-1–05018-6.

2. Ostafiychuk B.K., Kaykan L.S., **Kaykan J.S.** Composition, microstructure and electrical properties control of the powders synthesized by sol-gel auto-combustion method using citric acid as the fuel. *Nanoscale Research Letters*. 2017. 12:237DOI 10.1186/s11671-017-1976-1.

3. Кайкан Л.С., **Кайкан Ю.С.,** Яремій І.П. Синтез, структура та діелектричні властивості магній-заміщеного літієвого фериту. *Журнал нано- та електронної фізики.* 2014. Т.36, №1. С.04066–04073.

4. Остафійчук Б.К., Кайкан Л.С**.,** **Кайкан Ю.С.** Температурно-частотні залежності діелектричних констант магній-заміщеного літієвого фериту. *Металофізика і новітні технології*. 2014. Т.36, №1. С.89–102.

5. Остафійчук Б.К., Кайкан Л.С., **Кайкан Ю.С.** Вплив pH реакційного середовища на структуру і властивості нанодисперсних феритів шпінельного типу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т.17, №1. С.70–76.

6. Остафійчук Б.К., Кайкан Л.С., **Кайкан Ю.С.** Магнітні і діелектричні властивості Mg заміщених нанокристалічних Li феритів, отриманих методом золь-гель авто спалювання. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2017. Т.18, №1. С.102-111.

7. Грабко Т.В., **Кайкан Ю.С.,** Сулим П.О. Електричні властивості магній-заміщених літій-залізних шпінелей. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т.11, №4. С.853–857.

8. Кайкан Л.С., Гасюк І.М., **Кайкан Ю.С.** Дослідження методом імпедансної спектроскопії впливу гетеровалентного заміщення на електрофізичні властивості Mg-заміщеної літій-залізної шпінелі. *Методи та прилади контролю якості*. 2012. №29. URL:http://mpky.nung.edu.ua./uk/content/%E2%84%9629-2012.

9. Кайкан Л.С., Угорчук В.В., Сулим П.О., **Кайкан Ю.С.** Температурні залежності діелектричних та провідних властивостей магній-заміщених літій-залізної шпінелі на основі імпедансних спектрів. *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Фізика. Функціональні матеріали*. 2011. №.1. С. 45–53.

10. **Kaykan J.S.,** Kaykan L.S. Controlling the composition, microstructure and electrical properties of $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ powders synthesized by sol gel auto-combustion method using citric acid as a fuel. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials* (NANO-2016). Lviv, 2016, P. 100.

11. Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., **Кайкан Ю.С.** Синтез і електричні властивості нанодисперсного магній-заміщеного літієвого фериту. *Науково-навчальна сесія та конференція «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», присвячених 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г.В.Курдюмова НАН України* (25–27 травня 2016р.). Київ, 2016, С. 106.

12. **Кайкан Ю.С.,** Кайкан Л.С. Синтез і електричні властивості нанодисперсного магній-заміщеного літієвого фериту. *Науково-технічна конференція ФЕЕ*: *2016*. Суми, 18–22 квітня 2016, С.102.

13. Депутат Б.Я., **Кайкан Ю.С.,** Гасюк М.І. Вплив заміщення алюмінієм на питому провідність літій-залізної шпінелі. *Актуальні проблеми природничих та гуманітарних наук у дослідженнях молодих вчених «Родзинка – 2012» / XIV Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених*. Черкаси: Брама-України, 2012, С.116–118.

14. **Кайкан Ю.С.,** Николюк М.О. Синтез і структура нанорозмірних магній-заміщених літієвих феритів. *Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання»*. Київ, 2016, С.78–79.

15. **Kaykan J.S.,** Kaykan L.S. Magnetic properties of nanocrystalline Mg substituted Li ferrites by the sol-gel autocombustion method. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials* (NANO-2017). Chernivtsi, 2017, P. 66.

ЗМІСТ

Вступ ……..….. 16

РОЗДІЛ 1. Нанодисперсні матеріали: особливості синтезу та властивостей …… 22

1.1. Методи отримання нанодисперсних залізовмісних оксидних шпінелей ……...……...…… 23

1.1.1. Механічні способи отримання ……...… 23

1.1.2. Хімічні методи ……...……..…. 25

1.1.3. Гліцин-нітратний метод ……...…… 27

1.2. Процес золь-гель автогоріння для синтезу шпінельних феритів 28

1.2.1. Вплив комплексант/паливного агенту …… 30

1.2.2. Кисневий баланс ……...……..... 36

1.2.3. Вплив атмосфери ……...……... 38

1.2.4.Механізм нагрівання ……...……..… 38

1.3. Нові підходи для синтезу 1D структур ……...… 39

1.4. Вплив розмірного фактору на властивості нанодисперсних феритів ……...……...…. 41

РОЗДІЛ 2. Об’єкти і методи дослідження …….....……. 46

2.1. Особливості структури ферит-шпінелей ……...…….…… 46

2.2. Синтез нанорозмірних магній-заміщених літієвих феритів методом золь-гель автоспалювання ……..…….……. 48

2.3. Х-дифракційний метод дослідження нанорозмірних феритів 49

2.4. γ-резонансна спектроскопія *Mg*-заміщеної літій-залізної шпінелі 55

2.5. Дослідження діелектричних і провідних властивостей магній-заміщеного літієвого фериту методом імпедансної спектроскопії 57

2.6. Магнітні характеристики магній-заміщеного літієвого фериту … 59

РОЗДІЛ 3. Вплив заміщення магнієм на структурні властивості літієвого фериту ..……...…… 61

3.1. Структура і морфологія магній-заміщеного літієвого фериту..…. 61

3.2. γ-резонансні спектри. Вплив іонів магнію на магнітну мікроструктуру наноферитів 76

3.3. Вплив умов синтезу (pH реакційного середовища і температури відпалу) на структуру і властивості нанодисперсних феритів шпінельного типу ……..……..……..……..…..……..….. 84

РОЗДІЛ 4. Електричні та магнітні властивості нанодисперсного магній-заміщеного літієвого фериту …….....…….... 96

4.1. Встановлення механізму провідності у магній-заміщених літій-залізних шпінелях …….....….....……... 96

4.2. Діелектрична дисперсія системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ ……...……..... 106

4.3. Температурна залежність діелектричної сталої системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ …....……..……..……..……..……. 114

4.4. АС провідність ……...…...……...……...……...……..… 119

4.5. Магнітні властивості ……...……...……...……...……...…. 135

Основні результати та висновки…….……..…….…….. 140

Список використаних джерел ……...……..……. 142

Додатки……... 162

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ДВНЗ	– державний вищий навчальний заклад;
XRD	- Х-променева дифракція
IS	- ізомерний зсув
ОКР	- область когеретного розсіювання
ЗГА	- золь-гель автоспалювання
SEM	- скануюча електронна мікроскопія
ADWP	- асиметрична подвійна потенціальна яма
JPL	- фрактально-степеневий закон
SPL	- суперлінійна залежність

ВСТУП

Актуальність теми. Нанокристалічні шпінельні ферити викликають значний інтерес в багатьох сферах науки і виробництва внаслідок їх привабливих оптичних, структурних, електричних і магнітних характеристик порівняно з їх об'ємними аналогами. Такі властивості наночастинок роблять їх придатними для різноманітних застосувань, таких як електронні, оптичні, магнітні запам'ятовуючі пристрої та ін. Шпінельні ферити володіють AB_2O_4 типом кристалічної структури з тетраедричними (A) і октаедричними (B) позиціями. Вони здатні змінювати електричні і магнітні властивості залежно від їх складу і катіонного розподілу іонів по двох підгратках. Саме залежно від заселеності цих позицій, ферити можуть виявляти феррімагнітні, антиферомагнітні, спін-кластерні і парамагнітні властивості.

Властивості феритів, включаючи магнітні і електричні, залежать від їх мікроструктури, яка визначається рядом факторів, зокрема ступенем подрібнення матеріалу, температурою та часом спікання і складом матеріалу. Мікроструктура матеріалу формується в процесі синтезу і визначається розмірами частинок, їх формою, пористістю, ступенем агломерації, хімічним і фазовим складом, що залежить від процедури отримання.

Однак, широке застосування літієвих феритів обмежене внаслідок проблем, що виникають під час їх спікання при високих температурах. Однією з таких проблем є необоротна втрата літію і кисню в процесі спікання. Традиційний керамічний метод синтезу має ряд недоліків, таких як проблеми контролю чистоти складу, хімічна неоднорідність, великі розміри частинок, добавки вводяться в процесі подрібнення і необхідна висока температура (>1273 K). При використанні хімічних методів, таких як співосадження, золь-гель, кріогенний, спрій піроліз і т. ін., розміри частинок можуть бути суттєво зменшені, температури отримання значно нижчими, порівняно з керамічною технологією. Одним з найбільш простих і ефективних методів синтезу наноферитів є метод золь-гель автоспалювання, який

дає можливість отримати чистий однорідний продукт при відносно низьких температурах і його вартість є значно нижчою, порівняно з іншими методами отримання.

У золь-гель реакційному методі автоспалювання цитратний прекурсор розкладається при температурі меншій за 773 К і таким чином за допомогою цього методу можна отримати шпінельний ферит при відносно низьких температурах.

Тому **актуальною** є задача встановлення закономірностей впливу умов синтезу методом золь-гель автоспалювання і заміщення заліза іонами магнію на структуру, морфологію і фізичні властивості утвореного продукту.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась в наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» в рамках виконання наукової роботи №: ІІІ-24-12Ц 0112U002567 «Синтез, методи дослідження, структура та властивості металовмісних систем в сильнокорельованному та наноструктурному станах».

Мета і завдання роботи. ***Метою*** дисертаційної роботи є дослідження впливу умов синтезу і заміщення іонами магнію на структуру, морфологію, електричні та магнітні властивості нанорозмірних літій-залізних шпінелей. Для досягнення вказаної мети вирішуються такі **наукові завдання:**

– отримання заміщеної іонами магнію літій-залізної шпінелі методом золь-гель автоспалювання і встановлення впливу заміщення на структуру і морфологію отриманої шпінелі;

– встановлення впливу умов синтезу, а саме рівня pH реакційного середовища і температури постсинтезного відпалу на розмір кристалітів отриманих систем;

– визначення домінуючого механізму поляризації в магній-заміщених літієвих феритах і дослідження характеру частотної і температурної залежностей діелектричної проникності;

– встановлення характеру і механізму провідності досліджуваних систем; дослідження частотної поведінки провідності при кімнатній і високих температурах; визначення енергії активації провідності при кімнатній і високих температурах;

– дослідження магнітних властивостей синтезованих систем і встановлення впливу заміщення магнієм на основні магнітні характеристики отриманих нанорозмірних магній-заміщених літієвих феритів.

Об'єктом дослідження є закономірності змін морфології, електричних та магнітних властивостей магній-заміщеного літієвого фериту складу $Li_{0.5}Fe_{2,5-x}Mg_xO_4$.

Предмет дослідження – вплив заміщення та модифікації умов синтезу шпінелей $Li_{0.5}Fe_{2,5-x}Mg_xO_4$. на їх структуру, морфологію, електричні та магнітні властивості.

Методи дослідження: Х-променевий структурний та фазовий аналізи, скануюча електронна мікроскопія, мессбауерівська спектроскопія, імпедансна спектроскопія. Проводились магнітні вимірювання, зокрема були отримані петлі гістерезису досліджуваних систем. Для якісного і кількісного аналізу отриманих експериментальних результатів використано адекватні методи математичної обробки результатів експериментів, які реалізовані у відповідних програмних середовищах.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше методом золь-гель автоспалювання отримано однофазні магній-заміщені літієві ферити з розмірами частинок 15–25 нм.

2. Вперше показано, що із збільшенням концентрації магнію радіуси тетраедричних порожнин поступово збільшуються, в той час, як октаедричні зменшуються. Загальний іонний радіус збільшується, що відображено у збільшенні сталої гратки. Заміщення в тетраедричну позицію відіграє домінантну роль у залежності зміни сталої гратки від складу.

3. Показано, що катіони Li^+ займають тільки В-позиції, тоді як іони Fe^{3+} і Mg^{2+} займають як А- так і В-підгратку. Іони заліза перерозподіляються по А і В-підгратках у співвідношенні приблизно 4:6 а іони магнію – 8:2, відповідно. Як

свідчать результати Х-променевої дифрактометрії, переваги до В позиції вищевказаних іонів наступні: $Li^{+}>Fe^{3+}>Mg^{2+}$.

4. Встановлено, що рівень pH реакційного середовища відіграє вирішальну роль у формуванні мікроструктури синтезованого матеріалу. Розмір кристалітів, отриманих при pH=7, знаходиться в межах 15 нм, тоді як при pH=3 і pH=9 кристаліти порівняно більш укрупнені і складають значення ~ 25 нм.

5. Встановлено, що основний вклад в діелектричну дисперсію досліджуваних зразків вносять дипольна і міжгранична поляризації. Високі значення діелектричної проникності в області малих частот при кімнатній температурі виникають внаслідок обміну електронами між іонами заліза за механізмом $Fe^{2+}\leftrightarrow Fe^{3+}$ і значним впливом міжзеренних границь.

6. З'ясовано, що 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 ~0,2950±0,0002 нм.

7. Вперше показано, що при збільшенні вмісту магнію до $x\geq0,4$ намагніченість насичення і початкова магнітна проникність зростають, а при збільшенні концентрації $x\geq0,4$ магнітні параметри зменшуються, що пов'язано з особливостями катіонного розподілу за підгратками в досліджуваних системах.

Практичне значення отриманих результатів.

У роботі оптимізовано методики синтезу, що дає можливість отримати ферити з високою хімічною стабільністю і відмінними магнітними характеристиками при низьких температурах отримання і розмірами частинок порядку 15–25 нм. Використання результатів досліджень дає можливість значно

зменшити затрати виробництва феритів і покращити їх експлуатаційні характеристики.

У процесі дисертаційного дослідження розроблено ряд експериментальних методик, які можна використати для діагностики електричних і магнітних властивостей феритів.

Матеріали дисертації можуть бути використані при викладанні спецкурсів «Прикладне матеріалознавство» і «Фізика і хімія наночастинок» для студентів фізичних, хімічних та матеріалознавчих спеціальностей.

Особистий внесок здобувача

Здобувачем самостійно здійснено аналіз літературних джерел з тематики дисертації, планування та здійснення експериментальних досліджень. Автор брала участь у інтерпретації, узагальненні і представленні отриманих результатів та формулюванні узагальнюючих положень та висновків, написанні статей та їх оформленні до друку.

Участь дисертанта полягає у плануванні досліджень та вибору методів для розв’язання поставлених задач, проведенні експериментальних досліджень, формулюванні узагальнюючих положень і висновків, а саме:

– отримання нанодисперсного однофазного магній-заміщеного фериту методом золь-гель автоспалювання на основі вихідних нітратів $LiNO_3$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ і лимонної кислоти;

– проведення Х-променевих і мессбауерівських досліджень та інтерпретація отриманих результатів;

– аналіз та інтерпретація мікрозображень, отриманих за допомогою скануючого електронного мікроскопа;

– проведення імпедансних досліджень і отримання на їх основі частотних та температурних залежностей діелектричних та провідних характеристик синтезованих систем;

– проведення експериментів із дослідження магнітних характеристик систем, в тому числі отримання петель гістерезису, їх аналіз та отримання залежностей основних магнітних параметрів від складу і морфології;

– участь в аналізі та інтерпретації отриманих результатів;

– написання і оформлення відповідних частин публікацій.

Апробація результатів дисертації

Представлені в дисертаційній роботі результати доповідалися та обговорювалися на XIV Всеукраїнській науковій конференції молодих вчених «Актуальні проблеми природничих та гуманітарних наук у дослідженнях молодих вчених «Родзинка — 2012»» (Черкаси 2012), науково-технічній конференції «Фізика. Електроніка. Електротехніка» ФЕЕ:2016 (Суми 18-22 квітня 2016 р.), конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» (Київ 2016), науково-навчальній сесії та конференції «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», присвячених 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г.В.Курдюмова НАН України (Київ, 25-27 травня 2016р.), International research and practice conference: «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2016) (24-27 серпня, Львів 2016), International research and practice conference: «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2017) (23-26 серпня, Чернівці 2017) на об’єднаних наукових семінарах кафедр матеріалознавства і новітніх технологій та фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

Публікації. Матеріали дисертації викладені в 17 наукових публікаціях, з них 7 статей опубліковано у фахових наукових журналах, 6 з яких – у фахових журналах, що внесені до реєстру міжнародних наукометричних баз, одна – у виданнях іноземних держав; 6 матеріалів міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із вступу, 4-х розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 164 сторінках, містить 54 рисунки, 18 таблиць. Бібліографічний список включає 168 літературних джерел.

РОЗДІЛ 1
НАНОДИСПЕРСНІ МАТЕРІАЛИ: ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ

До наноматеріалів відносять матеріали, експлуатаційні властивості яких визначаються елементами структури, що мають розміри менші за 100 нм. При цьому число атомів в об'ємі такого елемента структури близьке до числа атомів, що знаходяться на його поверхні. Поверхнева енергія також наближається до об'ємної, а поверхневі атоми виявляють визначальний вплив на властивості елементу структури. Наслідок цього і основна особливість наноструктури – явний вплив розміру елемента структури на фізико-хімічні властивості матеріалу. Тому наноструктурами можна назвати такі структури, в яких подальше зменшення їх розмірів починає явно впливати на їх властивості. До наноматеріалів відносять нанопорошки з розміром меншим 100 нм; склоподібні і кристалічні матеріали, в об'ємі яких розподілені елементи структури з нанорозмірами, нанорозмірні утворення на поверхні різних матеріалів, в тому числі створені з використанням тунельного мікроскопа, плівки і волокна з нанорозмірною товщиною. За останні 20 років з'явився ряд нових об'єктів класу «нано-» такі як фулерени, нанотрубки, квантові точки та інші. Особливий інтерес до вивчення нанорозмірних систем викликано тим, що при зменшенні розмірів частинок до 100 нм і менше починають проявлятися «квантово-розмірні ефекти», в першу чергу, зміни атомно-кристалічної структури і різних фізико-хімічних властивостей дисперсної фази. Це зумовлено рядом причин:

- співмірністю геометричного розміру з однією чи декількома фундаментальними величинами або характеристичними довжинами якого-небудь процесу в ньому (довжиною хвилі де-бройлівських електронів, фононів, розміром дислокацій і т.п.);

- збільшенням долі «поверхневих» атомів, що знаходяться в інакших умовах (координаційне число, симетрія локального оточення та ін.), порівняно з атомами в об’ємі фази і як наслідок, зростання ролі поверхневої енергії наночастинки, що призводить до зміни її фізичних та хімічних властивостей;

- екстремальними умовами утворення, що призводять до нерівноважного стану наночастинок.

1.1. Методи отримання нанодисперсних залізовмісних оксидних шпінелей

Нанодисперсні оксиди отримують у вигляді золю, гелю, концентрованого дисперганту або пасти (осаджений осад) або дрібнодисперсного порошку, пористого тіла. Існуючі методи отриманні класифікують за наступними ознаками:

- стратегія синтезу (отримання високодисперсних систем ґрунтується на застосуванні двох принципово різних методів – диспергування і конденсації);

- природа процесу синтезу (фізична, хімічна чи біологічна);

- використовувані в процесі синтезу джерела енергії (плазма, лазер, нагрівання, заморожування, механічна, гідротермальна, горіння і т.д.);

- середовище, в якому формуються наночастинки або нанокристали (газ, рідина або тверде тіло).

Вибір тієї чи іншої технології визначається рядом факторів, до числа яких відносяться фізико-хімічні властивості отримуваних частинок, продуктивність, енергомісткість процесу, екологічність і т.д.

1.1.1. Механічні способи отримання

Механічний вплив призводить до появи пружних напруг в кристалі. Внаслідок анізотропії кристалічної гратки, особливостей електронних та іонних властивостей, відмінності в природі і енергії хімічних зв’язків в структурі, релаксація напруг може здійснюватися за різними механізмами. Такими

механізмами можуть бути коливні збудження, електронні збудження та зміна ступеня іонності хімічного зв’язку, руйнування зв’язків, перегрупування атомів, міграція атомів та іонів. Змінюючи інтенсивність і характер механічного впливу можна контролювати властивості матеріалів, отриманих механічною активацією.

Найбільш високою ефективністю і екологічною чистотою володіють «сухі» технології, які не вимагають використання розчинників для проведення хімічних реакцій. До таких технологій можна віднести механохімічний синтез. Процеси, що лежать в основі такого методу ґрунтуються на механічній активації твердофазних реакцій, що протікають в ході розмелювання в кульових або планетарних млинах. Для оптимізації умов механічної активації необхідно враховувати цілий ряд факторів, оскільки механізм механохімічної реакції включає багато стадій (початкової деформації кристалічних структур реагентів, утворення, накопичення і взаємодія точкових і лінійних дефектів, диспергування речовини на блоки, утворення проміжних метастабільних станів на контакті фаз, хімічної гомогенізації продукту і наступної релаксації до термодинамічно рівноважного стану) [1]. Найбільш ефективним методом отримання нанокомпозитів є механохімічні реакції в гетерогенних системах [2]. В цьому випадку наночастинки нової фази утворюються на контакті реагуючих фаз або в результаті розпаду метастабільних станів, отриманих при механічній активації суміші. Унікальною особливістю механохімічних процесів є можливість так званого деформаційного змішування (або механічного сплавлення) компонентів суміші, тобто перемішування вихідних компонентів на атомному рівні. Деформаційне змішування відбувається при низьких температурах, коли дифузійні процеси загальмовані, що дозволяє стабілізувати різні метастабільні проміжні продукти, в тому числі нанорозмірні частинки.

1.1.2. Хімічні методи

Хімічні методи на основі розчинних технологій є тристадійними: 1) приготування прекурсору, 2) зневоднення, 5) відпал. Описані в літературі методи у відповідності з наведеними стадіями можна розбити на наступні групи:

- методи, що ґрунтуються на різних варіантах змішування вихідних компонентів;

- методи, що грунтуються на різних варіантах видалення розчинників;

- методи спалювання.

Методи хімічного осадження полягають в сумісному осадженні компонентів продуктів з розчину (співосадження) у вигляді нерозчинних солей або гідроксидів. В роботі [3] методом спрівосадження отримано магнетит Fe_3O_4 з розмірами кристалітів 13±6 нм. Перевагами методу є його доступність і простота, однак даний метод потребує ретельної промивки отриманого осаду, що може призвести до часткового порушення хімічного складу і, як наслідок, слабкої повторюваності результату. Так, в роботах [4, 5] автори стверджують, що даним методом неможливо отримати частинки розміром меншим за 100 нм, оскільки завершальною стадією методу є відпал прекурсору при температурах 873 – 1073К, в ході якого відбувається спікання частинок.

Широкого застосування отримав метод синтезу неорганічних матеріалів з спеціально приготованих колоїдних розчинів на основі сульфатів чи сульфідів металів. Переваги колоїдного розчину перед істинним розчином полягає, з одного боку, в тому, що в ньому можуть співіснувати елементи, які не співіснують разом в істинних розчинах, наприклад, бор або кремній (у вигляді боратів або силікатів) і перехідні метали. З іншого боку, в колоїдному розчині часто можна вільно змінювати співвідношення компонентів, низька розчинність не є перешкодою, оскільки поняття «розчинність» до колоїдних розчинів не застосовне. Крім того, колоїдні системи складаються з дуже дрібних частинок (0,1–10 нм), які при

висушуванні по різному розподіляються в просторі, і таким чином, можна отримати різноманітні за своїми властивостями матеріали.

За останні роки для отримання кристалічних оксидних матеріалів все більш широке застосування знаходить гідротермальний метод, який дозволяє управляти морфологією дисперсного продукту за рахунок зміни параметрів проведення процесу (температури, концентрації розчину, тривалості процесу і т.д.).

В основі гідротермального методу лежить процес нагрівання солей чи гідроксидів металів у вигляді розчину чи суспензії при підвищеній температурі (зазвичай до 573 К) і тиску (близько 100 МПа). При цьому в розчині чи колоїдній системі відбуваються хімічні реакції, що призводять до утворення продукту реакції – простого чи складного оксиду.

В літературі [6-8] описано методику гідротермального синтезу багатьох простих і складних оксидів. Наприклад, для синтезу в гідротермальних умовах наокристалічних порошків феритів цинку $ZnFe_2O_4$ [9], фериту нікелю $NiFe_2O_4$ [10] і нікель-цинкових феритів складу $Ni_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ і $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ була використана методика, що ґрунтується на попередньому співосадженні аміаком відповідних аморфних гідроксидів (при pH=8) з наступною гідротермальною обробкою гелю. За цією методикою були синтезовані нанокристалічні (d=10 – 20 нм) зразки нікель-цинкових феритів.

Гідротермальний метод отримав широкий розвиток за останнє десятиліття завдяки відносній простоті і дешевизні процесу та можливості отримання практично монодисперсних нанопорошків з розмірами частинок в одиниці нанометрів.

Дуже цікавими і перспективними є методи спалювання нітрат-органічних прекурсорів. Ці методи ґрунтуються на термообробці сумішей необхідних вихідних компонентів в легко відновлюваній формі і «палива», в якості якого зазвичай використовують такі органічні сполуки, які легко окислюються і не вносять забруднень в отримуваний продукт (гліцин, лимонна кислота, сечовина та ін.). В процесі спалювання відбувається виділення великої кількості газоподібних

продуктів, які розрихлюють вихідні компоненти, дозволяють отримати кераміку в дрібнодисперсному стані.

1.1.3. Гліцин-нітратний метод

У даному методі роль органічного палива відіграє гліцин (амінооцтова кислота). Вона ж виступає в ролі бідентантного ліганду, з яким більшість дво- і тривалентних d-металів здатні утворювати стійкі комплекси. Синтез здійснюють наступним чином: розчини нітратів металів, взяті в стехіометричних кількостях, необхідних для синтезу складного оксиду чи твердого розчину на його основі, змішують з гліцином. Суміш випаровують. Після випаровування надлишку води суміш переходить в гомогенну сиропоподібну рідину. При подальшому нагріванні суміш самозагоряється і в процесі горіння відбувається формування частинок оксиду. Самозагоряння відбувається при температурах від 150 до 900^0C, при цьому значення T_c залежить від складу оксиду, що синтезується. Процес іде в самопідтримуючюму режимі і завершується, коли паливо повністю закінчується. Температура полум'я змінюється між 1373 К і 1723 К, в залежності від гліцин-нітратного співвідношення. Отриманий дуже легкий «попіл» містить продукт реакції, непрореаговані прості оксиди, сажу. Газоподібними продуктами реакції є вуглекислий газ, азот і водяна пара.

Висока кількість газів, що виділяється при реакції, призводить до диспергування твердого продукту, в результаті цього можливе отримання останнього з частинками розміром порядку десятків-сотень нм. Найбільш дрібні частинки утворюються при надлишку гліцину (в 1,25 – 1,6 разів) порівняно з стехіометричним. Саме в цьому випадку реакція проходить в режимі самопоширюючого високотемпературного синтезу, температура полум'я досягає найбільш високих значень, а час синтезу різко зменшується.

Гліцин, крім того, що є паливом,також взаємодіє з іонами металів у розчині, включаючи їх в свою структуру, що підвищує розчинність нітратів і попереджує

випадіння осаду під час випаровування води. Також він сприяє одночасному формуванню оксидів металів в єдиному температурному інтервалі, в результаті чого реакція формування складного оксиду протікає в області температур розпаду реакційної суміші. Внаслідок малих розмірів частинок оксидів час сумісної дифузії різко зменшується. Цьому також сприяє висока температура в зоні реакції.

Переваги даного методу полягають в тому, що він дозволяє виготовити складні системи, забезпечує хорошу однорідність внаслідок змішування вихідних компонентів на молекулярному рівні в розчині, дозволяє контролювати стехіометрію у синтезованих зразках, а також не потребує високої температури для реалізації процесу. Методом самоспалювання отримують складні оксидні матеріали з розміром частинок порядку сотень нанометрів.

1.2. Процес золь-гель автогоріння для синтезу шпінельних феритів

Цей метод включає екзотермічну і самопоширюючу термально індуковану аніонну відновлювану реакцію в ксерогелі, отриманого з водних розчинів, що містять розглянуті солі металів (окислювачі) і органічні комплексанти (відновлювачі) [11]. Реакція самогоріння суміші реагентів наведена на рис. 1.1 [12].

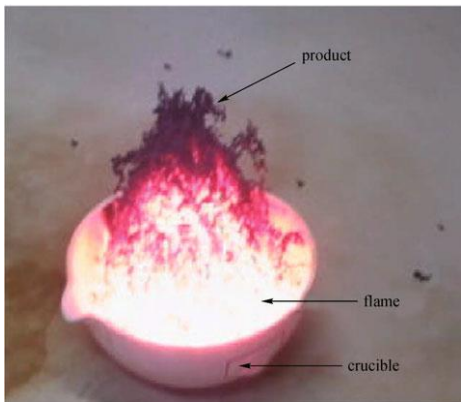


Рис.1.1. Реакція горіння суміші реагентів [12]

Пропорції між комплексантами і солями зазвичай розраховують згідно валентностей елементів реакції, для отримання відношення окислювач/відновлювач, рівного 1 [13]. В якості прекурсорів бажаними є нітрати солей внаслідок їх

корисності як джерело оксиданту NO_3^-, який розчинний у воді при низьких температурах [14].

В ряді випадків нітрати металів і комплексанти змішують разом при інтенсивному перемішуванні і нагріванні без додавання води. Нітрати металів володіють гігроскопічністю, отже вони легко стають вологими і утворюють суспензію. Такий варіант золь-гель автогоріння називається методом миттєвого самогоріння [15, 16].

Швидке виділення великих об’ємів газів, що супроводжується значною втратою маси протягом горіння ксерогелю призводить до формування феритових нанопорошків. Виділення газів обмежує виникнення агломерації [17, 18]. Мікрофотографії, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа (*SEM*) феритових нанопорошків після автогоріння, наведені на рис.1.2 [19].

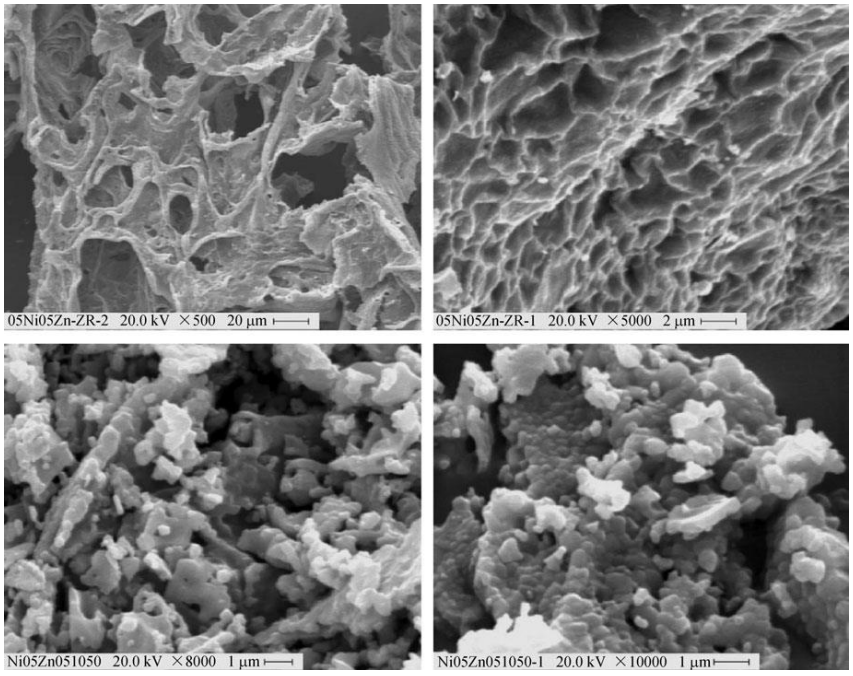


Рис. 1.2 SEM зображення порошків, отриманих після самогоріння [19]

Напрямлена трансформація кристалічних феритів з ксерогелю в процесі горіння є, без сумніву, наслідком генерування тепла в екзотермічній реакції [20]. Сплеск температури протягом горіння може змінюватися від 873 К до 1623 К.

Покрокове протікання процесу наведено на рис. 1.3 і схематична діаграма синтезу методом автогоріння наведена на рис. 1.4 [21].

Переваги золь-гель автогоріння включають: хорошу хімічну однорідність (суміш катіонів відповідає складу на молекулярному рівні); високу чистоту продукту і кристалічність; дрібний розмір порошку і вузький розподіл частинок за розмірами; легко здійснюється контроль стехіометрії; допанти можна легко ввести в кінцевий продукт; просте обладнання і процес приготування; малий час процесу; малі зовнішні витрати енергії (процес ініціюється при низьких температурах) і не потребує багатьох етапів при отриманні [22–24].

Електромагнітні властивості, а також розміри частинок і їх розподіл отриманого феритового продукту, синтезованого методом золь-гель автогоріння залежать від типу органічного хелатуючого агента (комплексанту), відношення кількості комплексанту до металічних солей (кисневий баланс), значення pH розчину, умови оточуючої атмосфери і джерела нагрівання. Додатково, в деяких випадках вводять хімічні добавки, такі як NH_4OH чи NH_4NO_3, що використовуються для модифікації реакції горіння.

1.2.1. Вплив комплексант/паливного агенту

Важливим є вибір відповідного комплексанту, що додається для формування фази методом автогоріння. Комплексуючий агент може ефективно хелатувати металічні іони з різним розміром іонів, що допомагає попереджувати їх вибіркове осадження для отримання композиційної однорідності кількості складників [25]. Вони також виступають як відновлювачі при окисленні їх нітратами іонів, тобто працюють як паливо. Хороші комплексанти повинні реагувати не дуже сильно і утворювати нетоксичні гази [26]. Наприклад гідразин є канцерогенний, тому як комплексант він використовується рідше [27].



Рис. 1.3. Етапи реакції самогоріння

Всі комплексанти відрізняються по здатності утворювати комплекси, понижують енергію і кількість газів, що генеруються, і обов'язково впливають на властивості продукту реакції (табл. 1.1). Відмінність умов реакції впливають на концентрацію дефектів в гратці феритової шпінелі, що чинить вплив на властивості перенесення заряду, а також на рух доменних стінок. Це є важливим для різних застосувань феритової шпінелі.

З літературних джерел можна зробити висновок, що для синтезу шпінельних феритів використовують різні типи комплексуючих агентів (табл. 1.2). Найбільш популярними комплексантами є сечовина ($CO(NH_2)_2$), гліцин (NH_2CH_2COOH) і лимонна кислота ($C_6H_8O_7$). Комплексуючий агент, що містить карбоксильні чи аміногрупи, є основним при синтезі комплексів прекурсорів, розчинних у воді. Лимонна кислота містить карбоксилатні групи, гліцин карбоксилат і аліфатичні аміногрупи, тоді як сечовина містить аліфатичні аміногрупи [28].

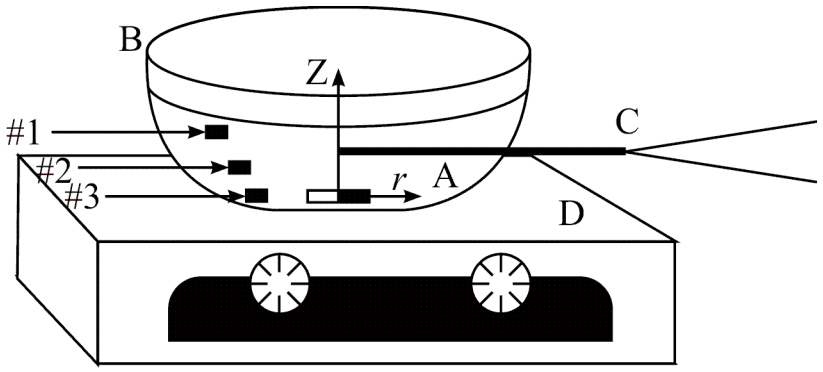


Рис. 1.4. Схематичне зображення пристрою для автогоріння: суміш реагентів (A); порцелянова чашка (B); термопара (C); нагрівник (D)

Таблиця 1.1

Вплив комплексанту на отримання шпінельного фериту

Явища, які відбуваються у комплексанті	Вплив на отриманий продукт
Здатність до комплексоутворення	Стехіометрія шпінельного фериту
Температура горіння	Розміри частинок, кристалічність, фазова чистота
Кількість виділених газів	Ріст частинок, агломерація та сегрегація

Ряд дослідників показали вплив типу комплексантів на отриманий продукт фериту шпінелі [14, 29–31]. Hwang та ін. досліджували залежність властивостей фериту шпінелі, отриманого золь-гель автогорінням, з використанням гліцину, сечовини та лимонної кислоти [32]. Вони виявили, що для цих трьох прекурсорів швидкість реакції горіння збільшується в порядку гліцин>сечовина>лимонна кислота. При використанні цих трьох комплексантів, гліцину, сечовини і лимонної кислоти, реакції зупиняються при 453К, 553К і 773К, відповідно. Також, лимонна кислота показує більш плоску втрату ваги на *TGA*. Однофазний шпінельний ферит був отриманий, коли використовувався гліцин, а у випадку сечовини і лимонної кислоти були виявлені сліди додаткової фази. Також, при використанні сечовини і

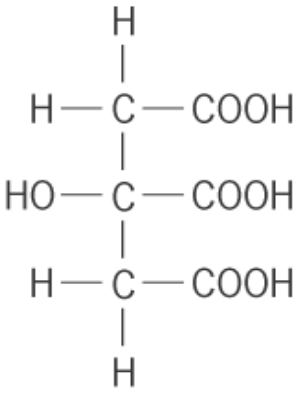
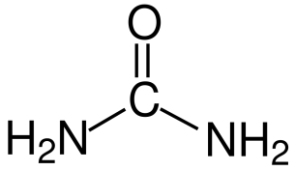
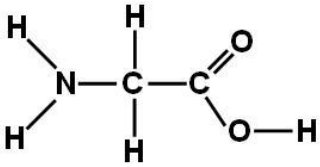
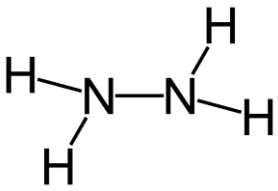
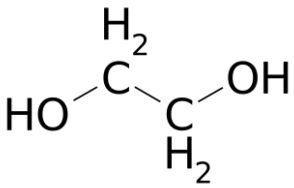
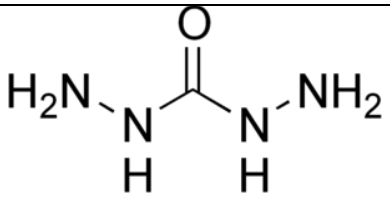
лимонної кислоти спостерігався вищий вміст вуглецю після горіння порівняно з гліцином. Збільшення фазової чистоти і кристалічності є атрибутом генерації більшої кількості теплоти протягом горіння. В той самий час більша швидкість хімічної реакції і генерування більшої кількості теплоти спричиняє ріст частинок і їх агломерацію. активна площа поверхні продукту, отримана при використанні відповідних комплексантів зменшується в порядку сечовина>лимонна кислота>гліцин. Подібні результати спостерігалися і в інших роботах, де порівнювалися лимонна кислота і сечовина [33], лимонна кислота і гліцин [14, 34] чи сечовина і гліцин [35]. Наприклад, як показано на рис.1,5, продукт, синтезований з використанням сечовини складався з агломератів основних частинок, а порошок, синтезований з гліцином виявив присутність вихідних вторинних агломератів частинок [36].

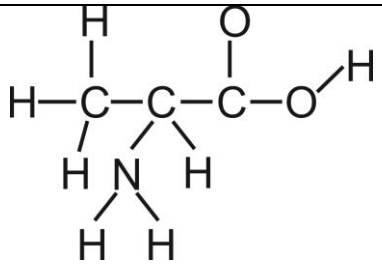
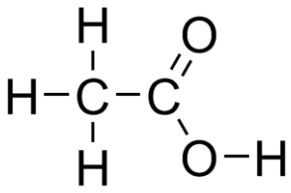
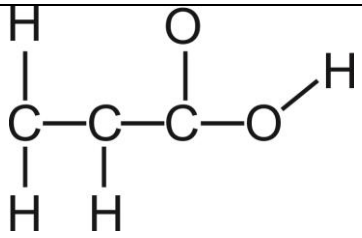
Коли порівняти теплоту горіння цих трьох комплексантів, спостережувана залежність стає зрозумілою. Теплота горіння гліцину (-3,24 ккал/г) є більш негативною, ніж сечовини (2,98 ккал/г) чи лимонної кислоти (-2,76 ккал/г) [37]. Також, енергія, що вивільняється при реакції між аміаком (виділяється при розкладі гліцину чи сечовини) і NO_x при розкладі нітратів металів є значно вищою, ніж у випадку реакції гідрокарбонованих фрагментів і киснем [15].

Однак лимонна кислота частіше використовується при отриманні різноманітних феритів методом золь-гель автогоріння. Вона є недорогою і є більш ефективним комплексуючим агентом ніж гідразин і гліцин при отриманні дрібного феритового порошку з малим розміром частинок. Також, як було відмічено [38], що використання лимонної кислоти як комплексуючого агента часто поєднується з додаванням деякої кількості NH_4OH .

Таблиця 1.2

Список речовин, які використовуються в якості палива у золь-гель синтезі

Комплексант	Структурна формула	Молекулярна вага	Валентність	Температура розкладу
Лимонна кислота		192.12	+18	448K
Сечовина		60.06	+6	408K
Гліцин		75.07	+9	535K
Гідразин		32.05	+4	523K
Етилен-гліколь		62.07	+10	436K
Карбогідразид		90.08	+8	426K

Аланін		89.09	+15	587K
Оцтова кислота		60.05	+8	673K
Акрилова кислота		72.06	+12	713K

Використання особливих добавок, що називаються добавками для контролю хімічного висушування (*DCCAs*) широко використовується в практиці приготування золь-гель монолітів і покриттів. *DCCAs* допомагає подолати напруги при висушуванні і вносять свій вклад у пористість і міцність золь-гель утворень.

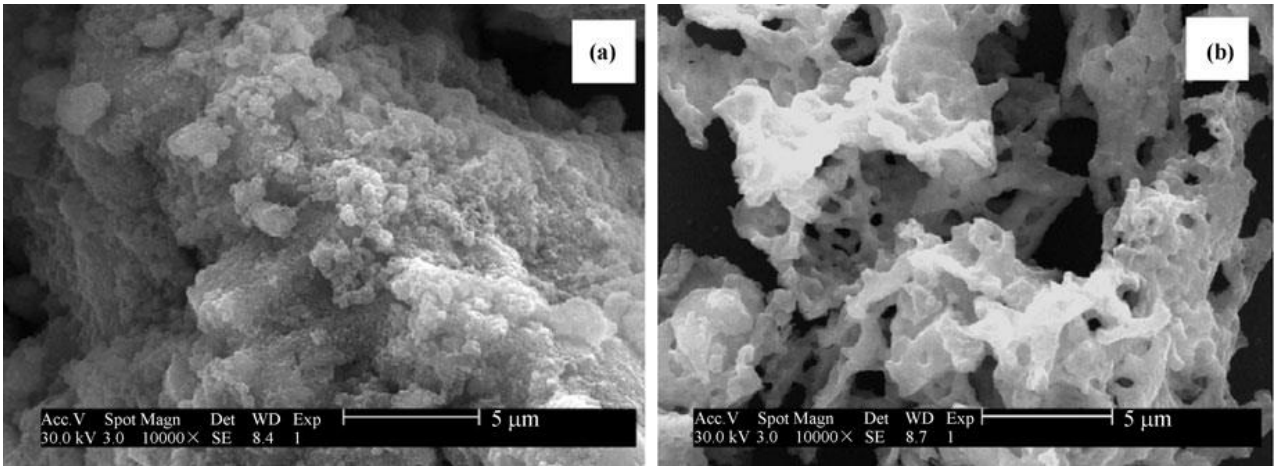


Рис. 1.5. SEM зображення морфології порошків, отриманих за допомогоюf (a) сечовини і (b) гліцину [39]

1.2.2. Кисневий баланс

Кисневий баланс – це відношення між комплексантами і солями. Згідно принципів, що використовуються в паливній хімії, валентності окислювача і відновлювача різних елементів повинні співвідноситись наступним чином: $V_C = 4; V_H = 1; V_O = -2; V_N = 0; V_M = 2;$ або 3 і т. ін. таким чином, загальна валентність солей металів повинна бути збалансована загальною валентністю комплексантів [40]. Наприклад, у випадку $NiFe_2O_4$ де використовуються нітрати металів $Ni(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ і лимонна кислота, загальна валентність є -10, -15 і +18, відповідно. Оскільки стехіометрія композиту вимагає, щоб -40+18n=0, то n=2,22 моль лимонної кислоти. Наприклад, для приготування $NiFe_2O_4$, реагенти $Ni(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ і лимонна кислота комбінуються у молярній пропорції 1:2:2,22 [41]. Загальна валентність для різних комплексуючих агентів наведена в табл. 1.2.

В деяких випадках бажаною є нестехіометрія між валентностями металів і комплексантів. Встановлено, що відношення комплексантів до нітратів металів дозволяє контролювати час горіння, його вплив на формування і ріст фаз та на ступінь агломерації частинок [42].

Було виявлено [43], що із збільшенням надлишку комплексантів у гелі, реакція горіння потребує зовнішнього надходження кисню, таким чином, швидкість реакції і температура понижуються. Більше того, якщо збільшити кількість комплексантів, виробляється більша кількість газів, і реакційне нагрівання повинно проходити без конвекції. Це зменшує шанси контактування частинок, росту і злипання їх одна до одної, в результаті чого утворюється порошок з високою активною площею поверхні [9-12]. Потрібно відмітити, що це призводить до збільшення фракції суперпарамагнітних частинок, що є бажаним для специфічних застосувань шпінельних феритів [44, 45]. В той самий час, внаслідок пониженої

швидкості реакції і температури будуть формуватися частинки з меншою кристалічністю і фазовою чистотою [46].

У випадку недостачі комплексанту, теплота генерується недостатньо внаслідок недостачі відновлювача в системі, швидкість реакції та температура також понижуються, результатом є зменшення розмірів частинок і збільшення активної площі поверхні [8, 47]. У порівнянні з системою, що має надлишок комплексанту, спостерігається менший вміст вуглецю у кінцевому продукті. З цієї точки зору це є застосовним для модифікації методу, коли метою є отримання малих частинок.

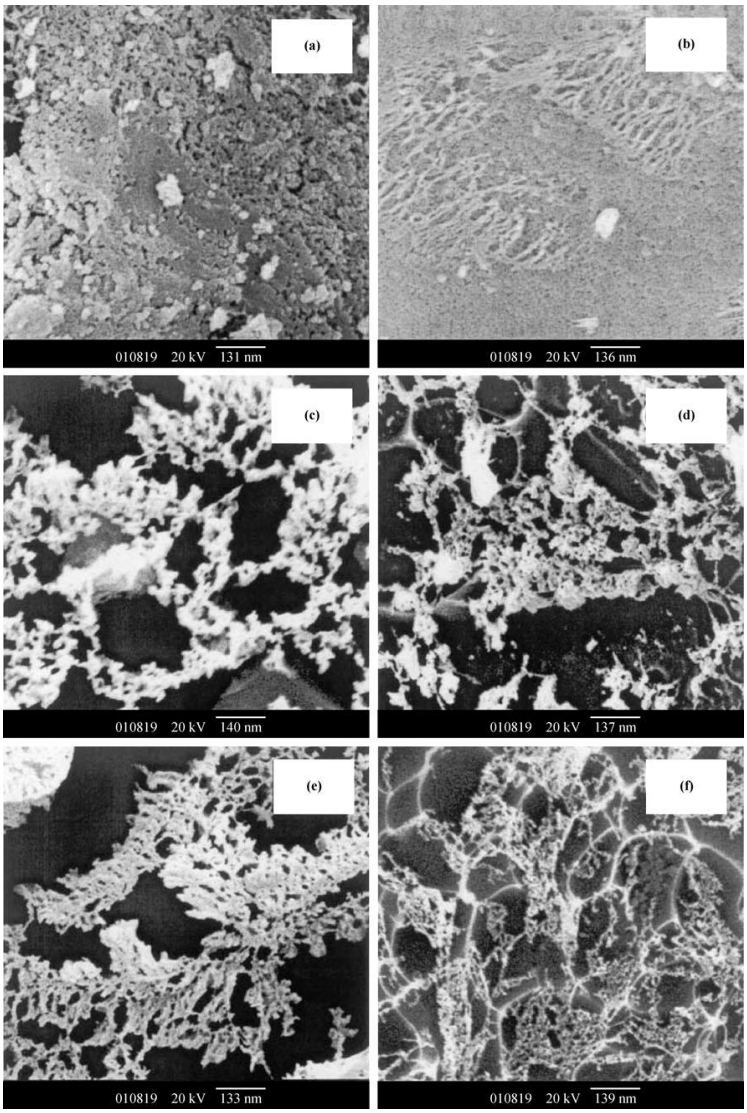


Рис. 1.6. SEM зображення гелю, отриманого при різних значеннях pH (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5, (e) 6, і (f) 7 [47]

1.2.3. Вплив атмосфери

Оточуюча атмосфера може відігравати важливу роль в природі реакції горіння. Було виявлено, що швидкість зміни маси в азоті приблизно вдвічі більша, ніж в атмосфері повітря. Це явище пояснюється впровадженням азоту в гель і формуванням іонів NO_3^-, які виступають як оксидант [13]. Однак, в тому ж випадку реакція окислення-відновлення може бути обмежена в азоті [48]. Також температура для формування шпінельних феритів після реакції горіння є нижчою в повітрі, ніж у азоті [13].

Після горіння в атмосфері гелію самосинтезований порошок характеризується вищим вмістом домішків, внаслідок вивільнення певної кількості реакційних газів перед реакцією горіння [49].

1.2.4. Механізм нагрівання

Характеристики порошків шпінельних феритів залежать від зміни джерела нагрівання, що використовується для реакції горіння ксерогелів [50, 51]. Як джерело тепла може бути використаний зовнішній нагрівник чи мікрохвилі.

Використовуючи зовнішнє тепло для ініціації горіння, можна використовувати різні нагрівні пристрої, такі як муфельна піч [52] чи гаряча плита [53], таким чином реалізується зміна зовнішніх умов. Costa та ін. порівняли два різних зовнішніх джерела нагрівання: муфельна піч і гаряча плита [54]. Коли спалах ініційований у муфельній печі, то швидкість реакції повільніша і температура самозагоряння вища, порівняно з нагріванням на плиті, внаслідок різної кількості кисню в оточуючій атмосфері. При використанні гарячої плити в процесі реакції горіння, була отримана структура чистої шпінелі, тоді як продукт, сформований у муфельній печі містив гематит як вторинну фазу. Також, порошки, отримані на гарячій плиті характеризувалися меншими частинками і розмірами агломератів і вищим значенням площі питомої поверхні [55].

Механізм нагрівання через дію мікрохвиль фундаментально відрізняється від традиційних способів. Мікрохвильове випромінювання поглинається і перетворюється в теплову енергію. Тепло генерується з боку ксерогелю, на відміну від традиційних методів нагрівання, в яких тепло йде з боку поверхні [56]. Перевагами мікрохвильового нагрівання є швидка реакційна кінетика і чистота, більше того, воно є дешевим і екологічним [57]. Також можна відмітити, що енергія мікрохвиль і час витримки може впливати на кристалічність і формування феритових фаз [58].

1.3. Нові підходи для синтезу 1D структур

Методом золь-гель автогоріння можна отримувати не тільки шпінельні ферити у формі сферичних часток, а також можна синтезувати $1D$ структури. Значний інтерес викликали мікорозмірний і нанорозмірний волокнистий матеріал, синтезований останнім часом, і стимулював інтенсивні дослідження внаслідок його нових властивостей, що суттєво відрізняються від об'ємних частинок [59]. $1D$ структуровані магнітні матеріали можна використати як елементи для побудови

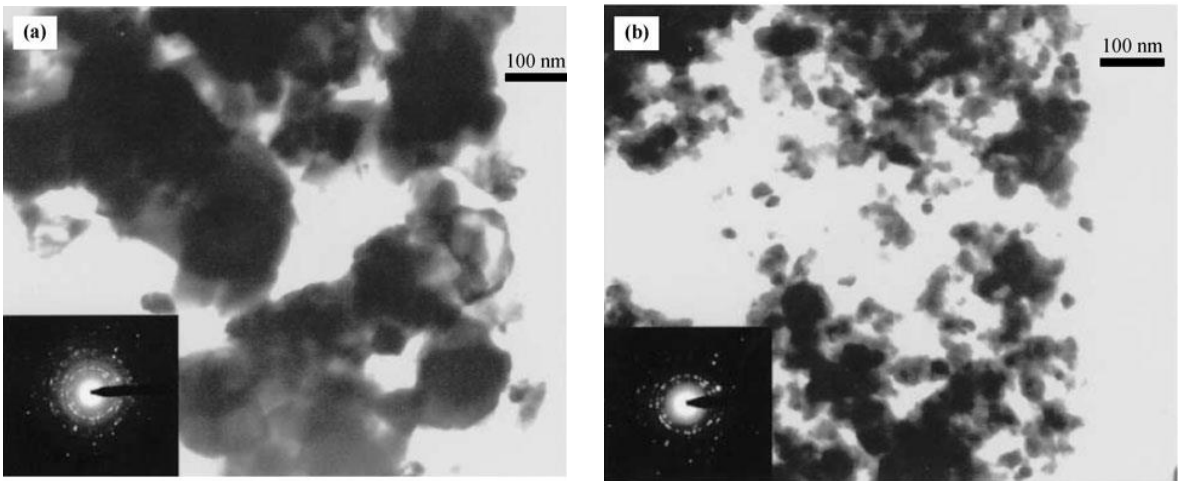


Рис. 1.7. Зображення електронного трансмісійного мікроскопа порошків, синтезованих методом авто горіння при різних умовах нагрівання: а) у муфельній печі, б) на плиті [59]

електромагнітних пристроїв нового покоління і сенсорів газу [38, 39]. Наприклад, мікроструктура сенсорів газу ґрунтується на трубках, що складаються з сітки взаємопов’язаних каналів, як показано на рис. 1.8, що збільшує можливість доступу газу [38]. $1D$ структури мають унікальні структурні характеристики такі як форма анізотропії і вони мають сильний зв'язок $1D$ структури з магнітною проникністю, частотою резонансу і механічними властивостями шпінельних феритів [60].



Рис. 1.8. Схематична діаграма, що демонструє будову сенсора газів, що базується на в) 1 D структурах і б) наночастинках [60]

Полікристалічні феритові волокна ~0,5мкм в діаметрі можна приготувати з цитрат-нітратних гелів шляхом занурення скляних трубок в гель а потім висмикнути

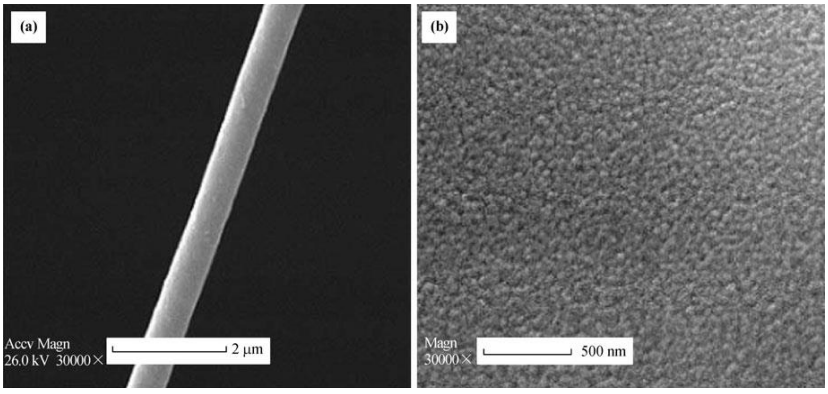


Рис. 1.9. SEM зображення: а) $NiFe_2O_4$ мікрофібри і б) морфологія поверхні фібри $NiFe_2O_4$ [61]

їх звідти рукою. Гелеві волокна висушуються у вакуумі а потім відпалюються в навколишній атмосфері [39, 40]. Волокна отримані за процедурою, описаною вище, наведені на рис. 1.9 [40].

Було показано [37], що здатність гелю витягуватись у волокна залежить від в'язкості, pH розчину і відношення лимонної кислоти до нітратів. Волокна шпінельного фериту з пустотілою структурою можна також отримати контролюючи хімічний склад і швидкість нагрівання волокон гелю.

1.4. Вплив розмірного фактору на властивості нанодисперсних феритів

У роботі [41] досліджувались залежності магнітних властивостей від відношення G/N у випадку систем $Co-Fe-O$, $Mn-Zn-Fe-O$ і $Cu-Zn-Fe-O$. Намагніченість насичення виявляє максимум в околі відношення G/N 0,4-0,5, трохи нижче стехіометричного відношення 5/9. Початкове збільшення намагніченості насичення можна віднести до впливу кристалічності, оскільки розмір кристалітів поступово збільшується з відношенням G/N. Коли відношення G/N стає більшим, ніж приблизно 0,5, в зв'язку з тим, що отриманий порошок стає сумішшю магнітної шпінельної фази і інших фаз таких як FeO і сплавів, намагніченість насичення поступово зменшується, крім випадку $Co-Fe-O$, в якому співіснуюча кубічна Co фаза є феромагнітною.

Також в [42] показано, що зміна pH в процесі синтезу є визначальною у зміні розмірів і структурної морфології наночастинок, що в свою чергу викликає зміни у значення магнітних параметрів, таких як Ms, Mr і Hc тощо [43, 44]. Оскільки pH є важливим фактором в процесі синтезу, рівень хелатації металічних іонів можна контролювати шляхом регулювання pH вихідного розчину. Збільшення/зменшення pH може збільшувати чи зменшувати рівень хелатації металічних іонів і це впливатиме на хімічні реакції, що відповідають в цілому за ріст наночастинок. Yue та інші [45] також досліджували вплив pH прекурсорів розчину на структуру висушеного гелю. Вони виявили, що високопористі прекурсори з сітчастою

структурою можуть формуватися при високих значеннях pH що впливає на умови самогоріння гелю. Завдяки пористій структурі синтезовані матеріали горять швидко і бурхливо. Із збільшенням значення pH швидкість горіння суттєво зростає. Вони показали, що в результаті автогоріння порошки стають однорідні за розміром і розміри кристалітів збільшуються від 26 до 48 нм при збільшенні pH від 2 до 7. Ферити з вищою щільністю і вищою магнітною проникністю також можна приготувати з розчинів, змінюючи значення pH [62]. Таким чином, змінюючи pH в процесі синтезу можна суттєво впливати на розміри наночастинок і, відповідно, на їх магнітні властивості. Це є наслідком того факту, що магнітні властивості наночастинок значною мірою визначаються анізотропією форми і розміром наночастинок [63-66].

Кобальт-заміщені літієві ферити синтезовані методом автоспалювання [49] є новими матеріалами для виробництва постійних магнітів з покращеними властивостями внаслідок збільшення намагніченості насичення. Синтезовані зразки мають хорошу кристалічність, що підтверджується рентгенівським аналізом. Розміри кристалітів знаходяться в околі 36-43 нм. Частинки мають сферичну форму, як досліджено методом $FESEM$. Із збільшенням концентрації кобальту в літієвих феритах намагніченість насичення збільшується до $x \le 0.8$, а потім зменшується. Це пояснюється тим, що іони Co^{2+} з великим магнітним моментом заміщують немагнітні іони Li^{+} в синтезованих $Li-Co$ феритових зразках. Однак, у випадку чистих кобальтових феритів, іони Co^{2+} заміщують тільки іони Fe^{2+} в результаті чого спостерігається зменшення намагніченості в чистому кобальтовому фериті. Із збільшенням заміщення кобальту в $Li-Co$ фериті матеріал перетворюється з магнітомякого в магнітожорсткий. Діелектричні параметри синтезованих зразків зменшуються із збільшенням частоти.

Заміщення іонів Ni^{2+} у базовий літієвий ферит [50] впливає на його структурні і діелектричні властивості. Розмір кристалітів синтезованих зразків знаходиться в межах 39-49 нм, що дозволяє віднести їх до нанокристалічної

структури. Збільшення концентрації Ni призводить до збільшення параметра гратки і довжини перескоку між А-і В позиціями. Діелектрична стала і діелектричний тангенс втрат зменшуються із збільшенням частоти, що вказує на напівпровідникову природу феритів. АС провідність синтезованих зразків збільшується із збільшенням частоти. Коефіцієнт Зеебека виготовлених $Li-Ni$ феритів збільшується зі збільшенням температури. Температура Кюрі зразків зменшується зі збільшенням концентрації Ni в $Li-Ni$ нанокристалічних феритах.

Імовірний механізм провідності в досліджуваних системах феритів-шпінелей є:

$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ (n-тип або механізм електронного обміну)

$Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{1+} + e^{+}$ (p-тип або механізм обміну дірок)

Переважання одного механізму над іншим залежить від концентрації заміщуючого катіона і температури. Якщо механізм діркового обміну домінує над механізмом електронного обміну, ферит вступатиме як напівпровідник p-типу і навпаки. Із збільшенням температури механізм n-типу провідності стає більш імовірним у зв'язку з генерацією електронів і при вищих температурах матеріал проявляє себе як напівпровідник n-типу. Тобто, матеріал проявляє p-тип провідності в низькотемпературній області і n-тип при високих температурах.

Зразки $Li-Ni$ феритів виявляють тенденцію збільшення коефіцієнта Зеебека з температурою, що вказує на те, що із збільшенням температури домінує n-тип (електронний) провідності. При певній температурі (температурі Кюрі) має місце раптова зміна. Температура Кюрі синтезованих зразків зменшується із збільшенням концентрації Ni в $Li-Ni$ системах феритів

Частинки феритів мають тенденцію злипатися докупи, формуючи агломерати внаслідок сильної магнітної взаємодії між частинками в процесі їх приготування [58]. Середній розмір частинок знаходиться в межах від 9 до 23 нм. Ріст частинок $Mg-Mn$ феритів підсилюється в лужному середовищі [51]. Подібне явище

спостерігалося в наночастинках оксиду цинку, синтезованиз золь-гель методом при різних значеннях pH, в роботах Radyum та ін. [66]. Вони припустили, що залежність розміру частинок від pH може бути наслідком швидкого виділення великої кількості тепла при горінні. При вищих значеннях pH швидкість горіння є більшою, ніж при низьких pH.

Досліджено вплив pH (з додаванням амонію) на фізичні і електромагнітні властивості $Mg-Mn$ феритів, синтезованих методом автоспалювання. Результати XRD показали, що кристалічність і середній розмір частинок синтезованих і відпалених порошків збільшуються із збільшенням значення pH. Всі зразки, синтезовані при різних pH є однофазними феритами з кубічною шпінельної структурою. Процес автогоріння призводить до формування нанорозмірних (6-7нм), високо реакційних і кристалічних шпінельних феритів. Феритові порошки виявили хорошу спеченість при pH<1. Зразки з pH<1 володіють найвищим значенням діелектричної сталої, низькими діелектричними втратами і високими значеннями M_s і M_r (30,04 emu/g і 4,93 emu/g). В даній роботі зміна значення pH в сумішах прекурсорів розчинів має суттєвий вплив на формування фаз і морфологію феритового продукту і як результат на електромагнітні властивості.

У першому розділі було з’ясовано, що шляхом вибору відповідних комплексуючих агентів, значення кисневого балансу чи концентрації і типу хімічних добавок, а також джерела нагрівання і атмосфери, можна контролювати стабільність системи, мікроструктуру ксерогелю, температуру і швидкість реакції і об’єм газів, що генеруються. Це буде впливати на фазову чистоту, кристалічність, концентрацію дефектів, розмір частинок і агломератів і площу питомої поверхні, що в свою чергу впливає на електромагнітні властивості шпінельного феритового продукту. Комплексанти, що найбільш часто використовуються для синтезу шпінельних феритів це лимонна кислота в комбінації з аміаком, що забезпечує оптимальну комбінацію властивостей. Аміак збільшує хелатування іонів металу з цитратами, що

допомагає контролювати кисневий баланс і сприяє утворенню поруватої $3D$ сітчастої структури в нітрат-цитратних ксерогелях. Встановлення кисневого балансу, тобто відношення комплексантів до солей металів призводить до контролю швидкості реакції. Надлишок чи недостача комплексанту системи призводить до зменшення швидкості реакції та її температури, що є атрибутом недостачі відновника чи окисника. Це збільшує імовірність росту частинок і злипання їх одна з одною, однак в той самий час для ситем, отриманих у вищеописаних умовах, була отримана низька кристалічність і висока фазова чистота. Реакція спалаху ксерогельних плівок на гарячій плиті і на повітрі є бажаною для отримання частинок малого розміру і високої чистоти внаслідок присутності значної кількості атмосферного кисню, що інтенсифікує горіння і збільшує швидкість реакції.

Використовуючи метод золь-гель автогоріння можна синтезувати $1D$ шпінельні феритові структури із збільшеною магнітною проникністю, частотою резонансу і механічними властивостями, що мають широке коло областей використання продукту.

Значний інтерес до отримання нанорозмірних феритів з контрольованою морфологією викликав появу великої кількості публікації по дослідженню умов синтезу і заміщення на морфологію та властивості продукту. Однак результати статей, як свідчить їх аналіз, носять значною мірою суперечливий характер, особливо це стосується дослідженю впливу pH на структуру і морфологію синтезованого продукту. Тому актуальним є комплексне дослідження умов синтезу (рівень pH реакційного середовища, температура постсинтезного відпалу) і заміщення іонами магнію на структуру, морфологію, електричні та магнітні властивості нанорозмірних феритів.

Література до розділу

1 – 66.

РОЗДІЛ 2
ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Особливості структури ферит-шпінелей

Кристалічна структура сполук феритів-шпінелей має кубічну щільно упаковану гратку іонів O^{2-} з двома підгратками, а саме тетраедричну (А підгратку) і октаедричну (В підгратку) [67]. Шпінельні феритові структури (рис. 2.1) можна описати як кубічне щільно упаковане утворення атомів кисню, в яких 32 іони кисню формують елементарну комірку. Розташування кисневих іонів містить 64 тетраедричних (А) положення і 32 октаедричних (В) положення. Для забезпечення електронейтральності гратки 8 тетраедричних і 16 октаедричних позицій зайняті двовалентними чи тривалентними іонами, так що елементарна комірка містить вісім формульних одиниць AB_2O_4 [68].

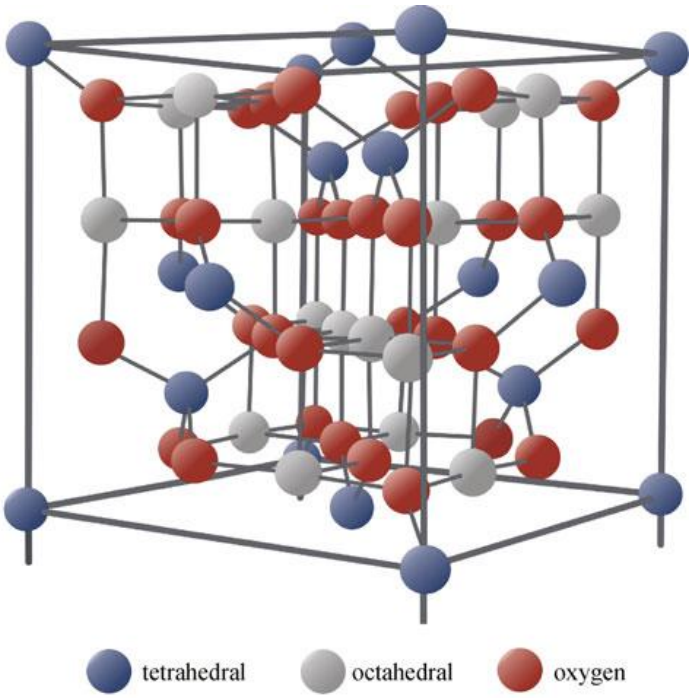


Рис. 2.1. Схематичне представлення шпінельної структури

Розподіл двовалентних і тривалентних катіонів між тетраедричними і октаедричними позиціями в феритових шпінелях можна виразити формулою

$(M_{\delta}Fe_{1-\delta})[M_{1-\delta}Fe_{1+\delta}]O_4$, де M представляє двовалентний катіон і δ є ступінь оберненості [69]. Нормальна шпінельна структура з $\delta = 1$ має A позиції зайняті двовалентними катіонами, тоді як B позиції – тривалентними катіонами. В оберненій шпінельній структурі з $\delta = 0$, двовалентні катіони займають B позиції, тоді як тривалентні катіони розподілені по A і B позиціях. В змішаній шпінельній структурі з δ, що має значення між 0 і 1 обидві тетраедричні і октаедричні позиції зайняті двовалентними і тривалентними іонами [70].

Магній-заміщений літієвий ферит ($Li_{0,5}Mg_xFe_{2-x}O_4$) є важливим магнітним оксидом з кубічною структурою типу шпінелі. Він є магнтомяким матеріалом з n-типом провідності і забороненою зоною порядку 2 еВ [71]. Такі ферити мають широку сферу застосувань в мікрохвильових пристроях внаслідок їх низьких магнітних і діелектричних втрат [72]. Вони також знайшли своє застосування у записуючих пристроях високої щільності, гетерогенних каталізаторах, сенсорах і таке інше. Вони відомі своїми хорошими фотоелектричними властивостями а також є перспективними кандидатами для локального нагрівання при раковій терапії [73].

Методи приготування відіграють дуже важливу роль у формуванні хімічних, структурних і магнітних властивостей феритів-шпінелей. Ферити мікронних розмірів в основному готуються за керамічною технологією такою як твердотільний метод, що включає високотемпературну твердотільну реакцію між складниками оксидами, карбонатами чи оксалатами, в результаті частинки отримуються неоднорідні як за розмірами так і за формою, формуються сильно зв’язані агломерати. Для даного методу синтезу характерні слабка здатність до спікання і низька відтворюваність, відсутній контроль стехіометрії катіонів а сам процес тривалий у часі і вимагає високих температур спікання і відпалу. Для кристалічних феритів останнім часом широко застосовуються рідкі хімічні технології, оскільки вони забезпечують високу площу поверхні і гомогенність при низьких температурах і тому значні зусилля приділяються для розвитку саме цих методів синтезу [74]. У рідких хімічних

процесах для утворення кристалічних магнієвих феритів використовуються методи співосадження, механохімічної активації [75], метод мікроемульсій, сонохімічний, золь-гель, спрей-метод, сольвотермальний, гідротермальний. Всі ці процеси мають свої переваги і недоліки, залежно від необхідних властивостей і застосувань готового матеріалу. Недавно був запропонований простий і універсальний метод золь-гель автоспалювання [76], як важливий метод синтезу і обробки керамік (структурних і функціональних), каталізаторів, композитів і кристалічних шпінелей оксидних матеріалів. В процесі золь-гель автоспалювання екзотермічна редокс (окислювально-відновна чи електронний перенос) хімічна реакція використовується для синтезу матеріалів з однорідним змішуванням і хорошим контролем стехіометрії. Метод золь-гель автоспалювання є привабливим методом для виробництва придатних в технологічному плані матеріалів при низькій вартості порівняно з традиційним керамічним процесом.

2.2. Синтез нанорозмірних магній-заміщених літієвих феритів методом золь-гель автоспалювання

В даній роботі синтез магній-заміщеного літієвого фериту здійснювався наступним чином: для кожного складу були розраховані необхідні кількості вихідних сполук, якими були вибрані нітрати заліза $Fe(NO_3)_3$, літію $LiNO_3$, магнію $Mg(NO_3)_2$ лимонна кислота та водний розчин аміаку. Розраховані значення вихідних реагентів наведені в таблиці 2.1.

Розраховані кількості нітратів розчинялися у дистильованій воді. Спочатку розчин нітрату заліза поміщали на магнітну мішалку і після повного розчинення кристалів покрапельно додавали (за допомогою капельниці) інші реагенти (нітрат літію, нітрат магнію і лимонну кислоту). Для отримання необхідного значення pH покрапельно додавали розчин аміаку (5 чи 10 %). Розчини з різними значеннями pH висушувались у сушильній шафі до отримання ксерогелю. Ксерогель поміщали у піч

і нагрівали до температури приблизно 273 – 293К після чого суміш спалахувала і починали рости дендрити. Реакція проходила швидко (порядку кількох хвилин) і в результаті отримували, як показав рентген, однофазну шпінель.

Таблиця 2.1

Розраховані значення вихідних реагентів для синтезу магній-заміщених літієвих феритів методом золь-гель авто спалювання.

система	$LiNO_3$	$Fe(NO_3)_3$	$Mg(NO_3)_2$	Лимона кислота
$Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$	1,4/100	37,15/400	3,2/100	12,6/600
$Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$	1,4/100	33,92/400	6,4/100	25,2/600
$Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$	1,4/100	30,69/400	9,6/100	25,2/600
$Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$	1,4/100	27,46/400	12,8/100	37,8/600

Зразок $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ після синтезу виявився рентгеноаморфним (очевидно надмір лимонної кислоти в суміші залишився в системі у вигляді сажі), а також з метою дослідження впливу постсинтезного відпалу на структуру і морфологію отриманих систем, порошок цієї системи ми піддавали додатковому відпалу при температурах 673, 773, 873 і 973 К.

2.3. Х-дифракційний метод дослідження нанорозмірних феритів

Рентгеноструктурний аналіз є широко застосовною методикою, яка дозволяє визначати фазовий склад, параметри елементарної гратки, мікронапруги, катіонний розподіл і впорядкування у феритах [77, 78–82], а також оцінити ступінь дефектності упаковки кристалічної структури [83].

Ферити, як правило, є твердими розчинами змінного складу і саме рентгенівський метод фазового аналізу є найбільш об’єктивним, швидким і точним методом визначення кристалічних фаз у гетерогенній суміші [84].

Рентгенограми твердих розчинів відрізняються від еталонних закономірним зміщенням ліній у сторону більших чи менших кутів θ, причому на малих кутах зміщення малі, а із збільшенням кута зміщення стають все більш помітними. Використовуючи еталонну рентгенограму з різними індексами, легко підставити індекси для відбивань під великими кутами на рентгенограму досліджуваного зразка для подальшого обчислення параметрів його елементарної комірки.

Точність вимірювання параметрів елементарної комірки феритів залежить як від умов зйомки і вимірювання рентгенограм, так і від ступеня досконалості кристалічної структури [85]. Більшість систематичних похибок, пов'язаних із впливом геометрії зйомки на дифрактометрі, виключаються при екстраполяції до кута $\theta=90°$ по $cos^2\theta$ шляхом побудови функції $d = d\left(\cos^2\theta\right)$ за методом найменших квадратів, причому в обчисленнях використовуються всі ініційовані рефлекси, а параметри елементарної комірки розраховуються із квадратичних форм. У випадку шпінельної структури, що належить до кубічної сингонії, формула для обчислення параметра гратки має вигляд

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\,, \tag{2.1}$$

де d_{hkl}– міжплощинна відстань сімейства відбиваючих площин ($h\ k\ l$). Величину d_{hkl} знаходимо із формули Вульфа–Брега:

$$\lambda = 2d\sin\theta \tag{2.2}$$

із поправкою на заломлення k= 1–5.4·10$^{-6}\rho d^2$, де ρ– густина речовини. Поправка k вноситься у міжплощинну відстань за формулою [86]:

$$d_{ icm} = d_{вим}\left(1 + 5{,}4 \cdot 10^{-6} d_{вим}^2 \rho\right), \tag{2.3}$$

де d вимірюється в анстремах, а ρ– в грамах на кубічний сантиметр.

Знання інтенсивностей відбиваня певних рефлексів дозволяє інколи помітити різницю у складі чи катіонному розподілі зразка. Так, для структури шпінелі відбивання *(220)* і *(422)* відповідають дифракції на тетраедричних катіонах, а

відбивання *(222)* на октаедричних. Відношення інтенсивностей $\frac{I_{220}}{I_{400}}$ дуже чутливе до зміни катіонного розподілу, тоді як відношення $\frac{I_{111}}{I_{400}}$ – до зміни кисневого параметру.

Методи рентгеноструктурного визначення розподілу катіонів за вузлами кристалічної гратки базуються на залежності інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній від положення атомів у елементарній комірці та їх атомного номера.

Інтегральна інтенсивність I_{hlk} дифракційного відбивання (*hkl*) від полікристалічного плоского зразка (якщо рентгенограма знімається без монохроматора) визначається виразом [87]:

$$I_{hkl} = K\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\left(RF^2\right)_{hkl} A_{hkl}\exp\left\{-2B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right\}, \qquad (2.4)$$

де *K*– стала для даних умов досліду, P_{hlk}– фактор повотрюваності, A_{hlk}– адсобційний фактор, що не залежить від кута θ для іонізаційного методу зйомки, експоненційний член – температурний фактор *B*=*f*(θ), θ– характеристична температура зразка.

Як видно з формули (2.4), інтегральна інтенсивність пропорційна до структурного фактору F_{hkl}^2. Структурна амплітуда виражається формулою (у випадку шпінелі):

$$F_{hkl} = f_T C_T + f_{ok} C_{ok} + f_k C_k, \qquad (2.5)$$

де f_{T} і f_{ok}– середні значення атомних факторів розсіювання, що припадає на один катіон відповідно в *A* та *B* положеннях, f_{k}– атомний фактор кисневого іону, C_{T}, $C_{\text{ок}}$, $C_{\text{к}}$ – тригонометричні функції для даного відбивання (*hkl*), що залежать відповідно від координат катіонів в *A*– та *B*–положеннях і від координат аніонів кисню.

Із інтернаціональних таблиць для просторової групи шпінелі *Fd*3*m* тригонометрична функція *C* може бути представлена у виді:

$$C = M\left[\begin{array}{l}\cos 2\pi\left(hx+ky+lz\right)+\cos 2\pi\left(hx+ky-lz-\dfrac{h+k}{4}\right)+\\ \cos 2\pi\left(hx-ky+lz-\dfrac{h+l}{4}\right)+\cos 2\pi\left(-hx+ky+lz-\dfrac{l+k}{4}\right)\end{array}\right] \quad (2.6)$$

де *M=2*; *4* або *8* для $C_{\text{Т}}$, $C_{\text{ок}}$, $C_{\text{к}}$ відповідно. За відомими координатами катіонів в еквівалентних положеннях, а також індексами відбивань (*hkl*), отримаємо значення тригонометричних функцій для кожної лінії [88], які задовільняють умову $d_{hkl} \geq \lambda/2$.

Пошук коефіцієнтів для структурної амплітуди ($C_{\text{Т}}$, $C_{\text{ок}}$, $C_{\text{к}}$) у випадку благородної шпінелі $MgAl_2O_4$ можна проводити шляхом розгортання виразу

$$\left|F_{hkl}\right|^2 = \left|\sum\left(f_i\cos\left(2\pi\vec{k}\vec{r}\right)\right)\right|^2 + \left|\sum\left(f_i\sin\left(2\pi\vec{k}\vec{r}\right)\right)\right|^2 \quad (2.7)$$

для даного базису, що має вигляд

$$(0,0,0),\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+8Mg\left(0,0,0\right)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)+$$

$$16Al\left(\frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8}\right)\left(\frac{5}{8},\frac{7}{8},\frac{7}{8}\right)\left(\frac{7}{8},\frac{5}{8},\frac{7}{8}\right)\left(\frac{7}{8},\frac{7}{8},\frac{5}{8}\right)+32O \quad (2.8)$$

$$\left(-\frac{1}{8},-\frac{1}{8},-\frac{1}{8}\right)\left(-\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}\right)\left(\frac{1}{8},-\frac{1}{8},\frac{1}{8}\right)\left(\frac{1}{8},\frac{1}{8},-\frac{1}{8}\right)\left(\frac{3}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}\right)\left(\frac{1}{8},\frac{3}{8},\frac{1}{8}\right)\left(\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{3}{8}\right)\left(\frac{3}{8},\frac{3}{8},\frac{3}{8}\right)$$

У випадку розрахунку нестехіометричних феритів *(y≠0)* приймалися наступні моделі, які випливають із загальної будови шпінельної структури.

1. При нестачі іонів кисню у порівнянням із співвідношенням катіон–аніон 3÷4 для вихідного складу *(y>0)*, аніони займають регулярні позиції, а надлишкові катіони переходять у міжвузля. Міжвузельні позиції розглядаються як зайняті "нерегулярні" окта– чи тетравузли.

2. При вихідному надлишку аніонів O^{2-} $(y<0)$ через малу імовірність вкорінення великих за розміром аніонів відбувається утворення катіонних вакансій у октапозиціях шпінельної структури.

Рентгеноструктурні дослідження проводились на рентгенівському дифрактометрі *ДРОН*–3.0 у випромінюванні $Cu_{k\alpha}$ при анодній напрузі $35кВ$ і анодному струмі $10мА$. Реєстрація інтенсивності дифракційних максимумів здійснювалась шляхом неперервного запису характеристики лічильника імпульсів у відповідний файл персонального комп'ютера.

Обробка рентгенівських дифракційних спектрів здійснювалася за допомогою комп'ютерної програми FullProf, що була розроблена для аналізу даних нейтронної та рентгенівської дифракцій при сталому чи змінному кроці кутів 2θ. Принцип роботи даної програми базується на методі Рітвелда, згідно якого рентгенівська дифракційна картина може бути записана в чисельному вигляді для дискретних значень кутів розсівання. Позначивши цю розсіюючу змінну як T, експериментальний дифракційний спектр можна задати у вигляді двомірного масиву $\{T_i, y_i\}_{i=1,\cdots n}$. У випадку, коли дані заносяться вручну чи є нормалізованими, масив буде тривимірний $\{T_i, y_i, \sigma_i\}_{i=1,\cdots n}$, де σ_i – є стандартне відхилення інтенсивності профілю y_i, для правильної оцінки залишку у процедурі. Представлення профілю може бути здійснене з врахуванням y_{ci}, на і-тому кроці, шляхом сумування вкладів від сусідніх Брегівських рефлексів і фону:

$$y_{ci} = \sum_{\phi} S\phi \sum_{h} I_{\phi h} \Omega\left(T_i - T_{\phi,h}\right) + b_i \qquad (2.9)$$

Вектор h (H чи $H+k$) означає Брегівський рефлекс, індекс ϕ означає фазу і змінюється від 1 до числа фаз, що можуть існувати в моделі. В FullProf термін «фаза» є синонімом такої ж процедури для розрахунку інтегральної інтенсивності $I_{\phi h}$. Загальний вираз для інтегральної інтенсивності має наступний вигляд:

$$I_{\phi,h} = \left\{ LAPCF^2 \right\}_{\phi,h} \tag{2.10}$$

У рівняннях (2.9) і (2.10)

- $S\phi$ - фактор шкали фази ϕ;
- $L\phi$ - включає в себе Лоренцівський, поляризаційний фактори і фактор неоднозначності;
- F_h - структурний фактор;
- A_h - поправка на поглинання;
- P_h - функція переважаючої орієнтації;
- Ω - функція профілю відбивання, що моделює інструментальний вплив і вплив зразка;
- C_h - включає спеціальні поправки (нелінійність, спеціальні поправки на поглинання, екстинкцію і т.д.;
- b_j - інтенсивність фону.

Метод Рітвелда [89] полягає в уточненні кристалічної (і/чи магнітної) структури шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення між спостережуваною $\left\{ y_i(d) \right\}_{i=1\cdots n}$, і розрахованою за формулою (2.9) картиною спектру $\left\{ y_{ci}(d) \right\}_{i=1\cdots n}$, по відношенню до параметрів вектора $\alpha = \left(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots \alpha_p \right)$. В даному методі функція мінімізації має вигляд:

$$\chi^2 = \sum_1^n \omega_i \left\{ y_i - y_{ci}(\alpha) \right\}^2 \tag{2.11}$$

де $\omega_i = \dfrac{1}{\sigma_i^2}$, σ_i^2 – відхилення «спостережуваної» величини y_i.

2.4. γ-резонансна спектроскопія *Mg*-заміщеної літій-залізної шпінелі

Метод мессбауерівської спектроскопії ґрунтується на вивченні поглинання γ-випромінювання, випроміненого яимось ядром-джерелом і поглинутого іншим ядром того ж ізотопа, що знаходиться у досліджуваному зразку. Енергію взаємодії можна обчислювати на основі класичних уявлень, розглядаючи однорідно заряджене сферичне ядро, що знаходиться у хмарці заряду своїх *S*-електронів. Зміна густини *S*-електронів, викличе зміну кулонівської взаємодії і приведе до зсуву ядерних рівнів.

Месбауерівскі спектри характеризуються такими основними параметрами: імовірність ефекту, ширина ядерного переходу, ізомерний зсув, квадрупольне розщеплення, магнітне поле на ядрах. Ця взаємодія характеризується гамільтоніаном $\hat{H} = V + H_Q + H_\mu$, де V – скалярна кулонівська взаємодія, H_Q і H_μ описують, відповідно, взаємодію квадрупольного моменту ядра eQ з градієнтом електричного поля і магнітного моменту ядра μ з магнітним полем.

Імовірність ефекту Мессбауера [90] визначається інтенсивністю резонансної лінії. Це дозволяє безпосередньо знаходити середньоквадратичне зміщення атомів в напрямі гама-квантів. Величина імовірності ефекту визначається формулою $f = \exp\left[-\frac{\langle x^2 \rangle}{\lambda\!\!\!^{-2}}\right]$, де <x²> - середньоквадратичне зміщення, а $\lambda\!\!\!^{-2} = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2$ тим більше, чим сильніше атом зв'язаний з кристалічною граткою. Внаслідок анізотропії величини f її значення буде найменшим в напрямі більш слабких зв'язків. Експериментальне визначення f пов'язане із значними труднощами і точність його невисока. Тому на практиці простіше виміряти відносне значення f. Ізомерний (хімічний) зсув мессбауерівського спектру дає інформацію про зміну валентності, характер хімічного зв'язку та електронної структури іонів. Він виникає в результаті того, що ядро оточене електричним полем заряду, яке змінюється, якщо атом вступає в хімічний зв'язок. Величина хімічного зсуву визначається співвідношенням:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} e^2 z R^2 \frac{\Delta R}{R} \left\{ \left|\Psi(0)\right|_a^2 - \left|\Psi(0)\right|_s^2 \right\}$$

Цей вираз складається з двох співмножників. Перший множник містить тільки ядерні параметри $\Delta R = R_{зб} - R_{осн}$. Це різниця радіусів ядра у збудженому і основному станах. Другий множник $\left\{ \left|\Psi(0)\right|_a^2 - \left|\Psi(0)\right|_s^2 \right\}$ містить густину електричного заряду, яка по суті є хімічним параметром, оскільки визначається валентним станом атома.

У випадку неоднорідного електричного поля [91] мессбауерівські спектри характеризуються квадрупольним розщепленням, яке зумовлене взаємодією квадрупольного моменту ядра з неоднорідним електричним полем. При осьовій симетрії тензора градієнта електричного поля енергія квадрупольної взаємодії виражається формулою

$W = \frac{eQq_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m^2 - I(I+1) \right]$, де eQ – квадрупольний момент ядра, q_{zz} – градієнт електричного поля, I – спін ядра, m – магнітне квантове число. Для іонів Fe^{2+} квадрупольне розщеплення Δ змінюється в межах1,5 – 3,7 мм/с, а для іонів Fe^{3+} лежить в межах 0,0 – 1,0 мм/с.

Однією з найбільш важливих характеристик мессбауерівських спектрів є магнітна надтонка структура, що виникає внаслідок взаємодії магнітного моменту ядра μ з магнітним полем ядра. Гамільтоніан взаємодії має вигляд $H_m = -\mu H = g\mu_n H_{m_J}$, а відповідні рівні енергії

$E_n = -\frac{\mu H_{m_J}}{J} = -g\mu_n H_{m_J}$, де μ_n – ядерний магнетон, g – ядерний фактор, $I=I; I-1; ... -I$. Відстань між сусідніми рівнями рівна $\mu_n H$. Розщеплення і правила відбору магнітних дипольних переходів $(\Delta m = 0.1 \pm 1)$ для Fe^{57} призводять до виникненнях в месбауерівських спектрах шести ліній поглинання замість однієї лінії поглинання у

випадку джерела з нерозщепленою лінією. Імовірності переходів визначаються квадратами коефіцієнтів Клеборна-Гордона $(I_1I_2m_1m_2/ I_1I_2m_1m_2)$.

Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} при кімнатній температурі 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 [92].

Для вимірювання спектру гама-резонансного поглинання, що являє собою залежність інтенсивності резонансного гама-випромінювання, що пройшов через досліджуваний зразок від зміни енергії резонансних гама-квантів в спектрометрі використовувався принцип допплерівського зміщення гама-квантів. Для цього здійснюється переміщення джерела відносно поглинача, і при кожному значенні енергії гама-квантів, що виникає при такому русі за рахунок ефекту Допплера, фіксується інтенсивність гама-випромінювання, що пройшло через зразок.

В якості поглинача використовувались шпінелі складу $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ (x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8) у вигляді порошку. Щільність порошку не перевищувала 10мг/см^2.

2.5. Дослідження діелектричних і провідних властивостей магній-заміщеного літієвого фериту методом імпедансної спектроскопії

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

Величина імпедансу отримувалася як $\left|Z^*\right| = r\left(V_i - V_0\right)/V_0$ [93], де r – це фіксований опір (1000 Ω) 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 $Z' = |Z^*|\cos\theta$ і $Z'' = |Z^*|\sin\theta$, відповідно.

Відповідний комплексний питомий опір матеріалу є $\rho^* = \rho' - j\rho''$, де $\rho' = Z'A/d$ і $\rho'' = Z''A/d$; A і d це площа поперечного перерізу і товщина зразка. Комплексна провідність [94] $\sigma^* = 1/\rho^* = \sigma' + j\sigma''$, де $\sigma' = \rho'/M$, і $\sigma'' = \rho''/M$, $M = |Z^*|^2 (A/d)^2$. Коли відповідна напруга V прикладена перпендикулярно до матеріалу, це можна узагальнити як конденсатор з ємністю C, струм, що протікає заданий співвідношенням $i = j\omega CV = j\omega\varepsilon_r C_0 V = j\left(\varepsilon_r^{'} - j\varepsilon_r''\right)C_0 V = j\left(\varepsilon_r' - j\varepsilon_r''\right)\dfrac{A\varepsilon_0 V}{d}$.

Густина струму в матеріалі $J = \dfrac{i}{A}$ і електричне поле $E = \dfrac{V}{d}$. Так як $\sigma^* = \omega\varepsilon_0\varepsilon_r' + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r''$, то $\sigma^* = j\omega\varepsilon^*$, $\sigma' = \omega\varepsilon''$ і $\sigma'' = \omega\varepsilon'$. Таким чином $\sigma' = \omega\varepsilon'' = \dfrac{\rho'}{M}$, чи $\varepsilon'' = \dfrac{\rho'}{\omega M} = \dfrac{Z'A/d}{\omega M} = \dfrac{Z'}{\omega|Z^*|^2\left(A/d\right)}$. Аналогічно $\sigma'' = \omega\varepsilon' = \rho''/M$, чи $\varepsilon' = \dfrac{Z''}{\omega|Z^*|^2\left(A/d\right)}$. Накінець, $\varepsilon_r' = \varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon_r'' = \varepsilon''/\varepsilon_0$ і $\tan\delta = \tan(90-\theta) = 1/\tan\theta = \varepsilon''/\varepsilon'$.

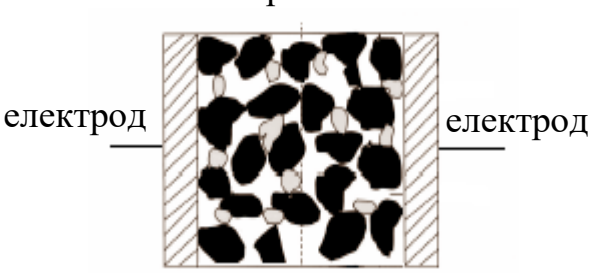


Рис. 2.2. Структурна будова конденсаторної системи для імпедансної спектроскопії

Для проведення імпедансних досліджень було виготовлено конденсаторні системи *графітовий електрод/зразок /графітовий електрод* (рис. 2.2). Вимірювання проводились на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01 Гц– 100 кГц.

Таким чином, використання основних структурних елементів і створення на їх основі еквівалентних схем, дозволяє з високим ступенем достовірності описати поведінку досліджуваного об’єкта в частотній області та отримати інформацію про фізику процесів, що в ньому протікають.

2.6. Магнітні характеристики магній-заміщеного літієвого фериту

Для проведення магнітних досліджень з синтезованого порошку формувалися кільця з зовнішніми і внутрішніми діаметрами 18 і 10 мм, відповідно, і товщиною 3 мм. На кільця намотувались первинна і вторинна обмотка в кількості 20 і 600 витків мідного ізольованого дроту, відповідно.

Магнітні властивості синтезованих магній-заміщених літієвих феритових зразків як функції складу при кімнатній температурі і частоті 50 Гц були отримані на ферометрі Ф-64 при максимальному значенні прикладеного поля 60 Е. На основі магнітних вимірювань з петлі гістерезису було отримано наступні магнітні параметри.

Експериментальний магнітний момент на формульну одиницю $m_{\exp}$, виражений у магнетонах Бора (μ_B) можна розрахувати за наступною формулою [95]

$$m_{\exp} = \frac{M_W M_S}{5585} \tag{2.12}$$

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) [96] як

$$K = \frac{M_S H_c}{0.96} \tag{2.13}$$

У другому розділі розглянуто структуру феритів-шпінелей і показано, що при розмірах кристалітів в межах 10-100 нм, значний вплив на властивості матеріалу чинять «поверхневі» атоми. Розглянуто основні шляхи модифікації матеріалу шляхом заміщення і оптимізації умов синтезу. Описано методику синтезу нанорозмірних магній-заміщених літієвих феритів методом золь-гель автоспалювання і встановлено шляхи покращення властивостей отриманого матеріалу, а саме, встановлення оптимальних умов синтезу. Розглянуто фізичні засади і методику отримання Х-променевих дифрактограм і способи їх математичної обробки за методом Рітвельда. Описано фізичні засади і методику отримання мессбауерівських спектрів від ^{57}Fe магній-заміщеної нанодисперсної літієвої шпінелі. Описано методику розрахунку основних параметрів мессбауерівських спектрів. Показано методику дослідження діелектричних і провідних властивостей магній-заміщеного літієвого фериту методом імпедансної спектроскопії. Описано методику підготовки зразків і отримання магнітних характеристик магній-заміщеного літієвого фериту.

Література до розділу

66-96.

РОЗДІЛ 3
ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ МАГНІЄМ НА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛІТІЄВОГО ФЕРИТУ

3.1. Структура і морфологія магній-заміщеного літієвого фериту

Ферити володіють високим значенням намагніченості внаслідок незбалансованості магнітних моментів підграток, високого значення опору, низькими діелектричними втратами і високою температурою Нееля. Ці властивості роблять ферити універсальними матеріалами для різноманітних технологічних застосувань. Кристалографічні, електричні і магнітні властивості феритів сильно залежать від стехіометрії, оскільки параметри процесу синтезу, такі як температура, атмосфера і тиск впливають на розподіл катіонів, що займають тетраедричні (А) та октаедричні (В) позиції у шпінельній гратці. Контроль над розподілом катіонів і кисневим параметром має важливе значення на формування фізичних властивостей, які необхідні для використання цих матеріалів у промисловості.

Останнім часом особливий інтерес викликають полікристалічні ферити з розміром частинок, що відносяться до нанометрового діапазону. Існує ряд методів синтезу нанодисперсних феритів, а саме механохімічної активації [97], хімічного співосадження [4], золь-гель методу [6],і ряд інших. Особливої уваги заслуговує метод золь-гель автоспалювання [8], який є дуже простим, має низьку вартість і швидким для приготування добре окристалізованих подвійних оксидів і займає приблизно 30 хвилин від приготування розчинів прекурсорів до отримання фінального продукту. Швидкість отримання методом горіння є такою ж високою, як і при мікрохвильовому гідротермальному синтезі. Однак приладдя, необхідне для формування продукту є значно дешевше, ніж для останнього. В роботі [98] синтез методом автогоріння був застосований як привабливий метод отримання шпінельних порошків з хорошою хімічною однорідністю, високою чистотою і кристалічністю. Більше того, цей метод має ряд переваг, порівняно з іншими методами, такі як

енергетична вигідність, короткий час реакції і нанорозміри отриманих порошків, реагенти є простими сполуками, легкий спосіб отримання, домішки можна легко ввести в кінцевий продукт, низька температура відпалу в результаті використання енергії, що виділяється при екзотермічному розкладі суміші відновлювачів нітратів металів з органічними сполуками, кращий розподіл частинок за розмірами, висока імовірність формування одиничних доменів і агломератів порошків, змінюючи умови синтезу.

Існує багато статей у літературі про вплив немагнітних та магнітних катіонних заміщень на властивості літієвих феритів [99-106], зокрема структурні параметри, такі як стала гратки, катіонний розподіл, рентгенівська густина, розмір частинок, кисневий параметр $Cd-$ і $Al-$ заміщених кобальтових феритів досліджувалися в роботі [104], такі ж параметри за допомогою рентгенівської дифракції з використанням методу Рітвелда $Gd-$ заміщених $Mn-Zn$ феритів у магнітному полі досліджувалися у роботі [107]. Однак систематичного дослідження катіонного розподілу і залежностей структурних параметрів для магній-заміщених літій-залізних шпінелей з розміром частинок нанометрового діапазону в літературі не виявлено.

Метою розділу 3 є дослідження впливу заміщення іонів магнію на деякі структурні характеристики літієвого фериту загальної формули $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ ($x=0.0,0.2,0.4,0.6,0.8$) отриманого методом золь-гель автоспалювання, а також показати умови, при яких у синтезованому матеріалі формуються властивості, що роблять його придатним для застосування у промисловості.

Магній-заміщені літієві ферити були синтезовані наступним чином: як вихідні реагенти використовувались водні розчини нітратів металів ($FeNO_3\cdot 9H_2O$, $LiNO_3\cdot 3H_2O$, $MgNO_3\cdot 3H_2O$), взяті у відповідному молярному відношенні згідно стехіометрії очікуваних сполук, і лимонна кислота. Нітрати металів і лимонна кислота змішувалися покрапельно 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 383К. Отриманий ксерогель поміщали у піч, яку нагрівали до температури приблизно 473-493К після чого суміш спалахувала і в результаті екзотермічної реакції утворювався продукт, який досліджувався за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 у $CuK\alpha$ – випромінюванні. На рис.3.1 наведено розчин прекурсорів, висушений гель і продукт, що утворився після спалювання.



Рис. 3.1. Синтез літій-залізної шпінелі методом золь-гель автоспалювання
а) розчин прекурсорів; б) висушений ксерогель; в) продукт, утворений після реакції

Для аналізу експериментальних дифрактограм застосовувався повнопрофільний метод Рітвелда а також програма *powdersell*.

На рис.3.2 представлені експериментальні рентгенівські дифрактограми

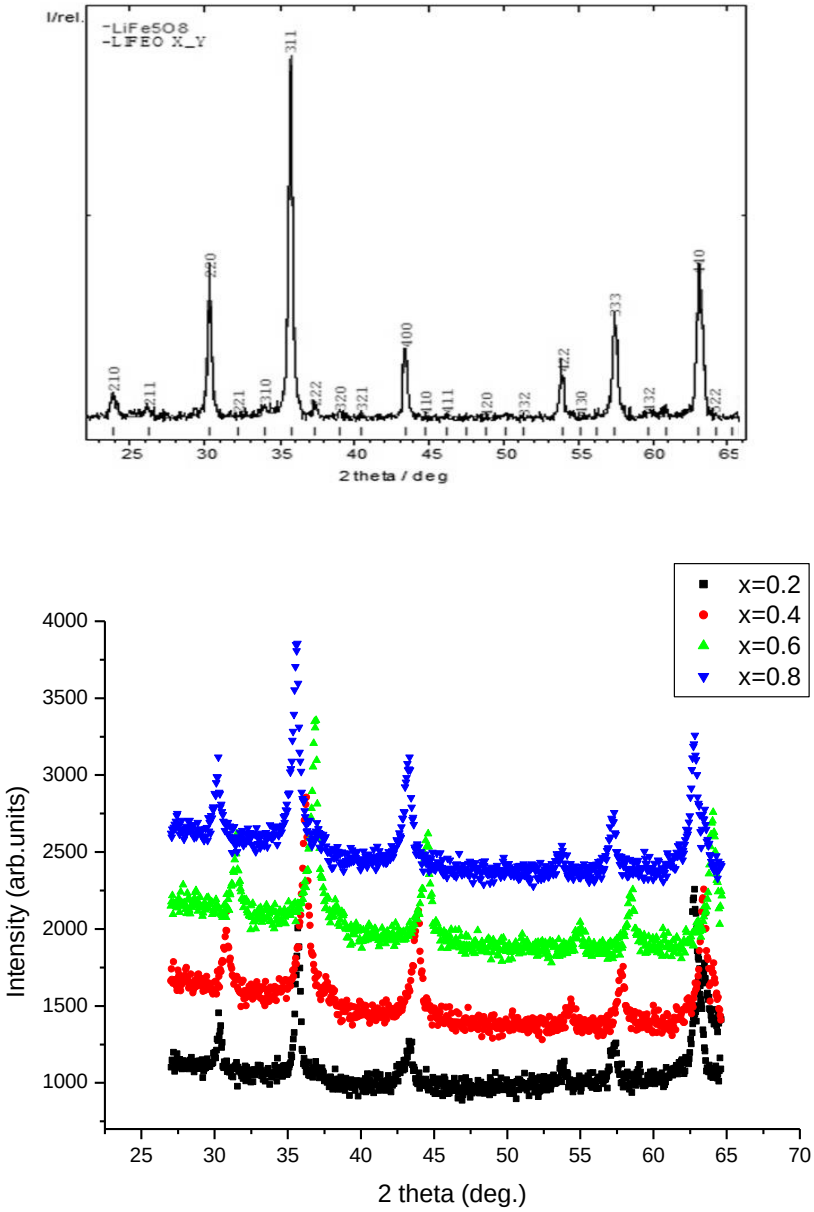


Рис.3.2. Експериментальні рентгенівські дифрактограми систем $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (а), та $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ $(x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)$ (б), отриманого методом золь-гель авто спалювання

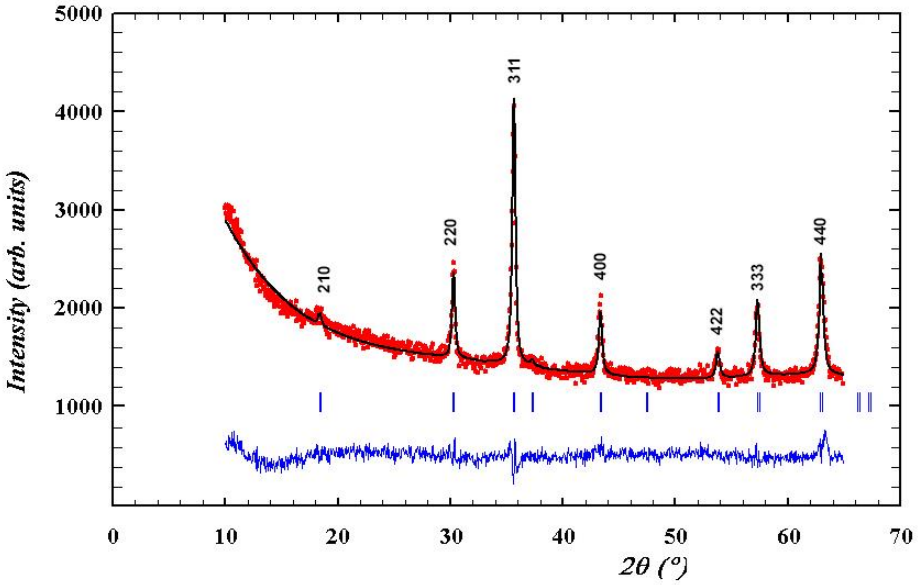
синтезованих систем. Як видно з рисунку всі отримані сполуки є однофазними шпінелями, причому система складу $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (x=0,0) відноситься до просторової

групи $P4_332$ [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 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 октапідгратці порушує впорядкованість у розташуванні іонів заліза та літію.

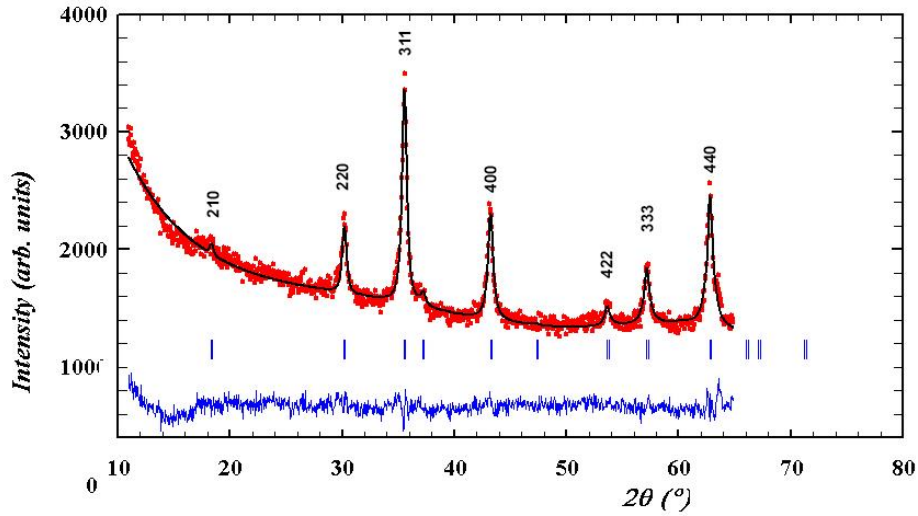
На рис. 3.3 наведені експериментальні спектри зразків складу $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$ (а) і $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ (б) (точки) та їх наближення за повнопрофільним методом Рітвельда (суцільна лінія). Внизу представлений різнецевий спектр.

Залежність сталої гратки від концентрації з точністю до ±0,002 Å, визначена за даними рентгенівської дифракції для $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ наведена на рис. 3.4.

Стала гратки поступово зростає із збільшенням x. Цікаво відмітити, що подібна тенденція залежності сталої гратки від складу спостерігається в роботі [108], в якій досліджувалися магній-заміщені літій-залізні шпінелі, отримані керамічним методом, однак в нашому випадку значення сталої гратки є дещо вищими. Очевидно таку поведінку залежності сталої гратки від складу можна пояснити не стільки впливом заміщення (оскільки заміщуються іони приблизно рівних іонних радіусів $Fe^{3+}(0.64)$ на $Mg^{2+}(0.64)$) а швидше спотворенням елементарної комірки, викликаної утворенням заряджених вакансій, які генеруються в структурі для забезпечення електронейтральності. Дещо більші значення сталої гратки порівняно із значеннями, отриманими для керамічно синтезованих зразків, можна пояснити порівняно дрібними розмірами кристалітів а, отже, впливом поверхні. Ці результати добре корелюють з результатами, отриманими в роботі [109].



а) $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$



б) $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$

Рис. 3.3. 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 повнопрофільним методом Рітвельда (суцільна лінія). Внизу представлений різнецевий спектр.

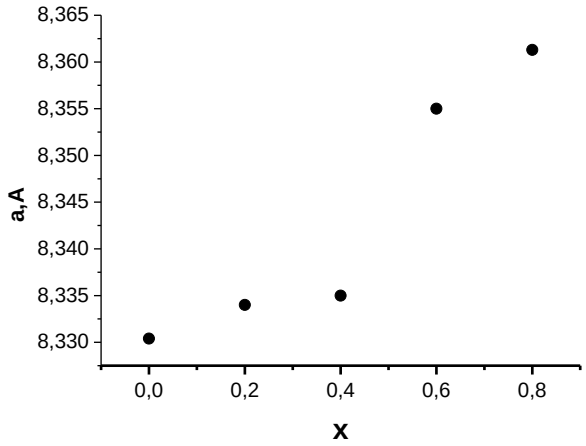


Рис.3.4 Залежність сталої гратки від вмісту іонів магнію

Катіонний розподіл, отриманий з аналізу експериментальних рентгенівських дифрактограм за допомогою повнопрофільного методу Рітвелда, приведений в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Розподіл катіонів за підгратками систем $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ $(x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)$ отриманих методом золь-гель автоспалювання

x	А-позиція	В-позиція	a, Å	Δa, Å
0,0	$Fe_{1.0}$	$Li_{0.5}Fe_{1.41}$	8,330	±0,002
0,2	$Mg_{0.16}Fe_{0.92}$	$Li_{0.5}Fe_{1.38}Mg_{0.04}$	8,334	±0,002
0,4	$Mg_{0.32}Fe_{0.84}$	$Li_{0.5}Fe_{1.26}Mg_{0.08}$	8,335	±0,002
0,6	$Mg_{0.48}Fe_{0.76}$	$Li_{0.5}Fe_{1.14}Mg_{0.12}$	8,355	±0,002
0,8	$Mg_{0.64}Fe_{0.68}$	$Li_{0.5}Fe_{1.02}Mg_{0.16}$	8,361	±0,002

З таблиці 3.1 видно, що катіони Li^+ займають тільки В-позиції, тоді як іони Fe^{3+} і Mg^{2+} займають як А- так і В-підгратку. Іони магнію перерозподіляються по А і В-підгратках у співвідношенні приблизно 4:6 а іони магнію 8:2, відповідно. Як

свідчать результати рентгенівської дифрактометрії, переваги до В позиції вищевказаних іонів наступні: $Li^{+} \succ Fe^{3+} \succ Mg^{2+}$.

На основі знайдених експериментально значень сталої гратки і кисневого параметра (u) були розраховані значення іонних радіусів на молекулу для тетраедричної і октаедричної позицій r_A і r_B за формулами [110]:

$$r_A = C_{AMg} r\left(Mg^{2+}\right) + C_{AFe} r\left(Fe^{3+}\right)$$

$$r_B = \frac{1}{2}\left[C_{BMg} r\left(Mg^{2+}\right) + C_{BFe} r\left(Fe^{3+}\right) + C_{BLi} r\left(Li^{+}\right)\right]$$

де $r\left(Li^{+}\right)$, $r\left(Mg^{2+}\right)$, $r\left(Fe^{3+}\right)$ іонні радіуси, а C_{AMg}, C_{AFe}, C_{BMg}, C_{BFe}, C_{BLi} - концентрації відповідних іонів у А- та В підгратці. Розраховані значення іонних радіусів для кожного складу і кожної підгратки приведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Теоретичні та експериментальні значення сталої гратки та радіусів порожнин окта-та тетрапідграток систем $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ $(x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)$ отриманого методом золь-гель автоспалювання

Концентрація x	a_{exp}, (Å)	a_{th}, (Å)	r_A, (Å)	r_B, (Å)	$\overline{r}$, (Å)	u, (Å)
0,0	8,330	8,208	0,640	0,626	0,633	0,2600
0,2	8,334	8,295	0,691	0,629	0,660	0,2604
0,4	8,335	8,305	0,742	0,604	0,673	0,2608
0,6	8,355	8,316	0,794	0,578	0,686	0,2612
0,8	8,361	8,327	0,845	0,553	0,699	0,2616
похибки	±0,001	±0,001	±0,001	±0,001	±0,001	±0,0001

Як видно з таблиці 3.2, із збільшенням концентрації магнію (х) тетраедричні радіуси поступово збільшуються, в той час, як октаедричні зменшуються. Загальний іонний радіус $\overline{r}$ $\left(\overline{r} = \frac{r_A + r_B}{2}\right)$ збільшується повільніше, що відображено у збільшенні

сталої гратки. Таким чином можна відмітити, що заміщення в тетраедричну позицію відіграє домінантну роль у залежності зміни сталої гратки від складу. Також було розраховано теоретичне значення сталої гратки на підставі рівняння Мазена [111]:

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}}\left[\left(r_A + R_0\right) + \sqrt{3\left(r_B + R_0\right)}\right]$$

де R_0 - радіус іонів кисню (1,32 Å). Значення кисневого параметру u було отримано з результатів наближення експериментальних рентгенівських дифрактограм за повнопрофільним методом Рітвелда. Дещо вищі значення експериментальної сталої гратки від теоретичної, очевидно можна пояснити малими розмірами кристалітів. Відомо [112], що у випадку розмірів кристалітів <100 нм сильно проявляється вплив поверхні кристалів. Значення розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) розраховувалося за формулою Селякова-Шеррера $\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos\theta}$, де λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання, θ - кут дифракції, $\beta_{\frac{1}{2}}$ - півширина відбивання, а також за інтерполяційним методом Вільямсона-Холла, згідно якого будувалася залежність $\beta\cos\theta$ від $\sin\theta$ рівняння $\beta\cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta$ (якщо наближення проводилось функціями Лоренца або Коші) або рівняння $\beta^2\cos^2\theta = \left(\frac{\lambda}{D}\right)^2 + \left(4\varepsilon\sin\theta\right)^2$ (якщо наближення здійснювалося функцією Гаусса). Якщо лінійно апроксимувати отриману залежність, то кут нахилу прямої буде пропорційний величині мікронапруг (ε чи ε^2), а перетин прямої з віссю ординат – величину, обернено пропорційну розміру ОКР (D чи D^2).

На рис. 3.5 наведена залежність Вільямсона-Холла для зразка складу $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, а в таблиці 3 – розраховані значення ОКР для всіх синтезованих систем як за методом Шеррера, так і за методом Вільямсона Холла.

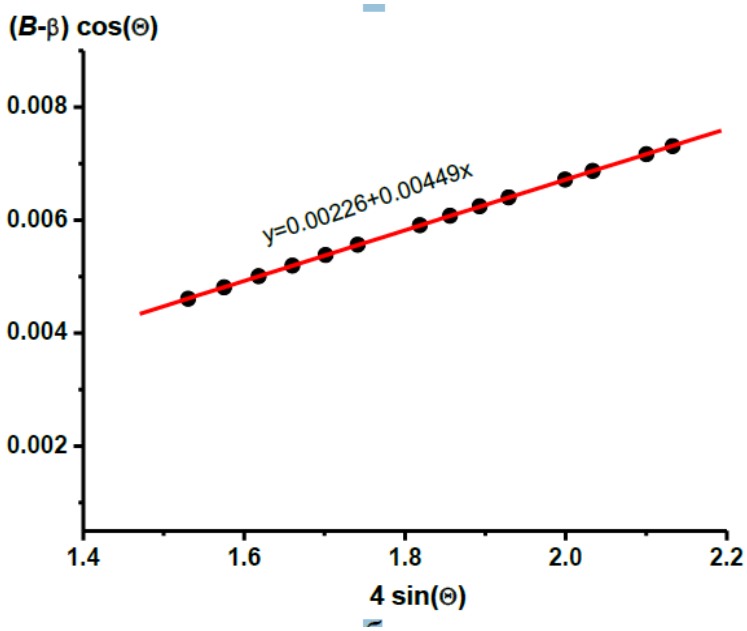


Рис.3.5. Залежність Вільямсона Холла для системи складу $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$

Таблиця 3.3

Значення розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) систем $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ $(x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)$ отриманого методом золь-гель автоспалювання, визначені методами Селякова-Шеррера та Вільямсона Холла

Концентрація x	ОКР, нм Метод Селякова-Шеррера	ОКР, нм Метод Вільямсона Холла
0,0	42,0	40,0
0,2	17,0	16,8
0,4	24,0	23,6
0,6	16,0	15,4
0,8	15,0	14,4
похибки	±0,1	±0,1

Дані таблиці 3.3 свідчать про те, що всі синтезовані зразки є нанорозмірними і більші значення експериментальної сталої гратки порівняно з теоретичними викликані впливом поверхні внаслідок малих розмірів кристалітів. Дещо більші значення ОКР в методі Селякова-Шеррера зумовлено тим, що до розрахунку брався тільки один пік інтенсивності (третій), а метод Вільямсона-Холла враховує всі

рефлекси. Як відомо, із збільшенням кута відбивання збільшується півширина піку, тому врахування всіх рефлексів може дати усереднене значення, що може бути дещо меншим, ніж для одного, випадковим чином вибраного рефлексу. Також при визначенні величини $\beta_{\frac{1}{2}}$ враховувалася 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.

Зміна рентгенівської густини від складу приведена на рис. 3.6.

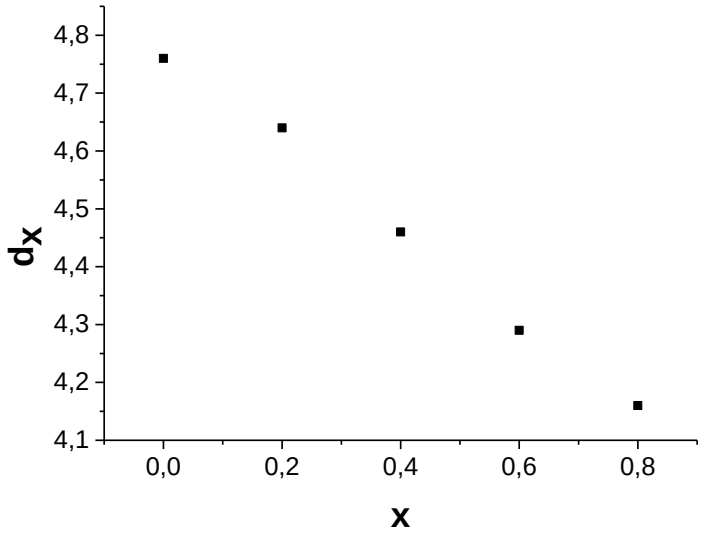


Рис. 3.6. Залежність рентгенівської густини d_x від концентрації

Рентгенівська густина для кожного складу визначалася на основі співвідношення [113]:

$$d_x = \frac{ZM}{Na^3},$$

де Z - число молекул на елементарну комірку (для шпінельної гратки Z=8), M - маса молекули феритового зразка, N - число Авогадро і a - стала гратки.

Рентгенівська густина зменшується із збільшенням x. Це можна пояснити тим, що атомна вага Mg^{2+} (24,31) є меншою, ніж у Fe^{3+} (55,8).

Відповідно розраховувались значення природної густини ρ, відносної пористості P,%, та активної площі поверхні S для систем кожного складу, які наведені в таблиці 3.4.

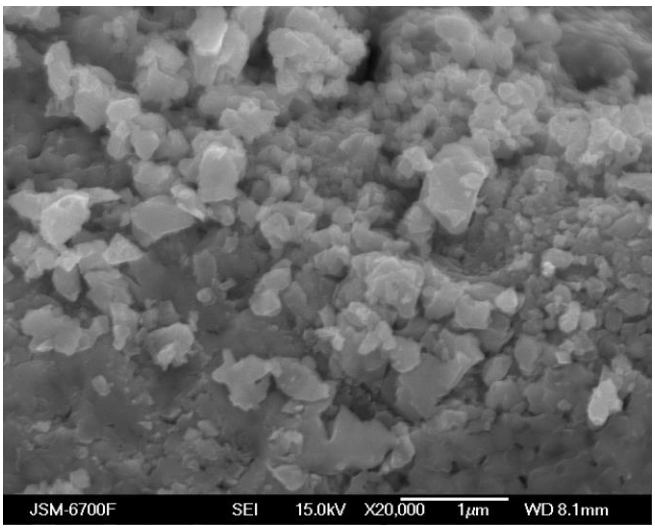
Таблиця 3.4

Мікроструктурні параметри систем $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ $(x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)$ отриманого методом золь-гель автоспалювання

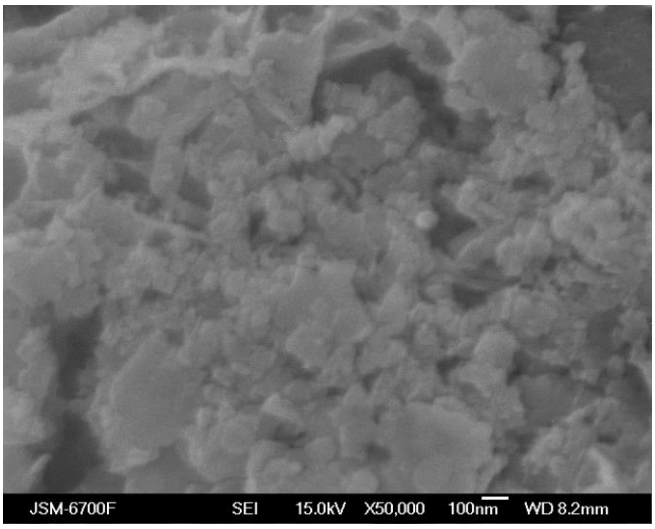
Вміст іонів магнію x	Стала гратки a, нм	Рентгенівська густина d_x,г/м^3	Природна густина ρ,г/м^3	Розміри кристалітів D, нм	Молярна маса M, г/моль	Відносна пористість P,%	Активна площа поверхні S, м^2
0,2	0,833	4,64	2,13	16,79	200,7	0,54	167,7
0,4	0,833	4,46	2,42	21,33	194,46	0,46	116,4
0,6	0,835	4,29	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
похибки	±0,001	±0,01	±0,01	±0,01	±0,01	±0,01	±0,1

З таблиці видно, що середній розмір кристалітів синтезованих зразків знаходиться в околі 14 - 21 нм і площа поверхні складає 116 - 268 м^2/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 3.4. Менші розміри кристалітів дають більшу площу поверхні, що впливає на властивості феритів.

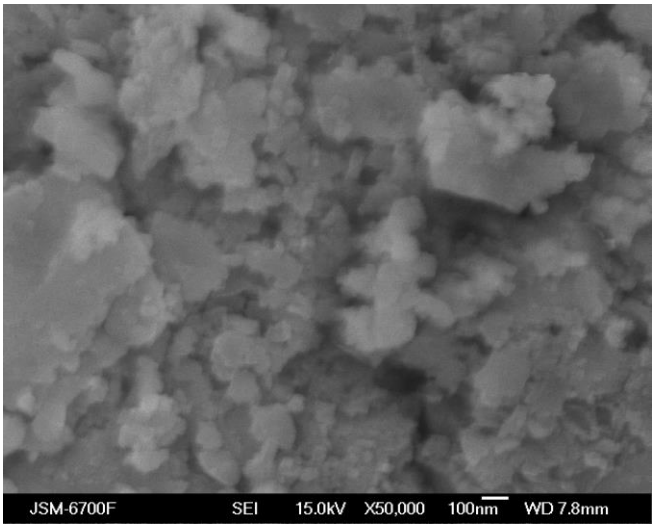
На рис. 3.7 представлені SEM зображення синтезованих систем.



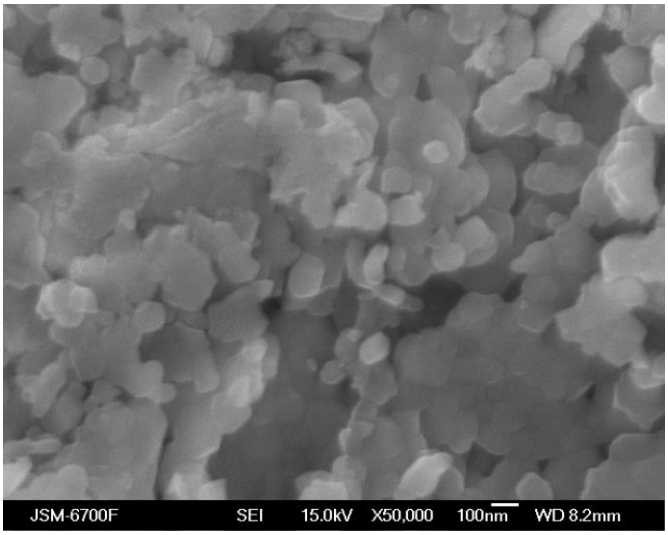
а) $Li_{0,5}Mg_{0,2}Fe_{2,3}O_4$ pH=3,8



б) $Li_{0,5}Mg_{0,4}Fe_{2,1}O_4$ pH=3,5



в) $Li_{0,5}Mg_{0,6}Fe_{1,9}O_4$ pH=3,3



г) $Li_{0,5}Mg_{0,8}Fe_{1,7}O_4$ pH=3,5, відпал

Рис. 3.7 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 3.3). Це можна пояснити тим, що кожне зерно є результатом агломерації кількох нанокристалів. Мікрозображення 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.

Конфігурація іонних пар в шпінельних феритах з прийнятними відстанями між ними і кутами ефективних магнітних взаємодій наведені на рис.3.8 [114]. Довжина зв'язку між катіонами (b,c,d,e,f) $(Me-Me)$ і між катіоном і аніоном (p,q,r,s) $(Me-O)$ були розраховані на основі експериментальних значень сталої гратки і кисневого параметру (u) за співвідношеннями:

$Me-O$	$Me-Me$
$p=a\left(\frac{1}{2}-u\right)$	$b=\left(\frac{a}{4}\right)2^{\frac{1}{2}}$
$q=a\left(u-\frac{1}{8}\right)3^{\frac{1}{2}}$	$c=\left(\frac{a}{8}\right)11^{\frac{1}{2}}$
$r=a\left(u-\frac{1}{8}\right)11^{\frac{1}{2}}$	$d=\left(\frac{a}{4}\right)3^{\frac{1}{2}}$
$s=a\left(u+\frac{1}{8}\right)3^{\frac{1}{2}}$	$e=\left(\frac{3a}{8}\right)3^{\frac{1}{2}}$ $f=\left(\frac{a}{4}\right)6^{\frac{1}{2}}$

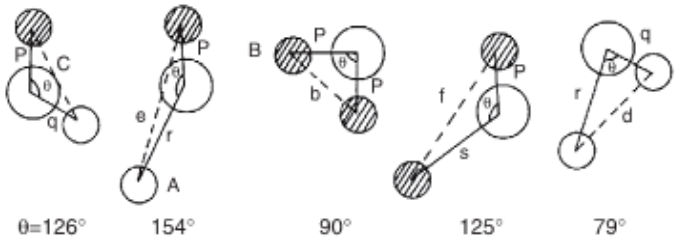


Рис.3.8. Конфігурація іонних пар в шпінельних феритах з прийнятними відстанями і кутами для ефективних магнітних взаємодій

Таблиця 3.5

Розраховані значення відстані між іонними парами систем $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) отриманого методом золь-гель автоспалювання

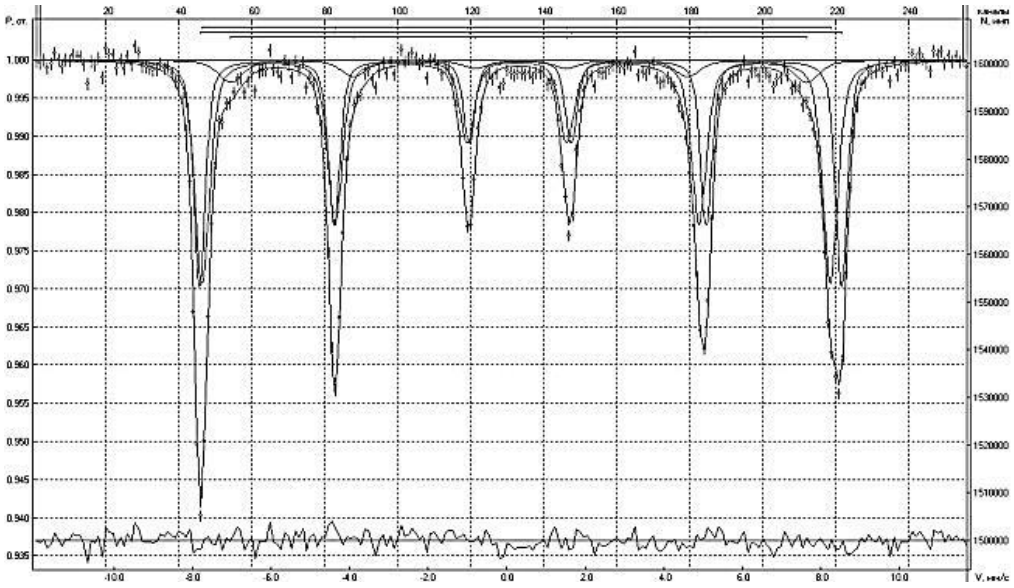
x	a,Å	u,Å	$Me-O$				$Me-Me$				
			p,Å	q,Å	r,Å	s,Å	b,Å	c,Å	d,Å	e,Å	f,Å
00,0	8,330	0,385	0,958	3,751	6,857	2,453	2,945	3,454	3,607	5,411	5,101
00,2	8,334	0,385	0,955	3,759	6,871	2,456	2,947	3,455	3,609	5,413	5,104
00,4	8,335	0,386	0,952	3,765	6,883	2,458	2,947	3,456	3,609	5,414	5,104
00,6	8,355	0,386	0,951	3,780	6,910	2,466	2,954	3,464	3,618	5,427	5,116
00,8	8,361	0,387	0,948	3,788	6,925	2,470	2,956	3,466	3,620	5,431	5,120
ппохибки	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

З таблиці 3.5 видно, що обидва параметри $Me-O$ і $Me-Me$ збільшуються із заміщенням. Збільшення цих відстаней спричиняють послаблення магнітної взаємодії. Також заміщення магнітних іонів Fe^{3+} на немагнітні Mg^{2+} також буде зменшувати магнітну взаємодію в системі. З іншого боку, збільшення параметру гратки при заміщенні іонами магнію відіграє позитивну роль у випадку інтеркаляції іонів літію при застосуванні даних систем у якості катодів для літієвих джерел струму.

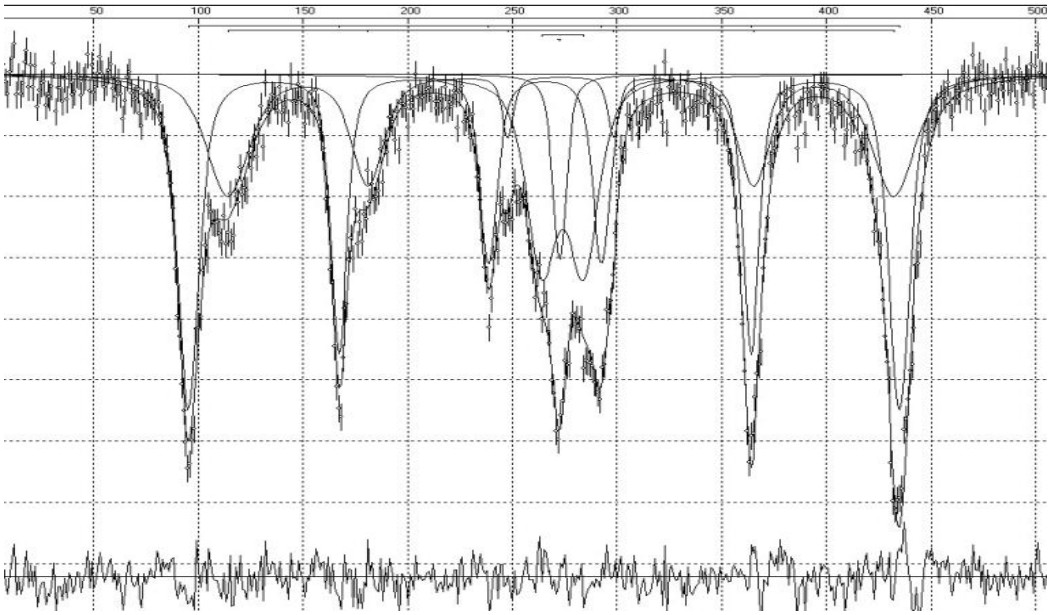
3.2. γ-резонансні спектри. Вплив іонів магнію на магнітну мікроструктуру наноферитів.

В даному параграфі представлені результати мессбауерівських досліджень літій-залізних феритів зі структурою шпінелей, отриманих методом золь-гель автоспалювання в залежності від заміщення іонами магнію.

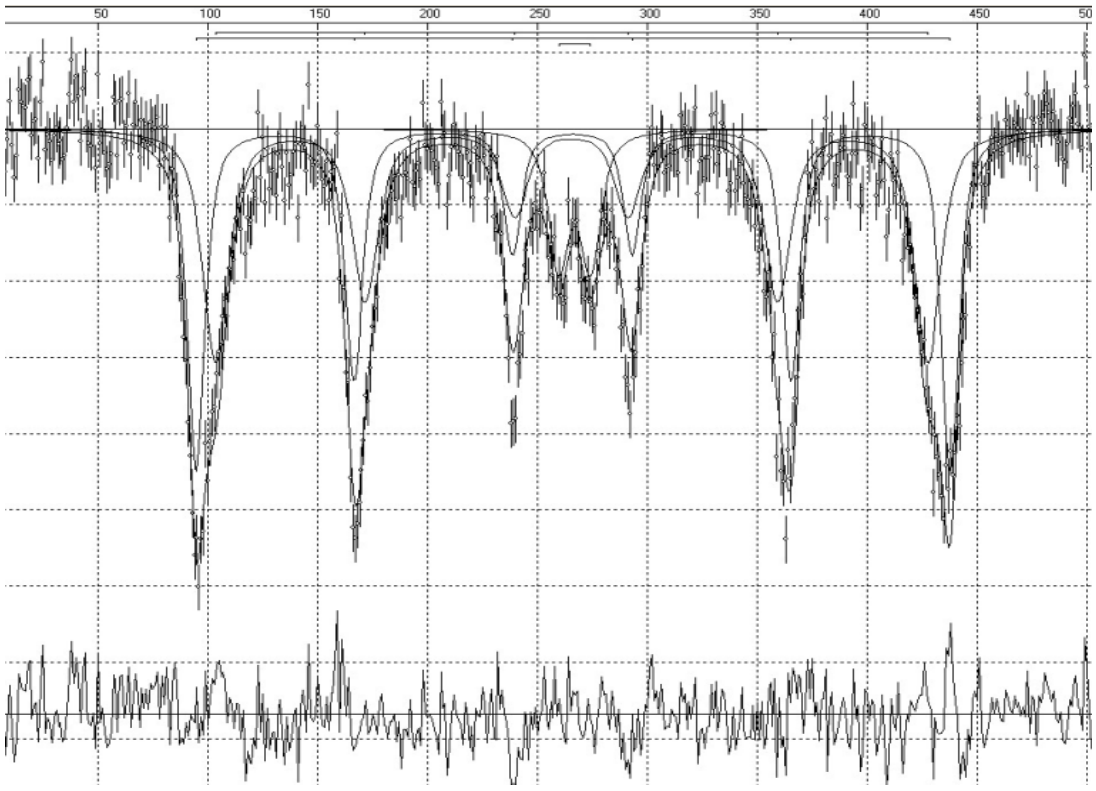
На рис. 3.9 представлені мессбауерівські спектри ^{57}Fe за кімнатної температури систем $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ де $x = 0.0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$. Спектр незаміщеного зразка ($x = 0.0$) складається тільки з магнітовпорядкованих компонент. З них секстиплети із значенням магнітних полів 507,78 і 496,87 кЕ можна віднести до інів заліза, що знаходяться в октаедричній і тетраедричнії підгратках, а секстиплет з Н=455,53 кЕ, очевидно можна віднести до іонів заліза, що знаходяться в поверхневому стані, тобто на границях зерен.



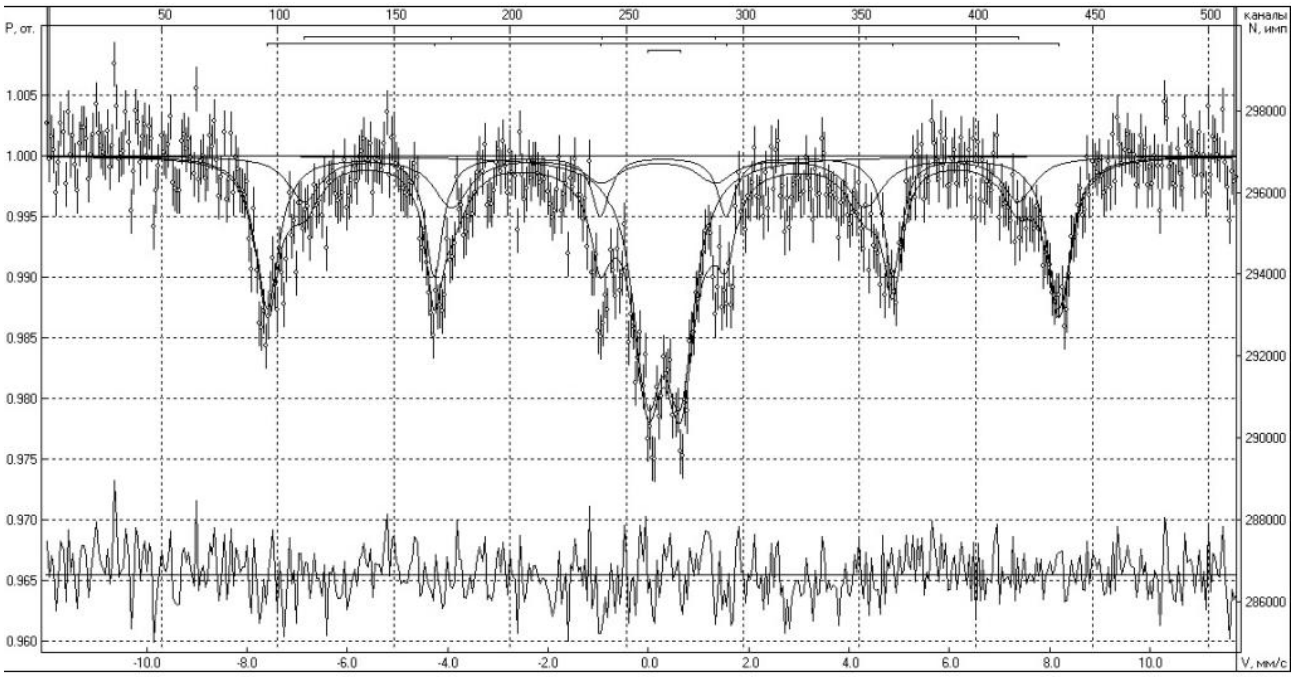
Система $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$



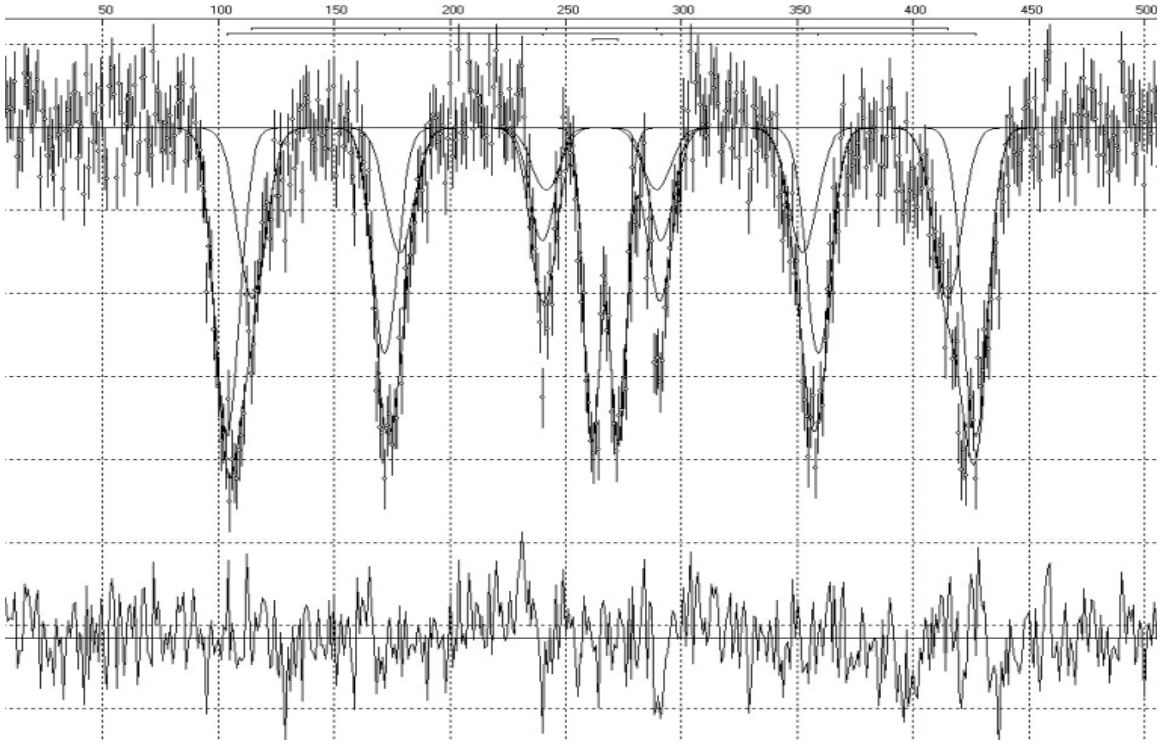
Система $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$



Система $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$



Система $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$



Система $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$

Рис. 3.9. Експериментальні мессбауерівські спектри ^{57}Fe синтезованих систем, знятих при кімнатній температурі

Із заміщенням на спектрах з'являється парамагнітний дублет, інтенсивність якого збільшується із зростанням вмісту магнію.

Параметри розшифровки мессбауерівських спектрів усіх синтезованих систем наведені в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

Параметри розшифровки мессбауерівських спектрів

Зразок		$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$
	Is	0.3557	0.2761	0.2862	0.2330	0.2620
	Qs	0.0080	-0.0271	0.0076	0.0592	-0.0336
	H_{eff}	507.76	489.64	466.87	442.01	433.07
	S	40.29	47.95	45.30	24.42	32.30
	G	0.3500	0.5657	0.6631	0.7721	0.6697
	Is	0.2606	0.6365	0.3102	0.3014	0.2801
	Qs	-0.0169	0.0008	0.011	-0.0063	-0.0091
	H_{eff}	496.87	458.42	494.40	490.24	465.98
	S	51.04	29.83	44.87	40.17	51.34
	G	0.4525	1.1230	0.4450	0.3677	0.5898
	Is	0.3356				
	Qs	-0.504				
	H_{eff}	455.53				
	S	8.67				
	G	0.7760				
	Is		0.6788	0.3512	0.3107	0.3555
	Qs		0.9258	0.6723	0.6526	0.5293
	S		18.14	9.82	35.40	16.36
	G		0.8030	0.5205	0.6915	0.3896
	Is		0.6141			
	S		4.08			
	G		0.3600			

Як видно з таблиці, значення ізомерного зсуву всіх досліджуваних систем знаходиться в околі 0,2 – 0,4 м/с, що є ознакою присутності заліза в стані Fe^{3+} з електронною конфігурацією ($3d^5 4s^0$).

Значення квадрупольного розщеплення для всіх систем дуже мале (майже не відрізняється від нуля), що свідчить про те, що поле на ядрі є сферичностметрисне і суттєвих відхилень не спостерігається.

Із збільшенням вмісту магнію поля на ядрах ^{57}Fe зменшуються, причому в тетрапідгратці поле зменшується швидше, ніж в окта (рис. 3.10).

Досить великі значення ширини діній свідчить про те, що зразки є дрібнокристалічні і їх розподіл за розмірами практично неперервний.

При зміні швидкості релаксації, наприклад, 1) для повільної модуляції , тобто $\Omega \prec\prec \delta$ положення піка розподілу магнітних полів не залежить від ступеня впорядкування. 2) швидка модуляція, тобто $\Omega \succ\succ \delta$, спостерігається один пік при $W = -\eta\delta$. Згідно цих умов поле, виміряне з мессбауерівських спектрів пропорційне до η, тобто до намагніченості. 3) для $\Omega \approx \delta$. Для даного випадку $\delta_1 \succ \delta_2 \succ \delta_3$ так що $\frac{\delta_1}{\delta_3} = 6.35$.При цій ситуації $\Omega \approx \delta_3$ але повинно бути меншим, ніж δ_1, внутрішні лінії секстиплету виникають при $\pm\eta\delta_3$, однак позиція зовнішніх ліній є не сильно задітою. В результаті відношення $\frac{W_{16}}{W_{34}}$ збільшується і зовнішні лінії уширюються більше ніж внутрішні. Це явище також спостерігається в наших спектрах.

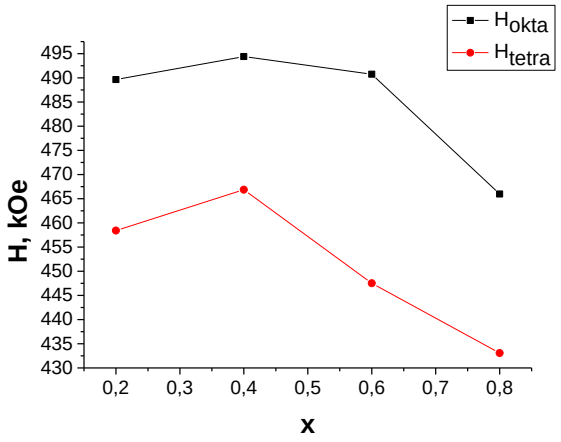


Рис. 3.10. Зміна магнітих полів на ядрах ^{57}Fe із збільшенням вмісту магнію в системі $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$, $x = 0.2;0.4;0.6;0.8$

Виникнення дублету разом з секстиплетом можна пояснити наступним чином [115-119]: напрям зміни 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 гратки, що беруть участь у магнітній взаємодії. Ізольований іон зразка повинен релаксувати відносно швидше, в той час як введення додаткового іона заліза в число сусідів розглядуваного іона збільшує час релаксації. В ряді робіт по мессбауерівському дослідженню [120-125] подібний ефект відносять до так званого явища суперпарамагнетизму. Мессбауерівські спектри суперпарамагнітних систем подібні до парамагнітних систем внаслідок релаксаційних ефектів. Для систем [121-123] $(1-x)FeTiO_3 - x(\alpha - Fe_2O_3)$ проводились статичні вимірювання намагніченості насичення, дифракція нейтронів та мессбауерівські дослідження. Результати показали, що в температурному околі, де спостерігається короткодіюче магнітне впорядкування, що показали дослідження по дифракції нейтронів, мессбауерівські спектри мають одну лінію, що характеризує парамагнітний стан. Ці результати показують, що для деякої області складів, суперпарамагнітна область співіснує з великими кластерами, що володіють далекодіючим магнітним впорядкуванням. В роботах Mouallem-Bahout [126] для систем $ZnFe_2O_4 - NiFe_2O_4$ виявлено присутність кластерів різного розміру. Про співіснування квадрупольного дублету і магнітного надобмінного секстиплету також доповідалося в експериментах [127] з ультрамалими частинками $\alpha - FeOOH$ (розміри частинок <200 Å). Екстремально малі частинки ~50 Å дають вклад у рухливий вузький дублет, тоді як великі частинки дають ріст секстиплету. Parvatheeswara та ін. [127] показали, що в $Ni - Zn$ сплавах парамагнітні абсорбційні лінії співіснують з нормальними феромагнітними. Arjunwadkar та Patil [127] також отримали подібний результат у $Fe - Al$ сплавах і

пояснили цей результат з позицій взаємодії з найближчими сусідами з малою поправкою для наступних найближчих сусідів.

Присутність добре вираженого дублету, накладеного на магнітний секстиплет для всіх магній-заміщених сполук можна пояснити наступним: а) основний вклад в парамагнітну частину спектру вносять атоми заліза в А-позиціях; б) що зміни, викликані заміщенням кожного немагнітного атома в В-позиції в найближчому оточенні А позицій є суттєво більшим порівняно з відповідними змінами, викликані заміщенням іона заліза в А-позиції. Підставами для таких висновків є наступні факти:

1. Найбільш важливим типом взаємодій в шпінельних сполуках є А-В взаємодія.

2. Більшість атомів магнію заміщують атоми заліза в А-позиціях [128].

3. Центроїд квадрупольного дублету є більш негативним порівняно з секстиплетом і тетраедричні позиції характеризуються більшою ковалентністю, тобто $4s$-гібридизацією, таким чином, більш негативним ізомерним зсувом і меншими магнітними полями.

4. Розрахунки і спостережуване відношення площ під цими секстиплетами і дублетами добре узгоджуються з припущенням, що десять чи більше найближчих немагнітних В-позицій оточують атом заліза в В-позиції, утворюючи таким чином вклад в парамагнітну фракцію. Вклад інших оточень дуже малий для парамагнітного дублету оскільки відповідні часи релаксації є надто великі, щоб дати ріст магнітного секстиплету. Вищевказаний аналіз піддавався наступній обробці. Згідно Рідчардсона [128] ми представляємо шпінель як $M_m N_n O_4$ і її катіонний розподіл як

$$M_{xm} N_{1-xm} \left[M_{m(1-x)} N_{n-1+xm} \right] O_4$$

де M і N представляють, відповідно, магнітні і немагнітні атоми, катіони, розміщені у В-позиціях знаходяться у квадратних дужках. В нашому випадку $m = (2.5 - x)$ і $n = (0.5 + x)$. Якщо F_k^{AB} є імовірність оточення, тобто максимальне

число сусідів з В-позицій, що оточують будь-який катіон в А-позиції, K - немагнітні сусіди, тоді F_k^{AB} задається біноміальним розподілом

$$F_k^{AB} = {}^{Z_{AB}}C_k \left[\frac{n-1+xm}{2}\right]^k \left[1-\frac{n-1+xm}{2}\right]^{Z_{AB}-K}$$

Подібний вираз можна записати для F_k^{AA}, F_k^{BB}, F_k^{BA}. Для найближчих взаємодіючих сусідів Z_{AA}=4, Z_{AB}=12, Z_{BB}=6 і Z_{BA}=6. Як відмічалося вище, сума $\left(F_{10}^{AB}+F_{11}^{AB}+F_{12}^{AB}\right)$ визначає вклад фракції А-позицій магнітних іонів у квадрупольний дублет. Для вищеописаного аналізу катіонний розподіл було взято з робіт Shulkes і Blasse [129], де розподіл є відомим аж до α=1,0. Точний катіонний розподіл необхідний для продовження розрахунків при високих концентраціях магнію, оскільки відношення площі дублету до площі секстиплету сильно залежить від катіонного розподілу. При високих значеннях x, значна кількість магнію займає В-позицію також і таким чином стає необхідно взяти до уваги вклад фракції атомів В-позиції, які також вносять свій вклад у дублет.

В таблиці 3.7 представлені результати розрахунку розподілу заліза за тетра- і октапідгратками на основі Х-променевих і мессбауерівських даних.

Таблиця 3.7

Розподіл іонів заліза за підгратками на основі рентгенівського і мессбауерівського методів

	Х-променевий аналіз		Мессбауер	
система	тетрапідгратка	октапідгратка	тетрапідгратка	октапідгратка
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	1,0	1,41	0,98	1,42
$Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$	0,92	1,39	0,88	1,35
$Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$	0,84	1,20	0,84	1,17
$Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$	0,76	1,14	0,76	1,14
$Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$	0,68	1,02	0,65	1,05
похибка	±0,01	±0,01	±0,01	±0,01

Як видно з таблиці, розподіл іонів заліза за А і В позиціями, отриманий незалежними методами, практично співпадають, що свідчить про коректність отриманих результатів.

3.3. Вплив умов синтезу (pH реакційного середовища і температури відпалу) на структуру і властивості нанодисперсних феритів шпінельного типу

На рис.3.11 представлені рентгенівські дифрактограми синтезованих сполук складу $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, отриманих методом золь-гель автоспалювання при значеннях pH реакційного середовища рівних 3, 7 і 9 (тобто в кислому, нейтральному і лужному середовищах).

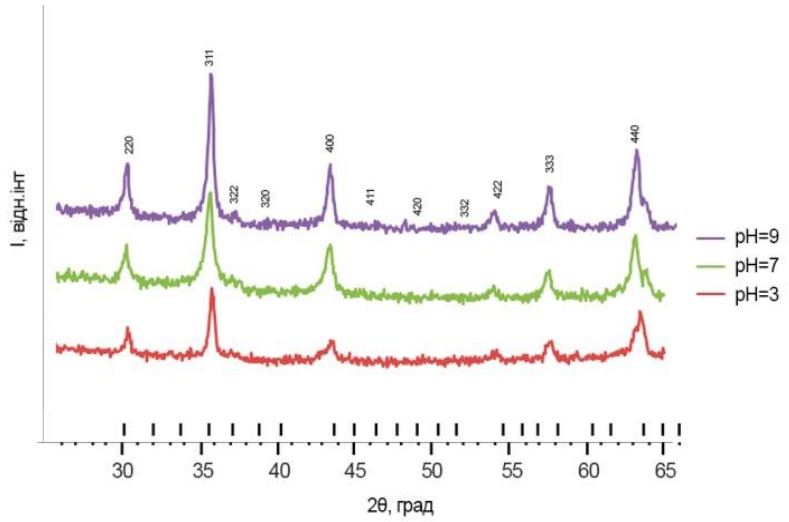


Рис. 3.11. Експериментальні дифрактограми системи $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, отриманої при різних значеннях pH реакційного середовища (а –pH=3; б – pH=7; в –pH=9)

Аналіз дифрактограм всіх синтезованих зразків говорить про присутність фази оберненої шпінелі магній-заміщеного літієвого фериту з головними дифракційними площинами (220), (311), (400), (422), (511) і (440) (JCPDS-38-0259). Площина (311) має максимальне значення інтенсивності дифракції, що є свідченням того, що даний напрямок є переважаючим. Ніяких дифракційних піків, що відповідають іншим фазам таким як $\alpha - Fe_2O_3$, MgO чи нітросполукам зазначених

елементів не спостерігалося. Так, на підставі спостережень можна стверджувати, що магній повністю замістився в гратку літієвого фериту при різних pH. Катіонний розподіл, отриманий з аналізу експериментальних рентгенівських дифрактограм за допомогою повнопрофільного методу Рітвелда можна представити як $\left[Mg_{0.40}Fe_{0.76}\right]\left(Li_{0.5}Fe_{1.14}Mg_{0.12}\right)O_4$, звідки видно, що катіони Li^+ займають тільки B-позиції, тоді як іони Fe^{3+} і Mg^{2+} займають як A- так і B-підгратку. Іони заліза перерозподіляються по A і B-підгратках у співвідношенні приблизно 4:6 а іони магнію 8:2, відповідно. Як свідчать результати рентгенівської дифрактометрії, переваги до B позиції вищевказаних іонів наступні: $Li^+ \succ Fe^{3+} \succ Mg^{2+}$. Таким чином, магній-заміщений літієвий ферит являє собою змішану шпінель з ступенем оберненості $\delta = 0.24$ і відноситься до просторової групи $Fd3m$.

Залежність сталої гратки від pH реакційного середовища наведена на рис.3.12.

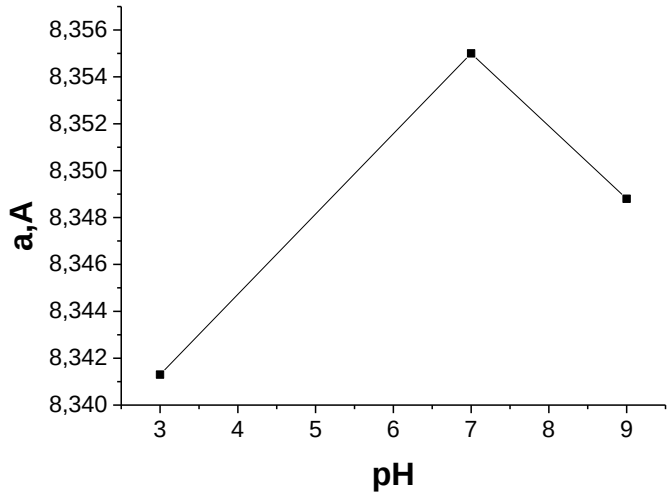


Рис.3.12. Залежність сталої гратки від pH реакційного середовища системи $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$

В таблиці 3.8 наведені значення розмірів ОКР для систем складу $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ при значеннях pH=3, 7, 9 розраховані за методами Селякова-Шеррера і апроксимаційним методом Вільямсона-Холла.

Таблиця 3.8

Розміри ОКР для системи складу $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ при різних значеннях pH реакційного середовища

pH	ОКР, нм Метод Селякова-Шеррера	ОКР, нм Метод Вільямсона Холла
3	20,6	19,3
7	15,0	15,0
9	19,0	18,7
похибки	±0,1	±0,1

Дані таблиці 3.8 свідчать про те, що всі синтезовані зразки є нанорозмірними і pH реакційного середовища відіграє суттєву роль у формуванні мікроструктури синтезованих зразків.

Вплив pH реакційного середовища на мікроструктуру синтезованих систем можна трактувати наступним чином: для встановлення відповідного значення pH у розчин прекурсорів додавали аміак (NH_4OH). Аміак збільшує хелатування катіонів металу з цитратами [130] , який допомагає контролювати кисневий баланс [131] і сприяє утворенню пористої тривимірної $(3D)$ структури в нітрат-цитратних ксерогелях [132]. Було виявлено, що Fe^{3+} досягає повної комплектації з цитратами тільки тоді, коли значення pH приблизно рівне 3 [133]. З цього можна зробити висновок, що без аміаку лимонна кислота працює тільки як паливо. Недостатня хелатація іонів металу з цитратами може призводити до недосконалої $3D$ структури гелю і, таким чином, оксидант нітрат, що впроваджується в ксерогель, легко розкладається як в процесі сушіння, так і протягом автогоріння. Це буде зменшувати кількість теплоти, що генерується внаслідок недостачі оксиданту, так, що в результаті утворюється недосконала феритова сполука [134]. Оптимальне значення pH для формування шпінельних феритів, як було виявлено Waqas та ін. [34] рівне 6 .

Також було виявлено, що із збільшенням pH до 6, розклад лимонної кислоти, що міститься в ксерогелі виникає при 493К в одному етапі і, як результат, формується однофазний шпінельний ферит [135]. Розклад цитрат-нітратного ксерогелю без аміаку повністю відбувається тільки при 723К. Нітрат-цитратні ксерогелі без аміаку спалахують локалізовано і в результаті формується аморфний порошок. Ксерогелі, отримані з розчину при pH>7 перешкоджають процесу спонтанного спалахування, таким чином навіть при формуванні однофазної структури фериту, його морфологія є доволі щільною і, як результат, сформована система характеризується більш високими значеннями ОКР. Однак, в більшості досліджень по синтезу феритових шпінелей з нітрат-цитратних гелів, вибирали pH рівний 7. Yue та ін. виявили, що коли значення pH більше, ніж 4, виникає кристалізована фаза NH_4NO_3, яка розкладається на NH_3, NO_x і H_2O протягом процесу сушіння і внаслідок виділення газу, формується $3D$ структура ксерогелю. Для pH=2 і 3 гель виявляє щільну сітчасту мікроструктуру, в якій існує тільки поодинокі пори в структурі гелю. Якщо значення pH збільшувати, в гелі розвивається сітчаста структура. При pH=6 і 7 $3D$ сітчаста структуру є повністю сформована. Внаслідок пористої сітчастої структури більше кисню впроваджується в ксерогелі. Кисень прискорює процес горіння, таким чином, збільшується температура горіння і швидкість. Порувата структура робить горіння ксерогелю швидким і дуже сильним. Більше того, розклад NH_4NO_3 супроводжується виділенням O_2, таким чином процес горіння прискорюється. Високі значення pH суміші розчинів є бажаними для синтезу феритових сполук із збільшеними значеннями початкової магнітної проникності. В той самий час із збільшенням значення pH зростають розміри кристалітів, що є атрибутом вищої температури горіння [136].

Рентгенівська густина синтезованих сполук розраховувалася за співвідношенням $d_x = \frac{ZM}{Na^3}$,

де Z - число молекул на елементарну комірку (для шпінельної гратки Z=8), M - маса молекули феритового зразка, N - число Авогадро і a - стала гратки.

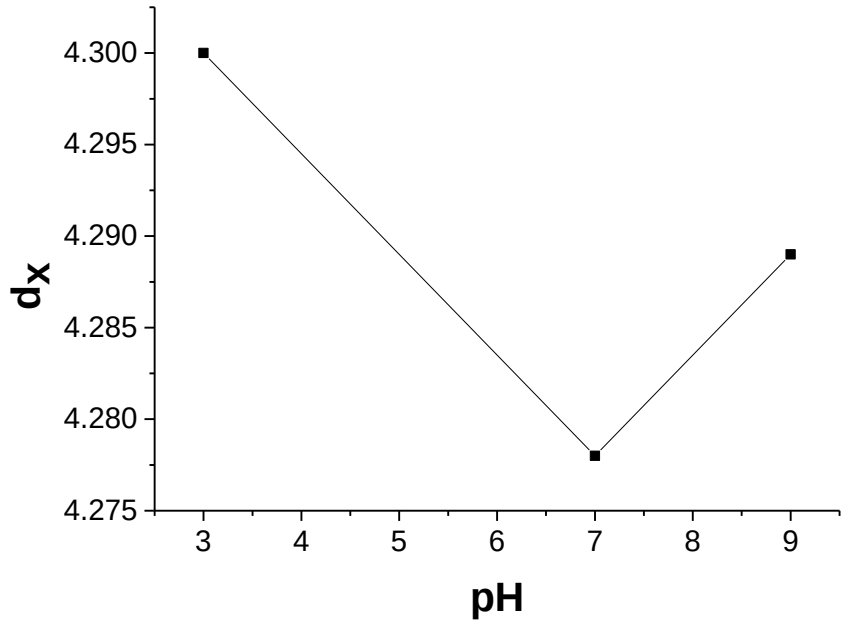
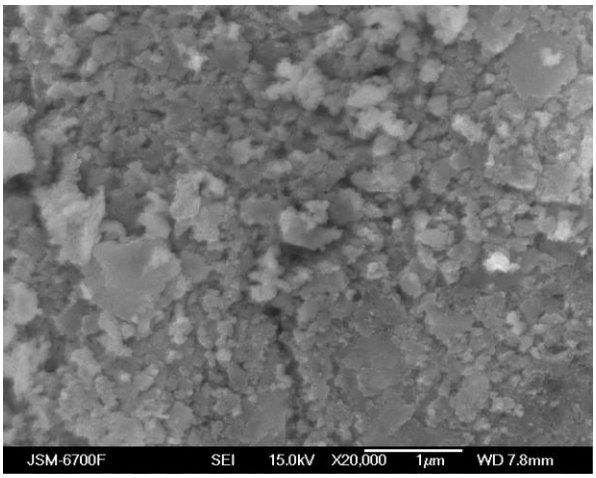
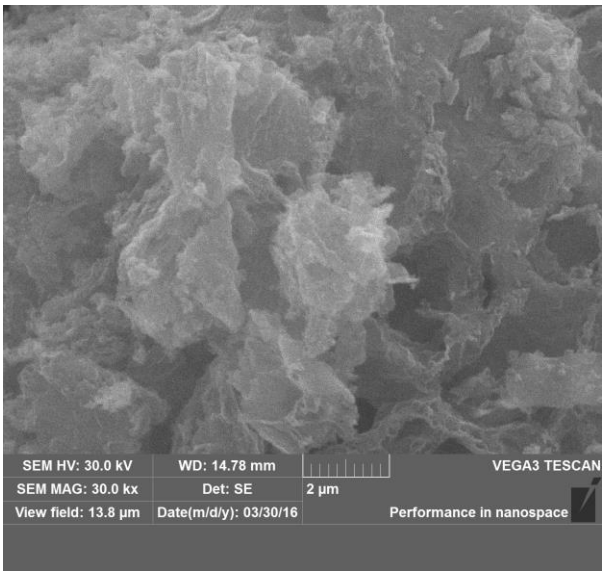


Рис. 3.13. Залежність рентгенівської густини d_x від pH реакційного середовища

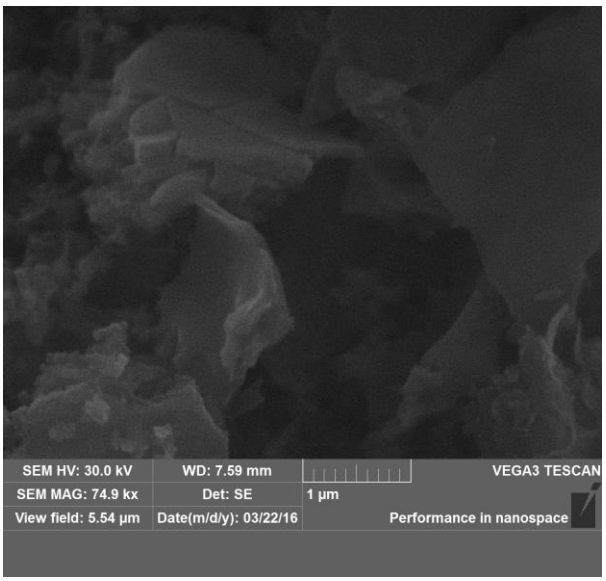
Як видно з рисунку 3.13, при значенні pH=7 значення рентгенівської густини має мінімум. Це, очевидно пов'язане з тим, що при даних умовах синтезу (реакційне середовище є нейтральним) процес горіння проходить найбільш інтенсивно з великою швидкістю. В результаті чого частинки не встигають агломеруватися що призводить до отриманні дрібнодисперсного порошку з розмірами кристалітів меншими за 20 нм. Відповідно для таких зразків сильно проявляється вплив поверхні і, як результат, зростає стала гратки, що, в свою чергу, і призводить до зменшення рентгенівської густини.



$Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, pH=3



$Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, pH=7



$Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, pH=9

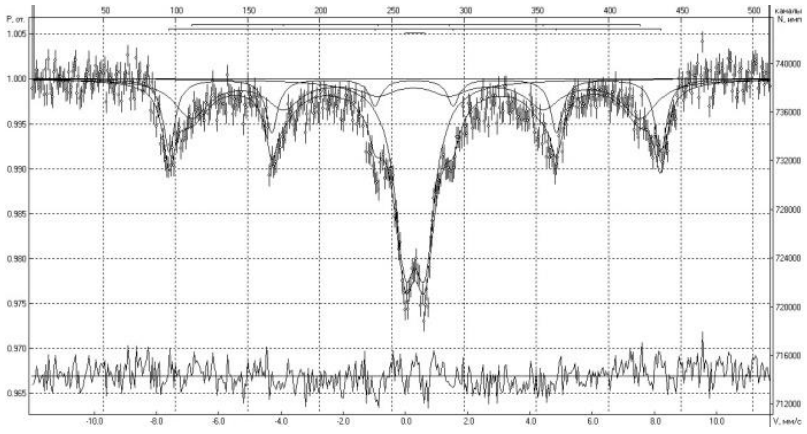
Рис. 3.14. Мікрозображення системи $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, отриманої при значеннях pH=3;7;9

На рис.3.14 представлені мікрозображення магній-заміщених літієвих феритів складу $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, отриманих методом золь-гель автоспалювання при різних значеннях pH реакційного середовища. Як видно з мікрозображень, всі отримані ферити мають дрібнозернисту структуру з середніми розмірами частинок, що не перевищують 100 нм. Також можна зауважити, що система, отримана при pH=7 (в нейтральному середовищі) має характерну розмиту поверхню, що свідчить про високу температуру і швидкий час синтезу, що підтверджує формування пористого ксерогелю і забезпечення високого вмісту кисно, що інтенсифікує процес горіння.

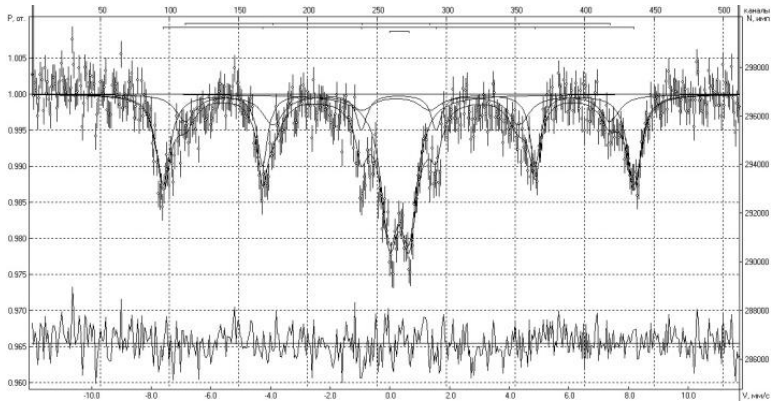
Мессбауерівські спектри ^{57}Fe системи $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, отриманої при значеннях pH=3;7;9 представлені на рис.3.15.

Всі отримані спектри є суперпозицією двох шестірок, що відповідають тетраедричному і октаедричному положенню заліза в підгратках шпінелі. Значення магнітних полів складають 490 і 447 кЕ, відповідно. Крім цього на мессбауерівських спектрах проглядається парамагнітний дублет з квадрупольним розщепленням ~0,64 мм/с. Виникнення дублету разом з секстиплетом можна пояснити наступним чином. Напрям 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 гратки, що беруть участь у магнітній взаємодії. В результаті чого такий атом на мессбауерівських спектрах буде проявлятися як парамагнітна частинка. Іншими словами, поява парамагнітного дублету з малим значенням квадрупольного розщеплення пов’язана з немагнітними оточенням деякого атома заліза.

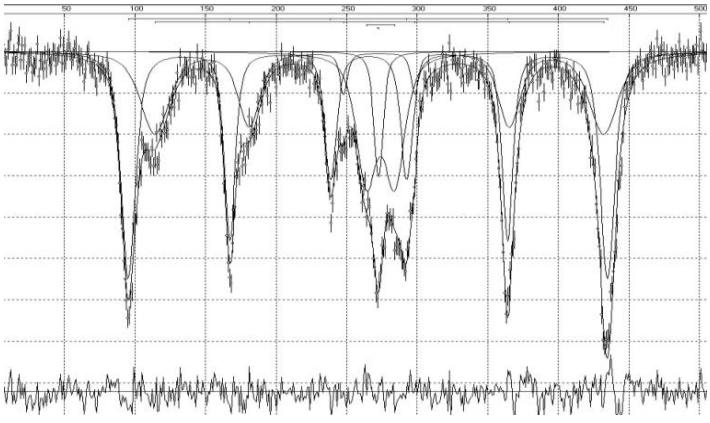
В таблиці 3.9 наведені основні параметри мессбауерівських спектрів систем $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, синтезованих при різних значеннях pH реакційного середовища.



а)



б)



в)

Рис. 3.15. Мессбауерівські спектри ^{57}Fe системи $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, отриманої при значеннях pH=3 (а);7(б);9(в) при кімнатній температурі

Таблиця 3.9

Параметри мессбауерівських спектрів системи $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ при різних значеннях pH реакційного середовища

Значення pH		Ізомерний зсув Is, мм/с	Квадрупольне розщеплення Qs, мм/с	Магнітні поля на ядрах H, кЕ	Площа підспектру S, %	Ширина лінії G, мм/с
3	1-й секстиплет	0,295	0,078	447,51	34,82	0,840
	2-й секстиплет	0,295	0,022	490,75	23,73	0,469
	дублет	0,306	0,640	-	41,44	0,7982
7	1-й секстиплет	0,220	0,040	440,00	20,12	0,766
	2-й секстиплет	0,306	-0,008	489,75	35,60	0,530
	дублет	0,313	0,660	-	44,28	0,695
9	1-й секстиплет	0,233	0,059	442,01	24,42	0,772
	2-й секстиплет	0,301	-0,006	490,24	40,17	0,568
	дублет	0,311	0,653	-	35,40	0,692

Зміни pH реакційного середовища викликають зміни і в картині мессбауерівських спектрів. Так, системи, отримані при pH=7 характеризуються відповідно меншими значеннями магнітних полів як в тетра-, так і в октапозиціях. Очевидно такі зміни спричинені відносно малим розміром частинок, що утворилися при синтезі, коли реакційне середовище було нейтральним. Тобто, при зменшенні

розмірів кристалітів збільшується вклад в парамагнітну частину спектру, таким чином ми спостерігаємо як зменшення магнітних полів у підсистемах, так і ріст парамагнітної частини спектру.

З метою дослідження впливу температури відпалу на морфологію отриманих систем нами проведено додатковий відпал синтезованої речовини складу $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ при температурах 573; 673; 773; 883; і 993К протягом 3 годин. На рис. 3.15 наведено залежність розмірів ОКР спечених систем від температури відпалу.

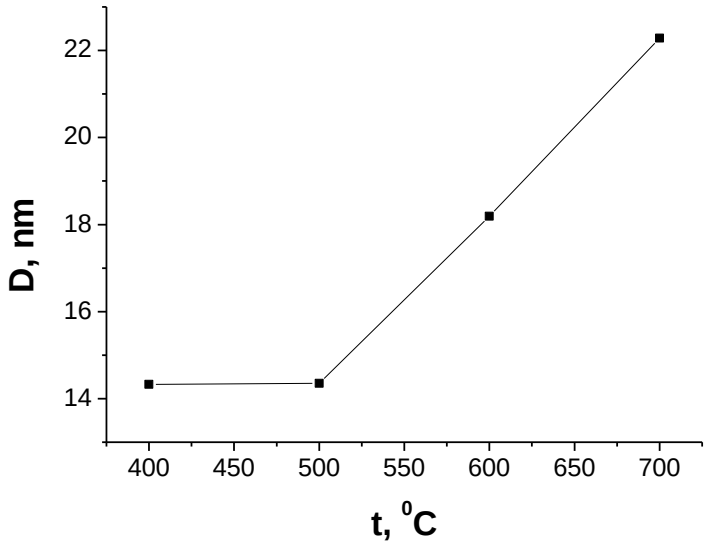


Рис. 3.16. Залежність ОКР системи $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ від температури відпалу

Як видно з рис. 3.16, постсинтезна термічна обробка синтезованого матеріало до температури 723 – 773К практично не впливає на розмір кристалітів. При відпалі за температури вищої за 873К спостерігається швидке, майже експоненціальне зростання розмірів ОКР з температурою. Це свідчить про те, що температури порядку 723К є недостатньо для активації процесів агломерації та росту кристалів. Таким чином, за потреби можна здійснювати постсинтезний відпал утвореного матеріалу до температури 723К і це не буде чинити суттєвого впливу на морфологію системи.

У третьому розділі встановлено, що всі магній-заміщені системи є однофазними шпінелями просторової групи $Fd3m$, незаміщений зразок складу $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (x=0,0) відноситься до просторової групи $P4_332$ [JCPDS No 76-1591], так званої надвпорядкованої шпінельної структури. Отримані системи відносяться до нанометрового діапазону з розмірами ОКР ~14 – 30 нм. Із збільшенням концентрації магнію (x) тетраедричні радіуси поступово збільшуються, в той час, як октаедричні зменшуються. Загальний іонний радіус $\bar{r}$ ($\bar{r} = \frac{r_A + r_B}{2}$) збільшується повільніше, що відображено у збільшенні сталої гратки. Таким чином можна відмітити, що заміщення в тетраедричну позицію відіграє домінантну роль у залежності зміни сталої гратки від складу. Показано, що катіони Li^+ займають тільки B-позиції, тоді як іони Fe^{3+} і Mg^{2+} займають як A- так і B-підгратку. Іони заліза перерозподіляються по A і B-підгратках у співвідношенні приблизно 4:6 а іони магнію 8:2, відповідно. Як свідчать результати рентгенівської дифрактометрії, переваги до B позиції вищевказаних іонів наступні: $Li^+ \succ Fe^{3+} \succ Mg^{2+}$.

X-променева густина зменшується із збільшенням x. Це пов'язано з тим, що атомна вага Mg^{2+} (24,31) є меншою, ніж у Fe^{3+} (55,8). Розрахунок довжин зв'язків між катіонами (b,c,d,e,f) ($Me-Me$) і між катіоном і аніоном (p,q,r,s) ($Me-O$), розраховані на основі експериментальних значень сталої гратки і кисневого параметру (u), показав, що обидва параметри збільшуються із заміщеннім, що призводить до послаблення магнітної взаємодії в системі. З іншого боку, збільшення параметру гратки при заміщенні іонами магнію відіграє позитивну роль у випадку інтеркаляції іонів літію при застосуванні даних систем у якості катодів для літієвих джерел струму.

В результаті синтезу методом золь-гель автогоріння при різних значеннях pH реакційного середовища отримано однофазні шпінельні ферити просторової групи $Fd3m$. Виявлено, що реакційне середовище значною мірою впливає на морфологію

отриманого продукту. Так, розмір кристалітів, отриманих при pH=7 знаходиться в межах ~20 нм, тоді як при pH=3 і pH=9 кристаліти порівняно більш укрупнені і рівні ~25-35 нм. Це пояснюється впливом аміаку, який збільшує хелатування катіонів металу з цитратами і сприяє утворенню пористої тривимірної $(3D)$ структури в нітрат-цитратних ксерогелях. Підвищення температури і швидкості екзотермічної реакції при pH=7 попереджує агломерацію кристалітів.

Мессбауерівські спектри ^{57}Fe системи $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, отриманої при значеннях pH=3;7;9 також виявляють залежність від pH реакційного середовища, що викликається як особливостями морфології, так і розмірами кристалітів, оскільки зміни структурних параметрів викликають відповідні зміни магнітної мікроструктури. Збільшення параметру гратки при pH=7 викликає збільшення довжин зв'язків $Me-Me$ і $Me-O$, які є відповідальними за магнітну взаємодію в феритах-шпінелях. Таким чином, умови синтезу, а зокрема значення pH реакційного середовища відіграє важливу роль у формуванні структури і властивостей матеріалі, синтезованих методом золь-гель автогоріння.

Література до розділу

4, 6, 8, 17, 34, 101 – 136.

РОЗДІЛ 4
ЕЛЕКТРИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНОГО МАГНІЙ-ЗАМІЩЕНОГО ЛІТІЄВОГО ФЕРИТУ

4.1. Встановлення механізму провідності у магній-заміщених літій-залізних шпінелях

Електропровідність напівпровідникових матеріалів визначається двома механізмами: активаційним і стрибковим [137].

Активаційний механізм провідності має місце тоді [138], коли на рівні Фермі є низька концентрація локалізованих станів і електропровідність визначається дрейфом в електричному полі носіїв заряду, активованих в рівні Фермі в зону провідності або у валентну зону.

Стрибковий механізм електропровідності по локалізованих станах навколо рівня Фермі реалізується при достатньо високій густині локалізованих станів поблизу цього рівня. Стрибковий механізм електропровідності домінує при низьких температурах, а активаційний – при високих.

Свідченням реалізації активаційного механізму електропровідності є наявність прямолінійної ділянки на температурній залежності питомої електропровідності, представленої в координатах $\lg\sigma\left(T^{-1}\right)$. Активаційна електропровідність описується рівнянням

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

ΔE - енергія активації процесу електропровідності в еВ, k - стала Больцмана, σ_0 - значення електропровідності при Т=0 (апроксимоване значення).

Для визначення енергії активації на краях прямолінійної ділянки температурної залежності електропровідності ставлять точки, з яких проводять нормалі до осей координат. (Одержуємо значення $\sigma_1, \sigma_2, T_1, T_2$).

$$\ln\sigma_1 = \ln\sigma_0 - \frac{\Delta E}{kT_1}$$

$$\ln\sigma_2 = \ln\sigma_0 - \frac{\Delta E}{kT_2}$$

Віднімаючи почленно рівняння одержимо:

$$\ln\sigma_1 - \ln\sigma_2 = \frac{\Delta E}{k}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

Звідси, енергія активації визначається як:

$$\Delta E = \frac{\ln\frac{\sigma_1}{\sigma_2} T_1 T_2}{k\left(T_1 - T_2\right)}$$

Температурні дослідження повного комплексного імпедансу шпінелі складу $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$, де $x = 0.2,\ \ 0.4,\ \ 0{,}8$ проводилися на спектрометрі Autolab PGSTAT 12/Fra-2 в діапазоні частот 0,01Гц – 100кГц, в режимі покрокового нагрівання з ізотермічною витримкою після кожних 50 градусів в діапазоні температур 295 – 723 К. На основі імпедансних спектрів отримано частотні і температурні залежності дійсної та уявної частин питомого опору.

Імпедансні спектри в координатах $\rho'' = f\left(\rho'\right)$ (ρ' і ρ'' - відповідно дійсна і уявна частини питомого значення опору як функції частоти) приведені на рис.4.1. Із збільшенням температури опір зразків зменшується, про що свідчить зменшення розмірів дуги. Відношення провідностей при мінімальній (295 К) і максимальній (723 К) температурах складає близько чотири порядки.

Для побудови кривих Арреніуса (залежність провідності від оберненої температури) необхідно було визначити значення провідності σ_{dc} (провідність на постійному струмі) при різних температурах. Для знаходження σ_{dc} можна використати різні методи [139]:

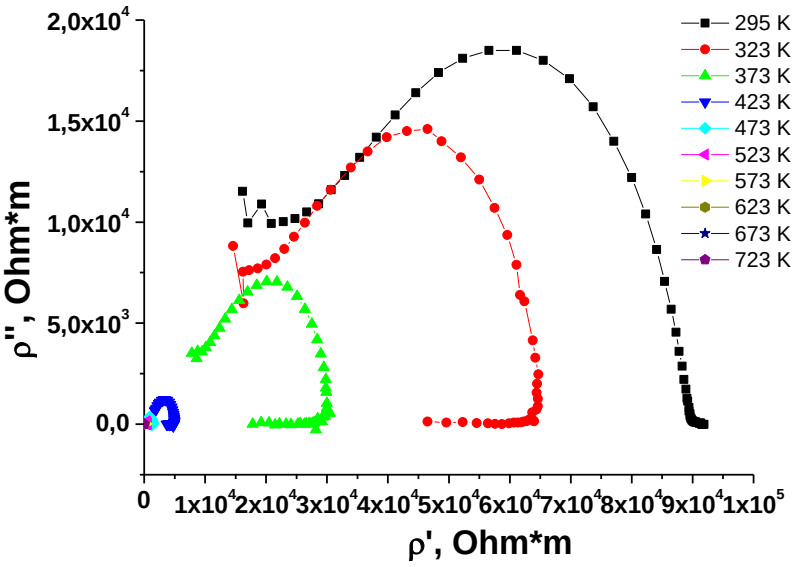


Рис. 4.1. Залежність $\rho''= f(\rho')$ при різних температурах для системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$

1. Будуються залежності $\sigma''(\sigma')$ (рис.4.2). В області низьких частот ці залежності наближаються до лінійних. Екстраполюючи їх до перетину з віссю абсцис, можна безпосередньо знайти σ_{dc} для кожної вибраної температури.

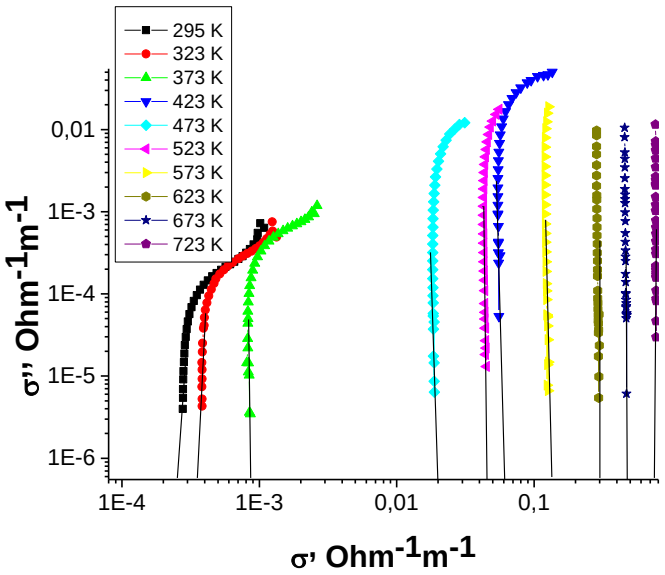


Рис.4.2. Залежність $\sigma''(\sigma')$ при різних температурах для системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$

2. Значення σ_{dc} можна знайти апроксимацією частотної залежності дійсної частини провідності за релаксаційною формулою Дебая [140]

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$$

Нами було визначено σ_{dc} обома методами і отримані значення практично співпадають в межах похибки експерименту.

Таблиця. 4.1

Розраховані значення питомої провідності на постійному струмі σ_{dc} * - отримано із залежності $\sigma''(\sigma')$, а σ_{dc} ** - за релаксаційною формулою,

T, K	σ_{dc} *$\cdot 10^{-4}$, (Ом·м)$^{-1}$-	σ_{dc} **$\cdot 10^{-4}$, (Ом·м)$^{-1}$	ΔE_{dc}, еВ
295	2,69	2,50	1,42
323	4,04	3,50	
373	9,00	8,00	
423	51,00	48,00	
473	191,00	180,00	
523	443,00	420,00	2,46
573	1200,00	1195,00	
623	2800,00	2820,00	
673	4500,00	4480,00	
723	7650,00	7680,00	
похибки	±0,01	±0,01	±0,01

На рис. 4.3 наведені криві Арреніуса для трьох систем (x=0,2, x=0,4 і x=0,8).

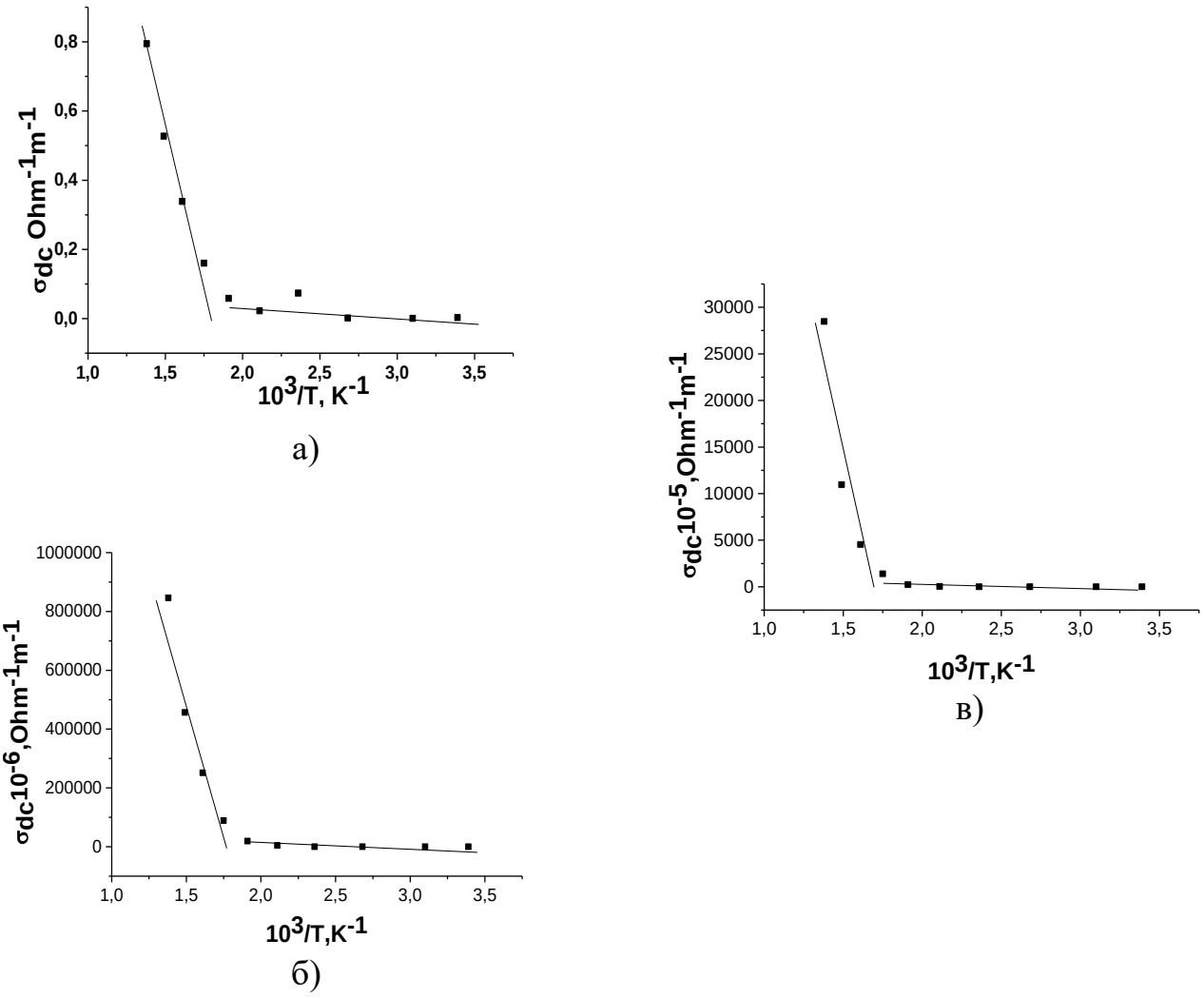


Рис.4.3. Криві Арреніуса для систем з вмістом іонів магнію а) x=0,2, б) x=0,4, в) x=0,8

З рисунку видно, що відрізки прямих, які описують дану залежність, мають різний нахил в області низьких і високих температур. Цим прямим відповідають різні значення енергії активації провідності на постійному струмі [137].

Залежність енергії активації від вмісту іонів магнію наведена на рис.4.4.

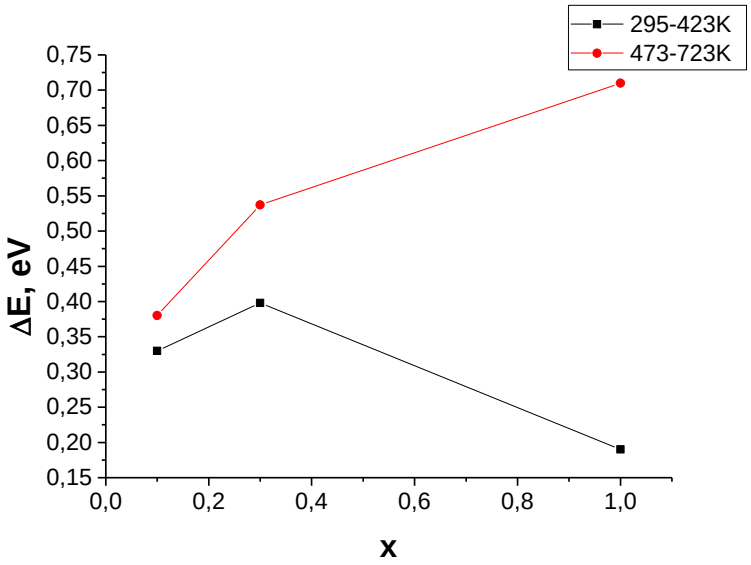


Рис. 4.4. Залежність енергії активації від вмісту іонів магнію

У високотемпературній області енергія активації збільшується із збільшенням вмісту магнію в структурі від 0,38 еВ при x=0,2 до 0,7 еВ при x0,8.

Свідченням реалізації стрибкового механізму електропровідності по локалізованих станах навколо рівня Фермі є наявність прямолінійної ділянки на температурній залежності питомої електропровідності, побудованої в координатах $\lg\sigma\left(T^{-\frac{1}{4}}\right)$ [138]. Ця залежність наведена на рис. 4.5, відповідна температурна залежність описується рівнянням Мотта [139]:

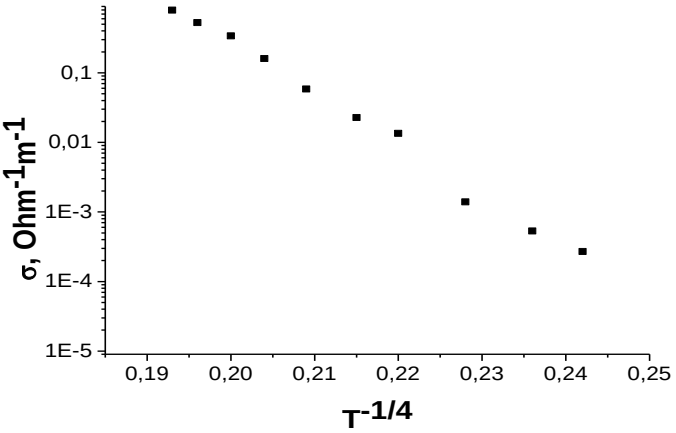


Рис. 4.5. Залежність провідності σ_{dc} від $T^{-\frac{1}{4}}$.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{T_0^{-\frac{1}{4}}}{T^{-\frac{1}{4}}}\right)$$

або

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - \frac{T_0^{-\frac{1}{4}}}{T^{-\frac{1}{4}}}$$

Густину станів на рівні Фермі $N(E_F)$ можна розрахувати з виразу [141]:

$$T_0^{\frac{1}{4}} = \frac{18a^3}{k_b N(E_F)}$$

T_0 – стала, яка визначається з нахилу кривої в координатах $\lg\sigma\left(T^{-\frac{1}{4}}\right)$, a - величина, яка характеризує затухання хвильової функції із збільшенням відстані від вузла; k_b - стала Больцмана.

T_0 визначають із залежності $\lg\sigma\left(T^{-\frac{1}{4}}\right)$ аналогічно до того, як ми визначали енергію активації провідності. На кінцях лінійної залежності знаходимо значення $\sigma_1, \sigma_2, T_1, T_2$

$$\ln\sigma_1 = \ln\sigma_0 - \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{-\frac{1}{4}}$$

$$\ln\sigma_2 = \ln\sigma_0 - \left(\frac{T_0}{T_2}\right)^{-\frac{1}{4}}$$

$$T_0^{\frac{1}{4}} = \frac{\ln\frac{\sigma_1}{\sigma_2} T_1^{\frac{1}{4}} T_2^{\frac{1}{4}}}{T_2^{\frac{1}{4}} - T_1^{\frac{1}{4}}}$$

Тоді

$$N(E_F) = \frac{18a^3}{T_0 k_b}$$

Оскільки в останньому виразі є невідома величина a, то можна оцінити відносну зміну густини станів на рівні Фермі при зміні вмісту іонів магнію

$$\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_0} = \frac{T_{02}}{T_{01}}$$

За нормуючу систему нами була вибрана незаміщена шпінель складу $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Залежність відносної зміни густини станів поблизу рівня Фермі від вмісту магнію у структурі наведена на рис.4.6.

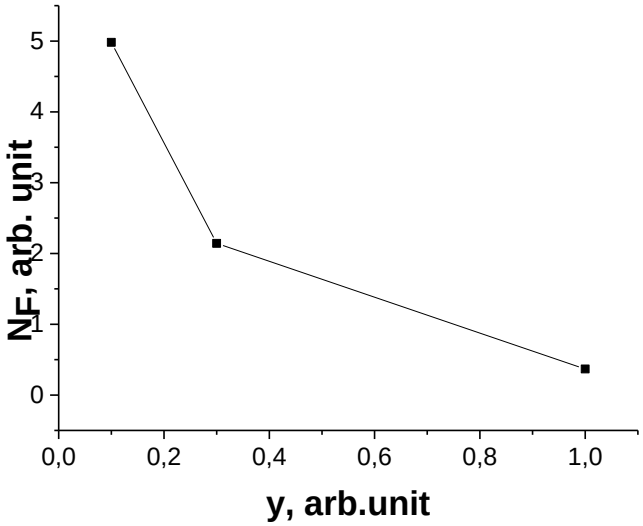


Рис. 4.6. Відносна зміна густини станів поблизу рівня Фермі з концентрацією іонів магнію

Загальною тенденцією для всіх систем є те, що із зростанням вмісту іонів магнію в заміщених літій-залізних шпінелях відносна зміна густини станів порівняно з вихідним (незаміщеним) зразком зменшується. Так при x=0,2 $\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_0}$=4,98 . Це є свідченням домінування стрибкового механізму над активаційним при даній

концентрації. При x=0,4 - $\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_0}$=2,14, і при збільшенні концентрації магнію до x=0,8 - $\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_3}$=0,37 Тобто, густина станів зменшується, що може бути наслідком збільшення концентрації іонів магнію з відносно низьким вмістом електронів порівняно із залізом, який заміщується на магній.

Оскільки дана система містить іони літію, які порівняно слабо зв'язані у структурі, то можливий ще один механізм провідності – іонний, викликаний дрейфом іонів Li^+ у зовнішньому прикладеному електричному полі. Очевидно, величина такої провідності зумовлена концентрацією літію, здатного переміщатися по каналах шпінельної структури. Провідність при такому механізмі визначається із співвідношення:

$$\sigma(T) = \frac{A}{T}\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right),$$

Де $\sigma(T)$ - електропровідність, зумовлена термічно активованими процесами переносу заряду, ΔE - енергія активації провідності, Т – абсолютна температура, k_b - стала Больцмана, А – коефіцієнт пропорційності, зумовлений транспортними властивостями іонів літію

$$A = \frac{nq^2\lambda^2\nu}{6k_b}.$$

Де n, q, λ - відповідно концентрація, заряд і довжина вільного пробігу носіїв заряду (в даному випадку іонів літію), ν - частота коливань іонів у вузлах кристалічної гратки. Вважаючи, що при допіюванні магнієм q, λ, ν не змінюються, можна оцінити, як змінюється концентрація іонів літію, що беруть участь у перенесенні заряду. Розраховані значення енергії активації та коефіцієнта А наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Розраховані значення параметрів електропровідності іонного типу

x	Енергія активації ΔE, еВ	Коефіцієнт пропорційності А $\cdot 10^3$, $Ом^{-1}м^{-1}К^{-1}$
0,2	0,38	1,06
0,4	0,54	1,45
0,8	0,71	0,01
похибки	±0,01	±0,01

Як видно з таблиці, із збільшенням вмісту іонів магнію енергія активації іонного типу провідності зростає, однак концентрація іонів магнію, що бере участь у переносі заряду з концентрацією змінюється немонотонно: досягає максимуму при x=0,4 і зменшується до 0,01 при збільшенні x до 0,8.

Загальний вигляд кривих Арреніуса свідчить про наявність у магній-заміщеній літій-залізній шпінелі двох механізмів провідності: активаційного (при високих температурах) та стрибкового (при низьких температурах). При температурах 423-473К має місце перехід від одного механізму до іншого.

Заміщення заліза іонами магнію призводить до зростання густини станів поблизу рівня Фермі порівняно з незаміщеним зразком (при x=0,2 $\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_0}$=4,98), що свідчить про домінування стрибкового механізму. При подальшому збільшенні вмісту іонів магнію (до x=0,8), густина станів зменшується майже за експоненціальним законом і супроводжується збільшенням ширини забороненої зони про що свідчить зростання енергії активації носіїв струму у високотемпературному діапазоні.

Концентрація носіїв іонного типу провідності є максимальною при вмісті іонів магнію x=0,4, а із збільшенням цих іонів до x=0,8 – зменшується, що , очевидно викликано зв’язуванням літію у структурі. Нестехіометричне допіювання магнієм у великих кількостях є причиною утворення структурних точкових дефектів типу катіонних вакансій, що, можливо, є причиною зменшення концентрації носіїв

іонного типу провідності. Однак встановлення механізму іонної провідності і його залежності від складу потребує додаткових досліджень.

4.2. Діелектрична дисперсія магній-заміщених літієвих феритів

На рис.4.7 наведено зміну діелектричної сталої (ε') як функції частоти від 0,01 до 10^5 Гц. В досліджуваному частотному діапазоні система виявила сильну діелектричну дисперсію [142]. 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.

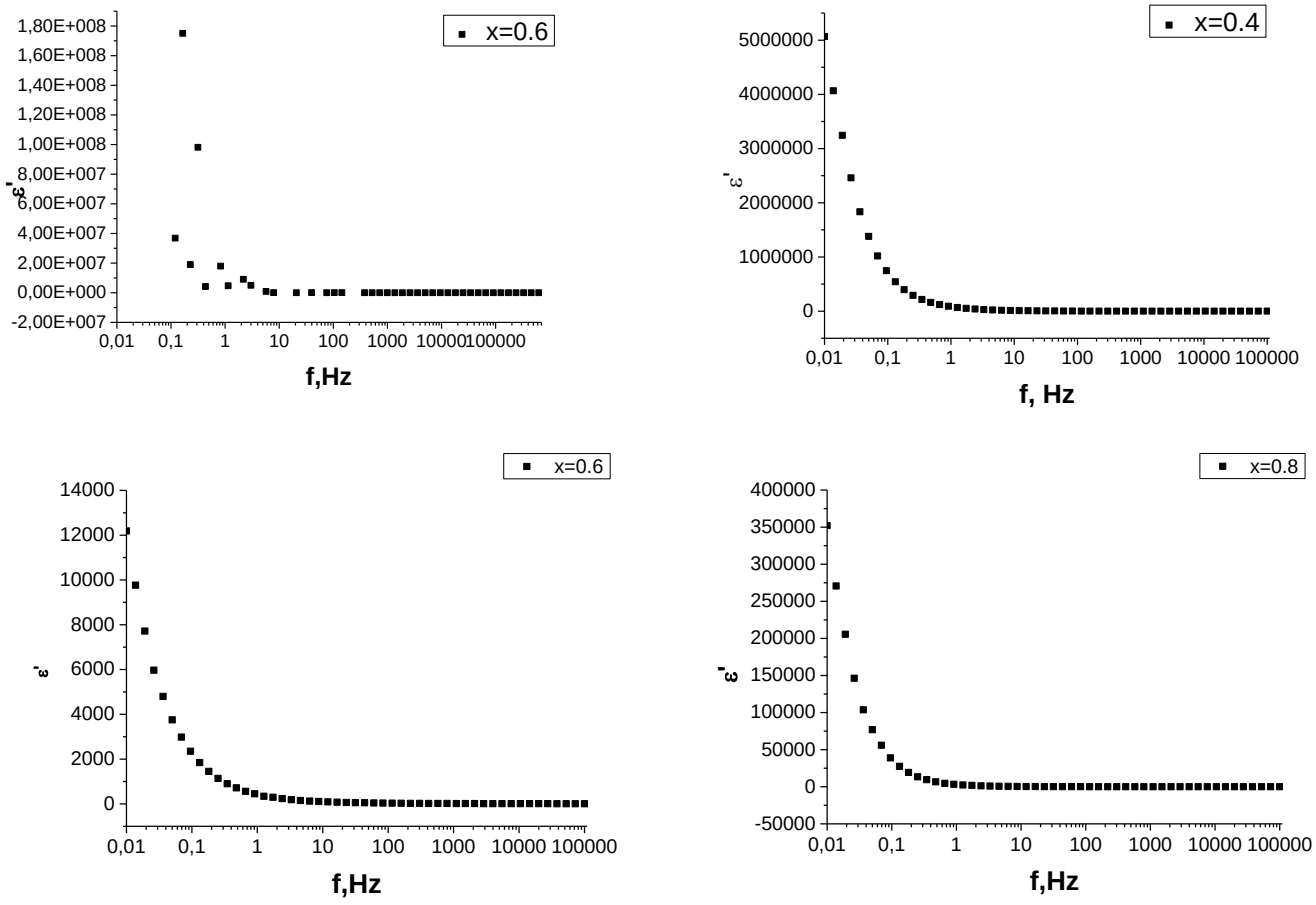


Рис.4.7 Залежність дійсної частини діелектричної проникності (ε') від частоти прикладеного поля систем $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$, $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$, $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ та $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$, синтезованої методом золь-гель автоспалювання

Діелектрична дисперсія в цілому може бути описана на основі чотирьох фундаментальних поляризаційних механізмів, що існують в матеріалах [143]. Це є електронна, іоннна, диполярна 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 типу зв'язку дає іонну поляризацію. Ці дві поляризації зазвичай мають місце при дуже високих частотах в області 1 ГГц-1 ТГц. Тенденція орієнтації диполів вздовж напрямку поля спричиняє ріст диполярної поляризації, тоді як накопичення зарядів на поверхні електродів чи міжфазних границях в багатофазному 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 диполярної 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 [144]. 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 механізмами, а саме дипольно-

орієнтаційним, викликаним локальним зміщенням електронів під дією прикладеного поля і міжграничним.

На рис. 4.8 наведена зміна діелектричного тангенсу втрат ($\tan\delta$) при кімнатній температурі як функції частоти.

Частотна поведінка $\tan\delta$ є типовою для феритів [145], його значення зменшується із збільшенням частоти і швидкість його зменшення є більшою в області малих частот, на високих частотах $\tan\delta$ залишається майже сталим і складає значення порядку 0,1-0,5 при частотах > 100 Гц. Діелектричний тангенс втрат залежить від декількох факторів: стехіометрії, концентрації іонів Fe^{2+}, структурної однорідності, які залежать від методу приготування і складу зразків [146-149]. Оскільки мікроструктура дрібнодисперсних матеріалів, а саме синтезованої системи, є сукупністю зерен, границь зерен і структурних дефектів, то такі зразки в цілому показують високий опір при низьких частотах, за рахунок вкладу у опір границь зерен і низький опір при високих частотах, де домінуючим є вклад у опір зерен, в яких перенесення електронів здійснюється шляхом стрибка між іонами заліза , що перебувають в різному валентному стані.

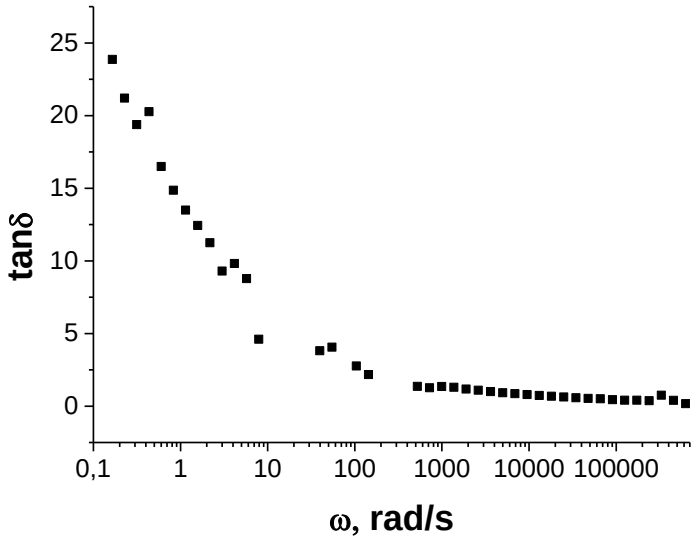


Рис.4.8 Залежність діелектричного тангенсу втрат ($\tan\delta$) від частоти системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$, синтезованої методом золь-гель автоспалювання

На рис 4.9 наведені частотні залежності тангенсу втрат систем складу $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$, $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ та $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$.

З рисунку видно, що залежності тангенсу втрат від частоти для систем $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$ і $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ характеризуються наявністю піка (для системи $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$ їх два з вершинами в області частот 10 і 1000 Гц), що вказує на резонансний характер процесів поляризацій в цих системах.

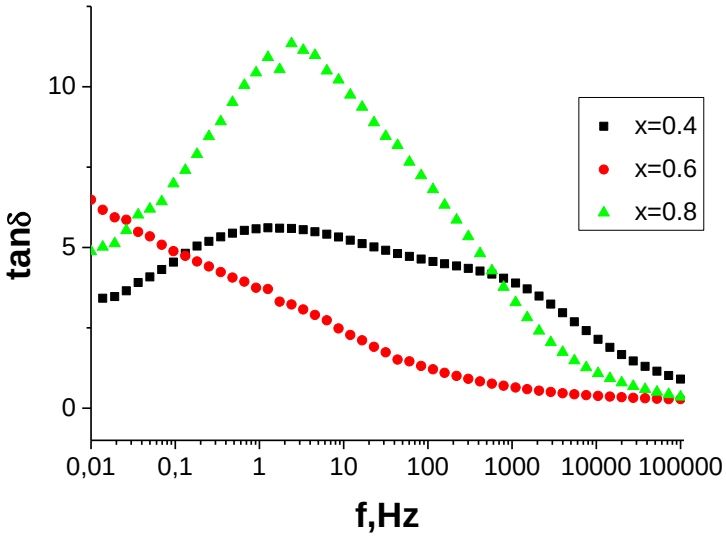


Рис. 4.9. Залежність діелектричного тангенсу втрат ($\tan\delta$) від частоти систем $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$, $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ та $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$, синтезованих методом золь-гель автоспалювання

Максимум в $tg\delta(f)$ може спостерігатися, коли частота перескоку приблизно рівна частоті зовнішнього прикладеного поля. Умови для спостереження максимуму в $tg\delta(f)$ задаються співвідношенням [150]:

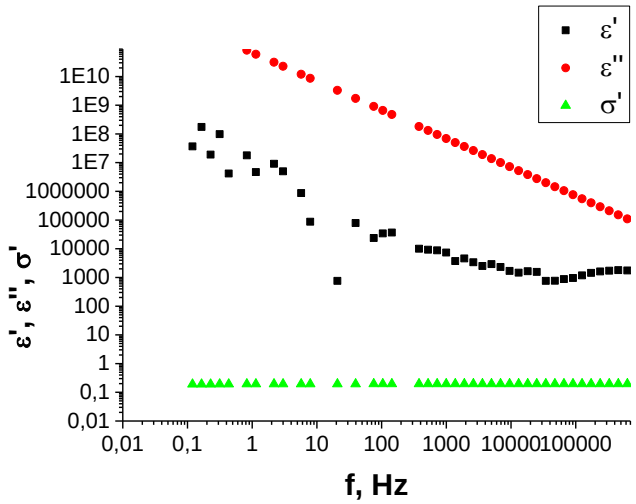
$$\omega'\tau \approx 1$$

де $\omega' = 2\pi f_{\max}$ і $f_{\max}$ є пропорційним до імовірності перескоку, τ - час релаксації.

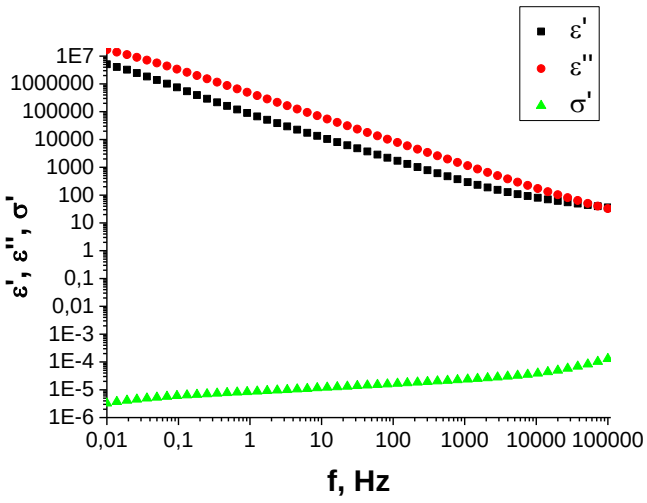
Інше пояснення виникнення піка у зміні тангенсу втрат з частотою можна зробити з врахуванням дисперсії діелектричної сталої. Присутність такого максимуму можна пояснити тим, що швидкість зменшення дійсної частини діелектричної проникності в області частот $f \prec f_{\max}$ зростає, а при $f \succ f_{\max}$ зменшується (як це видно з рис.4.10), що і може бути причиною виникнення піку на залежності $tg\delta(f)$. Подвійний пік у частотній залежності тангенсу втрат для системи $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$ очевидно пов'язаний як з процесами перескоку електронів, так і порляризацією границь зерен, які в дрібнодисперсних матеріалах вносять значний питомий вклад як в процеси провідності, так і в процеси поляризації за рахунок скупчення на них дефектів і різного роду неоднорідностей.

На рис. 4.10 представлені частотні залежності дійсної, уявної частин діелектричної проникності та провідності для вказаних систем. Залежності приведені в логарифмічному масштабі для обох осей з метою оцінки зміни характеру залежностей від вмісту іонів магнію.

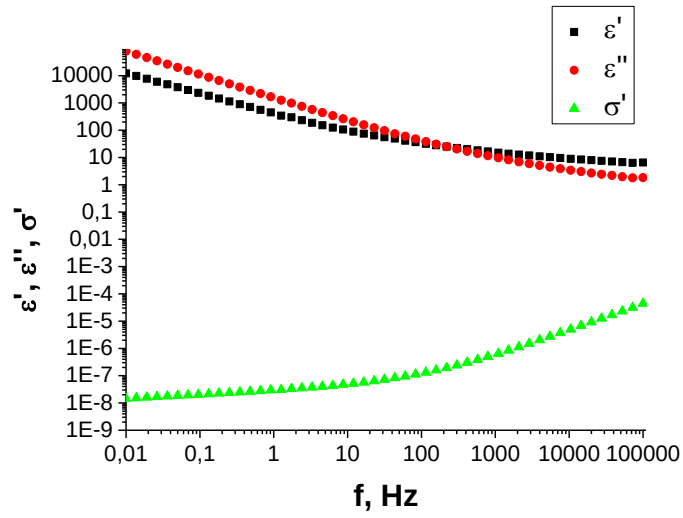
Основною тенденцією для всіх зразків є те, що ε' і ε'' зменшуються із збільшенням частоти f. Причому у подвійному логарифмічному масштабі уявна частина діелектричної проникності змінюється лінійно, а дійсна частина має широкий мінімум. Такий характер поведінки $\varepsilon(f)$ можна якісно пояснити на основі механізму поляризаційного процесу у фериті. Внаслідок електронного обміну $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ виникає локальне зміщення електрона в напрямку прикладеного електричного поля. Ці зміщення визначають поляризацію фериту [151]. Відомо, що поляризація призводить до пониження електричного поля всередині зразка. Зменшення поляризації із збільшенням частоти має місце тому, що при певній частоті електричного поля електронний обмін між Fe^{2+} і Fe^{3+} не здійснюється внаслідок впливу прикладеного поля.



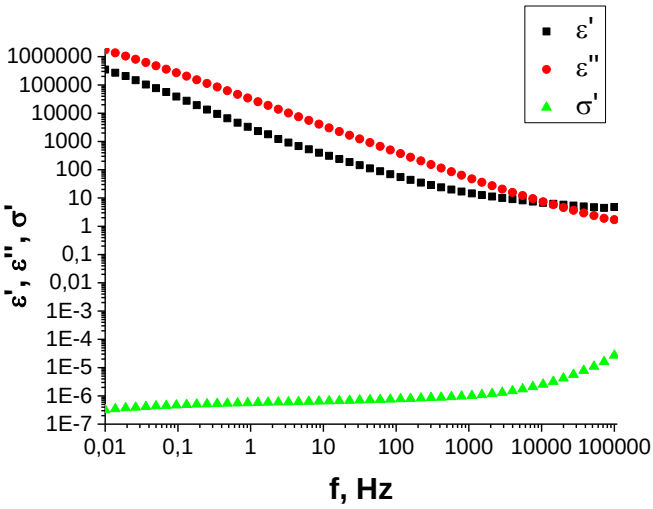
Система $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$



Система $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$



Система $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$



Система $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$

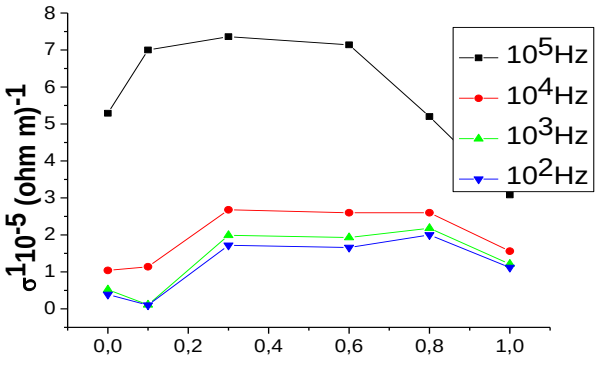
Рис. 4.10. Частотні залежності дійсної, уявної частин діелектричної проникності та провідності для систем $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$, $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$, $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ та $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$, синтезованих методом золь-гель автоспалювання

У роботі [152] нами було показано, що для системи $Li_{0.5}Fe_{2.4}Mg_{0.1}O_4$ характерним є два значення власної діелектричної проникності при постійному полі:

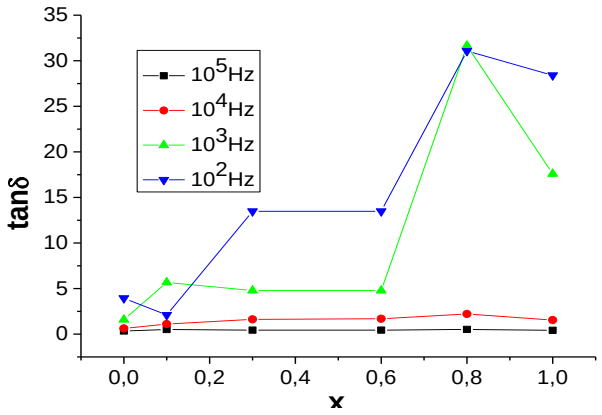
ε_1=46,6 та ε_2=873, що відповідає діелектричним властивостям зерен та міжзеренних границь, відповідно. Частоти, для яких було отримано ці значення відповідають частотам, на яких спостерігаються максимуми на залежності $tg\delta(f)$. Очевидно, дисперсія дійсної частини діелектричної проникності для зерен і міжзеренних границь є різною і їх вплив проявляється в асиметричності форми логарифму частотної залежності тангенса втрат. Тобто, у випадку магній-заміщених літій-залізних шпінелей переважаючим є резонансний характер поведінки частотної залежності діелектричної проникності.

Залежності діелектричних і провідних властивостей $(tg\delta, \varepsilon', \sigma')$ від вмісту магнію в $Li-Fe$ шпінелях при кімнатній температурі для різних діапазонів частот, наведені на рис. 4.11.

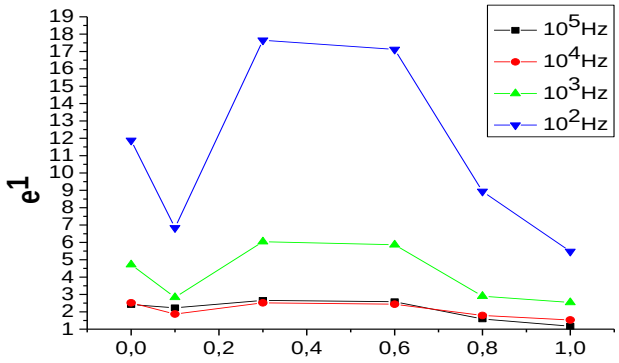
Ці залежності можна розбити на дві області для $x \prec 0.5$ і для $x \succ 0.5$. Дані Х-променевих та мессбауерівських досліджень для цих систем [153] свідчать про те, що в концентраційній області $x \prec 0.5$ домінуючим є дальній порядок, а для $x \succ 0.5$ - ближній. Ці результати вказують на вплив структури на процеси поляризації та діелектричні властивості цих систем. Залежність діелектричних властивостей від складу можна пояснити з позицій механізму поляризації, а саме: обмінна взаємодія $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ призводить до локального зміщення електронів у напрямку електричного поля, що визначає поляризацію структури. Іони Fe^{2+}, що беруть участь у електронній обмінній взаємодії є відповідальними за поляризацію в концентраційному діапазоні $x \prec 0.5$, однак, при збільшенні вмісту іонів магнію, число іонів Fe^{2+} зменшується і відповідно зменшується поляризація в результаті постійного зменшення діелектричних властивостей. Таким чином, кількість іонів Fe^{2+} відіграє домінуючу роль в механізмах діелектричної поляризації.



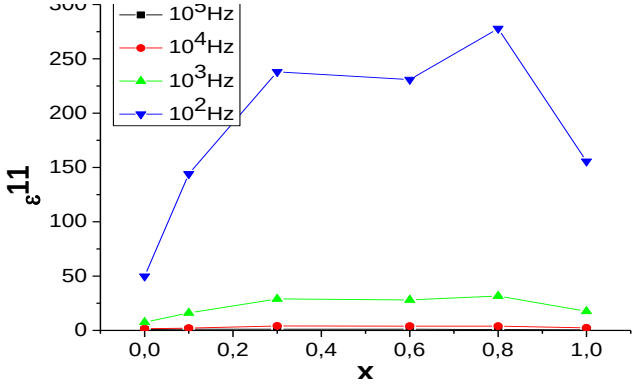
а



б



в



г

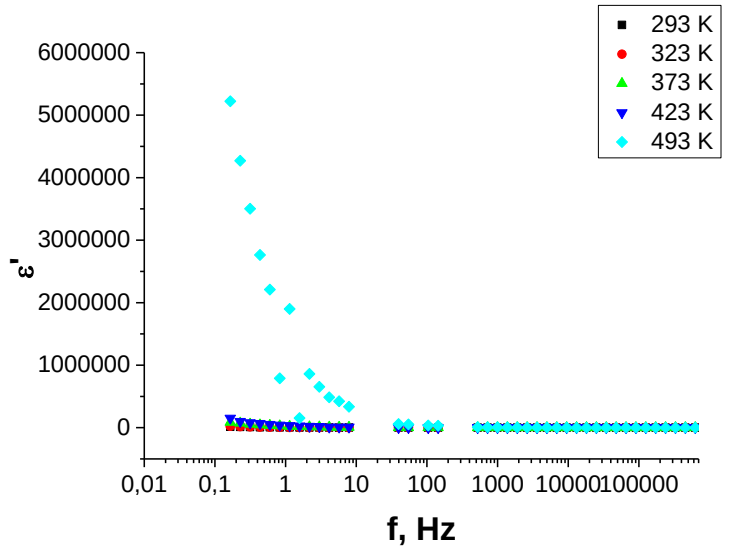
Рис. 4.11.Залежність електричних параметрів: провідності (а), тангенсу втрат (б), дійсної (в) і уявної (г) частин діелектричної проникності від складу при різних частотах

Як видно з рисунку зі збільшенням частоти провідність всіх систем зростає (рис. 4.11, а), а значення тангенсу втрат (рис. 4.11, б) і діелектричної проникності (рис. 4.11, в, г)зменшується. Важливо відмітити, що при частотах порядку 10^5 Гц втрати систем стають дуже малі, що підтверджує ефективність роботи досліджуваних систем в області високих частот.

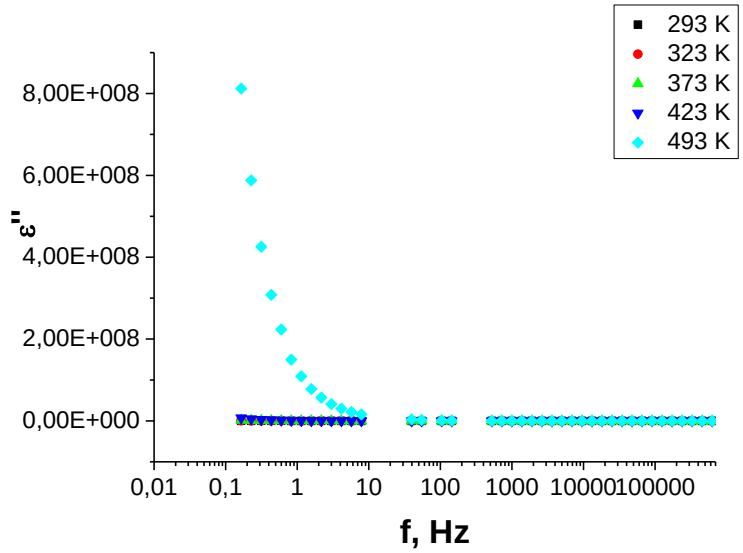
4.3. Температурна залежність діелектричної сталої системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$

На рис. 4.12 наведено зміну діелектричної сталої (ε') як функції частоти від 0,01 до 10^5 Гц при різних температурах.

Зі збільшенням температури низькочастотна ділянка залежності різко зростає, а частотно незалежна область зміщується в бік високих частот. Так, температурні залежності ε' і ε" можуть бути викликані поляризаційними ефектами. Ряд авторів [154-158] показали, що механізм діелектричної поляризації подібний до механізму провідності, і підтверджують, що результат взаємодії при обміні електронами призводить до локального зміщення електронів в напрямку електричного поля, що і визначає поляризацію феритів. Зміна просторової поляризації визначається кількістю просторових носіїв заряду. Із збільшенням температури число носіїв заряду збільшується, в результаті чого збільшується викликана ними просторова поляризація і як результат зростають діелектричні властивості [151].



а)



б)

Рис. 4.12. Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності при різних температурах, а) зміна дійсної частини діелектричної проникності, б) – уявної

ε' збільшується швидше в низькотемпературному діапазоні (T<500K), тоді як у високотемпературній області (T>500K) ε' досягає стабільного значення. Для низькотемпературної області поляризація збільшується із зростанням поля а також з числом носіїв струму, що збільшується із зростанням температури. Обидва впливи (збільшення температури і частоти) призводять до збільшення ε'. Для

високотемпературної області досягається насичення генерації носіїв заряду. Таким чином, електронний обмін ($Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$) не встигає слідувати за зміною поля, і таким чином, діелектрична стала ε' зменшується. Також було виявлено, що ε' досягає максимального значення при низькій температурі і високій частоті і мінімального при високій температурі і низькій частоті.

На рис. 4.13 наведені температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ при різних частотах.

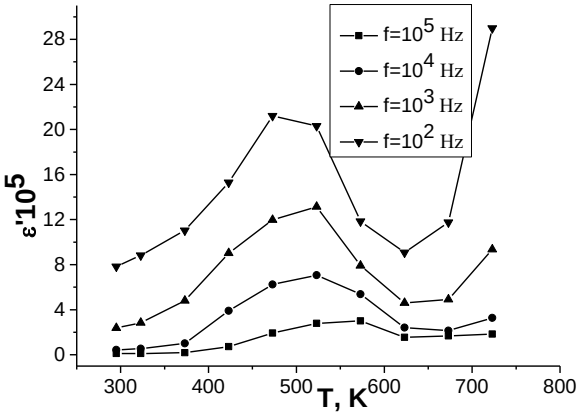


Рис.4.13. Залежність дійсної частини діелектричної проникності від температури при різних частотах системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$, синтезованої методом золь-гель автоспалювання

Можна відмітити, що температурна залежність діелектричної проникності характеризується наявністю піка в області температур 450-550К, 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, викликаної присутністю значної кількості міжзеренних границь, що є стоком нескомпенсованих 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 $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$, 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, будуть 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, зазнає 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 спостерігалося в роботах [159, 160].

Спостережувана в даній роботі температурна залежність діелектричної сталої може бути описана релаксацією типу Дебая [161], яка може бути записана як

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega t)^2} \tag{4.1}$$

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, викликаною 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 [149, 150]

$$\Delta\varepsilon = \frac{N\mu^2}{3k_B T} \tag{4.2}$$

де μ - це дипольний момент і N число стрибків заряду, що змінюються з температурою згідно наступного термічно активованого відношення [162]

$$N = N_0 \exp(E/k_B T) \tag{4.3}$$

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

$$\Delta\varepsilon = N_0 \exp(E/k_B T) * (\mu^2/3k_B T) \tag{4.4}$$

Час релаксації для системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$, отриманої за методом золь-гель авто спалювання, розрахований за рівнянням (1) при частоті і температурі, що відповідають утворення піка складає значення порядку 10^{-6} с. Отримане значення є дещо більшим, порівняно зі сполуками, отриманими твердофазним методом [163], однак це можна пояснити високою дисперсністю системи.

4.4. АС провідність

На рис.4.14 представлена частотна залежність дійсної частини провідності.

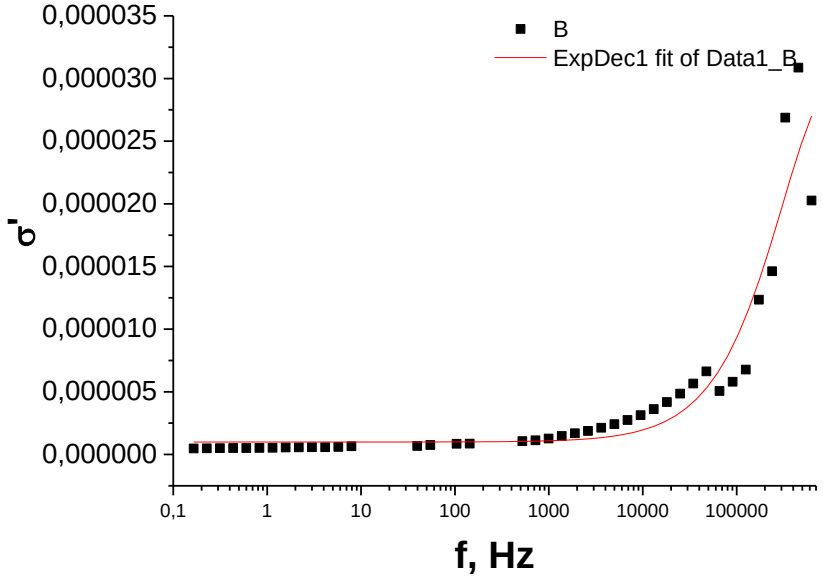


Рис.4.14. Залежність дійсної частини провідності (σ') від частоти системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$, синтезованої методом золь-гель автоспалювання

В області частот $f \leq 10^4$ Гц σ майже не змінюється з частотою, однак при $f \succ 10^4$ Гц спостерігається зміна останньої [164]. Провідність збільшується із зростанням частоти. Частотну залежність АС провідності можна пояснити на основі теореми Купса [152] 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. Релаксація σ може бути описана з позиції релаксаційних формул [165]:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_{нч} + \frac{\sigma_{нч} - \sigma_{вч}}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad (4.5)$$

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 $\omega = 2\pi f$.

Час релаксації τ для синтезованої системи було розраховано за формулою (4.5) і використано для наближення експериментальної кривої $\sigma(f)$ (рис.4.13 і 4.14).

В роботі [155] частотний відгук σ_{ac} в феритах і мультифероїдах 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 гратки до форми поляронів. Якщо просторові розміри такого спотворення чи деформації вздовж гратки має порядок сталої гратки, формуються малі полярони, тоді як формування великих поляронів має місце, коли деформація перевищує сталу гратки. Модель великих поляронів зазвичай береться 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 4.13, 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 стрибок зв'язаних електронів між іонами Fe^{2+}, Fe^{3+}.

На рис. 4.15, а наведені частотні залежності дійсної частини провідності при різних концентраціях іонів магнію. На рис. 4.15 б, в, г наведені результати наближення за фрактально-степеневим законом. Апроксимоване за формулою (4.5) значення $\sigma_{dc} = \sigma_{нч}$ використовувалось для отримання температурної залежності провідності, наведеної на рис. 4.16.

Температурна залежність провідності синтезованої системи показала, що для неї властивий напівпровідниковий характер провідності, що описується

співвідношенням виду $\sigma = \sigma_0 \exp\left[-E_0/(kT)\right]$, де σ_0 - апроксимоване значення електропровідності при T=0, E_0 - енергія активації електропровідності, k - стала Больцмана, T – абсолютна температура.

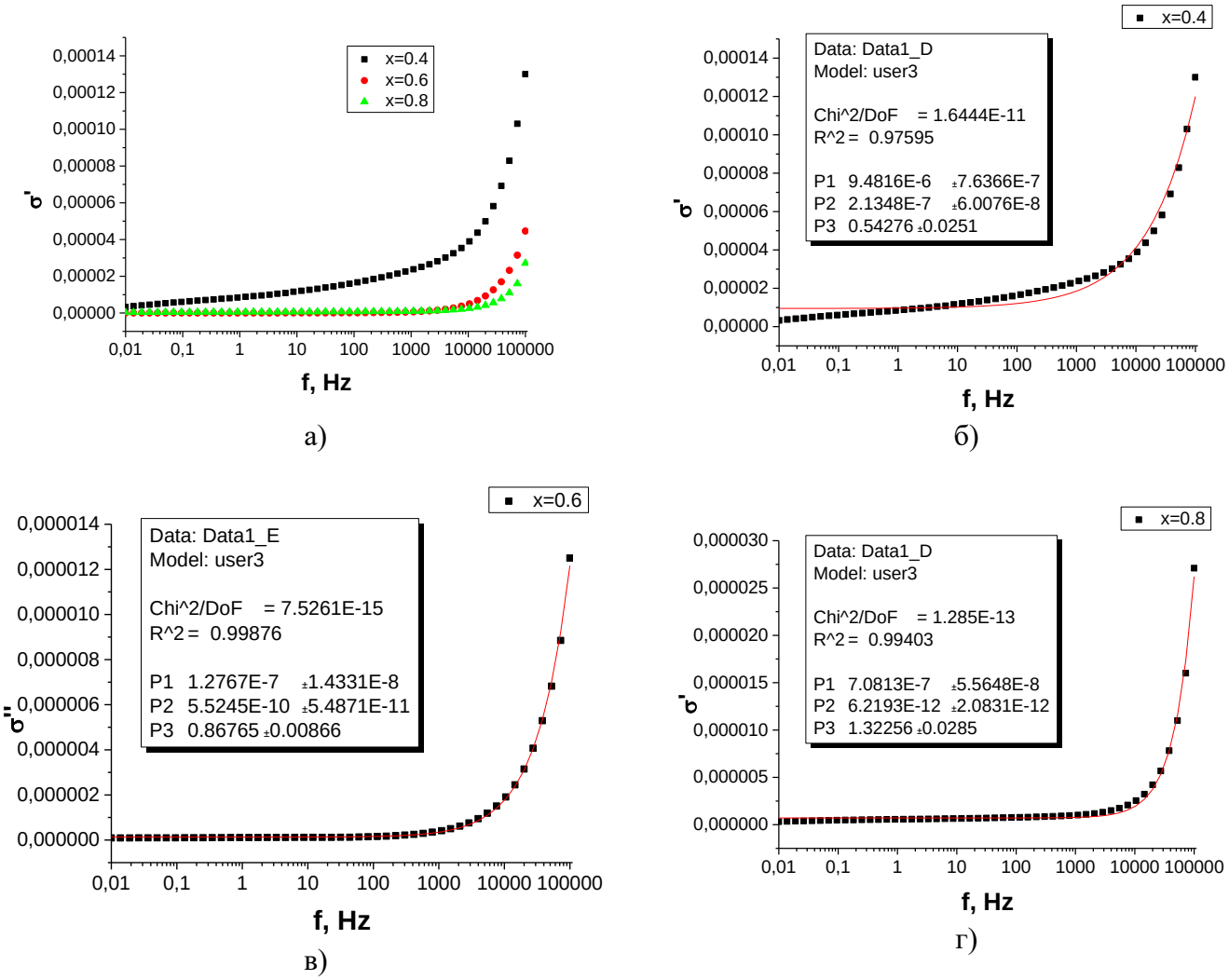


Рис. 4.15. Частотні залежності дійсної частини провідності для систем складів $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$, $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ і $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ (а); на рис. б, в і г наведені результати моделювання за фрактально-степеневим законом $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$

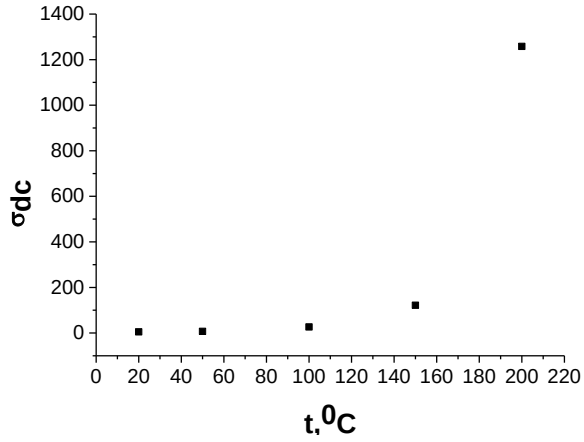


Рис.4.16. Залежність провідності на постійному струмі (σ_{dc}) від температури системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$, синтезованої методом золь-гель автоспалювання

В координатах Арреніуса $\ln\sigma_{dc}\left(10^3/T\right)$ (рис 4.17) температурна залежність провідності апроксимується прямими в області високих (523-773К) і низьких (295-373К) 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.

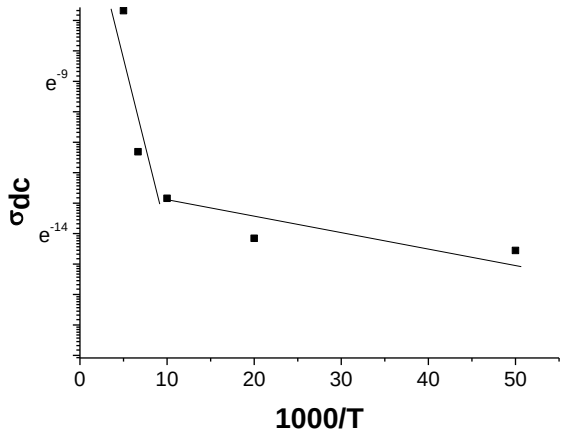


Рис.4.17. Крива Арреніуса для системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$, синтезованої методом золь-гель автоспалювання

Розраховані значення енергій активації високотемпературного 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

$$d_A = 0.25a\sqrt{3}$$
$$d_B = 0.25a\sqrt{2} \qquad (4.6)$$

відповідно складала 3,610±0,002 Å (d_A) і 2,950±0,002 Å (d_B). Оскільки в тетрапідгратці присутність іонів Fe^{2+} малоймовірна, то така міграція електронів здійснюється в основному по октапідгратках, а також по границях зерен, де можливе зосередження значної кількості структурних дефектів [166].

На рис. 4.18 представлена частотна залежність дійсної частини провідності системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ при різних температурах.

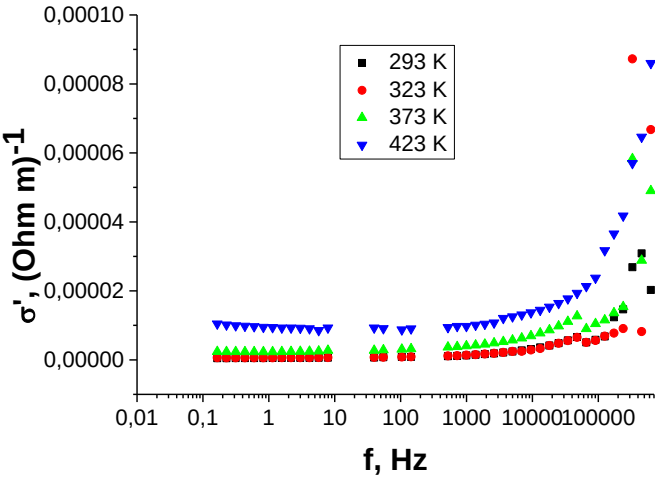


Рис. 4.18. Дійсна частина провідності як функція частоти

На рисунку 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. 4.19. представлене наближення частотної залежності провідності законом Йончера (фрактально-степеневим законом) $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$, в якому σ_0 - частотно-незалежне значення провідності (або dc провідність), А – коефіцієнт, що залежить від частоти і температури, а показник степеня s характеризує механізм провідності.

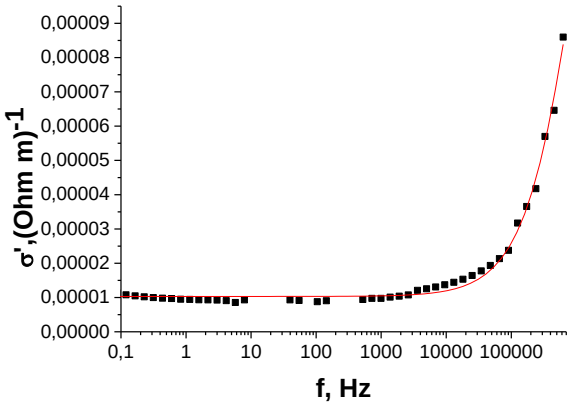


Рис. 4.19. Частотна залежність провідності за кімнатної температури та її наближення за фрактально-степеневим законои

В області частот $f \leq 10^4$ Гц σ майже не змінюється з частотою, однак при $f \succ 10^4$ 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. 4.20. приведенні частотні залежності дійсної (а) і уявної (б) частини питомого опору.

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.

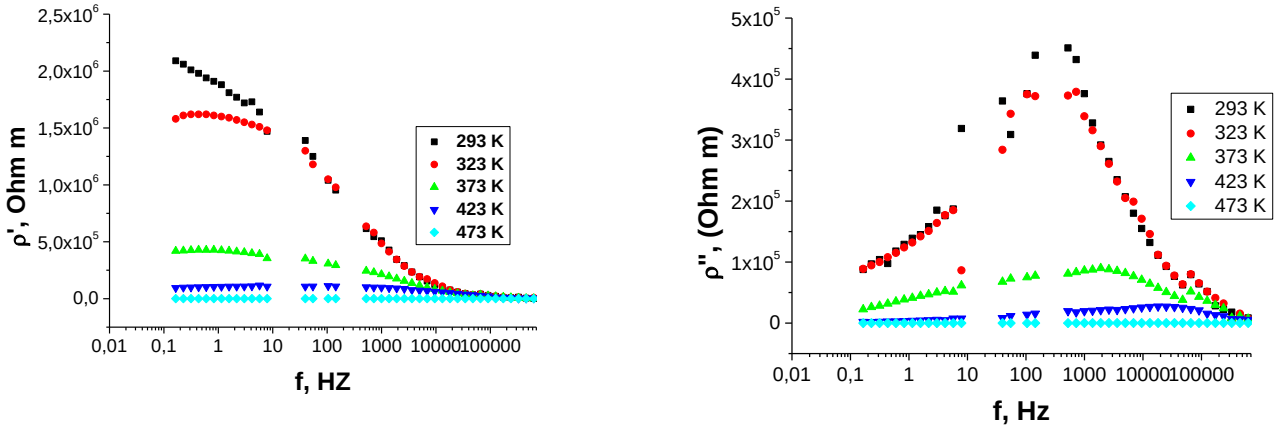


Рис.4.20. Частотна залежність дійсної і уявної частин питомого опору при різних температурах

Температурні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності і питомого опору наведені на рис. 4.21 і рис. 4.22.

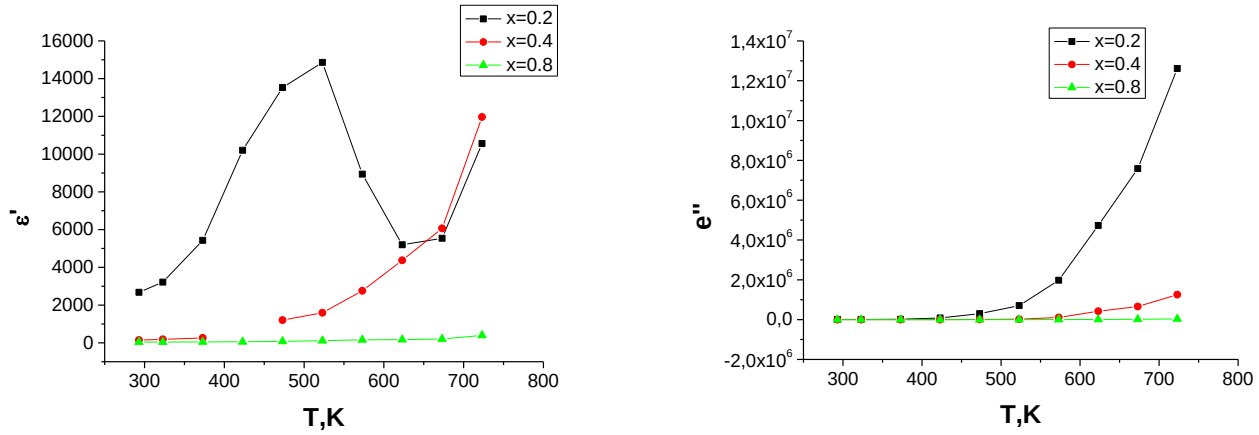


Рис. 4.21. Залежність дійсної (а) і уявної (б) частини діелектричної проникності для систем складу $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$, де x= 0,2; 0, 0.4 і 0.8

Аномальна поведінка дійсної частини діелектричної проникності (рис.4.21, а) спостерігається тільки для складу $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$. Із збільшенням вмісту іонів магнію ($x \geq 0.4$), температурна залежність $\varepsilon'(T)$ носить монотонний характер, типовий, для більшості феритів. Аналогічний характер носить залежність уявної частини діелектричної проникноств від температури для всіх складів (рис. 4.21,б).

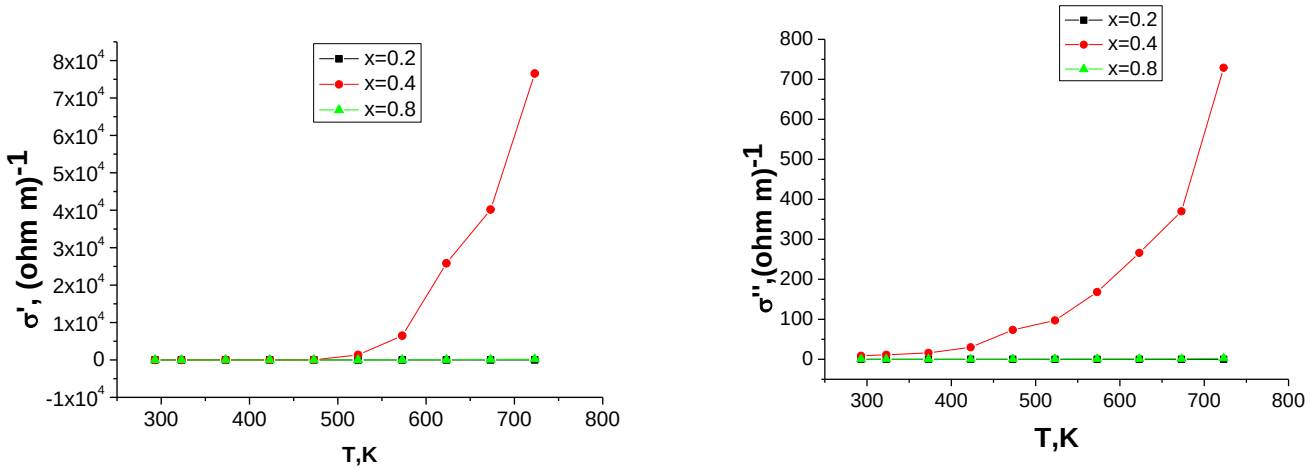


Рис. 4.22. Залежність дійсної (а) і уявної (б) частини питомої провідності для систем складу $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$, де x= 0,2; 0,4 і 0.8.

Температурна залежність тангенсу втрат наведена на рис. 4.23. Область температур ло 500 К характеризується малими значеннями тангенсу втрат для всіх досліджуваних складів. В області температур $T \succ 500K$ значення тангенсу втрат для системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ зазнає різкого зростання і досягає максимуму при температурі ~650К. Очевидно це пов'язано з аномальною поведінкою дійсної частини діелектричної проникності зразка цієї серії. Є підстава припустити, що при температурі ~650К зразок складу $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ проявляє сегнетоелектричні властивості. Із збільшенням вмісту іонів магнію в зразку ($x \geq 0.4$) діелектричні втрати різко падають (рис. 4.23), зазнаючи незначного зростання при збільшенні температури.

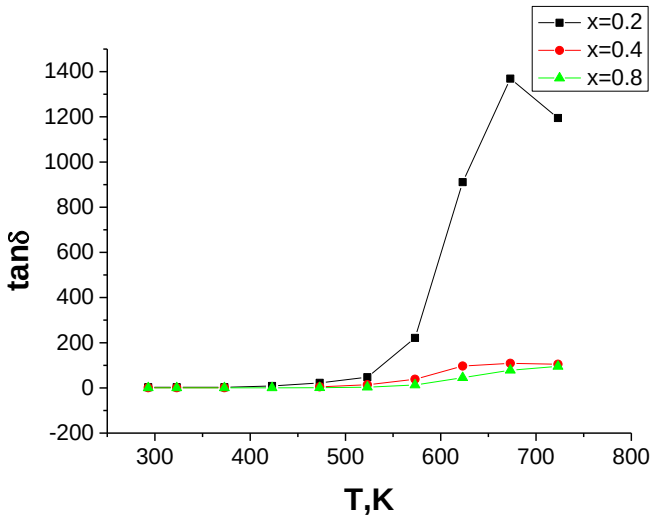


Рис. 4.23. Температурна залежність тангенса втрат

Таким чином, заміщення іонами магнію призводить до зменшення тангенсу втрат у широкому температурному діапазоні.

Для синтезованих зразків досліджувалася зміна провідності з температурою, частотою і складом. На рис 4.24 наведене відношення $\ln \sigma T$ від T^{-1} при різних частотах.

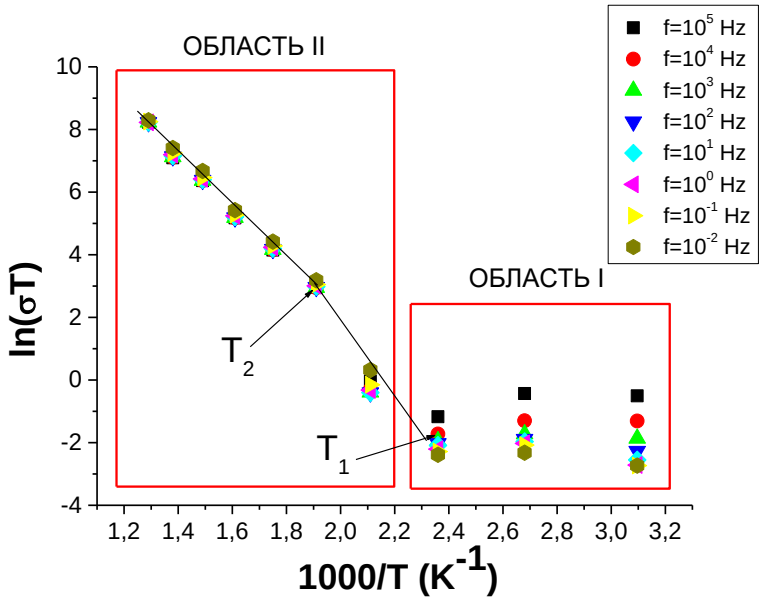


Рис. 4.24. Залежності Арреніуса для частот 10^{-2} до 10^5 Гц у випадку системи складу $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$, синтезованого методом золь-гель автоспалювання.

Як видно з рисунку, провідність збільшується із збільшенням температури із зміною нахилу в області кімнатних температур і 423К (позначено стрілкою). Температурна залежність електричної провідності згідно стрибкового механізму задається співвідношенням [146]:

$$\sigma = \frac{ne^2d^2\nu}{kT}\exp\left(\frac{-W_H}{kT}\right) \tag{4.7}$$

де e - заряд електрона, n - число носіїв заряду, d - довжина стрибка носія заряду як середня відстань між сусідніми октаедричними позиціями (~0,295 нм) [147] у досліджуваних сполуках, k - стала Больцмана, ν - гранична частота активації стрибкового процесу (з ІЧ спектрів розраховано, що вона приблизно рівна $1{,}7\cdot10^{13}$ Гц на основі ІЧ абсорбційної зони В-позицій, записаних при 391 $см^{-1}$) [148], і W_H - енергія активації перескоку. Величини W_H включає дві складові:

$$W_H = E_\mu + E_\sigma \tag{4.8}$$

де E_μ - це термічна енергія активації рухливості і E_σ - енергію активації процесу провідності згідно зонної теорії напівпровідників і її можна розрахувати з рівняння Арреніуса:

$$\sigma = \sigma_0\exp\left(\frac{-E_\sigma}{kT}\right) \tag{4.9}$$

Значення енергій активації W_H, E_σ і E_μ наведено в таблиці 4.3.

Провідність при низьких температурах (область 1) є наслідком дефектів включень і границь розділу. Ця провідність не залежить від температури, однак залежить від частоти – зі збільшенням частоти провідність зменшується. Це свідчить про те, що границі розділу нанодисперсної системи і домішки відіграють домінантну роль провідності в області кімнатних і близьких до кімнатних температур. Залежність провідності від частоти в даній температурній області можна якісно пояснити на основі механізму поляризаційного процесу у фериті, механізм якого аналогічний процесу провідності в системах. Внаслідок електронного обміну

$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ виникає локальне зміщення електрона в напрямку прикладеного електричного поля. Ці зміщення визначають поляризацію ферриту, а також і переміщення носія заряду у зразку. Відомо, що поляризація призводить до пониження електричного поля всередині зразка. Зменшення поляризації і, відповідно, зменшення провідності із збільшенням частоти має місце тому, що при певній частоті електричного поля електронний обмін між Fe^{2+} і Fe^{3+} не здійснюється внаслідок впливу прикладеного поля.

Таблиця 4.3

Розраховані значення енергій активації провідності системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ при частотах $10^{-2} – 10^5$ Гц

f,Hz	W_H,eV	E_σ, eV	E_μ, eV
10^5	0.67	0.57	0.09
10^4	0.64	0.58	0.07
10^3	0.61	0.57	0.04
10^2	0.59	0.57	0.02
10^1	0.58	0.57	0.02
10^0	0.58	0.57	0.02
10^{-1}	0.58	0.56	0.02
10^{-2}	0.57	0.55	0.02
похибки	±0,01	±0,01	±0,01

Для області температур II електрична провідність збільшується із збільшенням температури. Як видно з рис. 4,24, залежність змінює нахил в околі температури T_2. У феритах зміна температури впливає на рухливість носіїв і майже не впливає на їх концентрацію (у досліджуваних феритах концентрація носіїв є майже сталою і складає значення порядку 10^{22}см$^{-3}$) [167]. Саме в цьому полягає основна відмінність механізму провідності у феритах, порівняно з

напівпровідниками. У феритах носії заряду локалізовані на магнітних іонах, в даному випадку на іонах заліза і провідність є наслідком обміну $3d$-електронів від Fe^{3+} до Fe^{2+} [168]. Таким чином, відповідальними за механізм провідності в даному околі температур є катіони заліза, локалізовані в октапідгратці.

В даній області температур спостерігається поділ залежності на дві частини. Провідність при вищій температурі не залежить від частоти і залежить від температури, а в низькочастотній області (однак вище T_1, де $T_1 \approx (1/2)\theta_D$ «температура Дебая», яку можна розрахувати з ІЧ спектрів [140]) спостерігається залежність провідності від частоти (рис.4,24.). На рис.4.25 наведена зміна енергії активації провідності W_H з частотою, з якого видно, що W_H збільшується зі збільшенням частоти.

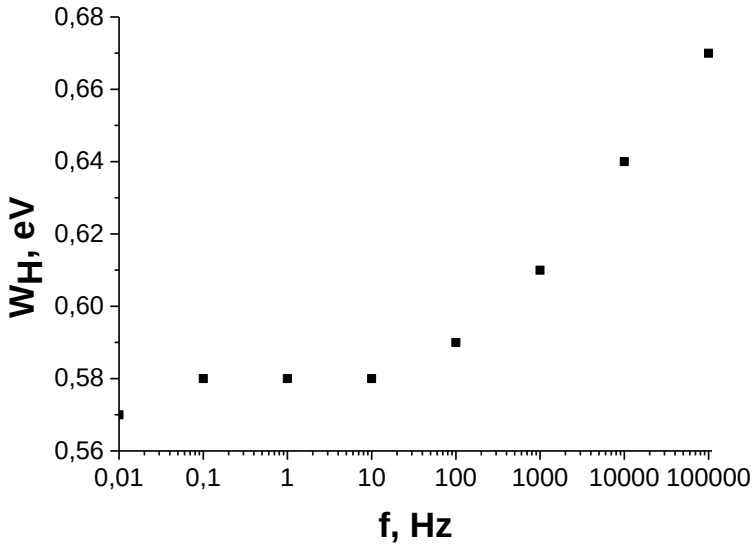


Рис. 4.25. Зміна енергії активації провідності з частотою нанодисперсної системи складу $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$

Провідність феритів виявляє експоненціальну залежність від температури і в ряді випадків нахил залежності $\ln \sigma T$ від T^{-1} може змінюватись. Такі зміни нахилу можуть бути спричинені фазовими переходами (наприклад, перехід від

феромагнітного до парамагнітного стану), трансформаціями структури і таке інше. Як показали результати рентгеноструктурного аналізу [148], заміщення іонів магнію зміни структури не викликає, однак енергія активації провідності з додаванням магнію збільшується майже вдвічі, порівняно з незаміщеним зразком (для x=0,0 W_H=0,36 [143], а для x=0,2 W_H=0,57 еВ). Таке збільшення енергії активації також не може бути наслідком фазового переходу ферімагнтик-парамагнетик, оскільки досліджувані температури не досягають температури Кюрі. Таким чином, зміна енергії активації може бути пов'язана зі зміною рухливості носіїв, заряду, зміною їх концентрації, або зі зміною типу носіїв. Незаміщена система $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ має енергію активації 0,36 еВ, тоді як енергія активації магній-заміщених феритів складає від 0,57 до 0,66 еВ. Найбільш імовірно, таке збільшення енергії активації при заміщені повязане зі зменшенням як кількості іонів змінної валентності (іонів заліза) так і збільшенням довжини стрибка, пов'язана як із збільшенням середньої відстані між сусідніми В-позиціями [144].

У багатьох феритах-шпінелях, заміщених і незаміщених, значення провідності $\sigma(\omega)$ змінюється за фрактально-степеневим законом, а саме $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$ де s приймає значення 0,4 – 0,8 [145].

Залежність $\sigma(\omega)$ від логарифма частоти, отримана при кімнатній температурі для зразків для систем x=0,6 і x=0,8 наведена на рис. 4,26. На вставці до рисунка наведено результати моделювання за фрактально-степеневим законом $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$. Значення змодельованого параметра s наведено в таблиці 4.4.

Зміну σ з частотою зазвичай пояснюють на основі теореми Купса [16], згідно якої ферит розглядається як багатошаровий конденсатор, в ролі яких виступають зерна і границі зерен з різними властивостями. Вище певного значення частоти (~10^4 Гц) вплив багатошарового конденсатора збільшується з частотою і в результаті збільшується провідність, яка є комплексною величиною

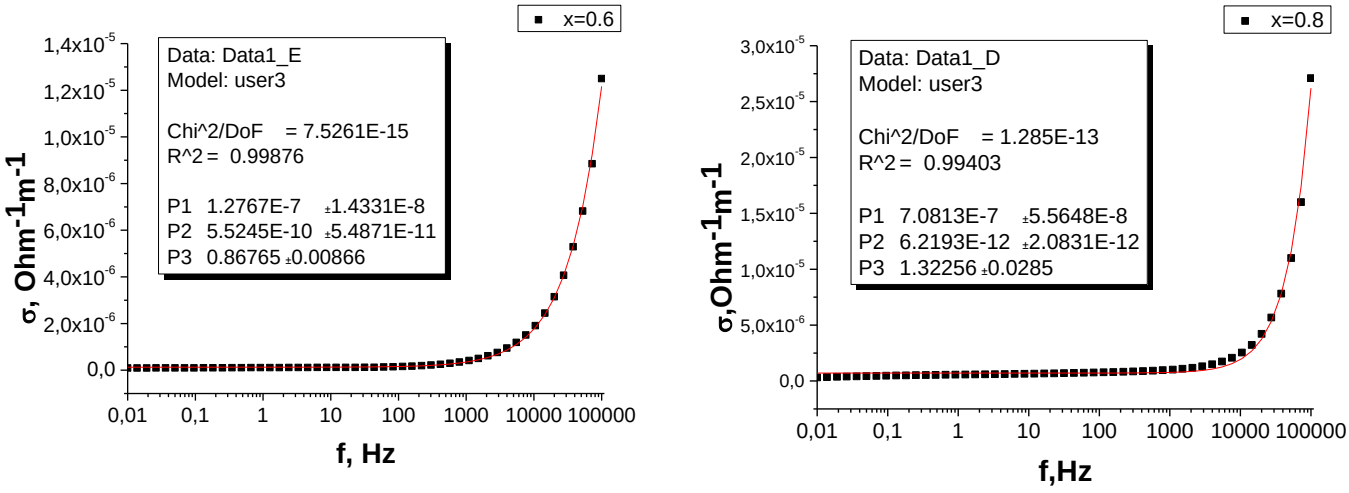


Рис. 4.26. Залежність провідності від логарифма частоти систем $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ (а) і $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ (б) і її наближення за фрактально-степеневим законом

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s .$$

$$\tilde{\sigma} = \sigma' + i\sigma'', \tag{4.10}$$

де дійсну і уявну компоненти можна задати наступними співвідношеннями:

$$\sigma' = \frac{\sigma_0}{1+\omega^2\tau^2}, \qquad \sigma'' = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{4.11}$$

В низькочастотній області, $\omega\tau << 1$, $\sigma'' << \sigma'$. Тобто електрони виявляють переважно резистивний характер.

В області високих частот $\omega\tau >> 1$, $\sigma'' >> \sigma'$, електрони виявляють переважно індуктивний характер. Механізм електричної провідності можна пояснити на основі моделі перескоку електронів [139].

Стрибок електрона

$$Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$$

має місце при перенесенні електрона між відповідними октаедричними позиціями (В-позиціями). в гратці шпінелі. Таким чином, обмін електроном викликає локальне зміщення електронів в напрямку прикладеного поля.

Оскільки стрибковий механізм є основним у випадку магій-заміщеного літієвого фериту, частотна залежність провідності описується залежністю $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$, то значення s можна отримати з наступного співвідношення

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(\nu_{ph}/\omega)} \tag{4.12}$$

На рис.4.27 наведено залежність провідності від частоти в подвійному

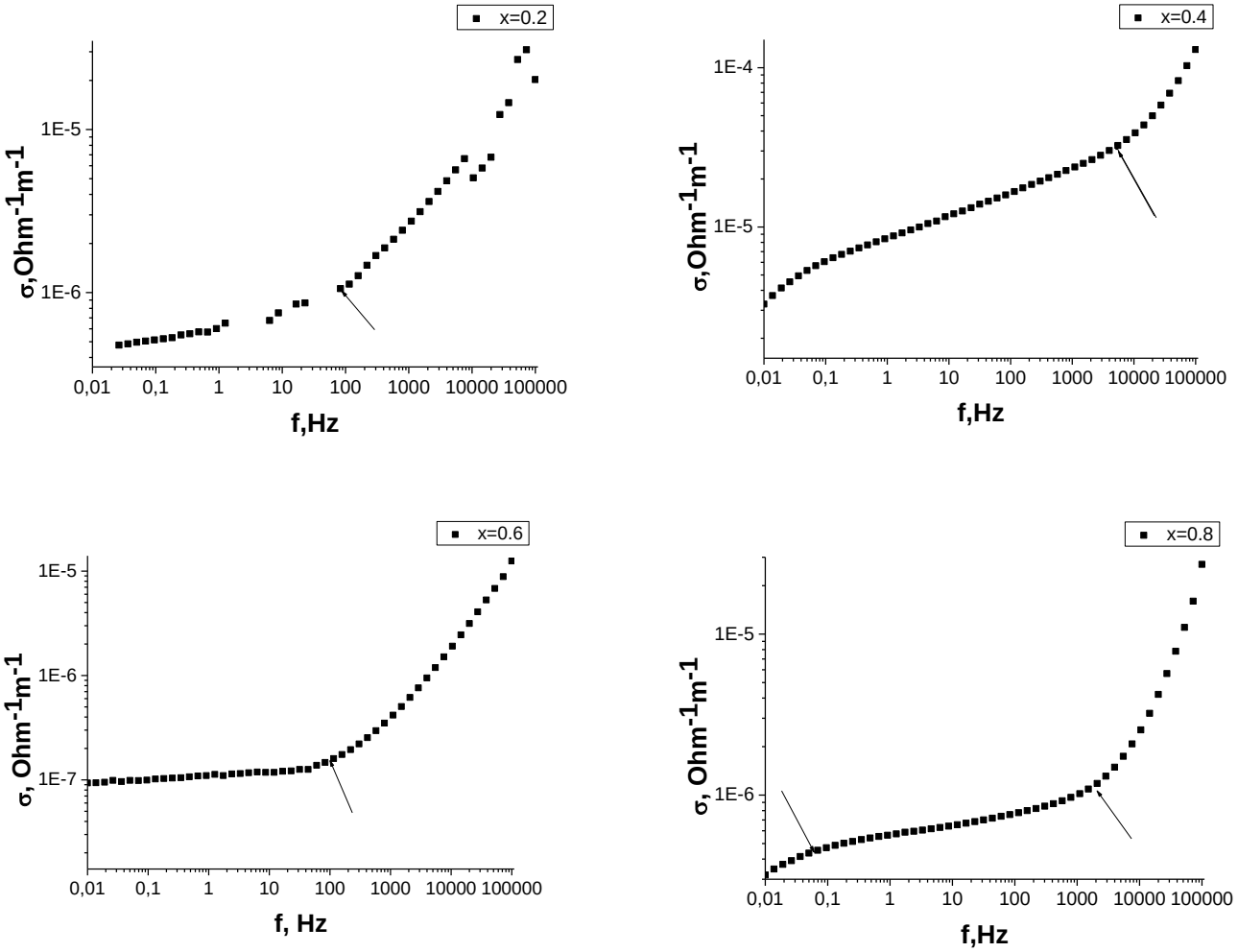


Рис. 4.27. Залежність логарифма провідності від логарифма частоти нанодисперсних систем складу $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$, отриманих методом золь-гель автоспалювання

логарифмічному масштабі ($\log\tilde{\sigma}(\omega)$ від $\log\omega$). Як видно з рисунку, всі залежності можна розділити на області з різним кутом нахилу. Стрілкою відмічена область

переходу. З даних залежностей отримано значення показника степеня s, значення якого для кожної системи також наведено в таблиці 4.3.

Для складів x=0,4 і x=0,6 для лінійної ділянки частотної залежності провідності була розрахована фононна частота, значення якої також наведені в таблиці 4.4. Зразок з x=0,8 показав значення $s \succ 1$, тобто виявив суперлінійну залежність (SPL) $(\sigma'(\omega) A\omega^s,\ s \geq 1)$. Таким чином, такий спектр провідності можна описати модифікованим рівнянням а саме:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A(T)\omega^n + B(T)\omega^m \qquad (4.13)$$

де другий доданок з $n \prec 1$ відповідає фрактально-степеневому закону (JPL), і третій член $B(T)$ є температурно залежний параметр з $m = 1$ для суперлінійної залежності. Перший член в рівнянні (3) σ_{dc} є добре відома dc провідність, що виникає за рахунок самовільного випадкового перескоку іонів, другий є JPL, що виникає внаслідок обмеженого перескоку іонів і третій є SPL, викликаний дворівневою системою [17] чи збудженням низькоенергетичних мод коливань [18]. Для цього зразка фононна частота була розрахована для області JPL із значенням $n = 0.32$.

Таблиця 4.4

Розраховані значення показника степеня s частотної залежності провідності і фононної частоти в залежності від складу магній-заміщеного літієвого фериту, синтезованого методом золь-гель авто спалювання.

x	s Моделювання за законом $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$	s Із залежності $\log\tilde{\sigma}(\omega)$ від $\log\omega$	ν_{ph}
0,4	0,54	0,48	$1{,}38\cdot10^9$
0,6	0,87	0,80	$9{,}43\cdot10^9$
0,8	1,32	1,22	$2{,}88\cdot10^{11}$
похибки	±0,010	±0,01	$\pm0{,}01\cdot10^9$

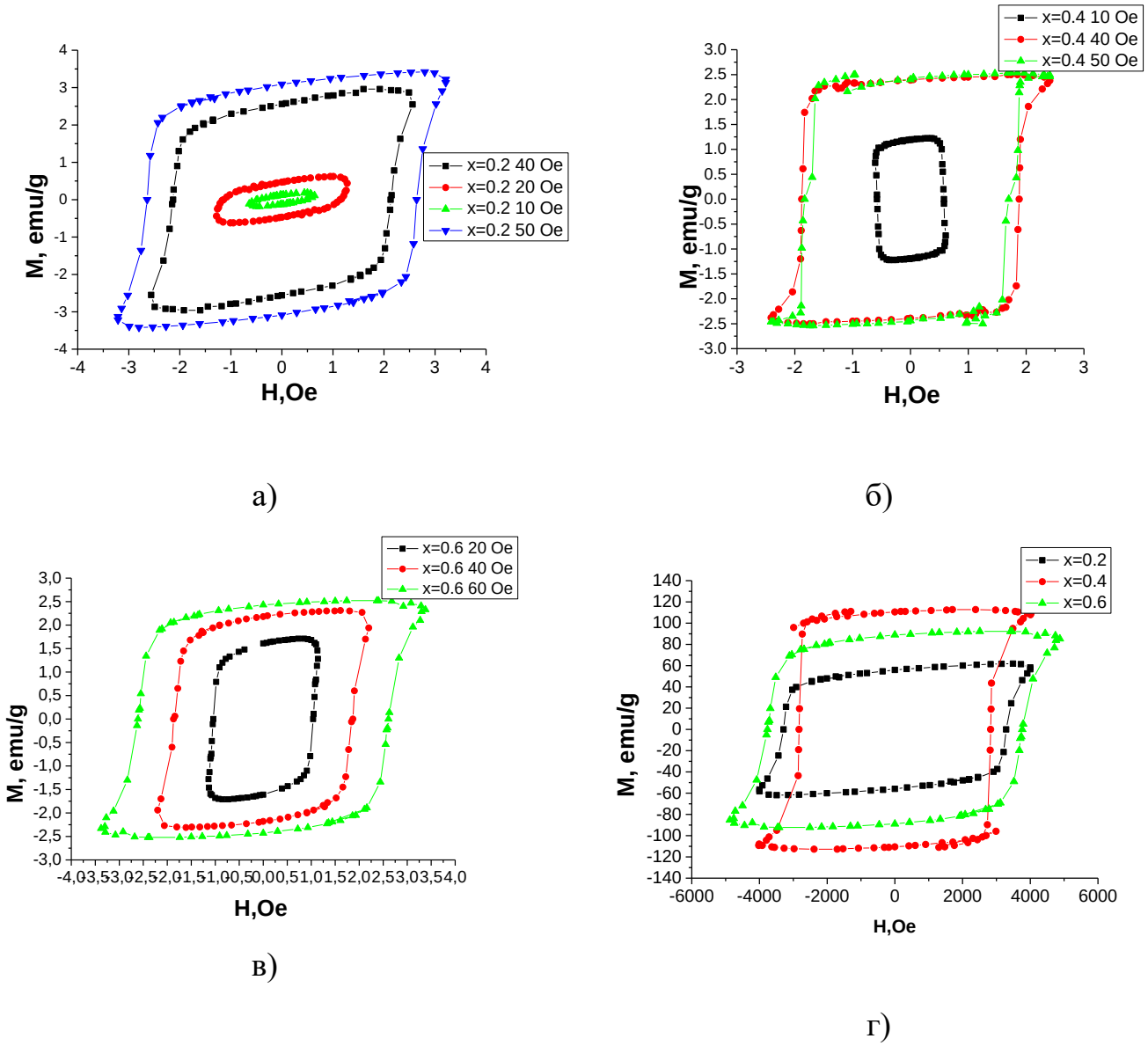
s-фактор був визначений із залежності провідності від частоти при кімнатній температурі для різного вмісту іонів магнію і також був отриманий як функція температури з співвідношення $\ln\sigma$ і T^{-1}. Як видно з таблиці 2 із збільшенням вмісту іонів магнію значення s-фактору збільшується і при x=0,8 перевищує одиницю. Це є ознакою так званої суперлінійної залежності. Теоретичне пояснення для якої дається на основі моделі асиметричної подвійної потенціальної ями $(ADWP)$ що є більш застосовною в низькочастотному і низькотемпературному діапазоні. Ця структурна модель ґрунтується на припущенні, що в системі груп атоми/іони виникає одна з двох нееквівалентних позицій. Ідея полягає в тому, що атоми/іони в асиметричній подвійній потенціальній ямі розділені асиметрією енергії і висотою барєру. Модель передбачає, що при фіксованій температурі ac провідність матеріалу (зразок з x=0,8) змінюється суперлінійно $(s \succ 1)$ з частотою.

З аналізу провідності можна зробити висновок, що дві частоти переходу ω_{P1} і ω_{P2} відповідають переходу від dc до JPL і від JPL до SPL, які термічно активуються з енергіями E_{P1}, E_{P2} і мають особливий зв'язок з висотою барєру подвійної ями в моделі $ADWP$. Якщо енергії активації E_{P1}, E_{P2} відповідають висоті барєру двох асиметричних ям моделі $ADWP$, тоді різниця між ними є енергією асиметрії. Звідси випливає, що повний низькотемпературний низькочастотний спектр можна описати модифікованою залежністю JPL, з обома лінійною і суперлінійною (SPL) залежностями провідності при низьких температурах.

4.5. Магнітні властивості

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 723К протягом 4 год з

швидкістю нагрівання 4^0C/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.4.28 показують залежність значення намагніченості (M) від прикладеного магнітного поля (H).



а) б)

в) г)

Рис. 4.28. 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), $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ (г). (г) петлі для всіх складів при зовнішньому полі 60 Е

З петлі гістерезису було отримано наступні 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 4.5.

Таблиця 4.5

Магнітні параметри систем $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$, $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.4}O_4$ і $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$

Вміст магнію x	Моляр на маса μ	Коерцитив на сила Hc	Початкова магнітна проникність Mr	Намагніченість насичення Ms	Коефіцієнт анізотропії $K \cdot 10^3$	Ефективний магнітний момент m_{ef}	Ступінь квадратності Mr/Ms
0.2	200.78	3289.7	33,35	36,8	126	1,32	0.91
0.4	194.46	2829.3	135,37	138,07	651	4,81	0.98
0.6	188.16	3763.9	97,95	101,57	398	3,43	0.96
похибки	±0,01	±0,1	±0,01	±0,01	1	±0,01	±0,01

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 A-B 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 магнітих 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 підставі магнітних вимірювань, а саме за значенням магнітного моменту на формульну одиницю m_{ef} можна розрахувати вміст заліза в тетра (A) і окта (B) підгратках, що беруть участь у намагнічуванні. Порівняння розподілу заліза за підгратками згідно результатів рентгенодифракційного аналізу і магнітних вимірювань наведені в таблиці 4.6.

Таблия 4.6

Розподіл іонів Fe^{3+} за підгратками в структурі синтезованих систем

Система	Рентгеноструктурний аналіз		Магнітні вимірювання	
	Тетраедрична підгратка	Октаедрична підгратка	Тетраедрична підгратка	Октаедрична підгратка
x=0.2	0,92	1,38	1,0	1,28
x=0.4	0,84	1,26	0,57	1,53
x=0.6	0,76	1,14	0,61	1,29
похибки	±0,01	±0,01	±0,01	±0,01

Результати розрахунку розподілу заліза за тетра та октапідгратками в цілому співпадають. Дещо вищі значення вмісту заліза в тетрапідгратці для систем $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.4}O_4$ і $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ за рентгеноструктурними даними, очевидно, пояснюються тим, що при високих значеннях заміщення немагнітними іонами деякі атоми заліза виявляються оточеними немагнітними сусідами в кількості більше трьох і виключаються з непрямої магнітної взаємодії. Підтвердженням цього є результати мессбауерівської спектроскопії, згідно якої на мессбауерівських спектрах

спостерігається парамагнітний дублет. Таким чином, співпадіння результатів, виконаних незалежними методами, свідчить про достовірність отриманих результатів.

У четвертому розділі встановлено, що основний вклад в діелектричну дисперсію синтезованої системи вносять дипольна і міжгранична поляризації. Високі значення діелектричної проникності в області малих частот при кімнатній температурі виникають внаслідок обміну електронами між іонами заліза за механізмом $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$ і значним впливом міжзеренних границь. 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.

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 механізмі і 1,42 еВ для стрибкового. Міграція електронів при стрибковому механізмі провідності здійснюється по октапозиціях з довжиною стрибка ~2,950±0,002 Å.

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 магнітих 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.

Література до розділу

1, 101, 103, 113, 117, 136-168.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Дисертційна робота присвячена дослідженню впливу заміщення іонів магнію і умов синтезу на стуктуру, морфологію, електричні та магнітні властивості нанорозмірних літієвих фертів зі структурою шпінелі.

1. Апробовано метод золь-гель автоспалювання для синтезу однофазного магній-заміщеного літієвого фериту просторової групи Fd3m з розмірами кристалітів 15–30 нм. Показано, що pH активного середовища при синтезі відіграє вирішальну роль у формуванні морфології отриманих систем. На підставі результатів Х-променевого аналізу показано, що катіони Li^{+} займають тільки В-позиції, тоді як іони Fe^{3+} і Mg^{2+} займають як А- так і В-підгратку. Іони заліза перерозподіляються по А і В-підгратках у співвідношенні приблизно 4:6, а іони магнію 8:2, відповідно. Переваги до В позиції вищевказаних іонів наступні: $Li^{+}>Fe^{3+}>Mg^{2+}$.

2. Мессбауерівські спектри ^{57}Fe за кімнатної температури систем $Li_{0.5}Fe_{2,5-x}Mg_xO_4$, де x=0.0; 0.2; 0.4; 0.6 і 0.8, являють собою суперпозицію магнітовпорядкованої частини, представленої у вигляді двох секстиплетів, один з яких можна віднести до заліза в тетраедричному оточенні, а інший – у октаедричному і парамагнітного дублету, інтенсивність якого зростає із заміщенням. Значення ізомерного зсуву всіх досліджуваних систем знаходиться в околі 0,2 – 0,4 мм/с, що є ознакою присутності заліза в стані Fe^{3+} з електронною конфігурацією ($3d^5 4s^0$). Значення квадрупольного розщеплення для всіх систем дуже мале (майже не відрізняється від нуля), що свідчить про те, що поле на ядрі є сферично-симетричне. Із збільшенням вмісту магнію поля на ядрах ^{57}Fe зменшуються, причому в тетрапідгратці поле зменшується швидше, ніж в окта-.

3. Провідність всіх синтезованих зразків реалізується за стрибковим механізмом. При низьких температурах характер провідності є наслідком дефектів включень і границь розділу. Ця провідність не залежить від температури, однак залежить від частоти – зі збільшенням частоти провідність зменшується що свідчить

про те, що границі розділу нанодисперсної системи і домішки відіграють домінантну роль провідності в області кімнатних і близьких до кімнатних температур. В околі температур 423–773 К провідність є наслідком обміну 3d-електронів від Fe^{3+} до Fe^{2+}. Відповідальними за механізм провідності в даному околі температур є катіони заліза, локалізовані в октапідгратці.

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

5. Магнітні характеристики немонотонно змінюються із заміщенням: зростають до значення ступеня заміщення 0,4, при подальшому збільшенні вмісту магнію, характер їх поведінки має тенденцію до зменшення. При заміщенні іони магнію перерозподіляються за підгратками шпінельної структури у відношенні 8:2 (8 – у тетрапідгратку) і в результаті баланс магнітних іонів складається на користь октаедричної підгратки. Пониження магнітних характеристик з подальшим заміщенням пов’язане із загальним зменшенням кількості магнітних іонів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Zaulychnyy Ya.V., Yavorskyi Y.V., Zarko V.I., Gun'ko V.M. Piotrowska S.S., Gasuk I.M., Ugorchuk V.V., Vidluvanyy M.M. . Harlan M.B. Effect of mass ratio of initial precursors and mechanical activation on distribution of valence electrons in Al_2O_3+Fe_2O_3 mixtures. *Наноструктурное материаловедение*. 2015. P. 3–12.
2. Гаврилова Л.Я. Методы синтеза и исследование перспективных материалов. *Уральский государственный университет им. А.М.Горького*. Екатеринбург. 2008. С.74.
3. Unal B., Durmus Z., Kavas H., Baykal A., Toprak M.S. Synthesis, conductivity and dielectric characterization of salicylic acid–Fe_3O_4 nanocomposite. *Materials Chemistry and Physics*. 2010. MAC-13932.
4. Gul I. H., Ahmed W., Maqsood A. Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by coprecipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008. Vol. 320 (3–4). P. 270–2755.
5. Diwakar Padalia, Johri U.C., Zaidi M.G.H. Effect of cerium substitution on structural and magnetic properties of magnetite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 2016. Vol. 169. P. 89–95.
6. Guo X, Qi Y, Li X, et al. Preparation, characteization and photocatlytic properties of nanometer zinc ferrite. *Journal of University of Science and Technology Beijing*. 2004. Vol.11(5). P. 474–476.
7. Hwang C-C., Tsai J-S, Huang T-H, et al. Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite powder – influence of oxygen balance value. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. Vol. 178 (1). P. 382–389.
8. Costa A. C. F. M., Morelli M. R, Kiminami R. H. G. A. Combustion synthesis: Effect of urea on the reaction and characteristics of Ni–Zn ferrite powders. *Journal of Materials Synthesis and Processing*. 2001. Vol. 9 (6). P.347–352.

9. Selvan R. K., Augustin C O, Berchmans L J, et al. Combustion synthesis of CuFe2O4. *Materials Research Bulletin*. 2003. Vol. 38 (1). P. 41–54.

10. Mangalaraja R. V., Ananthakumar S, Manohar P, et al. Initial permeability studies of Ni–Zn ferrites prepared by flash combustion technique. *Materials Science and Engineering A*. 2003. Vol. 355 (1–2). P. 320–324.

11. Mangalaraja R.V., Ananthakmar S, Manohar P, et al. Characterization of Mn0.8Zn0.2Fe2O4 synthesized by flash combustion technique. *Materials Science and Engineering A*. 2004. Vol. 367(1– 2). P. 301–305.

12. Sertkol M., Kōseoglu Y, Baykal A, et al. Synthesis and magnetic characterization of Zn0.7Ni0.3Fe2O4 nano particles via microwaveassisted combustion route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. Vol.322(7). P. 866–871.

13. Costa A. C. F. M., Silva V J, Xin C C, et al. Effect of urea and glycine fuels on the combustion reaction synthesis of Mn–Zn ferrites: Evaluation of morphology and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 495 (2). P. 503–505.

14. Wu K. H., Ting T H, Li M. C., et al. Sol–gel auto-combustion synthesis of SiO2-doped NiZn ferrite by using various fuels. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006. Vol. 298 (1). P. 25–32.

15. Hwang C-C., Tsai J-S, Huang T-H. Combustion synthesis of Ni–Znferrite by using glycine and metal nitrates – investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism. *Materials Chemistry and Physics*. 2005. Vol. 93 (2–3). P. 330–336.

16. Costa A. C. F. M., Morelli M R, Kiminam R H G A. Microstructure and magnetic properties of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O4$ synthesized by combustion reaction. *Journal of Materials Science*. 2007. Vol. 42 (3). P.779–783.

17. George M., Mary John A, Nair S S, et al. Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol–gel synthesized $NiFe_2O_4$ powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2006. Vol. 302 (1). P. 190–195.

18. Mukasyan A. S., Epstein P, Dinka P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2007. Vol. 31 (2). P.1789–1795.

19. Patil J. Y., Khandekar M S, Mulla I S, et al. Combustion synthesis of magnesium ferrite as liquid petroleum gas (LPG) sensor: Effect of sintering temperature. *Current Applied Physics*. 2012. Vol. 12 (1). P.319–324.

20. Hwang C. C., Wu T Y, Wan J, et al. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. *Materials Science and Engineering B.* 2004. Vol. 111(1). P.49–56.

21. Wu K. H., Ting T H, Yang C C, et al. Effect of complexant/fuel on the chemical and electromagnetic properties of SiO_2-doped Ni–Zn ferrite. *Materials Science and Engineering B.* 2005. Vol. 123 (3). P.227–233.

22. Costa A. C. F. M., Vieira D A, Silva V J, et al. Synthesis of the Ni–Zn–Sm ferrites using microwaves energy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 483 (1–2). P. 37–39.

23. Hu P., Pan D, Wang X F, et al. Fuel additives and heat treatment effects on nanocrystalline zinc ferrite phase composition. *Journal f Magnetism and Magnetic Materials*. 2011. Vol. 323 (5). P. 569–573.

24. Verma S., Karande J, Patidar A, et al. Low-temperature synthesis of nanocrystalline powders of lithium ferrite by an autocombustion method using citric acid and glycine. *Materials Letters*. 2005. Vol.59 (21). P. 2630–2633.

25. Costa A. C. F. M., Silva V J, Xin C C, et al. Effect of urea and glycine fuels on the combustion reaction synthesis of Mn–Zn ferrites: Evaluation of morphology and

magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 495 (2). P. 503–505.

26. Costa A. C. F. M., Leite A M D, Ferreira H S, et al. Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. Vol. 28 (10). P.2033–2037.
27. Kambale R. C., Adhate N R, Chougule B K, et al. Magnetic and dielectric properties of mixed spinel Ni–Zn ferrites synthesized by citrate-nitrate combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 491 (1–2). P. 372–377.
28. Qiu J., Liang L, Gu M. Nanocrystalline structure and magnetic properties of barium ferrite particles prepared via glycine as a fuel. *Materials Science and Engineering A*. 2005. Vol. 393 (1–2). P. 361–365.
29. Yue Z., Li L, Zhou J, et al. Preparation and characterization of NiCuZn ferrite nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate–citrate gels. *Materials Science and Engineering B*. 1999. Vol. 64 (1). P.68–72.
30. Liu C., Zou B, Rondinone A J, et al. Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings. *Journal of the American Chemical Society*. 2000. Vol. 122 (26), P. 6263–6267.
31. Azadmanjiri J., Seyyed Ebrahimi S A, Salehani H K. Magnetic properties of nanosize $NiFe_2O_4$ particles synthesized by sol–gel auto combustion method. *Ceramics International*. 2007. Vol. 33 (8), P. 1623–1625.
32. Xue H., Li Z, Wang X, et al. Facile synthesis of nanocrystalline zinc ferrite via self-propagating combustion method. *Materials Letters*. 2007. Vol. 61 (2). P.347–350.
33. Liu J., Zhang W, Guo C, et al. Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol–gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M). *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 479 (1–2). P. 863–869.

34. Waqas H., Qureshi A H. Influence of pH on nanosized Mn–Zn ferrite synthesized by sol–gel auto combustion process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009. Vol. 98 (2). P.355–360.

35. Yue Z., Guo W, Zhou J, et al. Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol–gel combustion process: the influence of pH value of solution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. Vol. 270 (1–2). P.216–223.

36. Kapse V. D., Ghosh S A, Raghuwanshi F C, et al. Nanocrystalline spinel $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$: A novel material for H2S sensing. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 113 (2–3). P.638–644.

37. Vivekanandhan S., Venkateswarlu M, Satyanarayana N. Effect of ethylene glycol on polyacrylicacid based combustion process for the synthesis of nano-crystalline nickel ferrite ($NiFe_2O_4$). *Materials Letters*. 2004. Vol. 58 (22–23). P.2717–2720.

38. Vijaya Bhasker Reddy P., Ramesh B, Gopal Reddy C. Electrical conductivity and dielectric properties of zinc substituted lithium ferrites prepared by sol–gel method. *Physica B: Condensed Matter*. 2010. Vol. 405 (7). P.1852–1856.

39. Kadu A. V., Jagtap S V, Chaudhari G N. Studies on the preparation and ethanol gas sensing properties of spinel $Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$ nanomaterials. *Current Applied Physics*. 2009. Vol. 9 (6). P. 1246–1251.

40. Wu K. H., Yu C H, Chang Y C, et al. Effect of pH on the formation and combustion process of sol–gel auto-combustion derived NiZn ferrite/SiO_2 composites. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. Vol. 177 (11). P.4119–4125.

41. Costa A. C. F. M., Tortella E, Morelli M R, et al. Effect of heating conditions during combustion synthesis on the characteristics of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanopowders. *Journal of Materials Science*. 2002. Vol. 37 (17). P.3569–3572.

42. Toksha B. G., Shirsath S E, Patange S M, et al. Structural investigations and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol–gel auto

combustion method. *Solid State Communications*. 2008. Vol. 147 (11–12). P.479–483.

43. Xiang J., Shen X, Meng X. Preparation of Co-substituted MnZn ferrite fibers and their magnetic properties. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 114 (1), P. 362–366.
44. Zhang G., Li C, Cheng F, et al. $ZnFe_2O_4$ tubes: Synthesis and application to gas sensors with high sensitivity and low-energy consumption. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007. Vol. 120 (2). P. 403–410.
45. Xiang J., Shen X, Song F, et al. One-dimensional NiCuZn ferrite nanostructures: Fabrication, structure, and magnetic properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2010. Vol. 183 (6). P. 1239–1244.
46. Zhang C-Y., Shen X-Q, Zhou J-X, et al. Preparation of spinel ferrite NiFe2O4 fibres by organic gel-thermal decomposition process. *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. 2007. Vol. 42 (1). P. 95–100.
47. Nilar Lwin, Radzali Othman, Ahmad Fauzi Mohd Noor , Srimala Sreekantan, Tan Chou Yong, Ramesh Singh, Chin-Che Tin Influence of pH on the physical and electromagnetic properties of Mg–Mn ferrite synthesized by a solution combustion method. *Materials Characterization*. 2015. Vol. 110. P. 109–115.
48. Manish Srivastava, Animesh K. Ojha, S. Chaubey, Prashant K. Sharma, Avinash C. Pandey Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase cobalt doped lithium ferrites nanoparticles synthesized by sol–gel method. *Materials Science and Engineering B*. 2010. Vol. 175. P. 14–21.
49. Wu K.H., Yu C.H., Chang Y.C, Horng D.N. Effect of pH on the formation and combustion process of sol–gel auto-combustion derived NiZn ferrite/SiO_2 composites. *J. Solid State Chem*. 2004. Vol. 177. P. 4119–4125.
50. Wu K.H., Huang W.C., Wang G.P., Wu T.R. Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase cobalt doped lithium ferrites

nanoparticles synthesized by sol–gel method. *Mater. Res. Bull*. 2005. Vol. 401. P. 822–1831.

51. Yue Z., Guo W., Zhou J., Gui Z., Li L. Synthesis of nanocrystilline ferrites by sol–gel combustion process: the influence of pH value of solution. *J. Magn. Magn. Mater*. 2004. Vol. 270. P. 216–223.
52. Xu G. , Ma H. , Zhong M., Zhou J., Yue Y., He Z. Influence of pH on characteristics of $BaFe_{12}O_{19}$ powder prepared by sol–gel auto-combustion. *J. Magn. Magn. Mater*. 2006. Vol. 301. P. 383–388.
53. Yu H.F , Huang K.C. Effects of pH and citric acid contents on characteristics of ester-derived $BaFe_{12}O_{19}$ powder. *J. Magn. Magn. Mater*. 2003. Vol. 260. P. 455–461.
54. Faiyas A.P.A. Vinod E.M., Joseph J., Ganesan R., Pandey R.K. Dependence of pH and surfactant effect in the synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and its properties. *J. Magn. Magn. Mater*. 2010. Vol. 322. P. 400–404.
55. Aravind G., Raghasudha M., Ravinde D., Vijaya Kumar R. Magnetic and dielectric properties of Co doped nano crystalline Li ferrites by auto combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2016. Vol. 406. P. 110–117.
56. Aravind G., Raghasudha M., Ravinder D. Electrical transport properties of nano crystalline LieNi ferrites. *Journal of Materiomics.* 2015. Vol. xx. P. 1e9.
57. Nilar Lwin, Radzali Othman, Ahmad Fauzi Mohd Noor, Srimala Sreekantan, Tan Chou Yong, Ramesh Singh, Chin-Che Tin Influence of pH on the physical and electromagnetic properties of Mg–Mn ferrite synthesized by a solution combustion method. *Materials Characterization.* 2015. Vol. 110, P. 109–115.
58. Hsiang H.I., Tsai J.Y. Titanate coupling agent effects on nonaqueous Co2Z ferrite suspensions dispersion. *J. Mater. Sci*. 2006. Vol. 41. P. 6339–6346.

59. Thakur S., Katyal S C, Singh M. Structural and magnetic properties of nano nickel–zinc ferrite synthesized by reverse micelle technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. Vol. 321 (1). P. 1–7.

60. Valenzuela R. Magnetic Ceramics. *1st ed. Melbourne: Cambridge University Press*, P. 3–23.

61. Mouallem-Bahout M., Bertrand S, Pena O. Synthesis and characterization of $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ spinels prepared by citrate precursor. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. Vol. 178 (4). P. 1080–1086.

62. Gul I. H., Ahmed W, Maqsood A. Gul I H. Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by coprecipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008. Vol. 320 (3–4). P. 270–275.

63. Viswambari Devi, Mukesh Doble, Rama S.Verma Nanomaterials for early detection of cancer biomarker with special emphasis on gold nanoparticles in immunoassays/sensors. *Biosensors and Bioelectronics*. 2015. Vol. 68. P. 688–698.

64. Chavan S. M., BabrekarMK, More S S, et al. Structural and optical properties of nanocrystalline Ni–Zn ferrite thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 507 (1). P. 21–25.

65. Thakur S., Katyal S C, Singh M. Structural and magnetic properties of nano nickel–zinc ferrite synthesized by reverse micelle technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. Vol. 321 (1). P.1–7.

66. Radyum I., Putri R.A.S., Wahyu B.W., Agus S., Nurul T.R. Effect of PH variation on particle size and purity of nano zinc oxide synthesized by sol–gel. *IJET*. 2012. Vol. 12. P. 5–9.

67. Teixeira S.S., Graça M.P.F., Costa L.C., Valente M.A. Study of the influence of thermal treatment on the magnetic properties of lithium ferrite prepared by wet ball-milling using nitrates as raw material. *Materials Science and Engineering*. 2014. Vol. B186. P. 83–88.

68. Abdullah M.N., Yusoff A.N. Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite. *Journal of Alloys and Compouds*. 1996. Vol. 233. P. 129–135.

69. Yao Y.D., Ho J.C., Oliver S.A. Ferrimagnetic zinc ferrite fine pouders. *IEEE Transactions on Magnetics.* 1995. Vol. 36 (6 part 2). P. 3808–3810.

70. Руководство по рентгеновскому исследованию минераллов. Под ред. В.А.Франк-Каменецкого. Л. : Недра, 1975. 399 с.

71. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М. : Изд. МГУ, 1974. 363 с.

72. Сафонцева Н.Ю., Никифоров И.Я. О форме К-краев поглощения железа в монофферитах со структурой шпинели Me(Mg, Mn, Ni, Zn)Fe_2O_4. *ФТТ*. 2001. Т. 43. Вып. 1. С. 61–64.

73. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты. Л. : Энергия, 1968. 384 с.

74. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. Под. ред. Б.Е. Левина. М. : Металлургия, 1968. 184 с.

75. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М. : Физматгиз, 1961. 863 с.

76. Thacheray M.M., Johnson P.I., de Picciotto L.A. Electrochemical Extraction of Lithium from $LiMn_20_4$. *Mat.Bes.Bull*. 1984. Vol. 19, N 2. P.179–187.

77. Thompson P., Cox de Jb.Hastings Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3. *J. Appl. Crystall*. 1987. Vol. 20. P. 79 – 83.

78. Программа Univem MS (версия 2.07): инструкция пользователя. Ростов-на Дону : Науч-исследю ин-т физики Юж. федерального ун-та, 2006. 32 с.

79. Zeng H., Tao T., Wu Y., Qi W., Kuang C., Zhouand S., Chen Y. Lithium ferrite ($Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$) nanoparticles as anodes for lithium ion batteries. *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. P. 23145–23148.

80. Srivastava M., OjhaA.K., Chaubey S., Sharma P.K., Pandey A.C. Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase cobalt doped

lithium ferrites nanoparticles synthesized by sol–gel method. *Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. B175. P. 14–21.

81. Hankare P.P., Patil R.P., Sankpal U.B., Garadkar K.M., Sasikala R., Tripathi A.K., Mulla I.S. Magnetic, dielectric and complex impedance spectroscopic studies of nanocrystalline Cr substituted Li-ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. Vol. 322 (18). P. 2629–2633.
82. Arjunwadkar P.R., Patil R.R., Kulkarni D.K. Effect of sintering temperature on the structural, electrical and magnetic properties of Li0.5Al1.0Fe2O4 ferrite prepared by combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 463. P. 403–407.
83. Hessien M.M., Synthesis and characterization of lithium ferrite by oxalate precursor route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008. Vol. 320 (21). P. 2800–2807.
84. Bellad S.S., Panja R.B. Structural and magnetic properties of some mixed Li-Cd ferrites. *Materials Chemistry & Physics*. 1998. Vol. 52 (2). P. 166–169.
85. Trived U.N., Jani K.H., Modi K.B., Joshi H.H. Study of cation distribution in lithium doped nickel ferrite. *Journal of Materials Science Letters*. 2000. Vol. 19 (14). P. 1271–1273.
86. Ravinder D., Far-infrared spectral studies of mixed lithium-zinc ferrites. *Materials Letters.* 1999. Vol. 40 (5). P. 205–208.
87. Ravinder D., Effect of sintering temperature on electrical conductivity of mixed lithium–cadmium ferrites. *Materials Letters*. 1999. Vol. 40 (4). P. 198–203.
88. Shitre A.R., Deratwal U.N., Birajdar D.S. Magnetic properties of Cd and Al substituted cobalt ferrite. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*. 2000. Vol. 7 (5-6). P. 464–468.
89. Upadhyay, Parekh K. Thermomagnetic behaviour of Gd substituted ferrite magnetic fluids. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 2002. Vol. 40 (4). P. 282–289.

90. Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Галігузова С.А. Мессбауерівське і рентгеноструктурне дослідження Mg-заміщених літій-залізних шпінелей. *Науковий вісник Чернівецького університету: збірник праць. Фізика. Електроніка*. 2009. Вип. 438. С.100–106.

91. Гасюк І.М., Бойчук А.М., Угорчук В.В., Кайкан Л.С., Цап В.А., Бойчук Т.Я. Рентгенівські і мессбауерівські дослідження залізовмісної літій-марганцевої шпінелі. *Металофізика і новітні технології*. 2014. Т. 36. №1. С. 77–88.

92. Miller A.. Distribution of Cations in Spinels. *Journal of Applied Physics*. 1959. Vol. 30 (4). P. 245.

93. Mazen S.A., M.H.Abdallah The Effect of Titanium on Some Physical Properties of $CuFe_2O_4$. *Physica Status Solidi (A)*. 1992. Vol. 134 (1). P. 263–271.

94. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. *Физика металлов и металловедение*. 1999. Т. 88. №1. С. 50–73.

95. Николаев В.И., Русаков В.С.. Мессбауэровские исследования ферритов. Москва : *Изд. Московского университета*, 1985. 224 с.

96. Hamdeh H.H., Darghout K., Ho J.C., Shang P.M., Miller L.L. A Mossbauer evaluation of cation distribution in titanomagnetites. *J. of Magn. and Magn. Mater*. 1999. Vol. 191. P. 72–78.

97. Zoltan Klencsar. MossWinn 3.0i. Manual, Budapest. 1995-2002. 100 p.

98. Gabal M.A., Magnetic properties of NiCuZn ferrite nanoparticles synthesized using egg-white. *Mater.Res.Bull*. 2010. Vol. 45. P. 589–593.

99. Kambale R.C., Song K.M., Koo Y.S., Hur N. Low temperature synthesis of nanocrystalline Dy3þ doped cobaltferrite: structural and magnetic properties. *J. Appl.Phys*. 2011. P. 110053910–053910-7.

100. Teixeira S.S., Graça M.P.F., Costa L.C., Valente M.A. Study of the influence of thermal treatment on the magnetic properties of lithium ferrite prepared by wet ball-

milling using nitrates as raw material. *Materials Science and Engineering*. 2014. Vol. B186. P. 83–88.

101. Srivastava M., Ojha A.K., Chaubey S., Sharma P.K., Pandey A.C. Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase cobalt doped lithium ferrites nanoparticles synthesized by sol–gel method. *Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. B175. P. 14–21.
102. Bellad S.S., Panja R.B. Structural and magnetic properties of some mixed Li-Cd ferrites. *Materials Chemistry & Physics*. 1998. Vol. 52 (2). P. 166–169.
103. Trived U.N., Jani K.H., Modi K.B., Joshi H.H. Study of cation distribution in lithium doped nickel ferrite. *Journal of Materials Science Letters*. 2000. Vol. 19 (14). P. 1271–1273.
104. Ravinder D. Far-infrared spectral studies of mixed lithium-zinc ferrites. *Materials Letters*. 1999. Vol. 40 (5). P. 205–208.
105. Ravinder. D., Effect of sintering temperature on electrical conductivity of mixed lithium–cadmium ferrites. *Materials Letters*. 1999. Vol. 40 (4). P. 198–203.
106. Upadhyay T., Parekh K. Thermomagnetic behaviour of Gd substituted ferrite magnetic fluids. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 2002. Vol. 40 (4). P. 282–289.
107. Гасюк И. М., Кайкан Л. С., Угорчук В. В., Грабко Т. В. Электрофизические свойства нестехиометрических литий-железных шпинелей, замещенных ионами магния. *Электрохимическая энергетика*. 2008. Т. 8, № 1. С. 58–63.
108. Bauminger R., Cohen S.G., Marinov A., Ofer S. Study of the Low-Temperature Transition in Magnetite and the Internal Fields Acting on Iron Nuclei in Some Spinel Ferrites, Using Mössbauer Absorption. *Phys. Rev*. 1961. Vol. 122. P. 1447.
109. Kelly W.H., Folen V.J., Hass M. Magnetic Field at the Nucleus in Spinel-Type Crystals. *Phys. Rev*. 1061. Vol. 124. P. 80.
110. Goldansky V.I., Belov V.F. et al. *Zr. eksp. teor. Fiz*. 1961.Vol.49, P. 1681.

111. Hrynkiewiez at al. Mossbauer study of copper-nickel and copper-manganese ferrites. *Acta phys.Polon*. 1965. Vol. 27. P. 423.

112. Farid M. T, Ahmad I. , Kanwal M., Murtaza G., Ali I., Khan S. A. The Role of Praseodymium Substituted Ions on Electrical and Magnetic Properties of Mg Spinel Ferrites by Sol-Gel Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.031

113. Lamouri R., Tadout M., Hamedoun M., Benyoussef A., Ez-zahraouy H., Benaissa M., Mounkachi O. Effect of the cations distribution on the magnetic properties of $SnFe_2O_4$: First principles study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.075.

114. Sijo A. K. Influence of Fuel-Nitrate Ratio on the Structural and Magnetic Properties of Fe and Cr Based Spinels Prepared by Solution Self Combustion Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. http://dx.doi.org/10.1016 /j.jmmm.2017.06.060

115. Bhandare S.V., Kumar R., Anupama A.V., Choudhary H.K., Jali V.M., Sahoo B. Annealing temperature dependent structural and magnetic properties of $MnFe_2O_4$ nanoparticles grown by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2017. doi: http://dx.doi.org/10.1016/ j.jmmm.2017.02.040.

116. Abdellatif M.H., El-Komy G.M., AzabMagnetic A.A. Characterization of Rare Earth Doped Spinel Ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.07.020

117. Jalaiah K., Vijaya Babu K. Structural, Magnetic and Electrical properties of nickel doped Mn-Zn spinel ferrite synthesized by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.114

118. Loghman-Estarki M.R., Torkian S., Amini Rastabi R., Ghasemi A. Effect of annealing temperature and copper mole ratio on the morphology,structure and magnetic properties of $Mg_{0.5-x}Cu_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles prepared by the modified

Pechini method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.104.

119. Charalampos Stergiou Magnetic, dielectric and microwave absorption properties of rare earth doped Ni-Co and Ni-Co-Zn spinel ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.001.
120. Karthick R., Srinivasan R. A study on impact of zinc substitution on magneto-optic properties of manganese ferrite nanoferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* . 2017. doi: http:// dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.05.085.
121. M.A. Dar, Dinesh Varshney Effect of d-block element Co2+ substitution on structural, Mössbauer and dielectric properties of spinel copper ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 436. P. 101–112.
122. S. Anandan, T. Selvamani, G.Guru Prasad, A. M. Asiri, J. J. Wu, Magnetic and Catalytic Properties of Inverse Spinel $CuFe_2O_4$ Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. doi:http://dx.doi.org/10.1016 /j.jmmm.2017.02. 026436 (2017) 101–112.
123. T. Zeng, W. Chen, C. M. Cirtiu, A. Moores, G. Song, C. Li. Fe_3O_4 nanoparticles: a robust and magnetically recoverable catalyst for three-component coupling of aldehyde, alkyne and amine. *Green Chem*. 2010. Vol. 12. P. 570–573.
124. J. Z. Jiang, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, Magnetic properties of nanostructured $CuFe_2O_4$. *J. Phys. Condens. Mater*. 1999. Vol. 11. P. 4063–4078.
125. S.V. Bhandare, R. Kumar, A.V. Anupama, H.K. Choudhary, V.M. Jali, B. Sahoo Annealing temperature dependent structural and magnetic properties of $MnFe_2O_4$ nanoparticles grown by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2017. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.02.040
126. J. V. Angadi, Anupama A. V., R. Kumar, H. K. Choudhary, H. M. Somashekarappa, Rudraswamy B. and B. Sahoo. Structure and magnetic properties of nanocrystalline $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Sm_xFe_{2-x}O_4$ ferrites after high energy irradiation. *J. Nucl. Mater.* 2017.

127. J. V. Angadi, A. V. Anupama, R. Kumar, H. M. Somashekarappa, K. Praveena, B.Rudraswamy and B. Sahoo, Evidence of structural damage in Sm and Gd co-doped Mn–Zn ferrite ceramics due to high-energy gamma irradiation. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 15933–15939.

128. Z. Surowiec, M. Wiertel, W. Gaca and M. Budzynski, Influence of annealing temperature on structural and magnetic properties of $MnFe_2O_4$ nanoparticles. *Nucleonika*. 2015. Vol. 60, №1. P. 137–141.

129. J. V. Angadi, A. V. Anupama, R. Kumar, H. M. Somashekarappa, S. Matteppanavar, B.Rudraswamy and B. Sahoo, Dose dependent modifications in structural and magnetic properties of gamma-irradiated nanocrystalline $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ceramics. *Ceram. Int*. 2017. Vol. 43. P. 543–546.

130. Liu L., Kou H Z, Ling W, et al. Surfactant-assisted synthesis of α-Fe2O3 nanotubes and nanorods with shape-dependent magnetic properties. *J Phys Chem B*. 2006. Vol. 110 (31). P. 15218–15223.

131. Waqas H, Qureshi A H. Influence of pH on nanosized Mn–Zn ferrite synthesized by sol–gel auto combustion process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009. Vol. 98 (2). P. 355–360.

132. Остафийчук Б. К., Гасюк И.М., Кайкан Л.С., Угорчук В.В., Сулим П.О. Диэлектрические свойства магний-замещенной литий-железной шпинели на основе температурных импедансных исследований. *Электрохимическая энергетика*. 2011. Т. 11, № 1. С. 18–25.

133. Gupta A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*. 2005. Vol. 26. P. 3995–4021.

134. Ugorchuk V., Kaykan L., Moklyak V., Ostafiychuk B., Gasyuk I.. Boychuk A. Preparation and characterization of nanocrystalline lithium ferrite by citrate precursor method. *International Conference on Oxide Materials for Electronic*

Engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2014). 26 May, 2014 – 30 May, 2014.

135. Малышев А.В., Пешев В.В., Притулов А.М. Температурные зависимости диэлектрических свойств литий-титановой ферритовой керамики. *ФТТ*. 2004. Т. 46. Вып.1. С. 185–188.
136. Олехнович Н.М., Салак А.Н. Диэлектрические свойства перовскитной керамики $Bi\left(Mg_{1/2}Ti_{1/2}\right)O_3$ по данным импеданс-спектроскопии. *ФТТ*. 2009. Т. 51. Вып. 3. С. 547–553.
137. Гасюк І.М., Будзуляк І.М., Галігузова С.А. та ін. Катодні матеріяли літійових джерел струму на основі $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2006. Т. 4. Вип. 3. С. 613–622.
138. Трубицын М.П., Волнянский М.Д. Ионная проводимость в кристаллах $Li_2Ge_7O_{15}$, допированных ионами Cr и Mn. *ФТТ*. 2008. Т. 50. Вып. 7. С. 1184–1187.
139. Mansour S.F. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Mg-Zn Ferrite. *Egypt. J. Solids*. 2005. Vol. (28), No(2). P. 263–273.
140. Kaykan L.S., Gasyuk I.M., Ugorchuk V.V., Kaykan J.S., Sichka M.Y. Electric properties of Mg-substituted lithium iron spinel. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2014. Vol. 1, No. 1. P. 9–15.
141. Parvatheeswara Rao B., Rao K.H. Effect of sintering conditions on resistivity and dielectric properties of Ni – Zn ferrites. *Journal of Materials Science*. 1997. P. 6049–6054. doi:10.1109/CEIDP.1999.804648.
142. Hassan R, Hassan J., Hashim M., Paiman S., Azis S. Morphology and dielectric properties of single sample $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles prepared via mechanical alloying. *Ceramics International*. 2014. Vol. 3. P. 306–316. doi:10.1007/s40145-014-0122-0.

143. Jadhav R.N., Mathad S.N., Puri V. Studies on the properties of $Ni_{0.6}Cu_{0.4}Mn_2O_4$ NTC ceramic due to Fe doping. *J. Ceramint.* 2012. Vol. 38. P. 5181–5188. doi:10.1016/.2012.03.024.

144. Mazumder R., Ghosh S., Mondal P., Bhattacharya D., Dasgupta S. Particle size dependence of magnetization and phase transition near TN in multiferroic $BiFeO_3$. 2006. doi:10.1063/1.2229667.

145. Adler D., Feinleib J. Electrical and optical properties of narrow-band materials. *Phys.Rev B: Condensed Matter*. 1970. P. 3112.

146. Wang C.C., Lu H.B., Jin K.J., Yang G.Z. Temperature-dependent dielectric strength of a maxwell wagner type relaxation. *Advances in Ceramics*. 2008. Vol. 22. P. 1297–1305.

147. West J.K., Hench L. L. Principles of Electronic Ceramics. (Jihn Wiley & Sons, New York), *Principles of Electronic Ceramics* (Jihn Wiley & Sons, New York). 1990.

148. Wang C.C., Zhang M.N., Wang G.J., Xu K.B. Diffuse Dielectric Anomalies in $CoTiO_3$ at High Temperatures. *Advances in Ceramics*.

149. Austin I. G., Mott N.F. Polarons in crystalline and noncrystalline materials. *Adv. Phys*. 1969. Vol. 18. P. 4130.

150. Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Кайкан Ю.С. та ін. Температурно-частотні залежності діелектричних констант магній-заміщеного літієвого фериту. *Металлофизика и новейшие технологи.* 2014. Т. 36, №1. С. 89–102.

151. Кайкан Л.С., Гасюк І.М., Депутат Б.Я., Мазур М.П., Кайкан Ю.С., Угорчук В.В. Дослідження методом імпедансної спектроскопії впливу гетеровалентного заміщення на електрофізичні властивості Mg-заміщеної літій-залізної шпінелі. *Методи та прилади контролю якості*. 2014. Т.2, № 2. URL:http://mpky. nung.edu.ua./uk/content/%E2%84%9629-2012.

152. Gasyuk I.M., Ugorchuk V.V., Kaykan L.S., Deputat B.J. Temperature frequency characteristics of charge transition in the $Li_{0.5}Fe_{2.4}Ti_{0.1}O_4$ non-stoichiometric system.

Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. 2014. Vol. 1, No. 1. P. 73–79.

153. Hafiz Muhammad Tahir Farid, Ishtiaq Ahmad, Irshad Ali, Shahid M.Ramay, Asif Mahmood, Murtazad G. Dielectric and impedance study of praseodymium substituted Mg-based spinel ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 434. P. 143–150.
154. Гасюк І.М.., Угорчук В.В., Кайкан Л.С., Кайкан Ю.С. Нанодисперсний магнетит в аморфній матриці як катодний матеріал для літієвих акумуляторів струму. *Вісник Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника. Фізика. Функціональні матеріали*. 2011. №. 2. С. 14–20.
155. Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Угорчук В.В., Сулим П.О., Кайкан Ю.С. Температурні залежності діелектричних та провідних властивостей магній-заміщених літій-залізної шпінелі на основі імпедансних спектрів. *Вісник Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника. Фізика. Функціональні матеріали*. 2011. №.1. С. 45–53.
156. M.H. Abdellatif, El-Komy G.M., Azab A.A. Magnetic characterization of rare earth doped spinel ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 442, P. 445-452.
157. Jozef Sláma, Martin Šoka, Anna Grusková, Rastislav Dosoudil, Vladimír Jančárik, Jarmila Degmová. Magnetic properties of selected substituted spinel ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 434. P. 143-150.
158. Остафійчук Б.К., Кайкан Л.С., Кайкан Ю.С., Грубяк А.Б., Николюк М.О. Вплив pH реакційного середовища на структуру і властивості нанодисперсних феритів шпінельного типу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 1. С.70–76.
159. Депутат Б.Я., Угорчук В.В., Мазур Т.М., Шкварла Я.Р., Кайкан Ю.С., Гасюк. М.І. Вплив заміщення алюмінієм на питому провідність літій-залізної шпінелі.

Актуальні проблеми природничих та гуманітарних наук у дослідженнях молодих вчених «Родзинка — 2012» XIV Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених. - *Черкаси: Брама-України*, 2012. С. 116–118.

160. Кайкан Ю.С., Кайкан Л.С. Синтез і електричні властивості нанодисперсного магній-заміщеного літієвого фериту. *Науково-технічна конференція ФЕЕ,* 2016. Суми 18-22 квітня 2016 р.
161. Кайкан Ю.С. Николюк М.О. Синтез і структура нанорозмірних магній-заміщених літієвих феритів. *Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання»*. 2016. С. 78–79.
162. Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Кайкан Ю.С. Синтез і електричні властивості нанодисперсного магній-заміщеного літієвого фериту. *Науково-навчальна сесія та конференція «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», присвячених 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г.В.Курдюмова НАН України* (25-27 травня 2016р.).
163. Kaykan J.S., Kaykan L.S. Controlling the composition, microstructure and electrical properties of $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ powders synthesized by sol gel auto-combustion method using citric acid as a fuel. *International research and nanomaterials (NANO-2016).* P. 100.
164. Mazen S.A. AC conductivity of Li-Ge ferrite/ S.A. Mazen, H.M. Zaki. *J.Phys*. 1995. Vol. 28, No4. P. 609–613.
165. Ostafiychuk B.K., Kaykan L.S., Kaykan J.S., Deputat B.Ya., Shevchuk O. V. Composition, microstructure and electrical properties control of the powders synthesized by sol–gel auto-combustion method using citric acid as the fuel. *Nanoscale Research Letters*. 2017. 12:237DOI 10.1186/s11671-017-1976-1.
166. Кайкан Л.С., Кайкан Ю.С., Яремій І.П., Угорчук О.М., Депутат Б.Я., Николюк М.О. Синтез, структура та діелектричні властивості магній-заміщеного

літієвого фериту. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8, № 4(2). С. 04066–04073.

167. Остафійчук Б.К., Кайкан Л.С., Мазуренко Ю.С., Депутат Б.Я., Корень С.В. Вплив заміщення на механізм провідності ультрадисперсних літій-залізних шпінелей, заміщених іонами магнію. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2017. Т. 9, № 5(2). С. 05018-1–05018-6.
168. Kaykan J.S., Kaykan L.S. Magnetic properties of nanocrystalline Mg substituted Li ferrites by the sol-gel autocombustion method. *International research and nanomaterials (NANO-2017).* P. 66.

ДОДАТКИ

Список публікацій за темою дисертації

1. Остафійчук Б.К., Кайкан Л.С., **Мазуренко Ю.С.** Вплив заміщення на механізм провідності ультрадисперсних літій-залізних шпінелей, заміщених іонами магнію. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2017. Т. 9, № 5(2). С. 05018-1–05018-6.
2. Ostafiychuk B.K., Kaykan L.S., **Kaykan J.S.** Composition, microstructure and electrical properties control of the powders synthesized by sol-gel auto-combustion method using citric acid as the fuel. *Nanoscale Research Letters*. 2017. 12:237DOI 10.1186/s11671-017-1976-1.
3. Кайкан Л.С., **Кайкан Ю.С.,** Яремій І.П. Синтез, структура та діелектричні властивості магній-заміщеного літієвого фериту. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т. 36, № 1. – С. 04066–04073.
4. Остафійчук Б.К., Кайкан Л.С**., Кайкан Ю.С.** Температурно-частотні залежності діелектричних констант магній-заміщеного літієвого фериту. *Металофізика і новітні технології*. 2014. Т. 36, № 1. С. 89–102.
5. Остафійчук Б.К., Кайкан Л.С., **Кайкан Ю.С.** Вплив pH реакційного середовища на структуру і властивості нанодисперсних феритів шпінельного типу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 1. С. 70–76.
6. Остафійчук Б.К., Кайкан Л.С., **Кайкан Ю.С.** Магнітні і діелектричні властивості Mg заміщених нанокристалічних Li феритів, отриманих методом золь-гель авто спалювання. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т. 18, № 1. С. 102–111.
7. Грабко Т.В., **Кайкан Ю.С.,** Сулим П.О. Електричні властивості магній-заміщених літій-залізних шпінелей. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т. 11, № 4. С. 853–857.
8. Кайкан Л.С., Гасюк І.М., **Кайкан Ю.С.** Дослідження методом імпедансної спектроскопії впливу гетеровалентного заміщення на електрофізичні

властивості Mg-заміщеної літій-залізної шпінелі. *Методи та прилади контролю якості*. 2012. № 29. URL:http://mpky.nung.edu.ua./uk/content/%E2%84%9629-2012.

9. Kaykan L.S., Gasyuk I.M., **Kaykan J.S.** Electric properties of Mg-substituted lithium iron spinel. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University.* 2014. Vol.1, №1. P.9–15.
10. Кайкан Л.С., Угорчук В.В., Сулим П.О., **Кайкан Ю.С.** Температурні залежності діелектричних та провідних властивостей магній-заміщених літій-залізної шпінелі на основі імпедансних спектрів. *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Фізика. Функціональні матеріали.* 2011. №.1. С. 45–53.
11. Гасюк І.М., Угорчук В.В., **Кайкан Ю.С.** Нанодисперсний магнетит в аморфній матриці як катодний матеріал для літієвих акумуляторів струму. *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Фізика. Функціональні матеріали*. 2011. №. 2. С. 14–20.
12. **Kaykan J.S.,** Kaykan L.S. Controlling the composition, microstructure and electrical properties of $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ powders synthesized by sol gel auto-combustion method using citric acid as a fuel. *International research and nanomaterials (NANO-2016)*. Львів, 2016. P. 100.
13. Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., **Кайкан Ю.С.** Синтез і електричні властивості нанодисперсного магній-заміщеного літієвого фериту. *Науково-навчальна сесія та конференція «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», присвячених 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України* (25-27 травня 2016р.). Київ, 2016. С. 106.
14. **Кайкан Ю.С.,** Кайкан Л.С. Синтез і електричні властивості нанодисперсного магній-заміщеного літієвого фериту. *Науково-технічна конференція ФЕЕ: 2016*. Суми, 18-22 квітня 2016. С. 102.

15. Депутат Б.Я., **Кайкан Ю.С.,** Гасюк М.І. Вплив заміщення алюмінієм на питому провідність літій-залізної шпінелі. *Актуальні проблеми природничих та гуманітарних наук у дослідженнях молодих вчених «Родзинка – 2012» / XIV Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених*. Черкаси: Брама-України, 2012. С. 116–118.
16. **Кайкан Ю.С.,** Николюк М.О. Синтез і структура нанорозмірних магній-заміщених літієвих феритів. *Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання»*. Київ, 2016. С. 78–79.
17. **Kaykan J.S.,** Kaykan L.S. Magnetic properties of nanocrystalline Mg substituted Li ferrites by the sol-gel autocombustion method. *International research and nanomaterials (NANO-2017)*. Чернівці, 2017. P. 66.

Відомості про апробацію результатів дисертації

1. XIV Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених «Актуальні проблеми природничих та гуманітарних наук у дослідженнях молодих вчених «Родзинка — 2012»» (Черкаси 2012).
2. Науково-технічна конференція «Фізика. Електроніка. Електротехніка» ФЕЕ:2016 (Суми 18-22 квітня 2016 р.).
3. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» (Київ 2016).
4. Науково-навчальна сесія та конференція «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», присвячених 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г.В.Курдюмова НАН України (Київ, 25-27 травня 2016р.).
5. International research and practice conference: «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2016) (24-27 серпня, Львів 2016).
6. International research and practice conference: «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2017) (23-26 серпня, Чернівці 2017).