

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БУШКОВА ВІРА СТЕПАНІВНА

УДК 537.62:537.31+538.971:538.95+
539.26:544.011

ДИСЕРТАЦІЯ

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ЗАМІЩЕНИХ ФЕРИТІВ НІКЕЛЮ

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

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

_____ В.С. Бушкова

Науковий консультант
доктор фізико-математичних наук, професор
Яремій Іван Петрович

Івано-Франківськ – 2019

АНОТАЦІЯ

Бушкова В.С. Золь-гель синтез, структура та властивості заміщених феритів нікелю. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 «Фізика і хімія поверхні». – ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2019.

У дисертації встановлено взаємозв'язки між умовами отримання нанорозмірних порошків феритів складу $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$), $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,6$) і $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) методом золь-гель за участі автогоріння (ЗГА) з використанням лимонної кислоти та їх структурно-морфологічними, магнітними і електропровідними властивостями. З'ясовано механізми перенесення електричного заряду в температурному інтервалі 270 – 720 К та тип провідності спресованих та відпалених за температури 1573 К порошків феритів. Вивчено процеси, що відбуваються під час намагнічування виготовлених котушок індуктивності з осердями з вищенаведених феритів у залежності від температури, магнітного поля та частоти.

У ході досліджень з'ясовано, що ксерогель фериту нікелю NiFe_2O_4 , отриманий внаслідок випарювання колоїдного розчину за $\text{pH} = 9$, має більшу пористість, ніж ксерогель за $\text{pH} = 5$. Для ксерогелю з рівнем $\text{pH} \geq 7$ автогоріння розпочинається за нижчих температур, в порівнянні з ксерогелем, для якого $\text{pH} = 5$ і 6. Синтезовані за $5 < \text{pH} < 9$ порошки фериту нікелю є однофазними та мають кубічну структуру шпінелі з просторовою групою $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Встановлено, що розмір частинок фериту нікелю зменшується від 47 нм до 40 нм з ростом pH , що зумовлено збільшенням кількості центрів конденсації під час формування гелю за великих pH , що і призводить до зростання пористості ксерогелю. Порошки фериту нікелю містять найбільшу кількість пор з радіусом близько 2 нм незалежно від pH . Встановлено, що для отриманих

порошків за всіх рН оптичний перехід є прямим дозволим з енергією 1,91 – 2,95 еВ. За даними месбауерівської спектроскопії за рН > 7 деякі частинки перебувають у суперпарамагнітному стані за рахунок їх малих розмірів.

Вивчено електричні властивості синтезованих ЗГА-методом з використанням лимонної кислоти порошків феритів за результатами імпедансної спектроскопії. З'ясовано, що дійсна частина діелектричної проникності ε' монотонно спадає з частотою. З ростом рН від 5 до 9 питома провідність зменшується від $4,18 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ до $1,49 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, що зумовлено більшою питомою поверхнею та пористістю порошків. За створення електричного струму в досліджуваному фериті відповідають стрибки електронів між йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} та дірок між Ni^{2+} і Ni^{3+} .

Встановлено, що ЗГА-метод синтезу з використанням лимонної кислоти заміщених йонами Cr^{3+} та Co^{2+} порошків феритів веде до утворення нанорозмірних часток в діапазоні 20 – 40 нм. Виявлено, що для отримання однофазних заміщених йонами Cd^{2+} порошків феритів нікелю за допомогою ЗГА-методу, через недостатню температуру автогоріння, другою стадією синтезу є їх відпал за температури $\approx 1170 \text{ К}$. Під час відпалу порошків у інтервалі температур 300 – 900 К розмір часток збільшується на величину, що не перевищує 15 % їх початкових розмірів, а в температурному інтервалі 900 – 1400 К їх розмір зростає до 80 нм.

З'ясовано, що для заміщених йонами хрому, кадмію та кобальту порошків феритів нікелю оптичний перехід з енергіями 1,39 – 2,56 еВ є прямим дозволим, а природа переходу не залежить від типу йонів та від ступеня їх заміщення.

Проведено відпал спресованих порошків фериту нікелю за температур у діапазоні 1270 – 1670 К протягом 5 годин в атмосфері повітря з подальшим повільним охолодженням для вивчення їх електромагнітних та механічних властивостей. З ростом температури відпалу об'ємна густина фериту нікелю збільшується, причому за температури $\approx 1570 \text{ К}$ її значення є найвищим і дорівнює $4,61 \text{ г/см}^3$, при цьому за вищих температур відпалу зразок суттєво

змінює свою форму та набуває тріщин. Отже, температура ≈ 1570 К є оптимальною для відпалу порошків феритів, отриманих ЗГА-методом з використанням лимонної кислоти.

Встановлено, що для спресованих та відпалених за температури 1573 К Ni-Co феритів збільшення концентрації йонів Co^{2+} веде до збільшення розміру зерна до 1,4 мкм. З ростом Cd^{2+} у системі $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ розмір зерна зростає до 1 мкм за $x = 0,3$, після чого зменшується. Легування йонами Cr^{3+} приводить до росту розмірів зерна, яке для зразка $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ становить 0,65 мкм. Показано, що відпал феритів, на відміну від традиційної керамічної технології, не призводить до значного росту кристалітів (< 80 нм), що пов'язано з наявністю у порошкових наночастинках поверхневого шару із відмінними від об'єму механічними властивостями та хімічним складом. Даний поверхневий шар, утворений під час ЗГА-методу синтезу, перешкоджає коалесценції частинок під час відпалу феритів, і результатом термічної дії є тільки переорієнтація кристалографічних площин частинок та формування з них зерен.

Встановлено, що ЗГА-метод синтезу порошків феритів та подальший їх відпал за температури ≈ 1570 К веде до збільшення їх мікротвердості за рахунок дрібного розміру зерен. Показано, що для заміщених йонами Cr^{3+} та Co^{2+} феритів характерний міжзеренний механізм руйнування, в той час як для Ni-Cd зразків феритів за $x > 0,2$ – відкольний механізм руйнування. Встановлено, що серед досліджуваних феритів найкращими механічними характеристиками володіє ферит складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ з мікротвердістю 10,53 ГПа.

За низьких температур опір границь зерен високий за рахунок накопичення на них носіїв заряду. Дійсна частина діелектричної проникності фериту NiFe_2O_4 за частоти 10^{-2} Гц становить $5,19 \cdot 10^5$ Гц, а за $f = 10^6$ Гц зменшується на чотири порядки. Високу (близько 10^6) за кімнатної температури діелектричну проникність мають ферити $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ та $\text{NiCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$. Залежність діелектричної проникності від температури має

максимум близько 450 K, який зсувається у область високих температур, що зумовлено утворенням за цієї температури великої кількості електричних диполів. Основною тенденцією для досліджуваних феритів у температурному інтервалі 290 – 720 K є зменшення дійсної частини діелектричної проникності.

З'ясовано, що зі збільшенням частоти прикладеного електричного поля питома провідність на постійному струмі зростає за рахунок росту кількості стрибків між носіями заряду. Для досліджуваних систем феритів за рахунок термічної активації носіїв заряду зі збільшенням температури від 290 K до 720 K на три порядки зростає провідність, при цьому змінюється енергія активації. Встановлено, що заміщення йонами Co^{2+} фериту NiFe_2O_4 призводить до зменшення його питомої провідності σ_{dc} на порядок ($\sigma_{dc}(\text{NiFe}_2\text{O}_4) = 2,86 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, $\sigma_{dc}(\text{CoFe}_2\text{O}_4) = 2,20 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Для Ni-Cr, Ni-Cd та Ni-Co феритів прямі лінії, які описують залежність $\ln(\sigma_{dc})$ від $10^3/T$, мають різний нахил у досліджуваному діапазоні температур. Явно виражений злам цієї залежності в області температур 360 – 400 K притаманний всім заміщеним йонами Ni^{2+} феритам, що пояснюється зміною механізму провідності. В області температур від кімнатної до 360 – 400 K енергія активації провідності знаходиться у діапазоні 0,06 – 0,23 eV. За вищих температур інтервал енергії активації становить 0,45 – 0,63 eV.

Встановлено, що для всіх зразків, крім фериту кобальту, існує певна критична температура, за якої вони змінюють тип провідності. Для відпалених за температури 1570 K заміщених йонами Cr^{3+} , Cd^{2+} та Co^{2+} феритів нікелю встановлено тип провідності, причому заміщення приводить до збільшення холлівської рухливості. Встановлено, що завдяки домінуючим стрибкам електронів $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ у феритах систем $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (за $x \leq 0,3$) реалізується n-тип провідності, в той час як для феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ переважаючим є p-тип носіїв заряду, який реалізується за рахунок стрибків між дірками $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$. Зменшення вмісту йонів Co^{2+} у нікель-кобальтових феритах призводить до зміни n-типу провідності на p-тип.

Для відпалених феритів на температурній залежності початкової магнітної проникності зафіксовано прояв ефекту Гопкінсона, що свідчить про високу однорідність зразків. Встановлено, що температура Кюрі всіх досліджуваних систем феритів є менша на 15 – 20 К за її величину для аналогічних складів феритів, отриманих за традиційною керамічною технологією, що пов'язано з наявністю у кристалітах поверхневого шару товщиною до 2 нм з порушеною магнітною структурою. За вимірюваннями петель магнітного гістерезису встановлено зміну питомої намагніченості насичення та коерцетивну силу в залежності від концентрації йонів заміщення. В порівнянні з іншими складами, для Ni-Co феритів значення питомої намагніченості насичення збільшується від $70,2 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ до $99,2 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ з ростом кількості йонів Co^{2+} у складі фериту нікелю. ЗГА-метод синтезу дозволяє отримувати котушки індуктивності з осердями феритів, які намагнічуються до стану технічного насичення у значно нижчих полях, за отримані керамічним способом їх аналоги.

Встановлено, що магнітні властивості феритів, отриманих ЗГА-методом, залежать від розмірів кристалітів та порушення магнітного впорядкування на їх границях, в той час як електричні властивості визначаються розмірами зерен та структурою їх границь.

Ключові слова: золь-гель синтез, нікель-хромовий ферит, нікель-кадмієвий ферит, нікель-кобальтовий ферит, наночастинки, питома провідність, ефект Холла, мікротвердість, температура Кюрі, петля магнітного гістерезису.

ANNOTATION

Bushkova V.S. Sol-gel synthesis, structure and properties of substituted nickel ferrites. – Manuscripts.

Thesis for the degree of Doctor of Science in Physics and Mathematics in the specialty 01.04.18 "Physics and Chemistry of the Surface". – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2019.

The thesis establishes the relationship between the conditions for obtaining nanosized ferrite powders of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$), $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,6$) and $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) sol-gel with the participation of combustion (SGA)-method using citric acid and their structural and morphological, magnetic and electrically conductive properties. The mechanisms of transfer of electric charge in the temperature range of 270 – 720 K and the type of conductivity of ferrite powders compressed and annealed at temperature 1573 K have been investigated. The processes occurring during the magnetization of the inductor coils with the cores of the above ferrites are studied, depending on temperature, magnetic field and frequency.

Studies have shown that the xerogel of NiFe_2O_4 nickel ferrite obtained by evaporation of the colloidal solution at $\text{pH} = 9$ has a higher porosity than the xerogel at $\text{pH} = 5$. For xerogel with a $\text{pH} \geq 7$, autocombustion begins at lower temperatures xerogel for which $\text{pH} = 5$ and 6. Nickel ferrite powders synthesized at $5 < \text{pH} < 9$ are single-phase and have a cubic spinel structure with the $\text{Fd}3\text{m}$ space group. It was found that the particle size of nickel ferrite decreases from 47 nm to 40 nm with increasing pH, which is caused by the increase in the number of condensation centers during the formation of the gel at high pH, which leads to an increase in the porosity of xerogel. Nickel ferrite powders contain the largest number of pores with a radius of about 2 nm, regardless of pH. It is established that for the obtained powders at all pH, the optical transition is a direct resolution with an energy of 1,91 – 2,95 eV. According to Mossbauer spectroscopy at $\text{pH} > 7$, some particles are in superparamagnetic state due to their small size.

The electrical properties of the synthesized SGA method with the use of citric acid ferrite powders were studied by impedance spectroscopy. It is found that the real part of the dielectric constant ε' decreases monotonically with frequency. With increasing pH from 5 to 9, the specific conductivity decreases from $4,18 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ to $1,49 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, which is caused by a larger specific surface area and porosity of the powders. The electric current in the ferrite under investigation is responsible for the electron jumps between Fe^{2+} and Fe^{3+} ions and holes between Ni^{2+} and Ni^{3+} .

It was established that the SGA method of synthesis using citric acid substituted with Cr^{3+} and Co^{2+} ferrite powders leads to the formation of nanosized particles in the range of 20 – 40 nm. It is revealed that to obtain single-phase substituted of Cd^{2+} powders of nickel ferrites by means of SGA-method, due to insufficient combustion temperature, their second annealing at temperatures $\approx 1170 \text{ K}$ is necessary. During annealing of powders in the temperature range of 300 – 900 K, the particle size increases by value, which does not exceed 15 % of their original size, and in the temperature range 900 – 1400 K their size increases to 80 nm.

It has been found that for substituted by chromium, cadmium and cobalt ions of nickel ferrites, the optical transition with energies of 1,39 – 2,56 eV is direct allowed, and the nature of the transition does not depend on the type of ions and their degree of substitution.

The annealing of compressed nickel ferrite powders at temperatures in the range of 1270 – 1670 K was carried out for 5 hours in an air atmosphere, followed by slow cooling to study their electromagnetic and mechanical properties. As the annealing temperature increases, the bulk density of nickel ferrite increases, and at a temperature of $\approx 1570 \text{ K}$ its value is highest and is equal to $4,61 \text{ g/cm}^{-3}$, and at higher annealing temperatures the sample substantially changes its shape and becomes cracks. Therefore, the temperature of $\approx 1570 \text{ K}$ is optimal for annealing the ferrite powders obtained by the SGA-method using citric acid.

It was found that for compressed and annealed at 1573 K Ni-Co ferrites, increasing the concentration of Co^{2+} ions leads to an increase in grain size up to 1,4 μm . With the increase of Cd^{2+} in the $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ system, the grain size increases to 1 μm at $x = 0,3$, and then decreases. Alloying with Cr^{3+} ions results in an increase in grain size, which is 0,65 μm for the $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ sample. Ferrite annealing, unlike traditional ceramic technology, has not been shown to result in significant crystallite growth ($< 80 \text{ nm}$), which is due to the presence in the powder nanoparticles of a surface layer with different mechanical properties and chemical composition. This surface layer, formed during the SGA synthesis method, interferes with the coalescence of particles during annealing of ferrites, and the result of thermal action is only the reorientation of the crystallographic planes of particles and the formation of grains from them.

It is established that the SGA-method of synthesis of ferrite powders and their subsequent annealing at a temperature of $\approx 1570 \text{ K}$ leads to an increase in their microhardness due to the small grain size. It is shown that the intergranular mechanism of destruction is for substituted by Cr^{3+} and Co^{2+} ions of nickel ferrite, while for Ni-Cd the ferrite samples at $x > 0,2$ have a cleavage mechanism of destruction. It was established that among the ferrites under investigation, the ferrite composition of $\text{Ni}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ with a microhardness of 10,53 GPa possesses the best mechanical characteristics.

At low temperatures, the grain boundary resistance is high due to the accumulation of charge carriers on them. The real part of the dielectric constant of NiFe_2O_4 ferrite at 10^{-2} Hz is $5,19 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ and is reduced by four orders of magnitude at $f = 10^6 \text{ Hz}$. Ferrite $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ and $\text{NiCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$ have high dielectric constant at room temperature. The temperature dependence of the dielectric constant has a maximum of about 450 K, which shifts to the high temperature region, which is caused by the formation of a large number of electric dipoles at this temperature. The main tendency for the studied ferrites in the temperature range 290 – 720 K is to decrease the real part of the dielectric constant.

It is found that with increasing frequency of the applied electric field the specific conductivity at a direct current increases due to the increase in the number of jumps between the charge carriers. For the studied ferrite systems due to thermal activation of charge carriers with increasing temperature from 290 K to 720 K by three orders of magnitude, the conductivity increases, thus the activation energy changes. It is established that the substitution by Co^{2+} ions of NiFe_2O_4 ferrite leads to a decrease in its specific conductivity σ_{dc} by an order of magnitude ($\sigma_{dc}(\text{NiFe}_2\text{O}_4) = 2,86 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, $\sigma_{dc}(\text{CoFe}_2\text{O}_4) = 2,20 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). For Ni-Cr, Ni-Cd, and Ni-Co ferrites, straight lines describing the dependence of $\ln(\sigma_{dc})$ on $10^3/T$ have a different slope in the studied temperature range. The breakage of this dependence in the temperature range 360 – 400 K is clearly expressed in all substituted Ni^{2+} ferrite ions, which is explained by the change in the conduction mechanism. In the temperature range from room temperature to 360 – 400 K, the activation energy of the conductivity is in the range 0,06 – 0,23 eV. At higher temperatures, the activation energy interval is 0,45 – 0,63 eV.

It was found that for all samples, except for cobalt ferrite, there is a certain critical temperature at which they change the type of conductivity. The conductivity type is established for substituted by Cr^{3+} , Cd^{2+} , and Co^{2+} ions annealed nickel ferrites, and the substitution leads to an increase in Hall mobility. It is established that due to the dominant jumps of $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ electrons in the ferrites of $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x \leq 0,3$), the n-type conductivity is realized, while for the ferrite of the $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ system, p-type is predominant and conductivity realized by jumping between $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ holes. The decrease in the content of Co^{2+} ions in nickel-cobalt ferrites leads to a change in n-type conductivity to p-type.

For annealed ferrites, a manifestation of the Hopkinson effect was recorded on the temperature dependence of the initial magnetic permeability, indicating a high homogeneity of the samples. It was found that the Curie temperature of all the ferrite systems under study is lower by 15 – 20 K for its value for similar ferrite compositions obtained by traditional ceramic technology, which is due to the presence in the crystallites of a surface layer about 2 nm with a broken magnetic

structure. Measurements of the magnetic hysteresis loops revealed the change in the saturation magnetization and the coercive force depending on the concentration of substitution ions. Compared to other compositions, for the Ni-Co ferrite, the value of the specific saturation magnetization increases from $70,2 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ to $99,2 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ with increasing amounts of Co^{2+} ions in the nickel ferrite composition. SGA-method allows to obtain inductors with ferrite cores, which are magnetized to the state of technical saturation in much lower fields, than obtained in a ceramic way of their analogs.

It has been established that the magnetic properties of ferrites obtained by the SGA-method depend on the size of the crystallites and the disturbance of the magnetic ordering at their boundaries, while the electrical properties are determined by the size of the grains and the structure of their boundaries.

Keywords: sol-gel synthesis, nickel-chromium ferrite, nickel-cadmium ferrite, nickel-cobalt ferrite, nanopowders, specific conductivity, Hall effect, micro-hardness, Curie temperature, magnetic hysteresis loop.

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Bushkova Vira S., Yaremiy Ivan P. Magnetic, Electric, Mechanical and Optical Properties of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ Ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. V. 461. P. 37–47.
2. Bushkova V.S. Low-temperature magnetic properties of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites. *Low temperature physics*. 2017. V. 43, № 12. P. 1375–1381.
3. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K. Low-temperature combustion synthesis and characterization of ferrite powders with spinel structure. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2016. V. 54. № 9–10. P. 509–516.
4. Бушкова В.С. Синтез и изучение свойств наноферритов, полученных методом золь-гель с участием автогорения. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7. № 1. 01023 (9 с.)
5. Бушкова В.С. Вплив діамантного заміщення на розвиток пористої структури та питому поверхню наноферитів. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2015. Т. 13. № 2. С. 313–324.
6. Бушкова В.С. Структура та оптичні властивості нікель-кобальтових феритів, отриманих методом золь-гель за участі автогоріння. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7. № 3. 03021 (7 с.)
7. Остафійчук Б.К., Бушкова В.С., Мокляк В.В., Ільницький Р.В. Синтез та магнітна мікроструктура наночастинок магнієвих феритів, заміщених цинком. *Український фізичний журнал*. 2015. Т. 60. № 12. С. 1236–1244.
8. Бушкова В.С. Вплив температури на структурні та магнітні властивості наночастинок феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8. № 1. 01002 (6 с.).
9. Бушкова В.С., Мудрий С.І., Яремій І.П., Кравець В.І. Х-променевий аналіз наночастинок нікель-кобальтових феритів з використанням Дебая-Шеррера, Вільямсона-Холла та SSP-методів. *Журнал фізичних досліджень*. 2016. Т. 20. № 1/2. 1702 (7 с.).
10. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К., Яремій І.П., Мохнацький М.Л. Вплив заміщення немагнітними йонами кадмію на структурні і оптичні властивості фериту нікелю. *Металофізика і новітні технології*. 2016. Т. 38. № 5. С. 601–616.
11. Бушкова В.С. Комплексні імпедансні діелектричні властивості нікель-кобальтових феритів. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016. Т. 14. № 3. С. 387–402.
12. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К., Семко Т.О. Вплив температури на діелектричні властивості фериту CoFe_2O_4 . *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8. № 4(2). 04069 (7 с.).
13. Бушкова В.С., Мудрий С.І., Остафійчук Б.К., Штаблавий І.І. Імпедансна спектроскопія полікристалічних феритів складу $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. *Журнал фізичних досліджень*. 2017. Т. 21. № 1/2. 1701 (9 с.).
14. Бушкова В.С., Яремій І.П., Лісовський Р.П., Карпик Б.В. Структура та сорбційні характеристики порошків феритів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2017. Т. 9. № 2. 02011 (7 с.).

15. Бушкова В.С. Магнітний гістерезис і температура Кюрі нікелевих феритів, заміщених йонами Cr^{3+} . *Український фізичний журнал*. 2017. Т. 62. № 11. С. 986–993.
16. Bushkova V.S. Influence of Cd^{2+} Ions Substitution on the Magnetic Properties of Ni-Cd Ferrites. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9. № 5. 05029 (5 p.).
17. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К. Електронні явлення переноса електричного заряду в напівпровідниках $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т. 16. № 4. С. 687–701.
18. Bushkova V.S., Yaremiy I.P., Ilnitsky R.V., Dzundza B.S., Matkivsky O.M. Mechanical and Electric Properties of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrites. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. V. 10. № 2. 02007 (6 p.).
19. Bushkova V.S., Yaremiy I.P., Ostafiychuk B.K., Moklyak V.V., Hrubia A.B. Mössbauer Study of Nickel-Substituted Cobalt Ferrites. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. V. 10. № 3. 03013 (5 p.).
20. Kopayev A.V., Mokljak V.V., Gasyuk I.M. and Bushkova V.S. Structure Ordering in Mg-Zn Ferrite Nanopowders Obtained by the Method of Sol-Gel Autocombustion. *Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application: International Conference OMEE-2014*. (Lviv, Ukraine, 26–30 May 2014). Lviv, 2014. P. 211, 212.
21. Bushkova V.S. Obtaining of Nanocrystalline Ferrites and Other Complex Oxides by Sol–Gel Method with Participation of Auto–Combustion. *International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 2015. V. 9. № 2. P. 357–360.
22. Остафійчук Б.К., Бушкова В.С., Копаєв О.В., Яремій І.П. Рентгеноструктурні та електронно-мікроскопічні дослідження діаманітно заміщених феритових систем. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. № 3. С. 508–512.
23. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К., Копаєв О.В. Особливості синтезу складних оксидних систем з використанням ЗГА-методу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 1. С. 182–185.
24. Бушкова В.С. Визначення комплексної магнітної проникності ферит-п'єзоелектричних композитів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 3. С. 648–652.
25. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К., Тафійчук Ю.М., Яремій І.П. Синтез нанорозмірних порошків зі структурою перовскиту. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 1. С. 181–184.
26. Бушкова В.С. Оптичні властивості порошків феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 3. С. 511–515.
27. Бушкова В.С., Яремій І.П., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П., Мохнацький М.Л. Отримання та Х-променевиї аналіз порошків кобальтових феритів, заміщених катіонами нікелю. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 2. С. 351–354.

28. Бушкова В.С., Копаєв О.В., Бушков Н.І., Карпик Б.В., Матківський О.М. Температурна залежність початкової магнітної проникності феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 4. С. 695–699.

29. Копаєв А., Бушкова В., Остафійчук Б. Золь-гель синтез и свойства магнитомягких наноферритов и композитов. Физика и технология наноферритов с титанатом бария: монография. – Saarbrücken (Deutschland): Lap Lambert Academic Publishing, 2013. – 154 с.

30. Остафійчук Б.К., Мохнацький М.Л., Яремій І.П., Мохнацька Л.В., Бушкова В.С., Луцась А.В. Синтез структура та електрохімічні властивості нанорозмірного порошку LaCrO_3 . *Науковий вісник Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Серія: фізика, електроніка*. 2015. Т. 4. вип. 1. С. 67–71.

31. Копаєв А.В., Мокляк В.В., Бушкова В.С. Магнитная и электронно-ионная структура MnZn -ферритов в приповерхностных слоях, обедненных и обогащенных цинком. *International Scientific Journal «ScienceRise»*. 2015. Т. 6. № 2. С. 89–94.

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

1. Спосіб отримання нанорозмірних складних оксидних матеріалів шпінелевого типу: пат. 97877 Україна: МПК51: C01G 1/00/ Бушкова В.С. – № у 201410967; заявл. 07.10.2014; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 7. 4 с.

2. Спосіб покращення електричного контакту шляхом нанесення срібла на неметалічні поверхні: пат. 99554 Україна: МПК51: C23C 18/42/ Бушкова В.С., Остафійчук Б.К. – № у 201414078; заявл. 29.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. 4 с.

3. Bushkova V.S. Obtaining of nanocrystalline ferrites and other complex oxides by sol-gel method with participation of auto-combustion. *Materials Science and Engineering: XIII International Conference ICMSE*. (Paris, France, 23–24 January 2015). Paris, 2015. P. 196–198.

4. Bushkova V.S., Yaremiy I.P., Ilitsky R.V., Mokhnatskyi M.L. Sol-gel auto-combustion synthesis and X-ray studies of $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite systems. *Science and Education: VIII International Scientific Conference*. (Bergen, Norway, 27 June – 6 July 2015). Bergen, 2015. P. 44, 45.

5. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K., Yaremiy I.P. Structure and electrical properties of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites. *Functional and Nanostructured Materials: 14th International Conference FNMA'17*. (Lviv, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 25–29 September 2017). Lviv, Ivano-Frankivsk, 2017. P. 24.

6. Bushkova V.S. Structural, optical, electric and magnetic properties of nickel cadmium ferrites. *Nanoscience and Technology: International Conference ICNST'18*. (New York, USA, 21–22 May 2018). New York, 2018. P. 97.

7. Bushkova V.S. Magnetic properties of Cr^{3+} Substituted Nickel Ferrites. *Nanoscience and Nanoengineering: International Conference ICNSNE'18*. (Las Vegas, USA, 18–19 April 2018). Las Vegas, 2018. P. 25.

8. Бушкова В.С. Вплив складу об'ємних композитів $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4-x\text{BaTiO}_3$ на величину магнітоелектричного ефекту. *Теоретична та експериментальна фізика: Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців «ЄВРИКА – 2013»*. (Львів, Україна, 15–17 травня 2013). Львів, 2013. С 6.

9. Bushkova V.S., Kopayev A.V. Influence of temperature on the electrical properties of $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4-x\text{BaTiO}_3$ composites. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: XIV International Conference*. (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20–25 May 2013). Ivano-Frankivsk, 2013. P. 243.

10. Бушкова В.С. Влияние состава и температуры спекания на плотность и электрические свойства композитов. *Инновации в материаловедении: Всероссийская молодежная научная конференция*. (Москва, Россия, 3–5 июня 2013). Москва, 2013. С. 56.

11. Ostafiychuk B.K., Kopayev A.V., Bushkova V.S., Moklyak V.V. Magnetic ordering in ferrite powders obtained by the method of sol-gel autocombustion. *Nanoscaled Magnetism and Applications: Donostia International Conference*. (Donostia-San Sebastian, Spain, 19–13 September 2013). Donostia-San Sebastian, 2013. P2–37.

12. Бушкова В.С. Физико-химические основы получения сложных оксидных материалов с помощью метода золь-гель с участием автогорения. *Физико-химия и технология неорганических материалов: X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов*. (Москва, Россия, 22–25 октября 2013). Москва, 2013. С. 236.

13. Bushkova V.S. Synthesis and studies of magnetostrictive-piezoelectric composites. *Materials for Electronic Applications: International Meeting IMMEA–2013*. (Sousse, Tunisia, 14–17 November 2013). Sousse, 2013. P. 22.

14. Бушкова В.С., Копаев А.В. Влияние состава на развитие пористой структуры магний-цинковых образцов. *Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии: IV Международная научная конференция*. (Киев, Украина, 19–22 ноября 2013). Киев, 2013. С. 231.

15. Kopayev A.V., Bushkova V.S., Zadnipyanny D.L., Tafijchuk Yu.N. Synthesis and Magnetic Structure Nanoferrites with Diamagnetic Substitutions. *Nanotechnology, Nanomaterials & Thin Films for Energy Applications: International Conference NANOENERGY*. (London, United Kingdom, 19–21 February 2014). London, 2014. P. 159.

16. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K. Influence of pH values on synthesis of nanocrystalline ferrites by the method of sol-gel autocombustion. *Science and Education: VII International Scientific Conference*. (Dubai, UAE, 27 February – 6 March 2015). Dubai, 2015. P. 83–87.

17. Ostafiychuk B.K., Bushkova V.S., Yaremij I.P. Synthesis and Structure of Nanosize $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Particles. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: XV International Conference*. (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 11–16 May 2015). Ivano-Frankivsk, 2015. P. 197.

18. Бушкова В., Яремій І., Ільницький Р., Штаблавий І. Золь-гель синтез та структура нанорозмірних нікель-кадмієвих феритів. *Теоретична та експериментальна фізика*: Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців. (Львів, Україна, 13–15 травня 2015). Львів, 2015. С. 67.

19. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K. Low-temperature combustion synthesis and characterization of ferrite powders with spinel structure. *Nanomeeting 2015*: International Conference. (Minsk, Belarus, 26–29 May 2015). Minsk, 2015. P–57.

20. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K., Ilitsky R.V. Preparation and crystal structure of nanosize nickel-substituted cobalt ferrites. *Nanotechnology and nanomaterials*: 3rd International research and practice conference NANO–2015. (Lviv, Ukraine, 26–29 August 2015). Lviv, 2015. P. 42.

21. Bushkova V., Ostafiychuk B., Yaremij I. Sol-Gel Synthesis and Characterisation of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanocrystals. XVIII International Sol-Gel Conference. (Kyoto, Japan, 6–11 September 2015). Kyoto, 2015. P2–37.

22. Bushkova V. Structural, Magnetic and Dielectric Study of $0.3\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 0.7BaTiO_3 Composites. *Materials for Electronic Applications*: International Meeting IMMEA-2015. (Marrakech, Morocco, 09–12 September 2015). Marrakech, 2015. P. 61.

23. Бушкова В.С. Синтез и исследование магнитных характеристик $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ наноферритов. *Физико-химия и технология неорганических материалов*: XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. (Москва, Россия, 13–16 октября 2015). Москва, 2015. С. 196.

24. Bushkova V.S., Moklyak V.V., Kravets V.I. Microstructural and mössbauer spectroscopy studies of nickel-cobalt ferrites nanoparticles. *Electronics and Applied Physics*: XI International Scientific Conference. (Kyiv, Ukraine, 21–24 October 2015). Kyiv, 2015. P. 42.

25. Бушкова В.С. Температурні імпедансні дослідження нікель-кобальтових феритів. *Фізика і хімія твердого тіла: Стан, досягнення і перспективи*: IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів. (Луцьк, Україна 28–29 жовтня 2016). Луцьк, 2016. С. 101.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	20
ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ СИНТЕЗУ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ЗАЛІЗОВМІСНИХ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ	30
1.1. Ферити зі структурою шпінелі як перспективні матеріали в техніці та нанотехнологіях	30
1.1.1 Застосування феритів у НВЧ техніці	30
1.1.2. Використання феритів у нанорозмірному стані	33
1.2. Загальна характеристика сполук зі структурою шпінелі.....	36
1.3. Механізм електропровідності у феритах.....	45
1.4. Природа магнетизму феритів зі структурою шпінелі	48
1.5. Методи синтезу нанодисперсних порошків заміщених феритів нікелю	59
РОЗДІЛ 2. ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРУ І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТІВ НІКЕЛЮ	71
2.1. Отримання порошків феритів NiFe_2O_4 методом золь-гель за участі автогоріння	71
2.2. Морфологія та структура порошків феритів нікелю.....	78
2.3. Залежність оптичних властивостей порошків NiFe_2O_4 в від умов синтезу.....	87
2.4. Магнітна мікроструктура наночастинок фериту нікелю	93
2.5. Імпедансні дослідження наночастинок феритів нікелю	95
2.6. Вплив температури відпалу на кристалічну структуру та морфологію нікелевих феритів.....	102
2.7. Електромагнітні характеристики об'ємних зразків NiFe_2O_4	108
РОЗДІЛ 3. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА МОРФОЛОГІЯ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТІВ НІКЕЛЮ, ЗАМІЩЕНИХ ЙОНАМИ Cr^{3+}	118

3.1. Кристалічна структура порошків Ni-Cr феритів	118
3.2. Вплив заміщення йонами Cr^{3+} на морфологію та пористу структуру порошків нікель-хромових феритів	133
3.3. Оптичні властивості та магнітна мікроструктура нанопорошків феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	140
3.4. Вплив структури та морфології на механічні властивості відпалених Ni-Cr феритів.....	147
3.5. Вивчення ефекту Холла у нікель-хромових феритах.....	153
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОМАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НІКЕЛЬ-ХРОМОВИХ ФЕРИТІВ.....	
4.1. Імпедансна спектроскопія феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	157
4.1.1. Вплив температури та ступеня заміщення йонами Cr^{3+} на електричні властивості нікель-хромових феритів.....	157
4.1.2. Діелектричні характеристики Ni-Cr феритів	161
4.1.3. Механізми провідності феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	166
4.2. Магнітні властивості нікель-хромових феритів як осердь котушок індуктивності	168
4.2.1. Магнітний гістерезис заміщених йонами хрому феритів нікелю..	168
4.2.2. Початкова магнітна проникність та температура Кюрі феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	185
РОЗДІЛ 5. ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІКЕЛЬ-КАДМІЄВИХ ФЕРИТІВ	
5.1. Кристалічна структура та морфологія заміщених діамагнітними йонами кадмію феритів NiFe_2O_4	197
5.2. Оптичні властивості порошків $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	213
5.3. X-променевий структурний аналіз нікель-кадмієвих відпалених зразків	217
5.4. Електричні властивості Ni-Cd феритів	222
5.5. Магнітні властивості системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	233

5.6. Вплив нанокристалічної структури на механічні та електричні властивості Ni-Cd феритів.....	241
РОЗДІЛ 6. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВИХ ФЕРИТІВ.....	245
6.1. Синтез та кристалічна структура порошків нікель-кобальтових феритів.....	245
6.2. Морфологія поверхні порошків Ni-Co феритів	254
6.3. Оптичні властивості нанопорошків фериту кобальту, заміщеного йонами нікелю	259
6.4. Месбауерівські дослідження заміщених йонами нікелю кобальтових феритів.....	265
6.5. Структура та механічні властивості нікель-кобальтових феритів	269
РОЗДІЛ 7. ЕЛЕКТРИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НІКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВИХ ФЕРИТІВ.....	278
7.1. Вплив температури на електричні властивості фериту кобальту.....	278
7.1.1. Температурна характеристика кривих годографів імпедансу	278
7.1.2. Діелектричні втрати та проникність фериту кобальту	281
7.1.3. Температурна залежність питомої провідності фериту кобальту .	286
7.2. Діелектрична проникність і тангенс кута діелектричних втрат нікель-кобальтових феритів	291
7.3. Частотна та температурна залежності питомої провідності феритів системи $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$	295
7.4. Температурна залежність початкової магнітної проникності нікель-кобальтових феритів	303
7.4. Вплив заміщення йонами Ni^{2+} на магнітні характеристики феритів кобальту	307
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	319
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	323
ДОДАТКИ.....	363

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЗГА – золь-гель за участі автогоріння;

НВЧ – надвисокі частоти;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія;

ІЧ-спектроскопія – інфрачервона спектроскопія;

УФ-спектроскопія – ультрафіолетова спектроскопія;

ТГ – термогравіметрія;

ДТА – диференціальний термічний аналіз;

ОКР – область когерентного розсіювання;

ЕДХ-аналіз – енергодисперсійний Х-променевий аналіз;

SSP – size-strain plot;

Y-K angle – Yafet-Kittel angle;

FC – field cooling;

ZFC – zero field cooling.

ВСТУП

Актуальність теми. В умовах сучасності із невідпинним ростом індустріалізації всіх сфер життя, постійним впровадженням автоматизованих процесів і, як наслідок, зростаючими вимогами до техніки, існує необхідність у створенні магнітних матеріалів із спеціальними властивостями для використання в різних областях енергетики, системах зв'язку та нанотехнологіях. Особливе місце серед магнітних матеріалів займають ферити, які, завдяки своєму високому електричному опору, використовують у багатьох галузях сучасної техніки як осердя котушок індуктивності, зокрема у техніці надвисоких частот (НВЧ). На сьогодні актуальною є розробка нових матеріалів для вирішення завдань електромагнітної сумісності ряду об'єктів. Важливого значення набувають матеріали, які ефективно поглинають НВЧ електромагнітне випромінювання, завдяки чому є незамінними в радіолокації та спеціальній техніці. За останні роки особливу увагу приділяють радіопоглинаючим композитним матеріалам, функціональними наповнювачами яких є ферити нікелю та кобальту.

На сьогодні одним з провідних напрямів сучасного матеріалознавства є синтез феритів нанометрового розміру із заданими властивостями. Разом з тим потрібно враховувати, що розмір наночасток має бути оптимальним для їх використання в конкретній галузі. Наприклад, для магнітних частинок з дуже малим розміром характерний прояв суперпарамагнетизму, що не є оптимальним при виготовленні котушок індуктивності.

Нанопорошки фериту нікелю NiFe_2O_4 , завдяки своїм електромагнітним характеристикам, застосовують як у техніці, так і у медицині та каталізі. Такі параметри як початкова магнітна проникність, питома провідність, залишкова намагніченість і коерцитивна сила, що мають найбільше технологічне значення, залежать від методу синтезу порошків феритів і від температури їх відпалу. Тому важливо, щоб метод синтезу був простим та економічно вигідним, а частинки були нанорозмірними із заздалегідь визначеними

властивостями. Одним з найбільш перспективних для отримання нанопорошків феритів є метод золь-гель за участі автогоріння (ЗГА). Високий ступінь однорідності і низька температура синтезу дрібнодисперсних порошків феритів є основними перевагами даного методу над традиційною керамічною технологією.

Властивостями феритів можна керувати за допомогою часткового заміщення катіонів у структурі шпінелі, в тому числі і їх розподілом за підґратками. Перспективними для заміщення фериту нікелю є такі хімічні елементи як хром, кадмій та кобальт, які приводять до отримання феритів з покращеними електромагнітними та механічними властивостями.

Таким чином, золь-гель синтез із використанням лимонної кислоти та проведення комплексних досліджень заміщених йонами Cr^{3+} , Cd^{2+} та Co^{2+} порошків феритів NiFe_2O_4 , вивчення їх структури і морфології, магнітних, механічних та електричних властивостей, а також встановлення взаємозв'язків між структурно-фазовим станом та магнітними параметрами феритів як осердь котушок індуктивності є важливим як науковим, так і прикладним завданням, що і визначає **актуальність** дисертації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Дисертація виконана в ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника” в рамках досліджень, пов'язаних із науковою тематикою Міністерства освіти і науки України: «Синтез, структура та електрохімічні властивості поліфункціональних наноматеріалів на основі оксидів заліза» (№ 0112U001659, МОН України), «Дослідження особливостей електронно-йонних процесів в нанодисперсних і нанокомпозитних матеріалах на основі оксидів металів і металоїдів» (№ 0104U002441), а також за підтримки міжнародного проекту «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії» (№ 0109U007767, МОН України, UKX 2-9200-IF-08 CRDF/USAID США).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення взаємозв'язків між умовами отримання фериту нікелю та його структурно-морфологічними характеристиками; з'ясування впливу заміщення йонами

Cr^{3+} , Cd^{2+} та Co^{2+} фериту нікелю на структуру, магнітні, електричні та механічні властивості нікель-хромових, нікель-кадмієвих та нікель-кобальтових феритів.

Для досягнення вказаної мети необхідно вирішити наступні завдання:

- синтезувати заміщені йонами Cr^{3+} , Cd^{2+} та Co^{2+} порошки феритів нікелю з використанням ЗГА-технології;
- провести комплексні дослідження впливу рН та температури відпалу на структуру, магнітні та електричні властивості фериту NiFe_2O_4 ;
- встановити взаємозв'язок між структурою, морфологією та електромагнітними характеристиками нікель-хромових, нікель-кадмієвих та нікель-кобальтових феритів;
- дослідити вплив режимів спікання на структуру та морфологію нанопорошків феритів;
- дослідити вплив температури на діелектричні та провідні властивості заміщених феритів нікелю, отриманих шляхом пресування порошків феритів у таблетки та подальшим їх відпалом;
- з'ясувати вплив концентрації йонів заміщення на тип провідності та встановити температурну залежність параметрів Холла досліджуваних феритів;
- виготовити котушки індуктивності та встановити причинно-наслідкові зв'язки їх експлуатаційних параметрів з структурно-морфологічними характеристиками і магнітними властивостями феритових осердь в залежності від складу;
- визначити вплив типу йонів заміщення феритів нікелю на величину початкової магнітної проникності та температури Кюрі, а також вплив частоти та температури на процеси перемагнічування і параметри петель магнітного гістерезису;
- дослідити механічні властивості полікристалічних зразків феритів, вивчити механізм їх руйнування, та з'ясувати вплив мікроструктури на величину мікротвердості отриманих матеріалів.

Об'єкт дослідження: процеси формування кристалічної та магнітної структури феритів нікелю та електромагнітні явища у системах $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ феритів.

Предмет дослідження: взаємозв'язки між структурою, морфологією, магнітними і електричними властивостями нанопорошків заміщених феритів нікелю, а також механічні та електромагнітні характеристики котушок індуктивності, виготовлених на їх основі.

Методи дослідження: X-променевий дифракційний структурно-фазовий аналіз, месбауерівська спектроскопія, оптична спектроскопія ультрафіолетового, видимого та інфрачервоного діапазонів, скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія, елементний аналіз, диференціально-термічний та термogrавіметричний аналіз, інфрачервона спектроскопія, адсорбційна порометрія, імпедансна спектроскопія. Під час вивчення магнітних властивостей заміщених феритів нікелю застосовано загальноприйняті експериментальні методи вимірювання магнітних характеристик. Для математичної обробки, моделювання та інтерпретації результатів експерименту застосовувалось спеціалізоване програмне забезпечення: FullProf, FindIt 1.3.3, Univem MS 7.01, FRA-2.

Наукова новизна отриманих результатів. Застосування комплексу експериментальних методів досліджень в поєднанні з сучасним теоретичним апаратом для інтерпретації отриманих результатів дозволило отримати цілісні та узагальнюючі результати про залежність електромагнітних властивостей феритів нікелю від рН колоїдного розчину, структурні параметри, типи носіїв заряду та механізми провідності, механічні характеристики, встановити основні закономірності формування магнітної мікроструктури та вплив товщини поверхневого шару з порушеною магнітною структурою на магнітні властивості феритів, отриманих ЗГА-методом. Зокрема:

1. Вперше встановлено, що при синтезі порошків феритів нікелю NiFe_2O_4 ЗГА-методом з використанням лимонної кислоти збільшення рН від 5 до 7 призводить до утворення більш пористого ксерогелю, пришвидшення процесу

автогоріння, зниження його температури від 528 К до 493 К та зменшення розміру отриманих частинок від 47 нм до 40 нм.

2. Вперше показано, що під час ЗГА-методу синтезу заміщених йонами Cr^{3+} , Cd^{2+} та Co^{2+} феритів нікелю утворюються нанорозмірні частинки, розмір яких зменшується з ростом ступеня заміщення, при цьому заміщення йонами Cr^{3+} і Cd^{2+} веде до утворення частинок з розмірами 20 – 40 нм, а йонами Co^{2+} – до 40 – 55 нм, відповідно.

3. Вперше виявлено, що під час відпалу ЗГА-порошків фериту нікелю в температурному інтервалі 300 – 900 К розмір їх частинок збільшується на величину, яка не перевищує 15 %. Пресування та відпал порошків за температури 1573 К, на відміну від традиційної керамічної технології, не призводить до значного росту розмірів кристалітів (до 80 нм при розмірі зерен близько 1 мкм), що пов'язано з наявністю у наночастинках порошків поверхневого шару, обумовленого методом синтезу.

4. З'ясовано, що для заміщених йонами Cr^{3+} , Cd^{2+} і Co^{2+} феритів нікелю оптичні переходи в діапазоні довжин хвиль 200 – 1000 нм є прямими дозволеними, а природа переходу не залежить від типу йонів та ступеня заміщення, причому енергія оптичного переходу, за рахунок збільшення питомої площі поверхні частинок, менша на $\approx 0,2$ еВ, у порівнянні з її значенням для феритів, отриманих за традиційною керамічною технологією.

5. Вперше встановлено, що синтезовані ЗГА-методом та відпалені за температури 1573 К ферити з дрібними зернами мають на порядок вищу мікротвердість за їх аналоги, отримані керамічним способом за цієї ж температури. Для феритів системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ за $x > 0,2$ характерний відкольний механізм руйнування зразків, в той час як для Ni-Cr та Ni-Co феритів він є міжзеренним.

6. Вперше встановлено, що магнітні властивості феритів, отриманих ЗГА-методом, залежать від розмірів кристалітів та порушення магнітного впорядкування на їх границях, в той час як електричні властивості визначаються розмірами зерен та структурою їх границь.

7. Вперше встановлено, що переважаючим типом носіїв заряду для феритів систем $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (за $x > 0,3$) є р-тип провідності, в той час як у феритах систем $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (за $x \leq 0,3$) реалізується п-тип провідності.

8. Вперше встановлено, що питома провідність феритів зі збільшенням температури зростає, при цьому виявлено два температурні інтервали з різними енергіями активації питомої провідності, що свідчить про зміну типу провідності у діапазоні температур 300 – 400 К.

9. Вперше з'ясовано, що у феритах складів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ присутній ефект Гопкінсона, а температура Кюрі є нижчою на 15 – 20 К, у порівнянні з керамічними аналогами, що пов'язано з наявністю у кристалітах поверхневого шару товщиною до 2 нм з порушеною магнітною структурою.

10. Вперше встановлено, що за розміру кристалітів до 80 нм Ni-Cr, Ni-Cd та Ni-Co ферити переходять у однодоменний стан, що зумовлює зростання коерцитивної сили. Встановлено, що ферит кобальту має вищу питому намагніченість насичення близько $100 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ та у 2 рази нижчу коерцитивну силу за отриманий керамічним способом зразок цього ж складу (близько $85 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) завдяки наявності однодоменних кристалітів з середніми розмірами 40 – 45 нм.

Практичне значення отриманих результатів. Результати проведених досліджень дозволяють розширити і поглибити розуміння фізики процесів перенесення електричного заряду та перемагнічування заміщених феритів нікелю. Застосований у роботі комплексний підхід до вивчення властивостей нікель-хромових, нікель-кадмієвих та нікель-кобальтових феритів дозволяє встановити експлуатаційні параметри котушок індуктивності в залежності від температури та частоти. Отримані ферити з використанням ЗГА-методу та відпалені за температури 1573 К володіють міцністю, на порядок вищою за їх аналоги, отримані за традиційною керамічною технологією, завдяки чому

мають важливе практичне значення для створення функціональних пристроїв на їх основі. Встановлені в роботі результати також можуть бути використані для подальшої оптимізації функціональних параметрів наночастинок заміщених феритів нікелю для інших можливих сфер застосування, зокрема для фотокаталізу чи в медицині.

Матеріали дисертації можуть бути використані у науково-дослідних установах НАН України та навчальному процесі підготовки бакалаврів, магістрів та аспірантів фізичних, хімічних та матеріалознавчих спеціальностей під час викладання спецкурсів циклу “Фізика магнітних матеріалів і приладів”, “Фізика і хімія поверхні”, “Наноматеріали”, “Прикладне матеріалознавство” тощо.

Особистий внесок здобувача у публікаціях із співавторами полягає у постановці наукових задач та плануванні методів їх вирішення, проведенні експериментальних досліджень та формуванні узагальнюючих положень [201, 202, 204, 205, 209, 211, 214, 225, 241, 244, 246, 275, 277, 281, 282, 287, 289, 290, 298, 312, 320, 327, 328, 329, 341, 343, 344, 351, 360, 361, 364, 371, 374]. У роботах, написаних у співавторстві, автору належать результати викладені в дисертації. Здобувачем самостійно здійснено підбір, систематизацію та аналіз літературних джерел із тематики дисертації та постановку завдань роботи, особисто проведено планування і виконання експериментальних досліджень для їх розв'язання, інтерпретацію, узагальнення і представлення отриманих результатів, формулювання узагальнюючих положень і висновків, написання наукових публікацій, з яких [50, 206, 208, 212, 216, 228, 230, 239, 240, 242, 247, 254, 293, 299, 301, 310, 316, 345, 349, 365] є односібними.

Здобувачем проведено синтез нанорозмірних порошків феритів [201, 202, 204, 206, 208, 211, 212, 214, 216, 230, 245, 247, 254, 277, 282, 289, 298, 312, 344, 349, 351, 360, 361, 364], досліджено вплив умов синтезу на структурно-фазові характеристики матеріалів [201, 206, 209, 211, 212, 214, 216, 225, 228, 230, 239, 241, 245, 275, 277, 281, 282, 289, 290, 310, 312, 320, 327, 328, 329, 351, 360, 361, 364, 374], представлено механізм формування мезопористої структури [201, 211, 212, 216, 225, 228, 245, 246, 277, 312, 341, 365], вивчено магнітну

мікроструктуру [201, 245, 298, 299, 312, 344, 349, 371, 374] нанокристалічних порошків феритів. В роботах [201, 239, 241, 242, 247, 287, 289, 290, 293, 312, 341, 343] проведено аналіз температурно-частотних імпедансних досліджень зразків феритів та встановлено залежність діелектричної проникності та питомої провідності від їх складу, у [50, 212, 239, 245, 299, 301, 310, 316, 345, 349] вивчено магнітні властивості котушок індуктивності шляхом побудови петель гістерезису, у [287, 312] встановлено вплив йонів заміщення та розміру зерен зразків отриманих феритів на їх механічні властивості. Обговорення та кінцевий аналіз результатів роботи здійснено спільно з науковим консультантом, д.ф.-м.н., проф. І.П. Ярем'єм, член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Б.К. Остафійчуком, д.ф.-м.н., с.н.с. В.В. Мокляком.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи обговорювалися на міжнародних і всеукраїнських конференціях: International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE) (Lviv, Ukraine, 2014); XIII International Conference Materials Science and Engineering (ICMSE) (Paris, France, 2015); VIII International Scientific Conference. Science and Education. (Bergen, Norway, 2015); 14th International Conference Functional and Nanostructured Materials (FNMA'17) (Lviv, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017); International Conference Nanoscience and Technology (ICNST'18) (New York, USA, 2018); International Conference Nanoscience and Nanoengineering (ICNSNE'18). (Las Vegas, USA, 2018); Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців «ЄВРИКА – 2013» (Львів, Україна, 2013); XIV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013); Всероссийская молодежная научная конференция «Инновации в материаловедении» (Москва, Россия, 2013); Donostia International Conference Nanoscaled Magnetism and Applications (Donostia-San Sebastian, Spain, 2013); X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, Россия, 2013); International Meeting Materials for Electronic Applications (IMMEA) (Sousse, Tunisia, 2013); IV

Міжнародна наукова конференція «Нанорозмерні системи: будова, властивості, технології» (Київ, Україна, 2013); International Conference Nanotechnology, Nanomaterials & Thin Films for Energy Applications (London, United Kingdom, 2014); VII International Scientific Conference Science and Education (Dubai, UAE, 2015); XV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015); Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців. Теоретична та експериментальна фізика (Львів, Україна, 2015); International Conference «Nanomeeting 2015» (Minsk, Belarus, 2015); 3rd International research and practice conference (NANO–2015) (Lviv, Ukraine, 2015); XVIII International Sol-Gel Conference (Kyoto, Japan, 2015); International Meeting Materials for Electronic Applications (IMMEA) (Marrakech, Morocco, 2015); XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, Россия, 2015); XI International Scientific Conference Electronics and Applied Physics (Kyiv, Ukraine, 2015); IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів (Луцьк, Україна, 2016).

Публікації. Результати дисертації викладені в 56 наукових роботах, з них: 1 монографії (іноземне видання), 28 статтях у фахових наукових журналах, зокрема 19 з них опубліковано у журналах, які внесені до реєстру міжнародної наукометричної бази Scopus та/або Web of Science, 4 – у наукових періодичних виданнях іноземних держав, 2 патентах на корисну модель та 24 матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків та списку використаних літературних джерел (404 посилання). Робота викладена на 368 сторінках, містить 175 рисунків і 54 таблиці.

РОЗДІЛ 1

МЕТОДИ СИНТЕЗУ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ЗАЛІЗОВМІСНИХ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ

1.1. Ферити зі структурою шпінелі як перспективні матеріали в техніці та нанотехнологіях

На сьогодні, значний інтерес представляють тверді розчини складних оксидних сполук, фізичні властивості яких дозволяють поступово змінювати в широких межах характеристики створених на їхній основі приладів і пристроїв [1–4]. Одними із таких складних оксидних сполук є ферити. Відомо, що ферити володіють цілим комплексом унікальних властивостей [5–11]. В першу чергу, сюди слід віднести поєднання в них одночасно властивостей діелектрика, феромагнетика та напівпровідника [12–19], що відрізняє їх від металічних феромагнетиків.

Слід відмітити, що завдяки такому поєднанню властивостей у одному матеріалі, ферити широко використовують в пристроях, що працюють як у техніці надвисоких частот (НВЧ) [20–27], так і в імпульсному режимі [28–30]. На відміну від феритів, використання металічних феромагнетиків у НВЧ техніці є неможливим у зв'язку з великими втратами на вихрові струми [31].

1.1.1 Застосування феритів у НВЧ техніці

Відомо, що НВЧ діапазон охоплює інтервал частот від сотень мегагерц до тисяч гігагерц. Для передачі енергії такої частоти використовують хвилеводи [26, 32], що представляють собою металічні трубки, вздовж яких поширюються електромагнітні хвилі. Однак, в НВЧ техніці металічні магнітні матеріали не застосовують на високих частотах, оскільки внаслідок малого електричного опору вони відбивають НВЧ хвилі [24, 33]. Ферити, у порівнянні з металами, пропускають НВЧ хвилі без значних втрат, так як вони володіють

питомим електричним опором у мільйони разів вищим за металічні феромагнетики.

Застосування феритів у техніці НВЧ має цікаву історію. Ще 2500 років назад було відомо, що природній магнетит притягує до себе залізні предмети [31]. Завдяки цьому в другій половині XIX століття розпочалося наукове дослідження оксидів, що володіють магнітними властивостями. У 1878 році Ліст встановив, що складні магнітні оксиди складаються з MO_2 , де M – Ni, Mn, Co, Mg, Zn, Cu, Cd та оксиду Fe_2O_3 . Згодом, у 1896 році Вейс, досліджуючи магнітні властивості магнетиту, виявив, що значення його магнітного насичення є близьким до цього ж значення нікелю. Гільперт у 1909 році виявив, що питомий опір магнетиту та інших феритів є значно вищим за залізо, за це він отримав перший патент на використання магнітних складних оксидних матеріалів як високочастотних осердь котушок індуктивності.

Значно пізніше, а саме у 1928 році, Форестьє виготовив ферити наступних складів $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$, $SrFe_2O_4$, $CaFe_2O_4$, а також виміряв їх намагніченість та температуру Кюрі. З тих пір розпочалось активне розширення хімічного та фізичного дослідження феритів, внаслідок чого синтез феритів та вивчення їх властивостей набули активного розвитку.

Японські дослідники І. Сато та Т. Такеї у 1933 році, досліджуючи ферит кобальту $CoFe_2O_4$, виявили, що він володіє надзвичайно великою коерцитивною силою [31]. Крім цього, магнітні характеристики фериту кобальту, і не тільки, можна покращувати шляхом його охолодження у магнітному полі. Згодом, тверді розчини, що містили ферити цинку чи міді, почали використовувати як магнітні осердя в котушках індуктивності.

У 1946 році Сноек, завдяки численним експериментальним дослідженням, знайшов умови відпалу феритів, необхідні для отримання матеріалів з високою однорідністю, що, в свою чергу, дозволило їх застосовувати в НВЧ техніці. Важливим кроком у еволюції феритів стало створення так званого ферокскуба, який володів великою, у порівнянні з іншими, відомими на той час, феритами, початковою магнітною проникністю.

Також цей матеріал стали застосовувати як осердя котушки індуктивності у широкому частотному діапазоні [34], що мало велике значення та надало феритам провідне місце серед магнітних матеріалів.

Таким чином, поява фероксуба призвела до різкого підвищення інтересу до феритів як магнітних матеріалів, внаслідок чого розпочалося інтенсивне їх дослідження, що призвело до відкриття багатьох нових областей їх застосування, зокрема як катодний матеріал [35–40].

Важливою характеристикою феритів у техніці НВЧ є їх здатність змінювати поляризацію електромагнітних хвиль [41], що через них проходять. Крім цього, ферити мають ізотропні властивості, завдяки чому їх використовують як осердя з багатьма отворами в котушках індуктивності, що значно розширює їх використання в різних комутаційних пристроях [42].

Завдяки феритам були створені вентиля та циркулятори, що мають різні характеристики у різних напрямках поширення енергії, а також фазообертачі та переключачелі [43–45].

Магнітом'які ферити використовують для виготовлення осердь різних трансформаторів, фільтрів, котушок індуктивності, магнітних антен, контурів, що належить до НВЧ та імпульсної технік [46–50]. Ферити, у порівнянні з металічними магнітними матеріалами, володіють низькою індукцією насичення [51], що унеможлиблює їх застосування у сильних магнітних полях. Проте, у змінних полях високої частоти ферити, завдяки відсутності розмагнічуючої дії вихрових струмів, володіють значно вищою магнітною індукцією [52–55], ніж металічні матеріали.

Відомо, що найбільш перспективним серед феритів зі структурою шпінелі є обернений тип шпінелі завдяки його високим значенням магнітокристалічної анізотропії та намагніченості насичення [56]. Серед обернених шпінелей ферит нікелю NiFe_2O_4 є одним із найважливіших матеріалів, який володіє феромагнітними властивостями, що поєднуються з відносно низькою питомою провідністю та досить низьким значенням тангенсу втрат [57]. Завдяки високій магнітній проникності на високих

частотах [58–60], механічній міцності [61, 62] та хімічній стійкості NiFe_2O_4 широко застосовується в електричних пристроях [63–65].

На сьогодні розробка нових матеріалів, які ефективно поглинають НВЧ випромінювання, є досить актуальною [66, 67]. Особливу увагу привертають до себе матеріали, які є незамінними у радіолокації. Ширина робочого діапазону та рівень поглинання чи відбивання електромагнітної хвилі є важливими їх характеристиками. Відомо, що до функціональних магнітних наповнювачів радіо поглинаючих композитів відносяться ферити, зокрема ферит нікелю [68, 69].

Отже, ферити, зокрема NiFe_2O_4 , – це перспективні матеріали як в електротехніці так і у радіотехніці, тому вони залишаються цікавими об'єктами для досліджень, причому область їх застосування постійно розширюється.

1.1.2. Використання феритів у нанорозмірному стані

На сьогодні перспективним інструментом у вирішенні численних проблем, пов'язаних зі створенням надміцних матеріалів, економічно вигідних джерел енергії, а також у розробці ефективних та безпечних лікувально-діагностичних методик у медицині, є новітній напрям науки і техніки – нанотехнології [70–75]. Відомо, що наноматеріали мають унікальні фізичні, хімічні та біологічні властивості, оскільки зменшення розміру частинок приводить до суттєвих змін їх магнітних властивостей [71, 76].

Властивості нанорозмірних матеріалів, зокрема магнітні, залежать від багатьох факторів, до яких слід віднести, в першу чергу, хімічний склад, тип і дефектність кристалічної ґратки, розмір, форму частинок та характер їх взаємодії між собою чи з навколишньою матрицею [72, 74, 77]. Магнітні наночастинки також залежать від хімічної структури поверхні [78–80].

За останні роки було опубліковано ряд робіт [81–86], де наголошується на можливості використання магнітних наночастинок у біомедичних цілях, до яких слід віднести підвищення контрастності зображень під час проведення

магнітно-резонансної томографії (МРТ) [87–90], лабораторних досліджень, магнітно-рідинної гіпертермії, доставки лікарських засобів [91, 92].

Що стосується аспектів біомедичного застосування магнітних наночастинок, то на сьогодні широко вивчаються магнітні наночастинки на основі заліза, нікелю, кобальту, Fe_3O_4 (магнетиту), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггеміту), FeO (вюститу), $\alpha\text{-FeOOH}$ (гетиту) [91]. Відомо, що наночастинки на основі оксигідроксидів заліза утворюються в організмі у вигляді феритину [92], а штучно створені наночастинки оксидів заліза є біологічно безпечними [93–95]. Враховуючи це, з метою їх застосування у медицині та фармації, саме на їх основі проводять переважну більшість розробок і досліджень [96–99].

Численні спроби синтезувати наночастинки із кращими магнітними властивостями за оксиди заліза чи магнетиту привели до активних досліджень та вивчення магнітних характеристик наночастинок феритів NiFe_2O_4 [100, 101], CoFe_2O_4 [102, 103] та MnFe_2O_4 [104], які перевершили той самий магнетит як контрастні агенти для МРТ [105].

З використанням наночастинок феритів, крім магнітно-резонансної діагностики онкологічних захворювань, успішно лікують злоякісні пухлини. Зазвичай більшість хіміотерапевтичних засобів спричиняють розвиток побічних ефектів і, тим самим, пошкоджують здорові тканини, що негативно впливає на організм в цілому [106]. Тому доставку біосумісних магнітних рідин як систем лікарських засобів до патологічної ділянки в організмі людини проводять за допомогою магнітного поля [107–109].

Магнітні наночастинки також використовують для лікування хворих на гліобластому [110, 111]. Для цього застосовують метод магнітної гіпертермії, який полягає у локальному підвищенні температури, під впливом зовнішнього магнітного поля, у патологічній ділянці, де зосереджені магнітні наночастинки [112]. Дана методика ґрунтується на здатності магнітних наночастинок поглинати енергію змінного магнітного поля, перетворюючи її на тепло. Однією з найвагоміших переваг лікування гліобластоми методом магнітної

гіпертермії є селективність руйнівного впливу, так як при цьому здійснюється мінімальний вплив на оточуючі неуразені тканини [113, 114].

Ферити зі структурою шпінелі є важливим класом складних оксидів металів за рахунок того, що їх можна легко модифікувати або функціоналізувати. Завдяки своїм багатофункціональним властивостям, доступності та можливості магнітної сепарації, ферити як адсорбенти є найкращим вибором під час очищення стічних вод, що вимагає високої ефективності адсорбції та швидкої кінетики [115]. Такі магнітні матеріали застосовують під час обробки широкого спектру водних забруднювачів, таких як йони металів, барвники та фармацевтичні препарати. До ключових параметрів, що впливають на характеристики сорбції, слід віднести розмір частинок, форму, температуру відпалу, функціоналізацію та легування йонів металів. Крім того, важливими є взаємодія адсорбату-адсорбенту, десорбція, регенерація та утилізація відпрацьованого адсорбенту.

В роботі [116] дослідження, проведені під час очищення стічних вод з використанням наночастинок шпінельних феритів, підтвердили їхню надзвичайну ефективність під час їх використання як фільтрів. Зокрема авторами було встановлено, що наночастинки феритів дуже стабільні, легко регенеруються і повторно використовуються протягом ряду циклів без втрати своїх властивостей. Отже, частинки феритів та композити на їх основі мають необмежену здатність у вирішенні низки проблем, що виникають у сфері очищення води та стічних вод. Проте, практичне застосування у великих масштабах все ще потребує вивчення та оцінки.

У роботі [117] ферит NiFe_2O_4 , отриманий золь-гель методом з використанням яєчного білка, демонструє як хороші феромагнітні властивості, так і високу адсорбційну здатність. Пористий NiFe_2O_4 демонструє хороші адсорбційні властивості для органічних барвників, таких як метиленовий синій (138,50 мг/г), фуксиновий червоний (14,61 мг/г), метиловий фіолетовий (19,06 мг/г) та йони важких металів, до яких слід віднести Cu^{2+} (55,83 мг/г), Cr^{3+} (36,95 мг/г) і Ni^{2+} (37,02 мг/г) внаслідок його

пористої структури. Максимальна адсорбція метиленового синього відповідає моделі псевдо-другого порядку і рівнянню ізотерми Ленгмюра. Особливо привертає до себе увагу те, що феромагнітний NiFe_2O_4 зберігає високу ефективність видалення, що становить близько 97% протягом семи повторних циклів. Таким чином, отримані в даній роботі результати дозволяють стверджувати, що пористий NiFe_2O_4 є перспективним адсорбентом.

Наночастинки феритів застосовують також як каталізatori в органічних процесах [118]. Каталітичні процеси із застосуванням наночастинок фериту, здебільшого феритів кобальту, нікелю, міді та цинку [119–121], включають розкладання, реакції дегідрування, окислення, алкілювання. Значною перевагою феритів як каталізаторів є повторне їх використання до декількох циклів майже без втрати каталітичної активності. Ферити, як правило, магнітні їх легко відновити після завершення реакцій з використанням магніту [122].

1.2. Загальна характеристика сполук зі структурою шпінелі

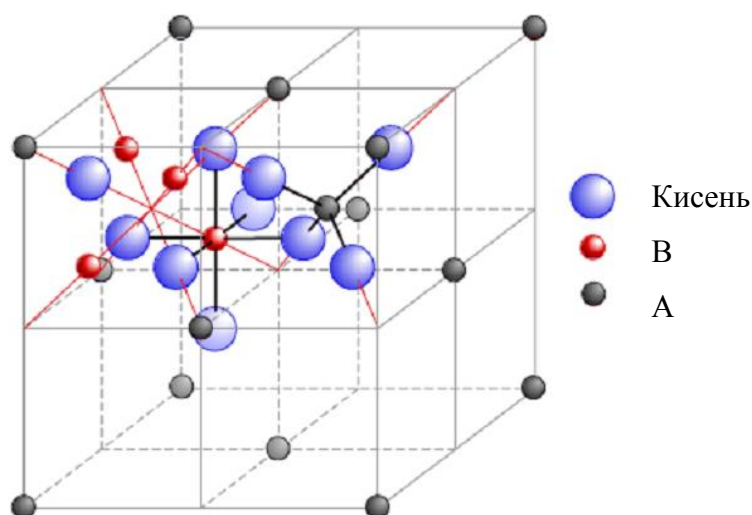
Основна частина важливих для практичного застосування складних оксидів має структуру шпінелі MgFe_2O_4 [29–31, 123, 124]. Відомо також про існування сульфідів, селенідів і телуридів зі структурою шпінелі. Крім перелічених вище сполук, структурою шпінелі також володіють деякі галогеніди.

Структура, оптичні, магнітні, електричні та механічні властивості твердих розчинів зі структурою благородної шпінелі MgFe_2O_4 , суттєво залежать від параметрів ближнього порядку, тобто від локальних конфігурацій атомів або йонів [125–129].

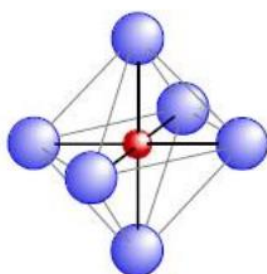
З практичної точки зору, найбільш важливими сполуками зі структурою шпінелі є ферити MFe_2O_4 , де M – двохвалентний йон, наприклад, Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} та інші [130–133].

Кристалографія складних оксидів зі структурою шпінелі

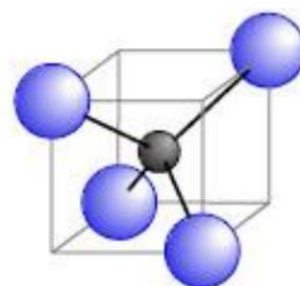
Розглядаючи кристалічну структуру шпінелі, її можна представити як щільне кубічне пакування йонів оксигену O^{2-} , що знаходяться у вузлах та утворюють гранецентровану гратку [134–137]. Елементарна комірка шпінелі зображена на рис. 1.1 (а). Вона складається із восьми формульних одиниць XY_2O_4 та має розміри близько 0,85 нм.



а)



б)



в)

Рис. 1.1. Елементарна комірка шпінелі: *а* – поділ елементарної гратки шпінелі на октанти, *б* – октаедр, *в* – тетраедр

В елементарній комірни 8 йонів металів знаходяться в центрі тетраедрів у позиції 8(*а*), а 16 йонів металів розташовані у октаедрах у позиціях 16(*д*). Що стосується оксигену, то 32 його йони знаходяться у позиціях 32(*е*). У свою чергу, йони оксигену утворюють двох типів порожнини, а саме октаедричні В

(рис. 1.1 (б)) і тетраедричні А (рис. 1.1 (в)). У міжвузлах обох видів містяться йони металів з йонними радіусами від 0,06 нм до 0,08 нм [138].

Варто зауважити, що не всі октаедричні та тетраедричні положення містять йони металів. Насправді позитивні йони, що знаходяться у положення А, зазвичай, не поміщаються в них за умови щільної упаковки аніонів O^{2-} . Це приводить до зміщення чотирьох аніонів кисню в напрямку діагоналей куба, а такі зміни тетраедричних порожнин вплинуть на розташування всіх йонів O^{2-} структури шпінелі, при цьому спотворивши її.

В такому випадку спостерігатиметься порушення кубічної симетрії ґратки за рахунок збільшення об'єму тетраедра, який збереже свою правильну геометричну форму, та зменшення об'єму октаедра, де відбудеться його слабке спотворення. Тому існує реальна можливість різного роду відхилення від ідеальної структури типу шпінелі [139].

Кисневий параметр u , що характеризує відстань між йонами кисню та гранню куба в одиницях параметра кристалічної ґратки шпінелі, фіксує її спотворення. Для випадку ідеальної шпінелі кисневий параметр ґратки u , який виражає положення йонів кисню, дорівнює $3/8$. А для феритів типу нормальної шпінелі, наприклад $CdFe_2O_4$ та $ZnFe_2O_4$, параметр $u > 3/8$. Це означає, що йони кисню зміщені від ідеального їх розташування у напрямку (111). Внаслідок цього збільшується відстань між $8a$ вузлами, а відстань $16d$ – зменшується. Максимальна відстань, на яку можуть розійтись йони кисню без порушення щільної упаковки, становить 0,935 нм. В рівноважних умовах розподіл катіонів за вузлами кристалічної ґратки структури шпінелі відповідає мінімуму вільної енергії [140].

Враховуючи розподіл катіонів за А та В положеннями підґратки розрізняють нормальну, обернену та змішану структури шпінелі.

В нормальній шпінелі йон металу знаходиться в тетрапідґратці, а йони заліза – у октапідґратці. Для випадку, коли один йон металу локалізований у В підґратці, а два йони заліза розподілені в обох підґратках, то шпінель є

оберненою. Змішаною ж шпінеллю називають структуру, в якій йони металів можуть локалізуватися як в октаедричному, так і в тетраедричному оточеннях.

В реальних випадках більшість феритів мають змішаний тип структури, а нормальна та обернена шпінелі є граничними випадками існування структури [25, 30].

Варто зазначити, що крім сталої ґратки a та кисневого параметру u , характеристикою структури шпінелі також є так званий параметр катіонного розподілу δ . Параметр δ визначає частку йонів Fe^{3+} , розташованих в тетраедричних положеннях, і служить мірою оберненості структури феритів. Його величина залежить від хімічного складу фериту, способу його синтезу та режиму термічної обробки, а також визначається схильністю катіонів займати певні положення в структурі. Остання, в свою чергу, залежить від ряду факторів, у тому числі від розмірів йонів, від величини електростатичної енергії та ін.

Тетраедричні порожнини мають менші розміри, ніж октаедричні. Тому йони з меншим радіусом, як правило, схильні займати переважно тетраедричні положення. Оскільки тривалентні катіони зазвичай мають менший йонний радіус, ніж двовалентні, то в феритах зі структурою шпінелі існує тенденція до утворення оберненої структури.

Схильність деяких катіонів займати певні положення може бути пояснена їх електронною будовою і прагненням до енергетично більш вигідного розподілу зарядів у внутрішньо кристалічних полях. Йони Cd^{2+} , Ga^{3+} і Ge^{4+} , наприклад, прагнуть зайняти переважно тетраедричні положення, де їх 2р-електрони утворюють ковалентний зв'язок з шістьма 2р-електронами йона оксигену. У той же час йони Ni^{2+} і Cr^{3+} віддають перевагу В оточенню. Йони Li^+ , Mg^{2+} , Ti^{4+} із зовнішньою електронною оболонкою інертного газу, а також йони Mn^{2+} , Fe^{3+} зі сферично симетричною 3d⁵-оболонкою не мають певної схильності до займання А або В положень.

Таким чином, однією з причин до схильності займати окта- чи тетрапозиції є вплив розташування електронів у йонах, причому конфігурація

йонів, тобто міра заповнення $3d$ - і $4d$ -оболонки, а також електростатичне поле ґратки, відіграють важливу роль у тому, яку саме з позицій займатиме йон.

Так, наприклад, до утворення ковалентних зв'язків і зайняття тетрапозицій мають схильність йони з повністю заповненою d оболонкою. Сюди слід віднести йони Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} .

Чіткої схильності до зайняття кристалографічних позицій не мають такі йони як Li^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} , які володіють електронною конфігурацією благородних газів [141].

З однаковою тенденцією займають окта- і тетрапозиції йони із наполовину заповненими $3d$ -оболонками та сферично симетричним розподілом заряду. До таких йонів належать Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+} .

Йони Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{4+} з великою вірогідністю заповнюють октапозиції. Що стосується йонів всіх інших перехідних металів, то вони, як правило, не мають чіткої переваги до розташування в А чи В позиціях.

У складних феритах зі структурою шпінелі катіони, як правило, займають ті ж положення, як у моноферитах. Електростатична енергія кристалічної ґратки відповідає витраченій роботі на зближення йонів під час утворення шпінельної структури.

На катіонний розподіл також впливає електростатична енергія упорядкування різних катіонів в одній і тій же підґратці. У підґратці, що містить різні йони, завжди існує ближній порядок, навіть у тих випадках, коли дальній порядок і не спостерігається. Тому енергія кулонівської взаємодії і борнівська енергія відштовхування повинні оцінюватися з урахуванням енергії упорядкування [142].

Значення параметрів кристалічної ґратки, кисневих параметрів і значення X -променевої густини для деяких поширених феритів зі структурою шпінелі наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Параметри феритів зі структурою шпінелі

Формула	Параметр ґратки $a, \text{\AA}$	Кисневий параметр, u	X-променева густина $d_x, \text{г/см}^3$
NiFe_2O_4	0,834	0,381	5,37
MnFe_2O_4	0,850	0,385	4,99
CoFe_2O_4	0,838	0,381	5,30
FeFe_2O_4	0,840	0,379	5,20
MgFe_2O_4	0,838	0,382	4,52

Важливу роль у взаємодії А та В підґраток відіграють відстані Ме-О і Ме-О-Ме. На рис. 1.2 наведено десять трикутних конфігурації Ме-О-Ме, де показана найкоротша відстань p та інші відстані, які задаються параметрами q, r, s і t . Ці відстані також наведені в табл. 1.2 як функція змінної $\delta = u - 3/8$, що є параметром кисню [143].

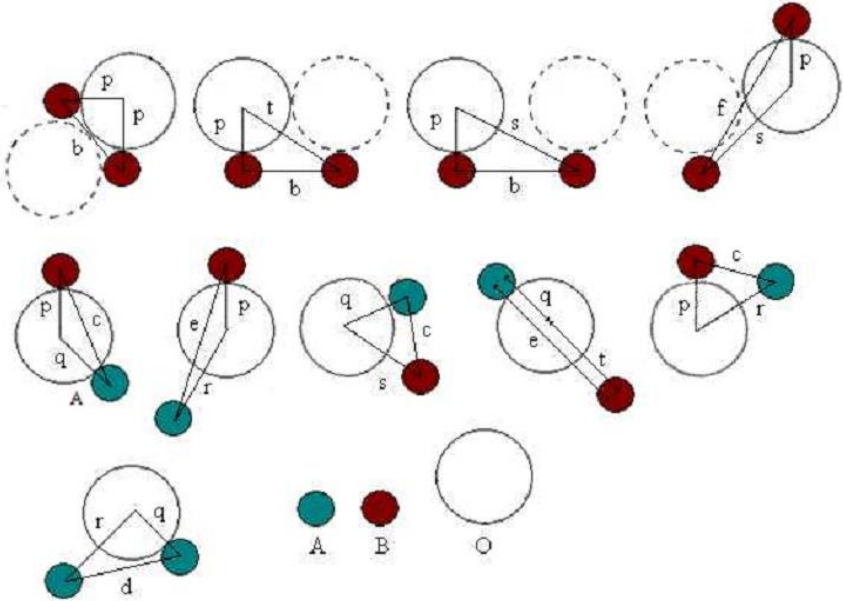


Рис. 1.2. Міжйонні відстані у структурі шпінелі для різних типів взаємодії вузлів ґратки

У структурі шпінелі йон кисню оточений чотирма катіонами, з яких один знаходиться в А позиції, а три інших у В положенні. Відомо, що параметр елементарної комірки a для феритів зі структурою шпінелі лежить у межах

0,83 – 0,85 нм, відстань l_{AO} становить $a(u-1/4)\sqrt{3}$, а $l_{BO} = a(5/8-u)$, де O – йони оксигену, при цьому кут $AOB \approx 125^\circ$, а кут $BOB \approx 90^\circ$.

Таблиця 1.2

Відстані між йонами у структурі шпінелі

Me-O distance	Me-Me distance
$p = a \sqrt{\frac{1}{16} - \frac{1}{2}\delta + 3\delta^2}$	$b = \frac{1}{4}a\sqrt{2}$
$q = \left(\frac{1}{8} + \delta\right)\sqrt{3}$	$c = \frac{1}{8}a\sqrt{11}$
$r = a \sqrt{\frac{1}{24} + \frac{1}{4}\delta + 3\delta^2}$	$d = \frac{1}{4}a\sqrt{3}$
$s = a \sqrt{\frac{3}{16} + \frac{1}{2}\delta + 3\delta^2}$	$e = \frac{3}{8}a\sqrt{3}$
$t = a \left(\frac{1}{4} - \delta\right)\sqrt{3}$	$f = \frac{1}{4}a\sqrt{6}$

Модель електростатичного кристалічного поля 3d-оксидів

Зв'язок між атомами в моделі електростатичного кристалічного поля 3d-оксидів прийнято вважати тільки йонним. Відомо, що у 3d-оксидах електронні хвильові функції не перекриваються, так як вони сконцентровані поблизу катіонів. Як правило, впливає на них тільки електростатичне поле ґратки, утворене йонами оксигену.

Що стосується електрона одноелектронного 3d-металу, то в ізольованному атомі є п'ять станів з однаковою енергією, кожен з яких може бути описаний двома функціями, одна з яких визначається відстанню від ядра, друга – кутовими коефіцієнтами електрона $\frac{xy}{r^2}$, $\frac{yz}{r^2}$, $\frac{xz}{r^2}$ та $\frac{(x^2-y^2)}{r^2}$, $\frac{2z^2}{r^2}$ чи $\frac{(2z^2-x^2-y^2)}{r^2}$ [144].

На рис. 1.3 зображено розподіл орбіталей для випадку, коли катіон знаходиться у центрі октаедра. Якщо орбіталі xy , xz та yz позначити через d_ϵ , а $x^2 - y^2$, $2z^2$ через d_y , то в ізольованому атомі енергії станів $d_\epsilon = d_y$.

Відомо, що електростатичне поле кисневого октаедра "розщеплює" енергетичні рівні електронів. За таких умов електронні хмари кисню сильніше відштовхують електронні хмари d_y , оскільки останні направлені до кисневих йонів. За такої взаємодії більш стійкими будуть орбіти, що спрямовані між кисневими йонами, тобто орбіти d_ϵ .

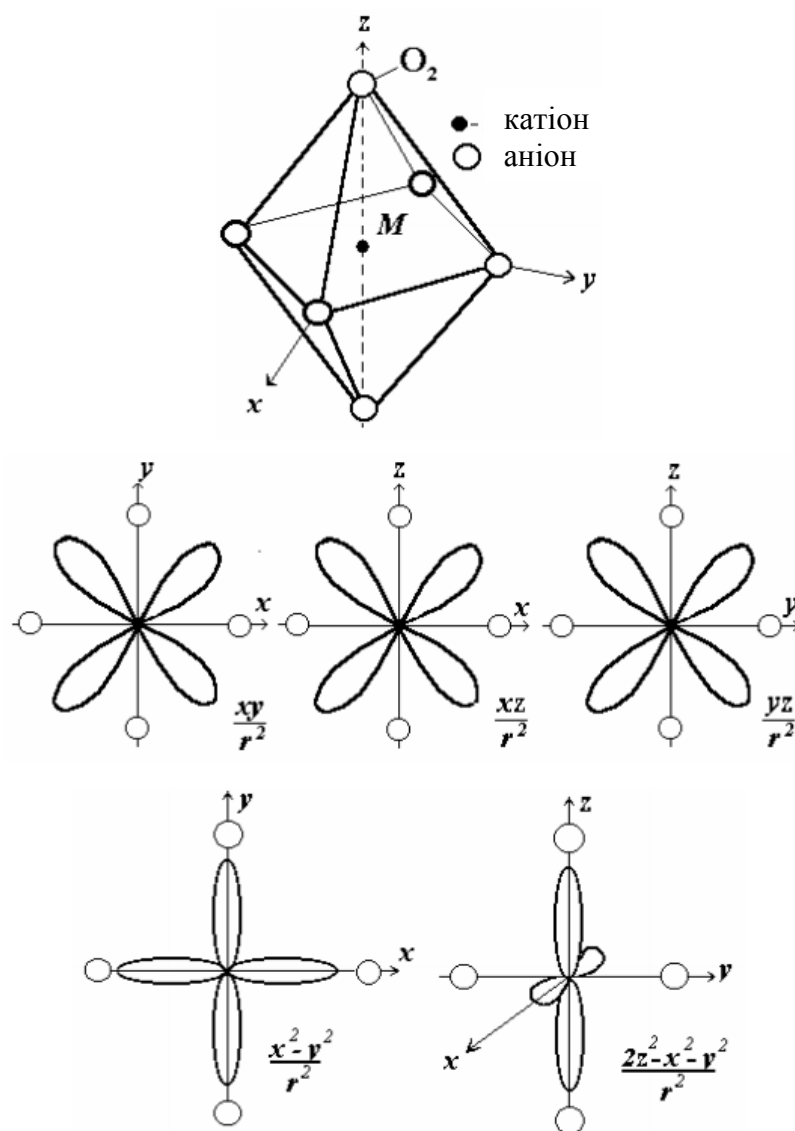


Рис. 1.3. Розподіл орбіталей у центрі октаедра

В октаедричному оточенні більш стійкими є орбіталі (xy , xz , yz), а в тетраедрі будуть стійкішими стани ($x^2 - y^2$, $2z^2$). Оскільки октаедричне поле

кисневих йонів є сильніше за тетраедричне, то останнє становить близько $4/9$ октаедричного поля. У теорії оксидних напівпровідників прийнято енергетичну відстань між d_ϵ та d_γ позначати в умовних енергетичних одиницях D_q . З врахуванням цього така відстань є рівною $10 D_q$, її можна визначити експериментальним шляхом.

Відмітимо, що за головного квантового числа $n = 1, 2, 3, \dots$ орбітальний момент l може приймати наступні значення: $0, 1, 2, \dots$. З врахуванням того, що кожному значенню l відповідають два можливі положення спіна ($m = \pm 1/2$), то для одного електрона буде $2(2l+1)$ станів, кожен з яких може зайняти електрон. Для випадку, коли електронів є $N < 2(2l+1)$, то розподіл електронів за рівнями повинен бути виродженим за умови, що електрони не взаємодіють між собою [145].

Якщо кулонівська та спін-орбітальна взаємодії вже не діють, то виродженого стану немає. Більше того, за умови заповнення електронних оболонок повинні бути враховані принцип Паулі, в якому йдеться, що два електрони з однаковими спінами не можуть знаходитися на одній орбіті, правило Гунда та вплив кристалічного поля кисневої ґратки.

Для випадку, коли кількість електронів на 3d-оболонці менша за п'ять, то, відповідно до правила Гунда, вони займають одно електронні рівні. Якщо ж електронів значно більше, то тоді проходить їх спарювання, так як одно електронних рівнів не вистачатиме.

Як правило, за початок підрахунку енергії береться енергія орбіт 3d-електронів, тобто $6E_\gamma + 4E_\epsilon = 0$, $E_\gamma - E_\epsilon = 10D_q$. Таким чином, у октаедричному полі матимемо $E_\gamma = 6D_q$, а $E_\epsilon = -4D_q$ і навпаки для тетраедричного поля – $E_\epsilon = 4D_q$ і $E_\gamma = -6D_q$. Кристалічне поле нейтралізує обмінні сили Гунда, при цьому збільшується число спарених електронів. Оскільки у октаедричному полі $E_\epsilon < E_\gamma$, то в першу чергу будуть заповнені орбіти d_ϵ , а вже аж після цього – заповнення d_γ орбіт.

Від того, де саме в окта- чи тетрапозиціях буде розміщений катіон, залежатиме ступінь стабілізації кристалічного поля. Стабілізація катіонів перехідних металів у величинах D_q наведена в табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Стабілізація кристалічним полем деяких йонів металів

Йон	3d електрони	Стабілізація В полем	Стабілізація А полем
Ti^{3+}, V^{4+}	1	4	6
Ti^{2+}, V^{3+}, Cr^{4+}	2	8	12
V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	3	12	8
$Cr^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{4+}$	4	6	4
$Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{4+}$	5	0	0
Fe^{2+}, Co^{3+}	6	6	4
Co^{2+}, Ni^{3+}	7	8	12
Ni^{2+}, Cu^{3+}	8	12	8
Cu^{2+}, Ni^{+}	9	6	4
Zn^{2+}	10	0	0

Із табл. 1.3 видно, що йони Ni^{2+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{2+} надають перевагу заповненню октапозицій, тоді як йони Ti^{2+} , V^{3+} , Co^{2+} , Ni^{3+} – прагнуть зайняти тетрапозиції. У свою чергу, йони Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+} – не мають чіткої схильності до розміщення у конкретних кристалографічних місцях. Отже, структурну формулу шпінелі можна записати, знаючи ступінь стабілізації йонів, що входять до її складу.

1.3. Механізм електропровідності у феритах

Відомості про кристалографію феритів зі структурою шпінелей та вплив кристалічного поля на ступінь стабілізації катіонів різної електронної конфігурації дозволяють детальніше змодельовати розподіл катіонів за підґратками шпінелі та механізм електропровідності в них.

На сьогодні для обґрунтування механізму провідності у шпінелях використовують зонну теорію, припускаючи, що у кристалі електронні орбіти

атомів перекриваються, утворюючи енергетичні зони [25]. У випадку, коли хвильовий вектор електрона k за своїм числовим значенням наближається до вектора оберненої ґратки $G = \pm \pi/a$, де a – відстань між атомами, то його групова швидкість дорівнюватиме нулю. Тобто, у функції $E(k)$ на межі зони Бріллюена появляться розриви – енергетичні щілини ($\Delta E = 2U$) або зони заборонених енергій.

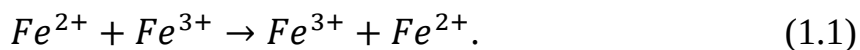
В залежності від ступеня заповнення енергетичних зон електронами та величини $2U$ буде матеріал металом, напівпровідником чи діелектриком. У випадку, коли валентна зона заповнена до $k = G = \pm \pi/a$, а зона провідності не міститиме електронів, то такий матеріал може бути діелектриком за умови, що $2U \gg kT$, або напівпровідником, коли $2U \leq kT$. Таким чином, можна зробити висновок, що поділ кристалічних матеріалів на діелектрики і напівпровідники є досить умовним.

Що стосується зонної теорії, то, без зайвих сумнівів, вона пояснює властивості металів та класичних напівпровідників, таких як германій та кремній. Проте, її застосування до напівпровідників, які є хімічними сполуками з ковалентним чи йонним зв'язками, виявилось не зовсім доречним.

Відомо [146], що $3d$ -хвильові функції у шпінелях і оксидах типу NiO не перекриваються за рахунок того, що катіони металів розділені йонами O_2 . А це значить, що $3d$ -зона у них не може утворитися і, у зв'язку з цим, електрони повинні бути локалізованими на катіонах кристалічної ґратки. У свою чергу такий електрон створює викривлення і місцеву поляризацію в ідеальній кристалічній ґратці, тому його називають ще поляроном. Частота перескоків полярона залежить від фононного спектру ґратки та має випадковий характер.

Розглянемо ферит заліза Fe_3O_4 , який має кубічну структуру шпінелі, електропровідність якого за кімнатної температури складає $2 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ферит Fe_3O_4 є повністю оберненою шпінеллю, розподіл катіонів у якій описується за допомогою формули $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$. Високу провідність можна пояснити тим, що у октаедричних позиціях різновалентні катіони розподілені статистично. Оскільки катіони з різною валентністю займають

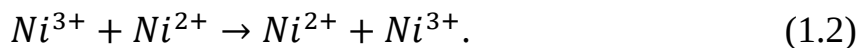
кристлографічно і енергетично еквівалентні позиції у ґратці, то реакції електронного обміну повинні протікати з незначною енергією активації ΔE , яка приблизно дорівнює 0,05 еВ. Таким чином, схема електронного обміну матиме вигляд:



Відомо, що обмін між електронами у октаедричних позиціях відбувається швидше, ніж між електронами у тетра- та октапозиціях. Вагомий вплив на провідність складних оксидних матеріалів має наявність кристалографічних дефектів, таких як катіонні та аніонні вакансії, границі зерен та блоків.

Якщо розглядати бездефектний кристал, то його конфігураційна ентропія буде прямувати до нуля, а вільна енергія – до максимального її значення. Даний стан не є стійким і система створює певні форми неоднорідності, при цьому точкові дефекти відіграють суттєву роль. Для випадку, коли система знаходиться у стані рівноваги, то точкові дефекти є стійкими, а їх концентрація не змінюється до тих пір, доки кристал не вивести зі стану термодинамічної рівноваги.

Для фериту нікелю $NiFe_2O_4$, окрім йонів Fe^{2+} , для збереження електронної нейтральності підґратки утворюється ще йони підвищеної валентності Ni^{3+} за схемою $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + e^-$. Тут катіони будуть вести себе як акцептори, тобто електронні дірки. У свою чергу, поява йонів Ni^{3+} різко знизить енергію активації за наступного електронного обміну:



В загальному, існує ряд правил та способів для отримання високопровідних складних оксидів 3d-металів:

1) чим більше дефектів чи відхилення від стехіометрії, тим вища електропровідність. Однак, синтез оксидів із заданим ступенем дефектності є технологічно не простим. Крім цього, термообробка також впливає на дефектність матеріалів.

2) спосіб контрольованої валентності, який полягає у наступному: до основного складу фериту у процесі синтезу додають катіони із

фіксованою валентністю, яка відрізняється від валентності катіонів складних оксидів. Наприклад, під час легування фериту нікелю катіонами більш високої валентності, ніж Ni^{2+} , то кількість дірок Ni^{3+} зменшиться і електроопір зросте. І навпаки, якщо додати катіони із меншою валентністю, то кількість дірок збільшиться, внаслідок чого опір такого матеріалу знизиться. Якщо йонізаційний потенціал легованого йону більший за йонізаційний потенціал нікелю (36,1 eV), то легований йон зберігатиме свою валентність.

3) приготування суміші із добре та погано провідних складних оксидів. Прикладом добре провідного складного оксиду є шпінель Fe_3O_4 . Наявність Fe^{2+} та Fe^{3+} йонів, що забезпечує провідність матеріалів, розбавляють йонами металу, який не бере участі у процесі перенесення електричного заряду. Таким чином, в даному випадку провідність зменшиться. Типовим прикладом зменшення електропровідності є додавання йонів Cr^{3+} до фериту нікелю. При цьому, як правило, зростає енергія активації, оскільки кількість Fe^{2+} та Fe^{3+} йонів у октапозиціях зменшується за рахунок їх заміщення йонами Cr^{3+} .

1.4. Природа магнетизму феритів зі структурою шпінелі

Відомо [147], що електрон, який рухається навколо ядра, володіє орбітальним моментом імпульсу l , причому $L = \sum l$ – результуючий момент імпульсу. Крім цього, електрон володіє власним моментом кількості руху – спіном S , тому повний момент імпульсу $J = L + S$.

З точки зору квантової механіки, момент кількості руху задається двома величинами L та L_z , причому проекція моменту кількості руху на вісь z може набувати тільки значення:

$$L_z = m\hbar, \quad (1.3)$$

де $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. У свою чергу, довжина вектора моменту кількості руху описується виразом:

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} > \hbar l, \quad (1.4)$$

де $l = 0, 1, 2, \dots, l$, тобто момент кількості руху кантується. Також кантується проекція спінового моменту кількості руху $S_z = m_s \cdot \hbar$, причому m_s може дорівнювати $\pm 1/2$.

Вираз для спінового моменту є аналогічним до виразу орбітального моменту:

$$S^2 = S(S+1)\hbar, \quad (1.5)$$

$$S = \sqrt{S(S+1)} \cdot \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar. \quad (1.6)$$

Спіни S_i розподіляються таким чином, щоб забезпечити якомога більшу величину результуючого спінового моменту в межах, що допускаються принципом Паулі. Це пояснюється тим, що електрони мають тенденцію займати за можливості різні орбіти, оскільки енергія кулонівської взаємодії збільшується, якщо на одну і ту саму орбіту потраплять два електрона зі спинами "+" і "-". Більше того спін-спінова взаємодія всередині атома прагне орієнтувати спіни паралельно один одному ($\uparrow\uparrow$ або $\downarrow\downarrow$) [148].

Правило складання L і S : якщо електронів в оболонці менше половини максимально можливого числа її заповнення, то $J = L - S$, а якщо їх більше половини, то $J = L + S$. Ці способи складання моментів S і L базуються на спін-орбітальній взаємодії між S і l окремого електрона, що рухається навколо ядра.

Під час руху електрона навколо ядра, останнє, у свою чергу, здійснює обертання. Таким чином, виникає магнітне поле H , під дією якого на електрон спіновий момент розташовується за полем. Враховуючи, що магнітний і орбітальний моменти протилежні за напрямком, то l і S спрямовані у протилежні сторони. Тому, якщо $4f$ -оболонка заповнена менше половини, то орбітальний і спіновий моменти будуть орієнтовані антипаралельно. Для випадку, коли $4f$ -оболонка заповнена більше половини, то 7 електронів дадуть $L = 0$, а для інших електронів орбітальний l і спіновий моменти розташуються паралельно.

Отже, орбітальний магнітний момент:

$$M_L = -\mu_B L. \quad (1.7)$$

Тоді:

$$M_S = -2\mu_B S, \quad (1.8)$$

$$M_R = (M_L + M_S) = -\mu_B (L + 2S), \quad (1.9)$$

де M_S – спіновий магнітний момент, M_R – результуючий магнітний момент, μ_B – магнетон Бора.

Якщо прикласти магнітне поле H в напрямку "+" – спінів, то внаслідок цього енергія електронів зі спінами "-" у порівнянні з енергією електронів зі спіном "+" зросте на величину $E_H = 2\mu_B H$ (рис. 1.4).

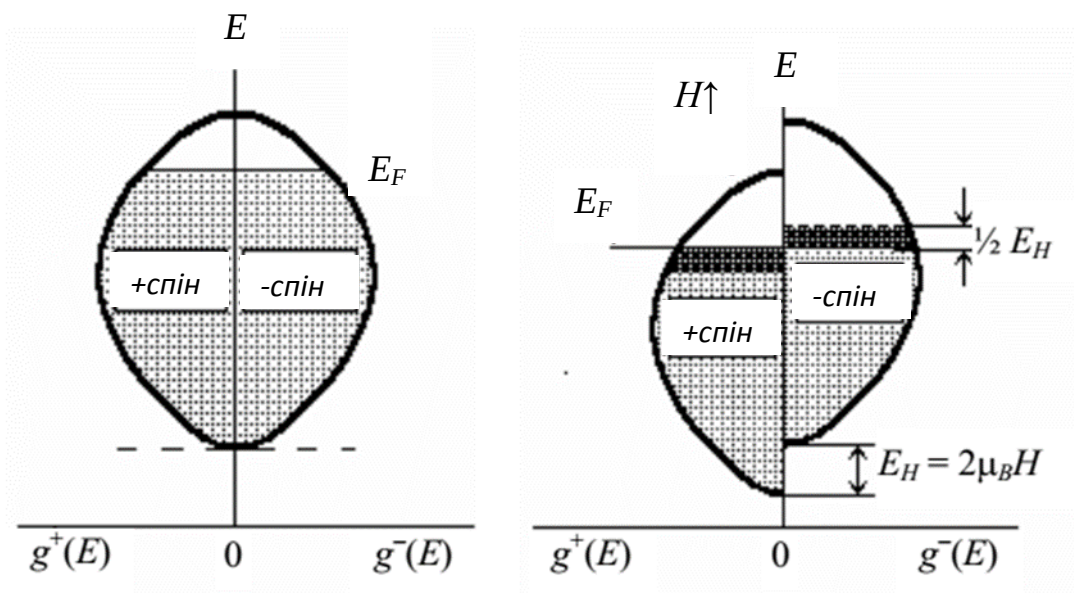


Рис. 1.4. Розташування зон для "+" та "-" – спінів (а),
механізм утворення намагніченості за рахунок поляризації зон (б)

Тому електрони, що займають верхню частину зони з негативними спінами, перейдуть з "переворотом" своїх спінів у сусідню зону і, тим самим, вирівняють рівні Фермі в обох зонах. Якщо позначити число електронів, які перемістилися, через Δn (воно буде дорівнює заштрихованій площі, що лежить між рівнями Фермі), то:

$$\Delta n = g(E_F) \frac{E_H}{2} = g(H) \mu_B H, \quad (1.10)$$

звідки для приросту намагніченості отримаємо:

$$\Delta J \mu_B = 2 \mu_B \Delta n = 2 g(E_F) \mu_B^2 H \quad (1.11)$$

і магнітна сприйнятливість матиме вигляд:

$$\chi_p = 2 g(E_F) \mu_B^2 \quad (1.12)$$

та описуватиме явище парамагнетизму Паулі.

Якщо відомі значення густини станів у "+" і "-" зонах, то можна визначити, чи буде матеріал феромагнетиком. Варто відмітити, що спонтанна намагніченість виникає через різницю концентрацій електронів у зонах з негативними і позитивними спінами, що знаходяться нижче рівня Фермі [149].

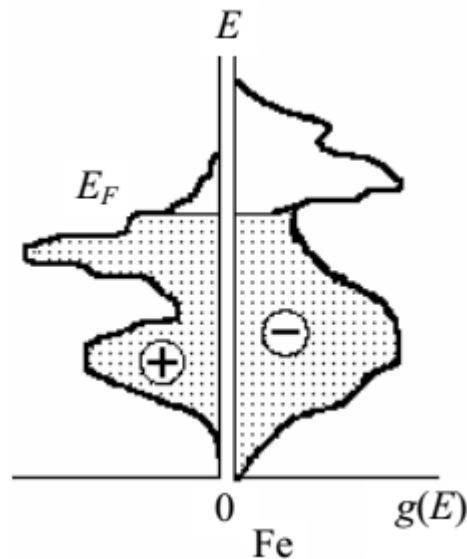


Рис. 1.5. Густина станів $g(E)$ для Fe

На рис. 1.5 наведено схему густини станів для зон з позитивними і негативними спінами для Fe, з якого видно, що нижче енергії Фермі E_F для негативних спінів густина станів електронів є вищою, ніж для електронів з позитивними спінами.

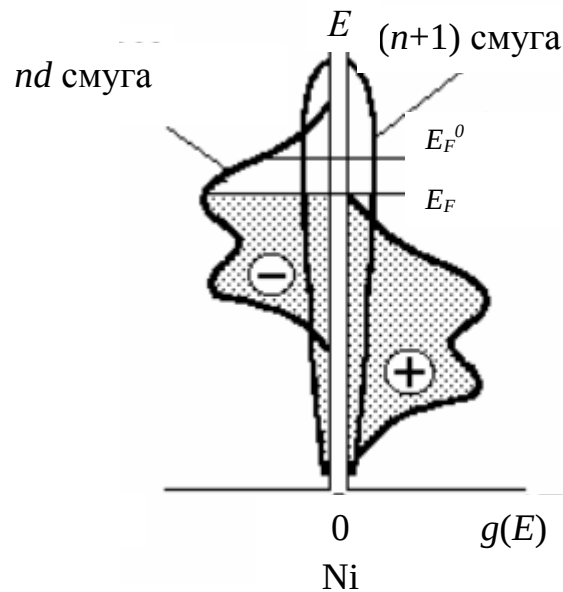


Рис. 1.6. Крива густини станів електронів у Ni

Завдяки існуванню електростатичного поля через обмінну взаємодію виникає розщеплення $3d$ -зон, тому таке розщеплення зон називають обмінним розщепленням. Обмінне розщеплення і пов'язана з ним поляризація зон призводять до феромагнетизму, в такому випадку намагніченість буде визначатися різницею концентрацій електронів:

$$J = H_B(N_+ + N_-), \quad (1.13)$$

де N_+ і N_- – концентрація електронів у зонах.

Для нікелю електрони у зонах розподіляються так, що енергія Фермі потрапляє в $3d$ -зону і концентрація електронів, яка є нижчою за рівень Фермі, сильно зростає. Завдяки обмінній взаємодії відбувається розщеплення nd -зони на дві, одночасно знижується рівень Фермі $E_F^0 \rightarrow E_F$. Новоутворена різниця концентрацій електронів (N_+ та N_-) нижче рівня Фермі призводить до феромагнетизму.

Згідно з твердженням Гудінафа і Каноморі [150] знак обмінного взаємодії визначають за наступними правилами:

1) якщо p -орбіта аніону перекриває напівзаповнені d -орбіти катіонів, то зв'язок буде антиферомагнітним;

2) якщо p -орбіта аніону своїми орбітами перекриває дві порожні d -орбіти протилежних катіонів, то зв'язок магнітних моментів повинен бути також антиферомагнітним.

У кристалічному полі ґратки $3d$ -рівні розщеплюються на d_γ -орбіталі $x^2 - y^2$, $2z^2$ і на d_ϵ -орбіталі xy , xz , yz , причому заповнення цих орбіт йде по-різному (табл. 1.4).

Таблиця 1.4

Заповнення $3d$ -рівнів d_γ та d_ϵ -типу електронами з різним напрямом спінів d_γ йонів групи заліза

Катіони		Ti ³⁺	V ²⁺ Ti ²⁺	Mn ³⁺ Cr ³⁺ V ²⁺	Mn ³⁺ Cr ²⁺	Fe ³⁺ Mn ²⁺	Co ³⁺ Fe ²⁺	Ni ³⁺ Co ²⁺	Cu ³⁺ Ni ²⁺
В-вузли $E(e_g) > E(t_{2g})$	$e_g(d_\gamma)$	oo	oo	↑o	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
	$t_{2g}(d_\epsilon)$	↑oo	↑↑o	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↓↑↑	↑↓↑↓↑	↑↓↑↓↑↓
А-вузли $E(t_2) > E(e)$	t_2	ooo	ooo	↑oo	↑↑o	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↓↑↑
	e	↑o	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↓↑	↑↓↑↓	↑↓↑↓

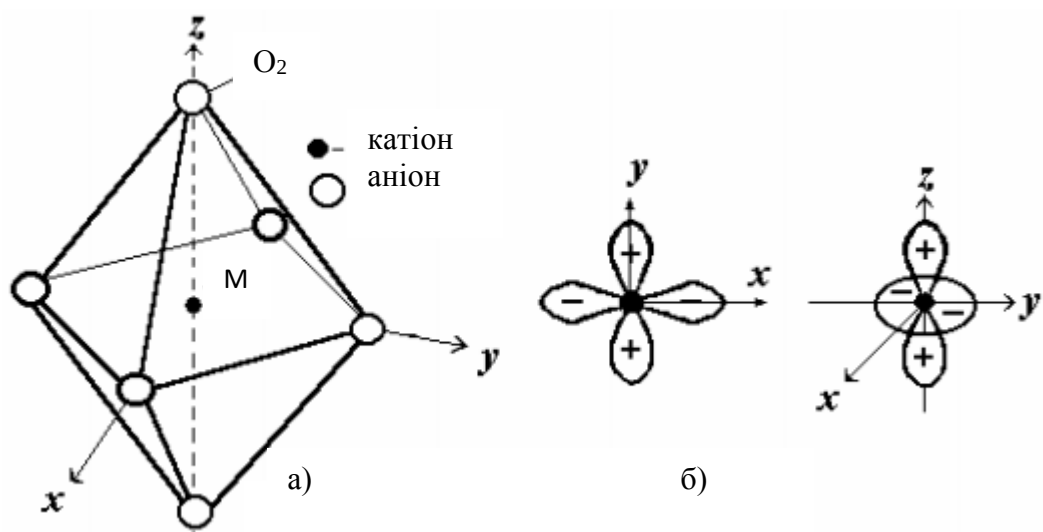


Рис. 1.7. Октаедричний вузол (а) і d_γ -орбіталі (б), пелюстки яких спрямовані у бік йонів оксигену

На рис. 1.7 (а) показано тетраедричну порожнину, в центрі якої розташований катіон $3d$ -металу та орбіталі d_y : $x^2 - y^2$, z^2 . З рис. 1.7 (б) стає зрозуміло, що d_y -орбіталі можуть перекриватися з p -орбітальми кисневого йона, а орбіталі xz , yz спрямовані між йонами оксигену, а з кисневими орбітальми не перекриваються. Характер непрямої обмінної взаємодії повинен залежати тільки від ступеня заповнення d_y -орбіт (таблиця 1.6).

На рис. 1.8 зображена антиферомагнітна упорядкована структура, де феромагнітний зв'язок присутній у горизонтальних площинах, а антиферомагнітний – між цими площинами.

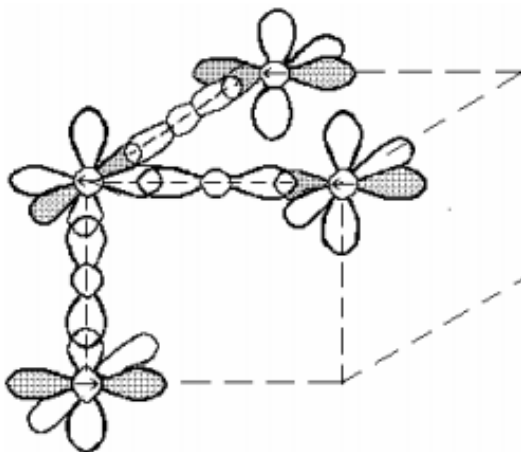


Рис. 1.8. Перекривання d - та p -функцій

Що стосується магнітних властивостей обернених феритів зі структурою шпінелі, то результуючий магнітний момент визначається магнітним моментом катіона M^{2+} [151]. У структуру оберненої шпінелі кристалізуються ферити Mn, Fe, Ni, Co, Li, Cu, які є феримагнетиками.

Ферити можуть бути феримагнетиками або антиферомагнетиками. Це пояснюється тим, що йони, які знаходяться в тетраедричних вузлах мають магнітні спіни направлені антипаралельно спінам йонів, які займають октаедричні вузли. Оскільки шпінелі є некомпенсованими антиферомагнетиками, в яких магнітні моменти тетра- і октапідґраток є протилежно напрямленими, то магнітний момент феритів з формулою MFe_2O_4 записується у вигляді:

$$m_{th} = m(B) - m(A). \quad (1.14)$$

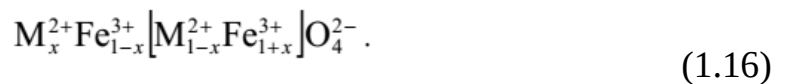
де $m(A)$ і $m(B)$ — магнітні моменти відповідно В і А підграток.

Магнітна формула оберненого фериту зі структурою шпінелі має вигляд:

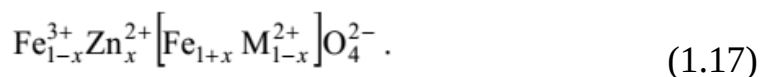


Результуючий магнітний момент у цьому фериті визначатиметься магнітним моментом катіона Fe^{2+} . За умови легування фериту $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{M}^{2+}]$ сумарна намагніченість буде визначатися йоном M^{2+} . Оскільки йони Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} містять відповідно 5, 6, 7 та 8 $3d$ -електронів, то на кожен формульну одиницю шпінелі, легованої цими металами, має припадати магнітний момент 5, 4, 3 і 2 μ_B відповідно, що з точністю до внеску орбітального моменту узгоджується з експериментальними даними.

У більшості випадків широке застосування на практиці знаходять змішані шпінелі, структурна формула яких може бути записана у вигляді [152, 153]:



Розглянемо діамагнітно заміщений йонами Zn^{2+} нікелевий ферит, катіонний розподіл якого матиме наступний вигляд:



Видно, що магнітний момент змішаних шпінелей, що містять йони цинку, наприклад $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, повинен зростати та прямувати за $x \rightarrow 1$ до значення 10 μ_B , так формула набуде вигляду:



Оскільки $3d$ -електронна оболонка Fe^{3+} містить 5 електронів, то:

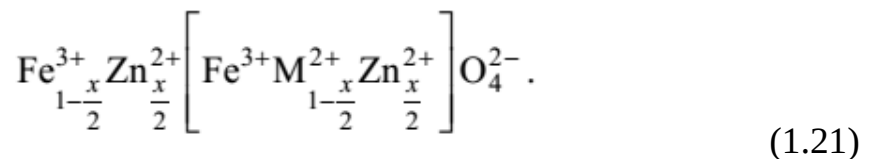
$$L_Z = 0, \text{ а } S_Z = \frac{5}{2}. \quad (1.19)$$

Враховуючи те, що октапідгратка містить два катіони Fe^{3+} , то результуючий магнітний момент дорівнюватиме:

$$M_R = 2 \cdot \left(2 \cdot \frac{5}{2} \right) = 10 \mu_B. \quad (1.20)$$

Проте, експериментальні дослідження феритів, заміщених йонами Cd^{2+} та Zn^{2+} , показують, що магнітний момент зростає тільки до значення $x \approx 0,5$, після чого монотонно зменшується [154]. Так, як існування феромагнетизму у феритах зі структурою шпінелі зумовлене обмінною взаємодією між магнітними йонами А та В підграток, то за легування йонами кадмію відбувається заміщення йонів Fe^{3+} немагнітними йонами [155]. Саме тому, починаючи з деякого значення $x \approx 0,5$, зростання намагніченості зменшується завдяки зменшенню обмінної взаємодії між магнітними підгратками.

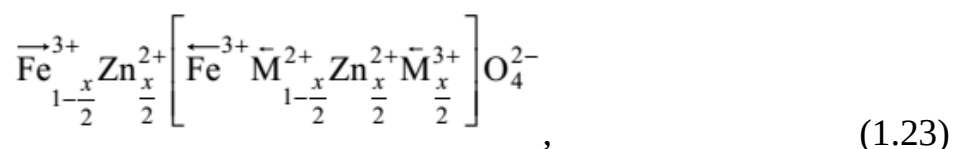
У випадку, коли йони Zn^{2+} могли б займати тетрапозиції та октапозиції, катіонний розподіл мав би вигляд:



За цих умов порушується умова електронеутральності через заміщення $x/2$ катіонів Fe^{3+} йонами Zn^{2+} . Для відновлення електронеутральності потрібно, що виконалася рівність:



тобто:



при цьому за $x = 1$ у тетрапозиціях знаходиться $1/2 \text{Fe}^{3+}$.

Тому результуючий момент за $x = 1$ не набуватиме максимального значення $10 \mu_B$, але і не дорівнюватиме нулю, оскільки обмінна взаємодія між

підгратками ще зберігатиметься. Розподіл катіонів у вузлах кристалічної ґратки шпінелі у рівноважних умовах повинен відповідати мінімуму вільної енергії. Одним з факторів, що призводять до зниження енергії кристалічної ґратки, є реалізація мінімальної електростатичної енергії кристала, яка визначається кулонівською енергією притягання (енергією Маделунга), борнівською енергією відштовхування і енергією впорядкування йонів у кристалі.

Відповідно до цього найбільш вигідним є розташування двовалентних катіонів у тетраедричних порожнинах, а трьохвалентних – в октаедричних. Істотний вплив на магнітні властивості феритів мають режими їх гартування. Змінюючи швидкість охолодження феритів, можна отримувати структури з різним ступенем оберненості [156].

Для отримання феритів з різними властивостями з'являються значно ширші можливості внаслідок їх здатності утворювати один з одним тверді розчини, так як радіуси йонів і параметри ґратки, як правило, несуттєво відрізняються між собою [157–161]. Наявність у тетраедричних і октаедричних вузлах різної кількості катіонів істотно впливає на надобмінну взаємодію та дозволяє отримувати ферити з унікальними магнітними властивостями.

Проте, вже починаючи з $x = 0,3 - 0,4$, спостерігається відхилення експериментальних значень від лінійної залежності. Це пояснюється тим, що в міру збільшення x величина АВ-взаємодії зменшується, а негативна ВВ-взаємодія збільшується. Підґратка В розбивається на нові підґратки, намагніченості яких становлять кут, відмінний від 0 або 180 °. За $x = 1$ підґратка В розбивається на дві антипаралельно намагнічених підґратки, так що загальний магнітний момент дорівнює нулю [162].

Згідно моделі Нееля ферит магнію є скомпенсованим антиферомагнетиком із структурною формулою $(\text{Fe}^{3+})[\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. Однак, згідно експериментальних даних для фериту магнію MgFe_2O_4 характерна наявність деякого магнітного моменту. Це можна пояснити тим, що ферит має

частково змішану структуру, в якій більшість іонів Fe^{3+} знаходяться в октаедричних вузлах, а менша – в тетраедричних. Тому антипаралельні спіни цих іонів лише частково компенсують один одного. По-друге, ефективні магнітні моменти іонів Fe^{3+} в різних позиціях можуть бути неоднаковими.

Що стосується фериту NiFe_2O_4 , то його магнітні властивості безпосередньо залежать від методу отримання порошків. Так, наприклад, у роботі [163] автори синтезували наночастинки фериту нікелю модифікованим золь-гель способом з використанням кокосового масла та відпалювали порошок за різних температур у діапазоні 673–1473 К. Магнітні параметри, які наведено у табл. 1.5, залежать від розмірів кристалітів, на ріст яких суттєво впливає температура відпалу.

Таблиця 1.5

Магнітні параметри наночастинок NiFe_2O_4 [163]

Температура відпалу T , К	Намагніченість насичення σ_s , ему/г	Намагніченість насичення σ_r , ему/г	Коерцитивна сила H_c , Е
673	–	7,5	131,2
873	33,2	8,3	127,3
1073	21,4	7,2	170,8
1273	35,7	6,6	11,6
1473	39,6	7,8	51,9

Магнітні властивості фериту NiFe_2O_4 і їх зміни визначаються не лише характеристиками петель гістерезису, але й іншими параметрами. До них відносяться намагніченість насичення, стала магнітострикції, магнітна проникність і стала магнітної кристалографічної анізотропії. Значення цих параметрів для феритів нікелю досить відрізняються [20, 24, 26, 164] та залежать, крім способу отримання, також від вибору йона заміщення, катіонного розподілу за підґратками шпінелі та інших [165–170].

1.5. Методи синтезу нанодисперсних порошків заміщених феритів нікелю

Найпростішим методом синтезу нікелевих феритів, який досить широко використовують у промисловості, є керамічний [171, 172]. Він полягає у спіканні оксидів відповідних металів за підвищених температур. У тонко подрібнений та ретельно перемішаний порошок оксидів додають пластифікатор, як правило, розчин полівінілового спирту. Тоді пресують отриману суміш під великим тиском та відпалюють за температур 1373 К – 1673 К. Фаза фериту, що представляє собою твердий розчин оксидів, формується у процесі такого випалу. За таких умов невід’ємним фактором є процес ущільнення матеріалу, який може складати 10 – 20 %.

Важливим фактором є зовнішнє середовище, в якому відбувався відпал. Зазвичай ферити створюють у окислювальній атмосфері, тобто у повітрі. Варто зауважити, що навіть незначна присутність водню може викликати часткове відновлення оксидів, що призведе до збільшення магнітних втрат.

На сьогодні інтенсивний ріст кількості наукових праць, що спрямовані на вдосконалення методів синтезу нанодисперсних феритів NiFe_2O_4 , зумовлений широким спектром їх практичного використання [173, 174].

Методи отримання нанорозмірних феромагнітних оксидних матеріалів класифікують за зміною розміру частинок на диспергаційні методи, що базуються на диспергуванні вихідних матеріалів, та конденсаційні методи, які, у свою чергу, базуються на отриманні наночастинок із систем, в яких речовина диспергована на молекулярному чи атомному рівні. До диспергаційних методів, як правило, належать механічне дроблення, механохімічний синтез та метод розкладу. Конденсаційні ж методи поділяють на дві великі групи: конденсацію з розчину і конденсацію з газової фази.

До першої групи конденсаційних методів слід віднести наступні способи синтезу наночастинок: методи хімічного осадження (співосадження) [175, 176], золь-гель метод [177–179], гідротермальний метод [180, 181], метод

комплексної гомогенізації, кріохімічний метод [182], гліцин-нітратний метод, метод Печіні [183, 184], синтез з мікроемульсій [185].

У свою чергу, до другої групи конденсаційних методів належать: плазмохімічний метод [186], гідроліз у полум'ї, аерозольний метод [187], метод імпульсно лазерного випаровування, кріоконденсація [188], сонохімічний метод [189].

Детальніше розглянемо тільки методи, які дозволяють отримати нанопорошки нікелевих феритів якомога меншого розміру з вузькою дисперсністю за найменших технічних витрат.

Метод хімічного осадження (співосадження) полягає у спільному осадженні компонентів продукту з розчину у вигляді нерозчинних солей або гідроксидів. З використанням цього методу нанорозмірні ферити NiFe_2O_4 отримують як безпосередньо після процесу осадження, так і після прожарювання прекурсору. На сьогодні є найбільш поширеними три типи хімічного осадження: гідроксильний, оксалатний і карбонатний методи, де як вихідні компоненти використовують нітрати або ацетати металів, а як осаджувач – розчини аміаку або лугу, щавелеву кислоту і аміак, гідрокарбонат амонію, відповідно до кожного з методів.

Зрозуміло, що внаслідок додаткового відпалу прекурсорів відбуватиметься агломерація наночастинок. Однак, нанорозмірні гідроксиди, карбонати і оксалати розкладаються за відносно низьких температур ($< 673 \text{ K}$) завдяки великій площі поверхні, при цьому мінімізують агломерацію і агрегацію кінцевого продукту.

Разом з тим, можливість безпосереднього синтезу оксидів у процесі осадження існує за умови утворення термодинамічно стійких структур, до яких і належать шпінелі, оскільки при цьому хімічна реакція проходить за температур 323 – 373 K, за якої проміжний гідроксид одразу перетворюється на складний оксидний матеріал [190].

Перевагою даного методу є те, що він дає змогу отримувати наночастинок з розмірами у межах від 5 до 80 нм. З іншого боку, відомо, що на властивості

матеріалу впливають два процеси, що супроводжують утворення твердої фази:

- нуклеація, тобто утворення найдрібніших частинок твердої фази, які є стійкими в умовах осадження;
- ріст зародків або їх зв'язування з утворенням конгломератів.

Текстура матеріалу та його морфологія залежать від швидкості проходження кожного з цих процесів. Наприклад, якщо осад утворюється в умовах великого перенасичення розчину, то швидкість нуклеації, тобто збільшення кількості зародків твердої фази, буде дуже великою та набагато перевищуватиме швидкість росту частинок. Це, у свою чергу, призводить до утворення метастабільної, погано структурованої, практично аморфної фази, яка складається з великої кількості дисперсних частинок.

Таким чином, задача синтезу гомогенного матеріалу, тобто отримання однорідних за розміром та будовою частинок, зводиться до досягнення достатньо високої перенасиченості розчину, що, у значній мірі, є практично недосяжним завданням через метастабільність таких розчинів та обмежень, пов'язаних з масо- і теплоперенесенням.

Крім цього, хімічні та фізичні властивості осаду, як правило, поступово змінюються внаслідок вторинних процесів, що мають місце в суспензіях. Перший із цих процесів, оствальдівське визрівання, призводить до збільшення розміру частинок. Цей процес пов'язаний зі зменшенням питомої поверхні твердої фази, тому він є термодинамічно вигідним. Значить, дрібніші частинки поступово розчиняються, а більші частинки збільшують свої розміри. До другого процесу слід віднести значну агрегацію частинок.

Розглянемо детальніше вплив різних факторів під час синтезу феримагнітних складних оксидів, зокрема нікелевого фериту NiFe_2O_4 , методом співосадження на такі властивості, як пористість і питома поверхня [191]. Якщо осадження проводилося амоніаком з розчинів нітратів нікелю та заліза, то промивання і сушіння гідроксиду мало впливає на його текстуру.

Це є важливою деталлю, яка підкреслює тонкощі процесів формування структури твердої фази феритів.

На пористі властивості фериту нікелю, значною мірою, впливає заміна амоніаку на гідроксид натрію, що призводить до зростання розміру пор. Зауважимо, що, окрім гідроксиду натрію, на властивості кінцевого продукту можуть впливати різні органічні добавки. Наприклад, на розмір пор, перед осадженням гідроксиду, також суттєво впливає додавання спирту, що знижує розчинність осаду і, таким чином, зменшує вплив оствальдівського визрівання. Однак, за цих умов переважаючим процесом є агломерація частинок.

Якщо свіжий осад промити спиртом, то це приведе до зростання питомої поверхні та мезопористості, що є наслідком зниження поверхневого натягу і, відповідно, до зменшення руйнування пор у процесі його сушіння та прожарювання.

Що стосується синтезу багатокomпонентних оксидних систем, то цей процес є значно складнішою задачею, оскільки співосадження оксалатів, гідроксидів, гідроксокарбонатів, або інших важкорозчинних сполук уже навіть двох, або ж більшої кількості металів з органічними лігандами рідко дозволяє одержати гомогенні змішані оксиди шляхом твердофазних реакцій за високих температур. В цьому випадку, значно ефективнішим є використання як прекурсору сполуки певного складу, що містить два або більше елементів у потрібному співвідношенні, причому прекурсор повинен легко термічно розкладатися.

Проте, синтез цих прекурсорів потребує ретельного контролю рівня рН та швидкості осадження. На дисперсність вихідного матеріалу також впливає морфологія прекурсору. Так як у прекурсорі всі елементи в гідротальцитній фазі є гомогенно розподілені, то термічний розклад приведе до утворення оксидної фази шпінельного типу. Таким чином, прекурсори є активними каталізаторами. Від стехіометрії та структури прекурсору залежать також межі, в яких можна варіювати склад порошків феритів.

З іншого боку, поліядерні координаційні сполуки різного типу представляють великі можливості як прекурсори для синтезу гомогенних змішаних оксидних матеріалів, зокрема феритів зі структурою шпінелі. Це призводить до дослідження їх методів синтезу. До поліядерних координаційних сполук належать різнометальні оксалати типу $\{N\text{Bu}_4[\text{MCr}(\text{O}_x)_3]\}_x$, де $N\text{Bu}^+$ – катіон тетрабутиламонію, O_x^{2-} – оксалат аніон, $\text{M(II)} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$, а також ряди різнометальних μ -окситриядерних карбоксилатних комплексів металів, молекулярна структура цих сполук містить три атоми металів, що з'єднані центральним атомом кисню $\text{M(III)}_2\text{M(II)O}$. До утворення змішаних складних оксидів зі структурою шпінелі приводить термічне розкладання цих сполук.

Однак, методика виготовлення змішаних оксидних матеріалів з використанням поліядерних координаційних сполук як прекурсорів має як переваги, так недоліки. До останніх слід віднести попередній синтез та дослідження самих прекурсорів, що потребує додаткових економічних витрат та затрати часу.

Гідротермальний метод полягає у нагріванні розчину або суспензії солей оксидів чи гідроксидів металів за температури 573 К та тиску близько 10^7 Па, при цьому у розчині чи в колоїдній системі відбуваються хімічні реакції, які ведуть до утворення продуктів реакції – простого чи складного оксиду [192].

Для синтезу порошків феритів методом високотемпературного гідролізу використовують водні розчини відповідних нітратів (0,01 – 4,0 М) з рівнем рН, який знаходиться в межах від 0,1 до 2,0.

В основі гідротермального методу синтезу лежить висока розчинність великої кількості неорганічних речовин у воді за умови підвищених температури та тиску і можливості подальшої кристалізації розчиненого матеріалу з рідкої фази. Важливу роль у трансформації матеріалу прекурсора відіграє висока температура води. За цих умов створюється підвищений тиск парів, а сама структура води відрізняється від структури за кімнатної

температури. Більше того, за високих температур такі властивості реагентів, як розчинність, швидкість дифузії, реакційна здатність змінюються.

Широкі можливості для синтезу високоякісних наночастинок та нанотрубок надає контроль тиску парів, температури і часу реакції. Для того, щоб домогтися максимально високої швидкості спонтанного зародкоутворення і вузького розподілу наночастинок за розмірами у ході процесу ці параметри можуть варіюватися. Під час синтезу нанопорошків феритів гідротермальним способом, як правило, як розчинник вибирають толуол, бензол, спирти і т. д.

Гідротермальний синтез реалізується нагріванням суміші реагентів у відповідному розчиннику в автоклаві та, як правило, здійснюється за температур 273 К – 643 К. У разі використання розчинників, що киплять за високих температур [193], температура синтезу самих матеріалів може досягати 873 К. При більш високих температурах реалізують синтез в надкритичних умовах.

Метод золь-гель синтезу полягає створенні неорганічних сполук із колоїдних розчинів на основі оксидів, кристалогідратів нітратів металів або рідше – сульфідів металів. На противагу методу співосадження, золь–гель метод полягає у неперервному перетворенні розчину прекурсорів у гідрогель чи алкогель, що залежить від типу розчинника. Необхідність створення умов, за яких хімічні реакції відбуваються з порівняно малими швидкостями та контролюються такими умовами, як рН розчину, тип розчинника, температура, склад прекурсору, є основною відмінністю золь–гель процесу від вищенаведених способів синтезу складних оксидних матеріалів [194].

Що стосується колоїдного розчину, який використовується під час золь-гель синтезу, то його перевага перед істинним розчином, який застосовують під час деяких інших методів отримання матеріалів, полягає в наступному:

– у ньому можуть співіснувати елементи, що не співіснують разом в істинних розчинах;

– у колоїдному розчині можна більш вільно змінювати відношення компонентів;

– в такий спосіб можна отримати найрізноманітніші за властивостями матеріали, так як дрібні частинки під час висушування по-різному розподіляються у просторі.

Спосіб синтезу матеріалів золь-гель за участі автогоріння містить сукупність стадій, які включають приготування розчину з прекурсору, послідовний його перехід, внаслідок висушування, спочатку у золь, а потім у гель за рахунок процесів гідролізу та конденсації, подальше його висушування та старіння і, безпосередньо, процес автогоріння (рис. 1.9).

Разом з тим, цей спосіб простий та універсальний, хоча властивості

вихідного матеріалу виявляються надзвичайно чутливими до умов процесу на всіх його етапах.

Коротко розглянемо стадії золь-гель процесу. Під час утворення золю розподіл частинок за розмірами визначається часом створення зародків.

Розміри колоїдних частинок знаходяться в діапазоні 1–100 нм. Як правило, зі збільшенням часу реакції розмір колоїдних частинок зростає, а з підвищенням температури – зростає швидкість росту існуючих зародків [195].

Під час реакції конденсації колоїдні частинки з'єднуються за рахунок утворення ковалентних

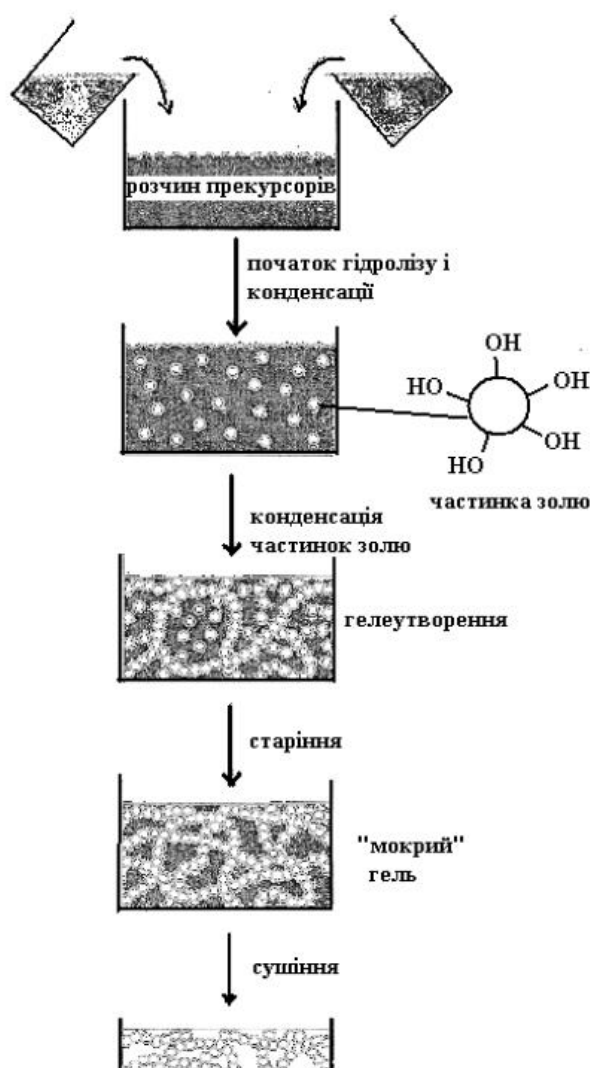


Рис. 1.9. Схема золь-гель методу за участі автогоріння

зв'язків між ними, в той час як під час міжмолекулярної взаємодії – утворюють тривимірну сітку.

Самі ж колоїдні частинки залишаються в розчині та прикріплюються до кістяка, при цьому змінюють його просторову структуру та фізичні властивості; дана стадія є утворенням гелю. На структуру вихідного матеріалу впливає останній етап – сушіння, причому під час сушіння гелю реакції конденсації між частинками гелю продовжуються.

На першій стадії сушіння об'єм гелю зменшується за рахунок видалення води, що приводить до зближення поверхневих гідроксидних груп. За цих умов відбуваються наступні реакції конденсації, при цьому відбувається перебудова пористої структури гелю зі зменшення кількості великих пор. На другому етапі гель стає жорсткішим, тому поверхневий натяг не впливає на пористу структуру, при цьому розчинник повністю випаровується з об'єму гелю [197].

Значення рівня рН є одним із найважливіших чинників, що впливають на структуру гелю. На рис. 1.10 зображено дві кінетичні моделі гелеутворення, що залежать від відносних швидкостей реакцій гідролізу та конденсації.

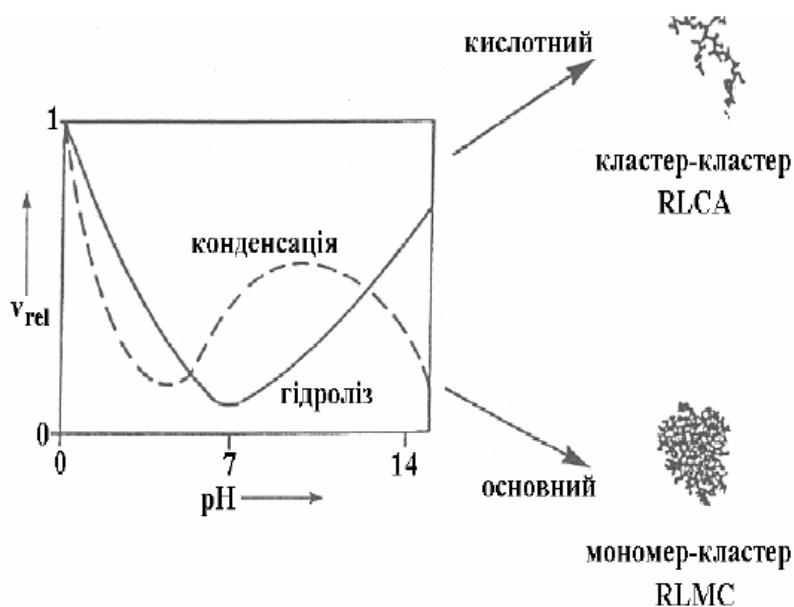
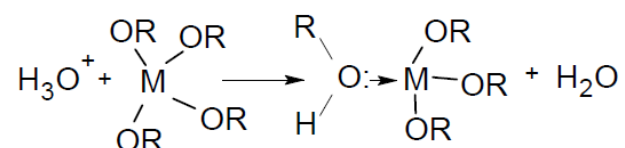


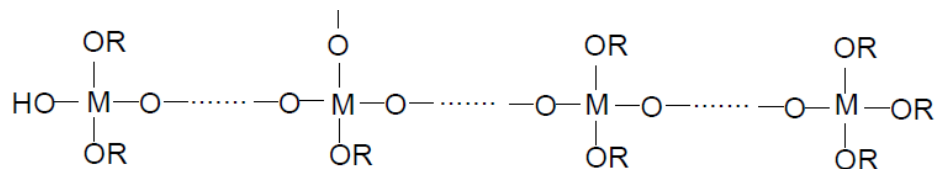
Рис. 1.10. Кінетичні моделі утворення гелю

Як видно з рис. 1.10, у кислому середовищі, коли рН знаходиться в межах від 2 до 5, гідроліз переважає за швидкістю. В даному випадку лімітуючою стадією гелеутворення є реакція конденсації, при цьому утворюється велика кількість мономерів або невеликих олігомерів, що є причиною утворення слабо розгалужених полімерних ланцюгів. Такий процес називають реакцією обмеженої агрегації маленьких кластерів, оскільки останні, під час конденсації, утворюють полімерну сітку з малими порами.

Під час кислого гідролізу негативно заряджені OR- групи протонуються:



Таким чином, стадія міграції протона вже не є лімітуючою, внаслідок чого, швидкість гідролізу значно збільшується. У кислому середовищі в реакцію поліконденсації вступають частково гідролізовані частки $\text{M}(\text{OH})_x(\text{OR})_{z-x}$. Отриманий полімер можна представити таким чином:



Слід зазначити, що в кислому середовищі процеси поліконденсації сильно ускладнені, тому в розчині утворюються гідроксокомплекси.

Що стосується лужного середовища, то тут лімітуючою стадією є гідроліз, при цьому реакції конденсації протікають переважно з центральними олігомерами. За рахунок приєднання мономерів, тобто реакції конденсації, кластери зростають, при цьому гель містить великі пори, а сама полімерна сітка формується великими частинками. Описаний вище механізм гелеутворення називають реакцією обмеженого росту кластерів з мономерів.

Для отримання наночастинок із заданими характеристиками особливо важливими є процеси утворення конденсованих форм під час гідролізу прекурсорів, адже саме ця стадія визначає морфологію і фазовий склад частинок [198].

Під час реакцій гідролізу та поліконденсації відбувається формування гідратованих оксидів або гідроксидів, мікроморфологія яких значною мірою залежить від вкладів кожного з описаних вище процесів. Співвідношення процесів поліконденсації можна контролювати шляхом підбору рН середовища, концентрації, розчинника і температури.

Кількісною характеристикою гідроксидів та оксидів металів із заданою морфологією є співвідношення гідролізу h , яке можна виразити наступною формулою:

$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_z]}, \quad (1.24)$$

де z – ступінь окислення атома металу. Формула (1.32) дозволяє контролювати процеси гідролізу та конденсації:

- за умови, що $h < 1$ – в розчині можуть відбуватися процеси утворення олігомерних багатоядерних частинок і сольватів за механізмом алкоксоляції (нагадує процес гідролізу, але замість води тут бере участь частково гідролізована молекула алкоголята, при цьому утворення гелів з полімерною структурою не спостерігається;
- якщо $1 < h < z$, то спостерігається утворення полімерів, що мають лінійну або слабо розгалужену структуру, проте, для формування гелю необхідний тривалий час;
- за $h > z$ утворюються розгалужені полімери у формі гелів, а поліконденсація відбувається переважно шляхом оляції, яка є характерною для тих алкоксиди, у яких координаційна сфера металу не є насиченою.

Отже, для спрямованого отримання наносистем золь-гель методом за участі автогоріння необхідне знання механізмів гідролізу і поліконденсації, оскільки синтез як простих, так і складних оксидів металів золь-гель методом пов'язаний з рядом труднощів. По-перше, під час синтезу швидкості гідролізу неорганічних солей, що використовуються як прекурсори, можуть виявитися занадто високими, що може призвести до мікронеоднорідності системи. По-

друге, незавершена стадія проходження гідролізу часто негативно впливає на хімічну та механічну стабільності сформованих структур [199].

В залежності від умов синтезу та складу прекурсорів, будова полімерної сітки гелю має свої особливості (рис. 1.11). Щільні колоїдні частинки, які нагадують нитку з бусами (рис. 11а) є колоїдними гелями. У свою чергу, у полімерних гелях лінійні чи розгалужені ланцюги утворюються конденсацією кластерів (рис. 11б). Якщо утворення розгалужених полімерних ланцюгів переважає, то полімерна сітка має складну форму поверхні (рис. 11в).

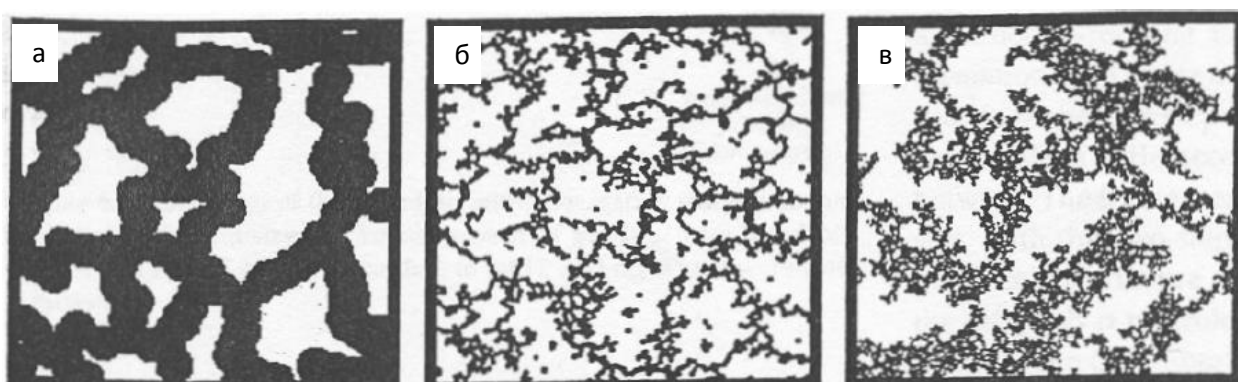


Рис. 1.11. Структура полімерної сітки гелів: а) колоїдні гелі; б) полімерні гелі; в) полімерні гелі зі складною пористою будовою

Висушений гель за типом сушіння поділяють на кріогель, аерогель та ксерогель. Варто зауважити, що метод сушіння гелів визначає будову і властивості кінцевого продукту.

Під час кріогенного висушування гель заморожують і створюють навколо нього вакуум. Однак, такий спосіб має недоліки, оскільки у порах може кристалізуватися рідина. Аерогель отримують сушінням в автоклаві, однак цей процес є довготривалим та вимагає багато додаткових стадій. Що стосується ксерогелю, то його отримання відбувається шляхом випаровуванням розчинника за підвищених температур, що призводить до стиснення гелю і часткового руйнування пор [200].

Мікроструктура нанопорошків NiFe_2O_4 визначається параметрами фізичного впливу, який ініціює проходження в реакційній суміші різних

процесів, в першу чергу, хімічних реакцій, що і призводить до формування матеріалу з особливою мікроструктурою, фазовим складом та унікальними функціональними властивостями. Отримані за допомогою золь-гель методу порошки фериту нікелю мають високу фазову чистоту, хімічно однорідні та гнучкі для контролю морфології зерен. Основними чинниками, що можуть змінити співвідношення між швидкістю процесів випаровування розчинника і реакцій конденсації, і в такий спосіб вплинути на структуру утвореного матеріалу, є температура та швидкість нагрівання. При цьому, варто зауважити, контролювати форму та розміри частинок під час висушування та термообробки гелів виявляється надзвичайно важко.

Підсумовуючи, варто відзначити, що структура та магнітні, оптичні, механічні, електричні і діелектричні властивості наночастинок заміщених феритів NiFe_2O_4 залежать від хімічного елемента заміщення, розміру наночастинок та їх морфології, товщини поверхні з порушеною магнітною структурою, що, головним чином, визначається методом їх синтезу.

Таким чином, існує потреба у системному дослідженні реакційних параметрів, таких як рН, час синтезу, температура, концентрація і хімічний склад реагентів, що дозволить контролювати як розмір, так форму нанопорошків феритів, що безумовно впливає на їх структуру та фізичні властивості.

Література до розділу

1 – 200

РОЗДІЛ 2

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРУ І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТІВ НІКЕЛЮ

2.1. Отримання порошків феритів NiFe_2O_4 методом золь-гель за участі автогоріння

З використанням ЗГА-методу можна отримати як наночастинки, так і пористі структури з упорядкованим та неупорядкованим розміщенням пор, нанопокриття, волоконні та монолітні конструкції.

Порошки феритів нікелю синтезувалися методом золь-гель за участі автогоріння (ЗГА) [201–203]. Як прекурсори було використано гексагідрат нітрату нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), нонагідрат нітрату заліза ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), лимонну кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) та дистильовану воду, яка відігравала роль розчинника. Молярне відношення нітратів металів та лимонної кислоти становило 1:1.



Рис. 2.1. Процес випаровування води з колоїдного розчину

Гексагідрат нітрату нікелю, нонагідрат нітрату заліза та лимонну кислоту було розчинено у дистильованій воді. Використовуючи 25%-розчин аміаку, рівень рН розчину було доведено до 5, 6, 7, 8 та 9. Отриманий колоїдний розчин за температури 403 К висушувався у печі протягом 18 год (рис. 2.1). Процес сушіння відбувається внаслідок протікання складних фізико-хімічних

процесів, що пов'язані з деструкцією органічних фрагментів, які вбудовані у неорганічну сітку гелю, та випаровування розчинника, летючих продуктів деструкції і хімічно зв'язаної води [204–206].

Дана методика для отримання порошків феритів NiFe_2O_4 була застосована з огляду на те, що одержувані матеріали в такий спосіб мають ряд унікальних властивостей, до яких слід віднести високу хімічну однорідність одержуваних продуктів, що дозволяє значно знизити температуру термообробки, можливість контролювати розмір частинок та структуру пор матеріалів на різних стадіях синтезу. Використовуючи даний спосіб синтезу можна отримати не тільки порошки у нанорозмірному вигляді, але й пористі структури з упорядкованим і неврегульованим розташуванням пор, нанопокриття, волоконні і монолітні структури [207].

На рис. 2.2 показано ксерогель, отриманий внаслідок випарювання колоїдного розчину. З рис. 2.2 видно, що ксерогель з $\text{pH} = 9$, на відміну від ксерогелю з $\text{pH} = 5$, є достатньо пористим. Для $\text{pH} = 5$ і 6 ксерогель має щільну мікроструктуру, в якій міститься незначна кількість мікропор. За збільшення pH до 7 кількість пор збільшується і значно зростає, коли pH досягає значення 8 і 9.

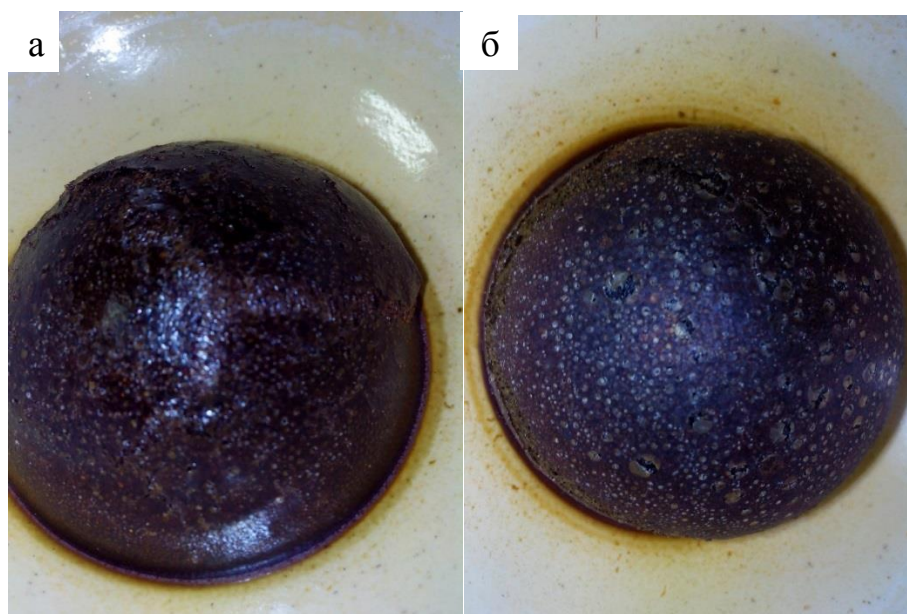


Рис. 2.2. Ксерогель для NiFe_2O_4 для $\text{pH} = 5$ (а) та $\text{pH} = 9$ (б)

Експериментальну X-променеву дифрактограму ксерогелю представлено на рис. 2.3, на якій чітко видно присутність тільки однієї фази нітрату амонію (NH_4NO_3), а також відсутність будь-яких інших фаз оксидів вихідних металів.

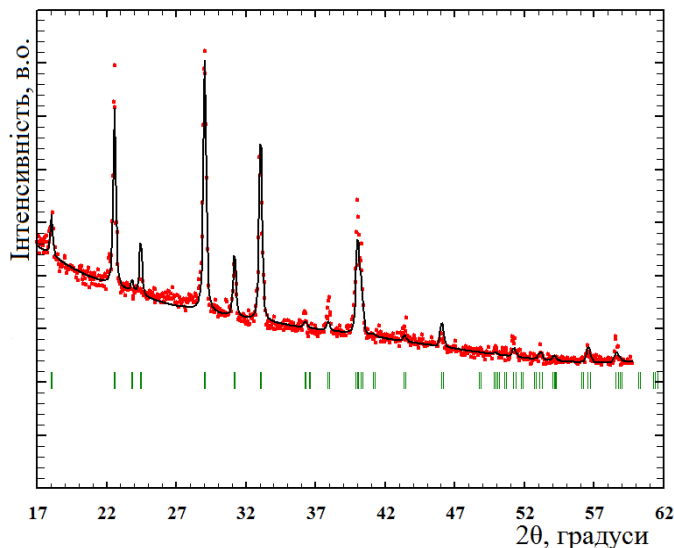
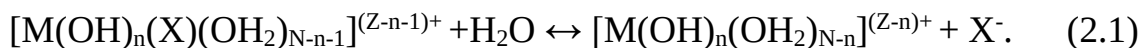


Рис. 2.3. Дифрактограма ксерогелю фериту нікелю за $\text{pH} = 7$

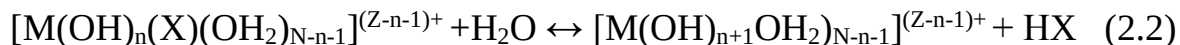
Що стосується золь-гель технології, то вона дозволяє отримати на одній з проміжних стадій хімічний гель за допомогою гідролізу і поліконденсації алкооксидів, або ж фізичний гель – під час гелювання неорганічних золів [208]. Вихідними матеріалами технології хімічного гелю є алкоксиди металів або неметалів, з яких готують гомогенний спиртовий розчин та, внаслідок наведених вище реакцій, отримують мономери оксидів, з яких за рахунок термічної обробки і утворюється спочатку гомогенний некристалічний гель, а пізніше – ксерогель.

Під час гідратації (сукупності енергетичних та структурних змін) за умови, що відсутні інші реагенти в розчині, як ліганди виступають аква- (OH) та оксогрупи ($=\text{O}$). Від рівня pH розчину залежить ймовірність перетворення аквакомплексу в гідроксо- і оксокомплекси: вона є тим більшою, чим вищий заряд катіона та pH середовища.

Що стосується інших можливих лігандів, то їх заміщення відбувається під час координації аніонних сполук X^- , причому утворення такого комплексу можна оцінити на основі реакції дисоціації:



З іншого боку, за умови, що йон X^- менш електронегативний, ніж ліганди H_2O , то рівновага зміщується вліво, при цьому стійкість ковалентного зв'язку між йонами впливає безпосередньо на процес гідролізу:



Зауважимо, що комплекси можуть за певних умов брати участь у реакції поліконденсації.

Формування пористої структури відбувається завдяки звільненню газів NH_3 , NO_x та H_2O під час висушування гелю, адже процес висушування супроводжується розкладанням NH_4NO_3 з вивільненням NH_3 , NO_x та водяної пари. Для випадку, коли рН високий, то значна частина NH_4NO_3 залишається у сухому гелі.

Таким чином, можна зробити висновок, що до високої пористості ксерогелів за рівня рН 8 і 9 призводить значна присутність у них сполуки NH_4NO_3 , яка, розкладаючись, веде до вивільнення великої кількості газів, у порівнянні з ксерогелями з рівнем рН 5 та 6.

Згідно експериментальних спостережень за процесом автогоріння ксерогелей з різним рН, процес горіння ксерогелю залежить від ступеня кислотності чи лужності середовища, при цьому він повністю вигорає, внаслідок чого утворюються порошки феритів нікелю (рис. 2.4). Слід відмітити, що значення рН колоїдного розчину значно впливає на швидкість горіння [209]. Так, наприклад за збільшення значення рН від 5 до 9 швидкість згоряння ксерогелю значно зростає.

Автокаталітичний характер процесу горіння нітрат-цитратного гелю вивчено з використанням методів термічного аналізу ксерогелей, який проведено за допомогою синхронного термічного аналізатора STA 449 F3 Jupiter фірми NETZSCH у режимі лінійного нагріву зі швидкістю $10 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$ в інтервалі температур 297–1073 К. Корекційна крива порожнього

фарфорового тигля за відповідною температурною програмою була знята перед дослідженням ксерогелю NiFe_2O_4 . Як еталон використано порошок оксиду алюмінію. У процесі нагрівання отриманих ксерогелей зміна маси, яка дорівнювала 0,2 г, визначалася з точністю 10^{-6} кг.



Рис. 2.4. Зовнішній вигляд порошків феритів після проходження процесу автогоріння

Найбільш поширеними методами термічного аналізу є термогравіметрія (ТГ) та диференціальний термічний аналіз (ДТА) [210], так як вони дозволяють кількісно і якісно оцінити зміну характерної ентальпії досліджуваного зразка. Реєстрація зміни різниці температур між зразком і еталоном, в якому в певному інтервалі температур не відбувається жодних перетворень є суттю даного методу.

Криві ДТА та зміни маси для ксерогелей з рівнями рН 5 та 7 наведено на рис. 2.5, з якого видно, що для рН = 5 горіння починається за температури близько $255\text{ }^{\circ}\text{C}$ (528 K), причому реакція є екзотермічною, а сам екзотермічний пік є широким та має максимум за температури близько $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Що стосується ксерогелю з рівнем рН = 7, то, на відміну від попереднього, екзотермічний пік є різким, а втрата маси, яка відбувається за температури $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (493 K) є швидкою. Для даного ксерогелю сильне автогоріння розпочинається вже за температури $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (473 K), а пік спостерігається

близько 225 °C (498 K) (рис. 2.5 б). У діапазоні температур 200 – 220 °C залишки нітрату амонію розкладаються зі звільненням NO_x та кисню, причому останній пришвидшує процес горіння і тому в цій екзотермічній реакції генерується велика кількість теплової енергії [211, 212].

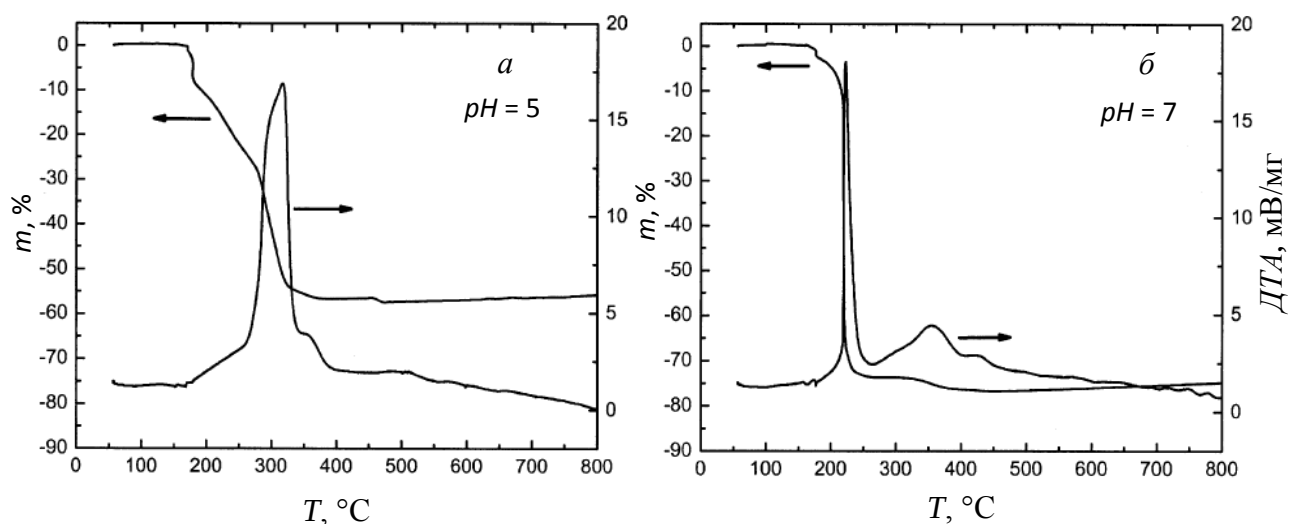


Рис. 2.5. ДТА-ТГ криві ксерогелей за рН = 5 (а) та рН = 7 (б)

Таким чином, для ксерогелю з рівнем рН = 7 автогоріння розпочинається за нижчих температур, в порівнянні з кислим ксерогелем, причому значна присутність в ньому NH_4NO_3 зумовлює зростання швидкості процесу автогоріння.

Що стосується ще одного екзотермічного піку, за температури 350 °C (623 K) для ксерогелей з різними рівнями рН, то його слід віднести до утворення феритів зі структурою шпінелі.

За допомогою інфрачервоного фур'є-спектрометра NICOLET IS 10 в режимі порушеного повного внутрішнього відбивання на кристалі алмазу в спектральному діапазоні 400 – 4000 cm^{-1} знято інфрачервоні (ІЧ)-спектри сухих гелів і отриманих феритових порошків.

На рис. 2.6 наведено ІЧ-спектри висушеного гелю в залежності від рівня рН, для яких характерні смуги, що відповідають групі йонів NO_3^- , карбоксильній групі та О-Н групі, з хвильовими числами близько 1300, 1600 і 3250 cm^{-1} , відповідно. Це означає, що під час утворення гелю, внаслідок

висушування колоїдного розчину нітратів металів та лимонної кислоти, утворюються аніони NO_3^- , які присутні у ксерогелі. Що стосується смуги близько 3050 cm^{-1} , то вона відповідає валентним коливанням О-Н групи з водневим зв'язком на коротких відстанях [213].

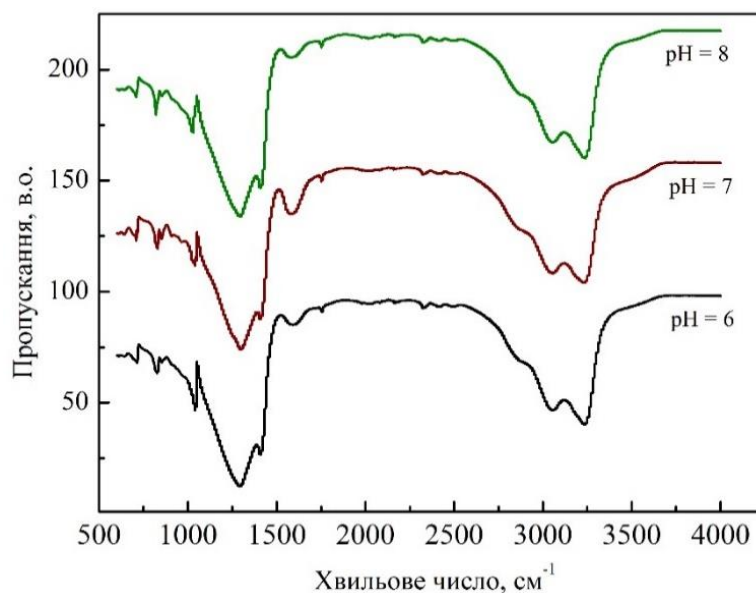


Рис. 2.6. ІЧ-спектри ксерогелю за різного рівня рН

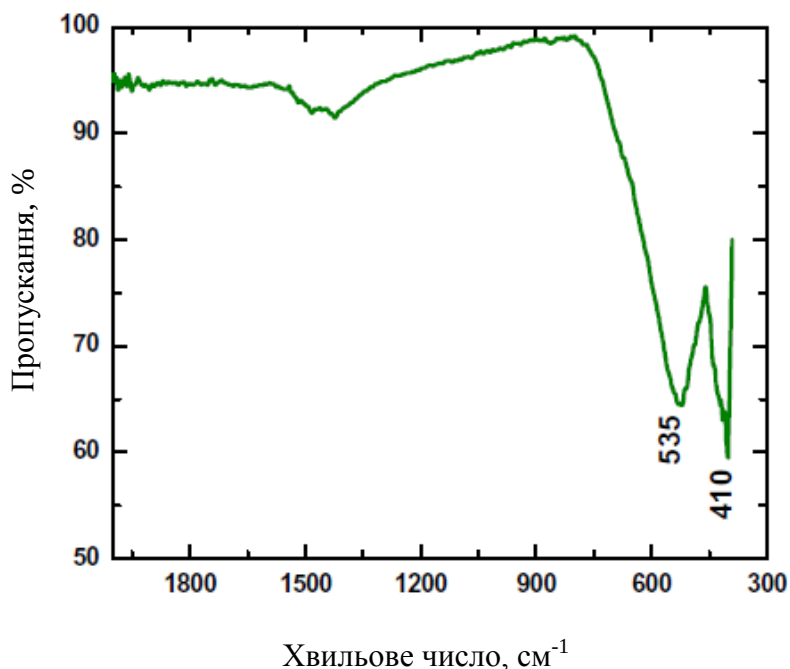


Рис. 2.7. ІЧ-спектри ЗГА-порошку нікелевого фериту

На рис. 2.7 показані результати інфрачервоної спектроскопії для порошку нікелевого фериту, отриманого за рівня рН = 7. Даний спектр містить смуги

поглинання близько 535 см^{-1} та 410 см^{-1} , присутність яких пов'язана із $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}$ валентними коливаннями у тетраедричних і октаедричних підґратках, які характерні феритам з оберненою структурою шпінелі.

Таким чином, процес автогоріння ксерогелю супроводжується розкладанням гелю та його згоранням (при цьому також згорають залишки органіки), а також формуванням фериту зі структурою шпінелі NiFe_2O_4 . Варто відмітити, що, на відміну від керамічного методу синтезу, під час отримання феритів методом ЗГА процес автогоріння завершується досить швидко [214], тому розмір синтезованих порошків є наномасштабним.

2.2. Морфологія та структура порошків феритів нікелю

Фазовий склад, параметри елементарної ґратки, катіонний розподіл за підґратками шпінелі, мікронапруження, а також ступінь дефектності упаковки кристалічної структури можна оцінити за даними Х-променевого структурного аналізу [215].

На рис. 2.8 (а) наведено Х-променеві дифрактограми порошку нікелевого фериту, отриманого з колоїдного розчину за рівня $\text{pH} = 7$. Фазовий склад порошку фериту нікелю контролювався за допомогою дифрактометра ДРОН 3 з використанням $\text{Cu(K}\alpha\text{)}$ -випромінювання з кроком $0,05^\circ$ у діапазоні кутів сканування $10^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$. Х-променевий пучок фокусувався за схемою Бреґґа-Брентано, а також колімувався вертикальною і горизонтальною щілинами, та системою щілин Соллера. Як детектор квантів Х-променевого випромінювання використовувався сцинтиляційний лічильник.

Аналітична обробка експериментальних дифрактограм проводилася як вручну, так і за допомогою комп'ютерної програми FullProf (2.8, б), яка використовується для аналізу даних Х-променевої дифракції при сталому чи змінному кроці кутів 2θ . Принцип роботи даної програми базується на методі Рітвельда, який полягає в уточненні кристалічної структури шляхом

мінімізації середньоквадратичного відхилення між експериментальною і розрахованою дифрактограмами.

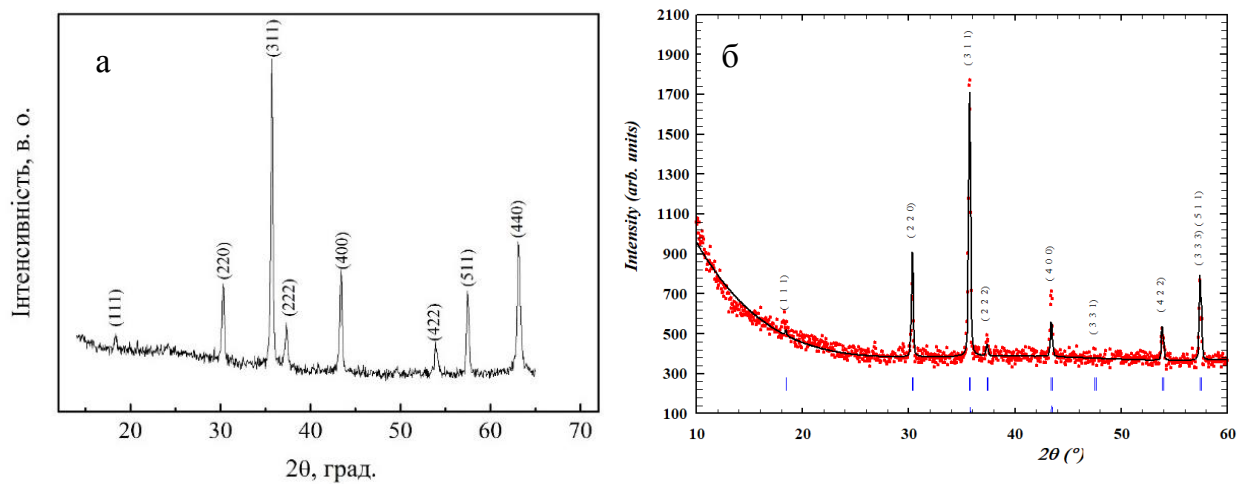


Рис. 2.8. Дифрактограми порошку фериту NiFe_2O_4

Відповідно до проведеного аналізу, піки вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, оскільки на X-променевих дифрактограмах присутні піки на кутах $9,15^\circ$; $15,14^\circ$; $17,86^\circ$; $18,66^\circ$; $21,71^\circ$; $26,95^\circ$; $28,69^\circ$ та $31,55^\circ$ від кристалографічних площин (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) та (440), відповідно [216].

Під час аналізу вручну використовувалася формула Вульфа-Брегга, яка враховує, що різниця ходу між двома променями, відбитими від сусідніх атомних площин, є кратною цілому числу:

$$2d \cdot \sin\theta = m\lambda, \quad (2.4)$$

де λ – довжина хвилі X-променевого випромінювання, θ – кут, на якому спостерігається дифракційний максимум, m – ціле число, d – відстань між площинами. Для кубічної ґратки міжплощинні відстані описуються виразом [217]:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.5)$$

де a – параметр ґратки, h, k, l – цілі числа, які називають індексами Міллера.

Врахувавши співвідношення (2.4) та (2.5), для різних кристалографічних площин розраховано величину параметра ґратки для порошку фериту NiFe_2O_4 , яка становить 0,83427 нм.

Якщо порівнювати значення параметра ґратки для фериту цього ж складу, отриманого з використанням керамічного методу [218], то для зразка NiFe_2O_4 , відпаленого за температури 1350 °С (1623 К), параметр ґратки $a = 0,8329$ нм. Таким чином, синтез фериту нікелю керамічним способом призводить до зростання параметра кристалічної ґратки матеріалу.

Для встановлення реального хімічного складу зразків використано Х-променевий спектральний хімічний аналіз елементарного складу речовини [219, 220], який має велике практичне значення при аналізі синтезованих порошків, адже частина хімічних елементів при автогорінні може не увійти у структуру синтезованих порошків, результатом чого буде відхилення розрахованого від реального хімічного складу.

Для встановлення хімічного складу порошків використано аналізатор елементного складу «EXPERT 3L».

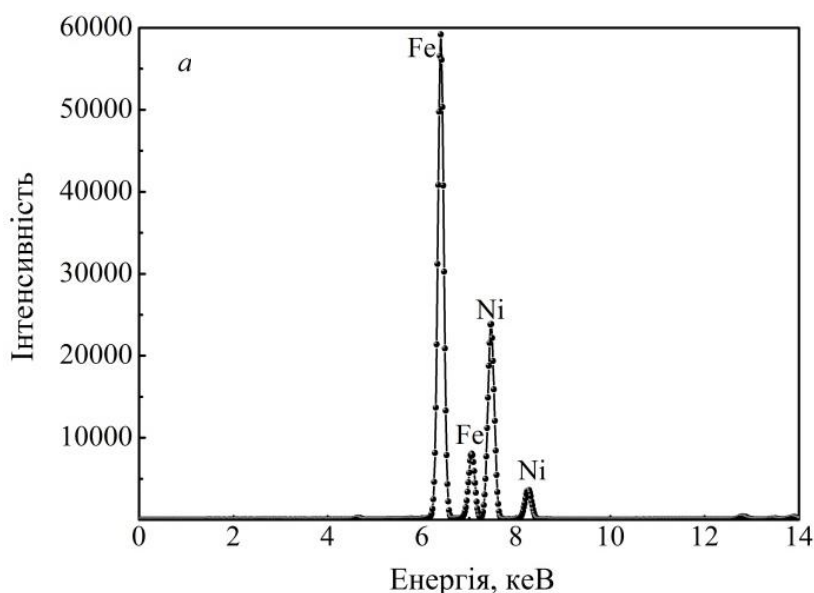


Рис. 2.9. ЕДХ спектри синтезованого порошку за рН = 7

Енергодисперсійний Х-променевий (ЕДХ) спектр фериту NiFe_2O_4 наведено на рис. 2.9. У табл. 2.1 наведено теоретично очікувані стехіометричні

молярні кількості різних хімічних елементів зразків, які співставлені зі значеннями, отриманими в результаті ЕДХ-аналізу.

Експериментально отриманий вміст металів у порошках фериту нікелю зі структурою шпінелі є близький до теоретичних значень. Наприклад, для нікелевого фериту відношення атомного складу Ni, Fe та O визначаються як 14,71 %, 27,24 % і 58,05 %, відповідно, що добре узгоджується з кількістю Ni та Fe, що використовуються у відповідних прекурсорах.

Таблиця 2.1

Атомно-масовий вміст хімічних елементів порошків фериту нікелю

Елемент	Теорія		Експеримент	
	Мас., %	Ат., %	Мас., %	Ат., %
O	27,31	57,14	28,03	58,05
Fe	47,65	28,57	45,91	27,24
Ni	25,04	14,29	26,06	14,71

Катіонний розподіл за підгратками структури шпінелі визначено на основі X-променевих дифрактограм за залежністю інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній від положення та типу атомів у елементарній комірці.

Зауважимо, що інтенсивність дифрагованого променя визначається здатністю ізолюваного атома когерентно розсіювати X-променеве випромінювання, причому вона залежить від електронної густини атомів, здатності однієї елементарної ґратки кристала когерентно розсіювати X-промені, що, у свою чергу, залежить від розташування атомів в елементарній ґратці. Крім того, інтенсивність дифрагованого променя також залежить від інтенсивності теплових коливань атомів кристалічної ґратки, на яку впливають форма і розміри зразка, а також ступінь досконалості кристалу [221]. Ці всі можливості можна врахувати, використовуючи для аналізу експериментальних дифрактограм програму FullProf.

Розрахований за допомогою програми FullProf катіонний розподіл синтезованого порошку фериту нікелю можна записати у вигляді $(\text{Fe})[\text{NiFe}]\text{O}_4$.

Таким чином, ферит NiFe_2O_4 , незважаючи на низьку температуру синтезу, порівняно з керамічним методом, є оберненою шпінеллю, де всі йони Ni^{2+} знаходяться в октаедричних позиціях, а йони Fe^{3+} порівно розподілені між А та В позиціями структури шпінелі. Це пояснюється наступним чином: у йонів нікелю прагнення зайняти В позиції проявляється досить сильно, що пов'язано із його розміром та будовою електронної оболонки.

Разом з тим, в роботі [222] автори, синтезуючи нікель-алюмінієвий ферит низькотемпературним методом, виявили, що під час легування фериту NiFe_2O_4 йони Ni^{2+} займають одночасно як А, так і В позиції. Таку аномальну поведінку йонів нікелю в Ni-Al фериті можна пояснити тим, що процес катіонного розподілу відбувається досить повільно і катіони можуть не встигнути зайняти енергетично вигідні позиції у кристалічній ґратці через низької температури синтезу.

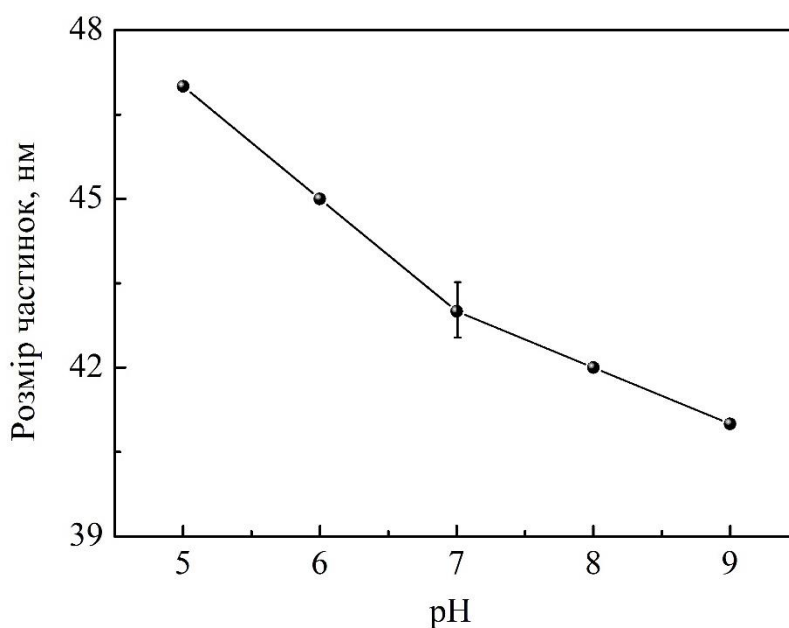


Рис. 2.10. Залежність розміру порошків фериту нікелю від рівня pH

Середні розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) порошків фериту нікелю (рис. 2.10) встановлено за розширенням дифракційних піків з використанням формули Дебая-Шеррера:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cdot \cos\theta}, \quad (2.6)$$

де β – ефективна півширина дифракційного максимуму на куті 2θ , $k = 0,9$.

Як видно з рис. 2.10, розмір отриманих порошків феритів залежить від рівня рН колоїдного розчину, а саме: при зростанні рН розміри ОКР зменшуються. Це зумовлено збільшенням кількості центрів конденсації під час формування гелю при великих рН, що призводить до зростання пористості ксерогелю (рис. 2.2) та, відповідно, зменшення розміру частинок, отриманих після проходження процесу автогоріння.

Таким чином, одним з важливих факторів золь-гель процесу, які впливають на розміри частинок, є рН розчину.

Про деякі характеристики отриманих порошків можна судити вже з їх вигляду відразу після автогоріння.

На рис. 2.11 наведено фотографії порошку NiFe_2O_4 , отримані по завершенню процесу автогоріння. З рис. 2.8 видно, що рН також впливає на ріст дендроїдів: чим більший рН, тим більше вони розростаються внаслідок автогоріння. Це є підтвердженням результатів, отриманих з Х-променевих досліджень, що частинки фериту нікелю, отримані з кислого середовища колоїдного розчину, мають більший розмір.

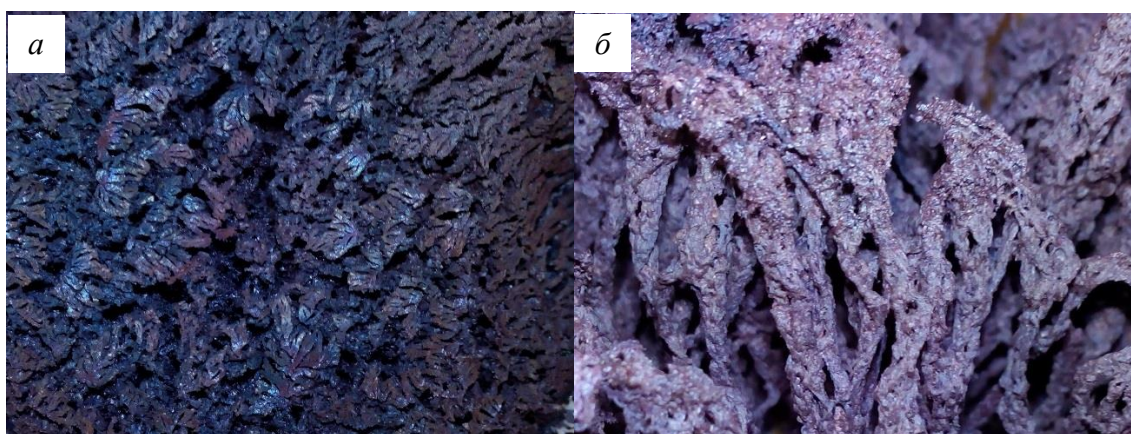


Рис. 2.11. Порошок фериту нікелю після автогоріння: a – рН = 5,
 b – рН = 9

В останні роки завдяки розвитку досліджень структур із розміром, меншим за 100 нм, тобто наночастинок і наноструктур, стало особливо актуальним використання скануючої електронної та трансмісійної

мікроскопій. Завдяки високій роздільній здатності електронний мікроскоп дозволяє спостерігати тонкі особливості і деталі структури мікрооб'єктів на атомно-молекулярному рівні [223]. За своїм призначенням електронні мікроскопи розділяють на трансмісійні і скануючі. В трансмісійному мікроскопі електрони проходять крізь досліджуваний зразок, а у скануючому отримується зображення тільки поверхонь структур.

Морфологію зразків фериту нікелю спостерігали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням електронного мікроскопу Hitachi S-4700, що працює при 20,0 кВ.

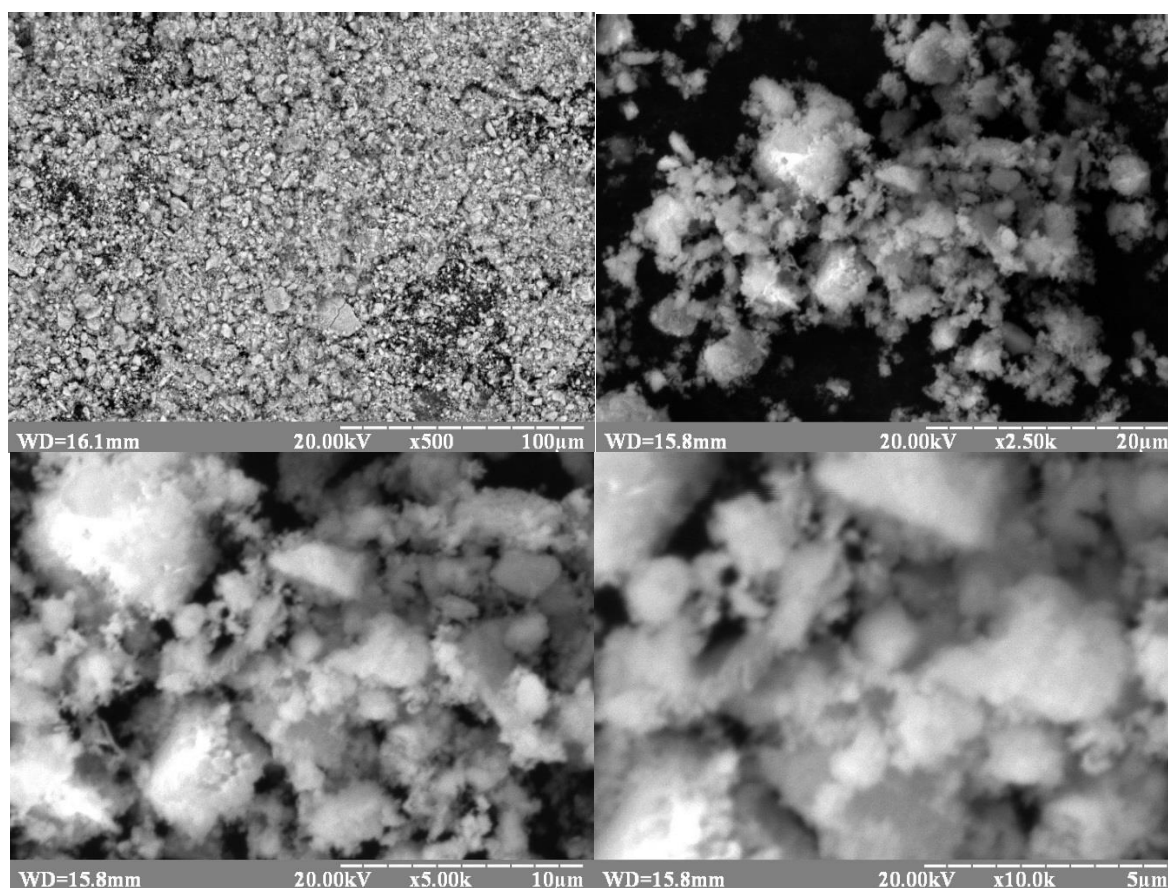


Рис. 2.12. SEM зображення порошків фериту NiFe_2O_4 за $\text{pH} = 7$

На рис. 2.12 наведено SEM зображення синтезованого порошку фериту нікелю, з якого видно, що частинки утворюють агломерати. Для кращого розуміння морфології отриманих порошків проведено їх дослідження з використанням трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) (рис. 2.13). Судячи з рис. 2.13, частинки, отримані з кислого ксерогелю, мають більші

розміри та є більш агломеровані, на відміну від порошку фериту нікелю, отриманого за рівня $\text{pH} = 8$.

Ключовим показником, який визначає фізичні властивості порошків феритів, є величина питомої площі їх поверхні. Питома площа поверхні є мірою сили взаємодії твердого тіла з навколишнім середовищем. Зі значенням питомої площі поверхні пов'язані характеристики матеріалів, до яких слід віднести електростатичні властивості порошків, здатність до агломерації, каталітичну активність, сорбційну здатність, світлорозсіювання, здатність утримувати вологу та інші. Завдяки цьому, одним з найпоширеніших методів дослідження показників дисперсності наноматеріалів є визначення питомої поверхні.

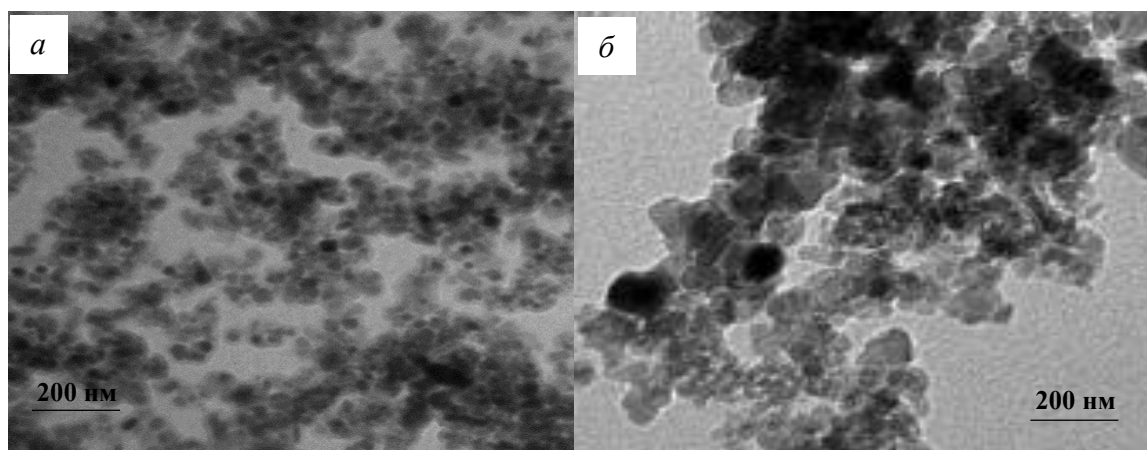


Рис. 2.13. ТЕМ зображення частинок NiFe_2O_4 : *a* – $\text{pH} = 9$, *б* – $\text{pH} = 7$

Умовно питому поверхню поділяють на зовнішню та внутрішню. Під зовнішньою, як правило, розуміють загальну поверхню всіх частинок, враховуючи їх шорсткість, під внутрішньою – поверхню всіх глибоких тріщин і пор, причому загальна поверхня дорівнює сумі зовнішньої та внутрішньої питомих площ поверхонь.

Для визначення питомої поверхні використовується метод адсорбції N_2 (чи суміші He і Ar), в основі якого лежить рівняння Брунауера-Емета-Теллера (БЕТ) [224].

Визначення питомої площі поверхні порошоків нікелевих феритів проведено шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту за температури 77 К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e).

Питома площа загальної поверхні S_{Σ} порошоків була розрахована за допомогою багатоточкового методу БЕТ з лінійної графічної залежності $1/[W(P_0/P)-1]$ від P/P_0 у області ізотерми адсорбції, обмеженої діапазоном $P/P_0 = 0,05 - 0,35$. Об'єм пор V_{Σ} за обсягом адсорбованого азоту при $P/P_0 > 0,995$ розраховано для характеристики пористої структури феритових порошоків. Об'єм мікропор V_{micro} , питому площу зовнішньої поверхні $S_{ext.}$ та питому площу поверхні мікропор S_{micro} порошоків синтезованих феритів обчислено з використанням t – методу [225]. За методом Баррета-Джойнера-Халенди (БДХ) [226] за ізотермою десорбції встановлено розподіл пор за розмірами.

Для фериту нікелю залежність питомої площі поверхні та об'єму пор від рівня рН наведено у табл. 2.2. З табличних даних видно, що з ростом рН питома поверхня порошоків зростає. Це зумовлено, в першу чергу, тим, що за кислого середовища колоїдного розчину (рН = 5, 6), внаслідок процесу автогоріння ксерогелю, отримано порошки з розмірами більшими за частинки, синтезовані горінням ксерогелю з вищим рівнем рН.

По-друге, чим вищий рН, тим більша кількість нітрату амонію NH_4NO_3 міститься у ксерогелі, який, у процесі висушування, розкладається на NH_3 , NO_x та H_2O у вигляді газу. Таким чином, велика кількість газів, що виділяється під час синтезу порошоків фериту нікелю, призводить до високої пористості порошоків.

По-третє, порошки, отримані з кислого ксерогелю більш агломеровані завдяки більшим розмірам частинок, які є магнітними та притягуються одні до одних. Отже, можна зробити висновок, що рН є визначальним фактором на властивості поверхні порошоків фериту нікелю.

Таблиця. 2.2

Вплив рівня рН на параметри поверхні порошоків NiFe_2O_4

pH	S_{Σ} , $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$
5	6,5	$3,1 \cdot 10^{-2}$
6	7,0	$3,5 \cdot 10^{-2}$
7	7,2	$3,7 \cdot 10^{-2}$
8	10,6	$4,0 \cdot 10^{-2}$
9	14,1	$4,4 \cdot 10^{-2}$

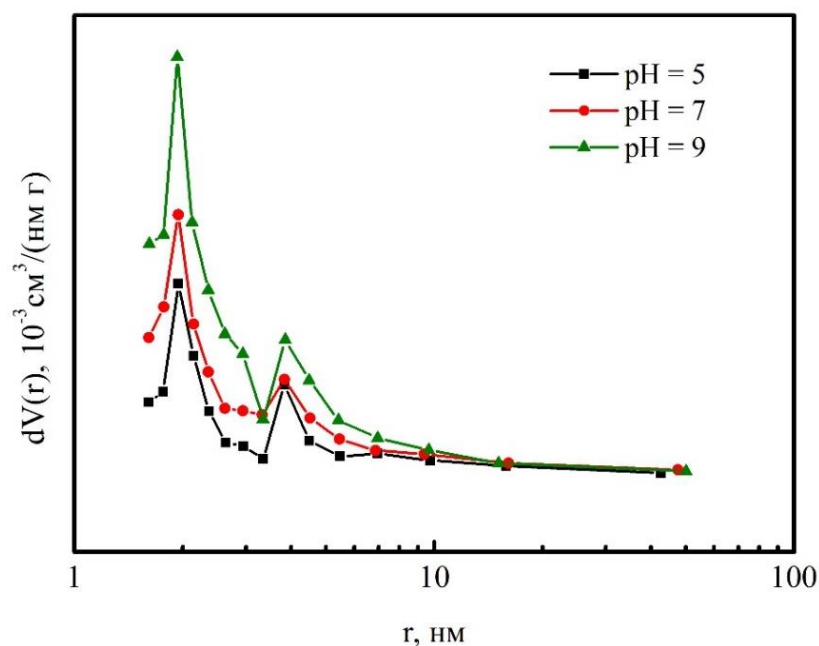


Рис. 2.14. Залежність об'єму пор від їх діаметра для фериту нікелю

На рис. 2.14 наведено розподіл розміру пор за об'ємом для порошоків фериту NiFe_2O_4 . Варто відмітити, що всі порошки, незалежно від рівня рН, містять найбільшу кількість пор з радіусом 2 нм, причому найбільш пористими є порошки, отримані за $\text{pH} = 9$.

2.3. Залежність оптичних властивостей порошоків NiFe_2O_4 в від умов синтезу

Для вивчення властивостей поглинання світла нанопорошків NiFe_2O_4 використано спектрофотометр UV-Vis (модель ULAB 102 UV).

Поглинання світла у загальних рисах можна описати з енергетичної точки

зору, не заглиблюючись у деталі механізму взаємодії світлових хвиль з атомами та молекулами речовини, яка поглинає світло. Відомо, що при проходженні світла крізь поглинаючий шар речовини інтенсивність світла I послаблюється пропорційно товщині шару d згідно співвідношення, яке називається законом Бугера-Ламберта [227]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (2.7)$$

де α – лінійний коефіцієнт поглинання світла, який залежить від виду поглинаючої речовини та від довжини хвилі.

Якщо крізь речовину пропустити світло із суцільним спектром, то аналізуючи випромінювання, яке пройшло крізь неї, можна за зміною інтенсивності визначити спектр поглинання речовини, яка досліджується, тобто отримати залежність лінійного коефіцієнта поглинання від довжини хвилі, яка проходить крізь шар поглинаючої речовини. Тому з метою вивчення оптичних властивостей порошків фериту нікелю було проведено їх дослідження методом абсорбційної спектрофотометрії в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях.

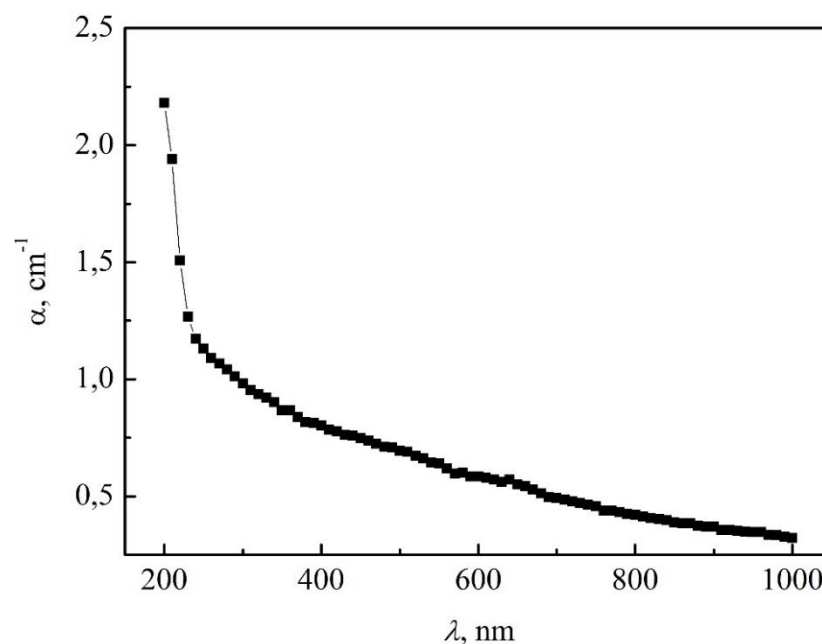


Рис. 2.15. Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі випромінювання

Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі випромінювання представлено на рис. 2.15. В загальному вигляді взаємозв'язок між шириною забороненої зони напівпровідника (E_g), коефіцієнтом поглинання та частотою випромінювання (ν) може бути виражений співвідношенням [228, 229]:

$$\alpha = \sum_i \alpha_i = \sum_i \frac{A(h\nu - E_{gi})^{m_i}}{h\nu}, \quad (2.8)$$

де h – стала Планка, A – стала, яка залежить від ймовірності переходу, E_{gi} – енергія, m_i – індекс, який характеризує природу оптичного переходу і дорівнює 1/2 або 2 для прямого і непрямого дозволених переходів та 3/2 або 3 для прямого і непрямого заборонених переходів, відповідно.

Для випадку, коли $E_g = E_{gi}$, $m = m_i$, рівняння (2.8) набуває вигляду:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^m}{h\nu}, \quad (2.9)$$

звідки отримується:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m. \quad (2.10)$$

Рівняння (2.10) називають співвідношенням Тауца. Прологарифмувавши ліву та праву частини останнього співвідношення отримується:

$$\ln(\alpha h\nu) = m \ln(A(h\nu - E_g)). \quad (2.11)$$

Скориставшись властивостями логарифму, рівняння (2.11) матиме наступний вигляд:

$$\ln(\alpha h\nu) = m(\ln A + \ln(h\nu - E_g)). \quad (2.12)$$

Тоді продиференціювавши вираз (2.12):

$$d(\ln(\alpha h\nu)) = m d(\ln A) + m d(\ln(h\nu - E_g)). \quad (2.13)$$

Оскільки A – стала величина, то $d(\ln A) = 0$, то рівняння (2.13) можна

записати у вигляді:

$$d(\ln(\alpha h\nu)) = \frac{m}{h\nu - E_g} \cdot d(h\nu - E_g), \quad (2.14)$$

звідки з аналогічних міркувань ($d(E_g) = 0$) отримується:

$$\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)} = \frac{m}{h\nu - E_g}. \quad (2.15)$$

Беручи до уваги останнє співвідношення, спектри поглинання були побудовані в координатах $d(\ln(\alpha h\nu))/d(h\nu)$ від $h\nu$ (рис. 2.16).

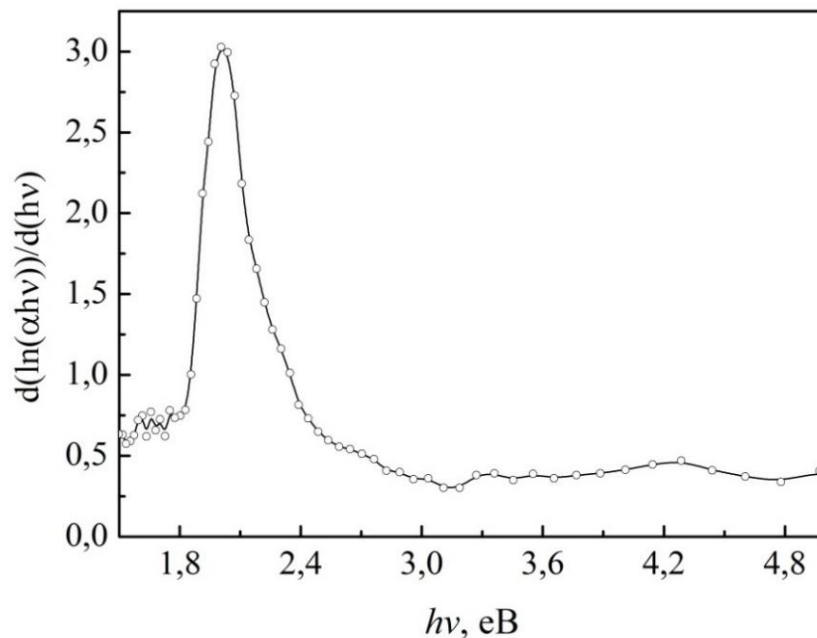


Рис. 2.16. Дані спектрофотометрії для порошку складу NiFe_2O_4 за $\text{pH} = 7$

Оцінку величини забороненої зони проведено за положенням максимуму спектра, тобто за розташуванням піка, що відповідає переходу електронів з валентної зони в зону провідності. Так, наприклад, для порошку нікелевого фериту величина енергії (E_0) становила 2,01 еВ. Що стосується значення показника m_i , то його можна визначити за нахилом лінійної області спектрів поглинання в координатах $\ln(\alpha_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$ [230].

На рис. 2.17 наведено спектри поглинання для нікелевого фериту у координатах $\ln(\alpha_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$. Значення m_i для порошку NiFe_2O_4 дорівнює 0,51. Більше того, для всіх складів досліджуваних порошків значення m_i виявились близькими до $1/2$, що свідчить про наявність прямих дозволених переходів.

Отже, для порошку фериту нікелю перехід є прямим дозволеним. Для отримання точної величини енергії оптичного переходу використано рівняння Тауца. У випадку, коли $m = 1/2$, вираз (2.10) матиме наступний вигляд:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (2.16)$$

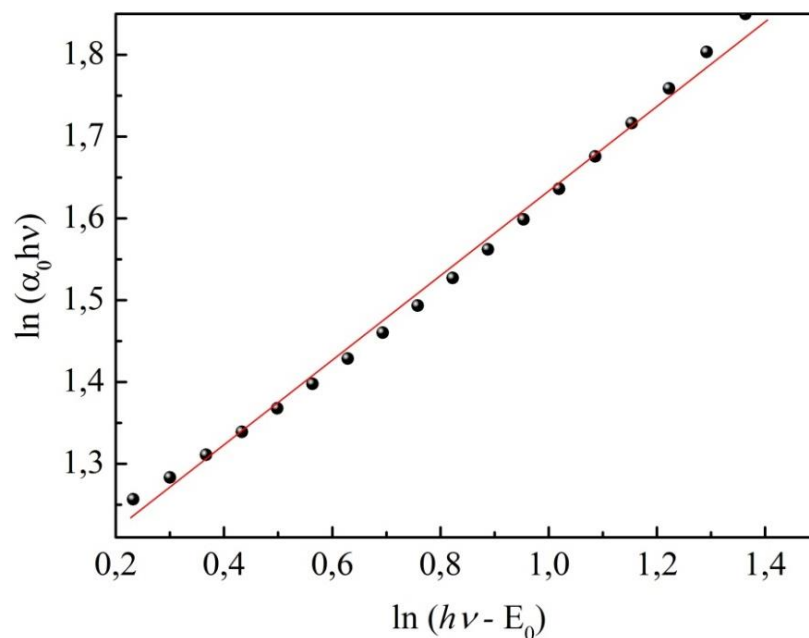


Рис. 2.17. Залежність $\ln(\alpha_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$ для порошку нікелевого фериту

Піднісши праву і ліву частини даного рівняння до квадрату, отримується:

$$(\alpha h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g). \quad (2.17)$$

Якщо $(\alpha h\nu)^2 = 0$, то:

$$A^2(h\nu - E_g) = 0. \quad (2.18)$$

Оскільки A^2 – стала величина, то:

$$h\nu - E_g = 0, \quad (2.19)$$

звідки випливає, що:

$$E_g = h\nu. \quad (2.20)$$

Отже, з врахуванням вищенаведених формул, було побудовано спектри для нанопорошку фериту NiFe_2O_4 у координатах $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ (рис. 2.18). Шляхом екстраполяції лінійної області графіків на вісь енергій визначено оптичну ширину забороненої зони.

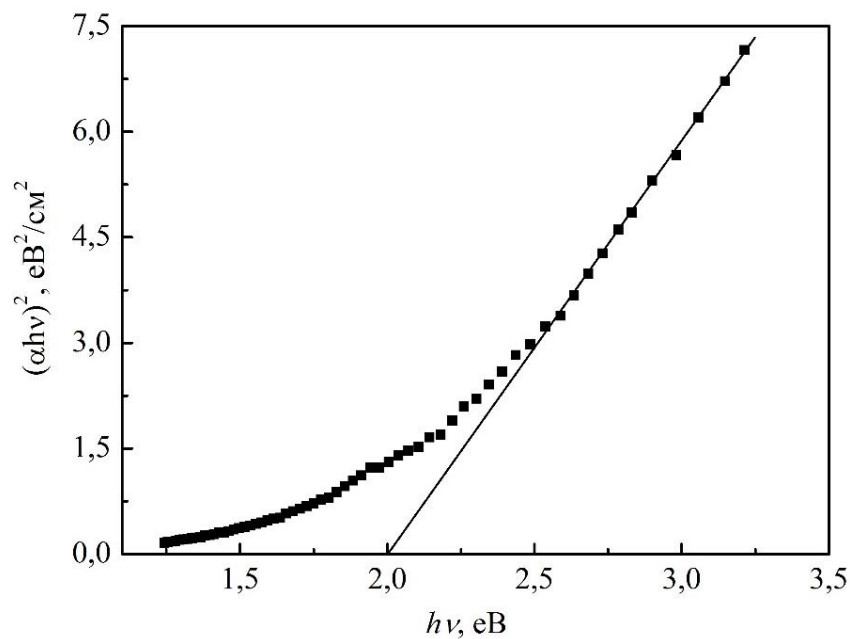


Рис. 2.18. Графічна залежність $(\alpha h\nu)^2$ як функція енергії фотонів

Для нанопорошку NiFe_2O_4 за рівня $\text{pH} = 7$ значення енергії оптичного переходу дорівнює 2,00 eV. Що стосується фериту цього ж складу, отриманого керамічним способом, то енергія оптичного переходу є вищою і складає 2,2 eV [231].

На рис. 2.19 наведено залежність енергії оптичного переходу для фериту нікелю за різного рівня pH . З рис. 2.19 видно, що з ростом pH в колоїдному розчині, з ксерогелю отримано порошки, енергія оптичного переходу яких спадає та знаходиться в межах 1,91 – 2,95 eV. Така залежність E_g від рівня pH зумовлена зменшенням розміру частинок фериту нікелю.

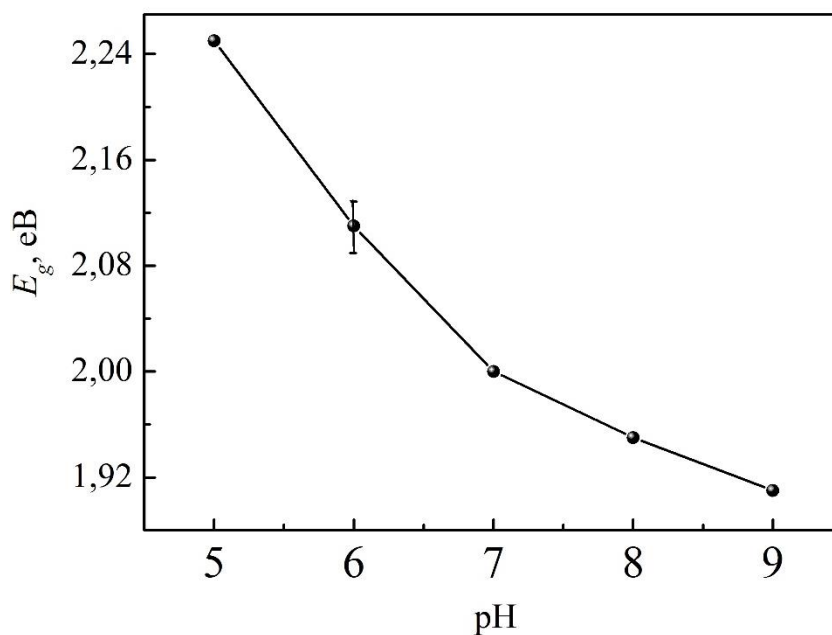


Рис. 2 19. Залежність E_g від рівня pH

2.4. Магнітна мікроструктура наночастинок фериту нікелю

Для визначення магнітної мікроструктури феритів нікелю проводилися γ -резонансні дослідження.

Метод ядерного γ -резонансу полягає у резонансному поглинанні без віддачі атомним ядром монохроматичного γ -випромінювання [232, 233] та базується на ефекті Месбауера. В основі месбауерівської спектроскопії лежить поглинання γ -випромінювання ядра-джерела ядром того ж ізотопу, що міститься у досліджуваному зразку.

Використання ефекту Месбауера базується на залежності енергії енергетичних переходів у ядрі від хімічного оточення ядра, тобто взаємодії ядра з цим оточенням. Ефект Месбауера дозволяє виявити енергетичні зсуви ядерних γ -спектрів і надтонку структуру. Спектр γ -резонансного поглинання представляє собою залежність інтенсивності резонансного γ -випромінювання, що проходить через досліджуваний зразок, від зміни енергії резонансних γ -квантів у спектрометрі [234].

Месбауерівські спектри поглинання порошку фериту нікелю отримано за кімнатної температури з використанням спектрометра MS-1104Em. Як джерело γ -квантів використано ^{57}Co активністю 100 мКю у хромовій матриці. Для реєстрації γ -квантів використано сцинтиляційний лічильник з кристалом NaI. За допомогою універсальної програми “UnivemMS”-2.07 шляхом апроксимації сумою аналітичних функцій, що описують окремі компоненти експериментального спектру, проведено розкладання експериментальних месбауерівських спектрів на компоненти.

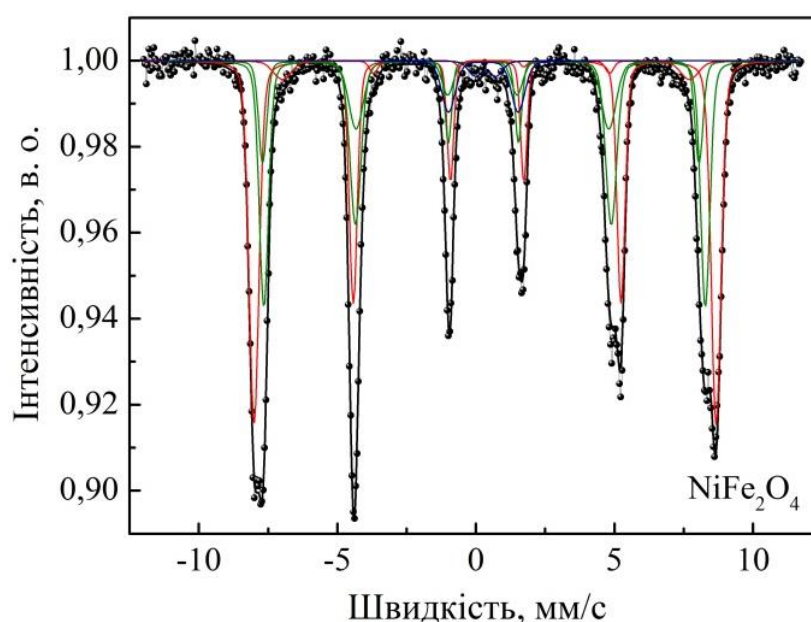


Рис. 2.20. Месбауерівський спектр нанопорошку NiFe_2O_4

На рис. 2.20 наведено месбауерівські спектри фериту нікелю. У табл. 2.3 наведено параметри надтонкої взаємодії для нанопорошку NiFe_2O_4 , які узгоджуються з експериментальними даними, отриманими для складних оксидних сполук зі структурою шпінелі, зокрема для фериту нікелю [235, 236]. З таблиці видно, що В-секстет має більший ізомерний зсув, який становить 0,37 – 0,46 мм/с, у порівнянні з А-секстетом 0,21 – 0,29 мм/с. Це зумовлено різною міжядерною відстанню $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$, що призводить до збільшення I_S для іонів Fe^{3+} у октапідгратці.

Таблиця. 2.3

Параметри надтонкої взаємодії для NiFe_2O_4

Підспектри	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	G , мм/с	H_{hf} , Тл	A , %
Секстет (А)	0,29	0,04	0,40	49,5	31,9
Секстет [В]	0,37	-0,08	0,43	51,8	43,5
Секстет (А)	0,21	-0,06	0,35	48,9	15,2
екстет [В]	0,46	-0,20	0,78	45,6	3,3
Дублет (А)	0,35	0,75	0,58	-	1,4
Дублет [В]	0,28	2,51	0,58	-	4,7

Що стосується магнітного поля на ядрах H_{hf} , то його значення знаходяться в діапазоні 45,6 – 51,8 Тл, а значення квадрупольного розщеплення Q_s для надтонких спектрів становить -0,20 – 0,04 мм/с.

Катіонний розподіл йонів Ni та Fe за підґратками структури шпінелі отримано за відносною площею A , % під кривою підспектрів, згідно якої маємо:



Судячи з цього, відношення $\delta = \text{Fe}^{3+}[\text{B}]/\text{Fe}^{3+}(\text{A})$, яке становить 1,06, розраховане за даними месбауерівської спектроскопії, добре узгоджується з δ , отриманим за допомогою X-променевого структурного аналізу ($\delta = 1,00$).

2.5. Імпедансні дослідження наночастинок феритів нікелю

Відомо, що фізичні властивості полікристалічних матеріалів, в тому числі і феритів, є дуже чутливими до мікроструктури. Як правило, мікроструктуру матеріалу визначають зерна та їх межі [237], а сукупність фізичних параметрів цих компонент є важливою для розуміння загальних властивостей матеріалу в цілому. Крім цього, метод комплексного імпедансу дає можливість одержати цілу низку провідних і діелектричних властивостей феритів, тому імпедансна спектроскопія широко використовується під час дослідження дійсних і уявних компонентів різних електричних параметрів. З її допомогою вивчають електричні властивості полікристалічних матеріалів, зокрема феритів зі

структурою шпінелі, які залежать від вибору методу та умов синтезу, вибору йону заміщення та зумовлених цим змін властивостей досліджуваних зразків.

Що стосується зерен та їх меж, то вони значною мірою впливають на електричні властивості феритів. Імпедансна спектроскопія дозволяє відокремити ефекти впливу зерен та меж зерен на електричні властивості полікристалічних матеріалів [238].

Дефекти у полікристалічних матеріалах, стехіометрія, розміри зерен та їх межі, пористість є важливими факторами, що впливають на провідність та діелектричну проникність. Як правило, зі зменшенням розміру зерен зростає опір полікристалічних матеріалів. Це пояснюється наступним чином: зразки з дрібними зернами містять більшу кількість меж зерен, що діють як перешкода під час руху електронів. Тому питомий опір феритів зі зменшенням розміру зерна збільшиться.

Що стосується порошків у нанорозмірному стані, то їх провідність так само, як і для об'ємних характеристик зерна, залежить від наявності легуючих домішок, відхилення від стехіометрії, ступеня досконалості структури, стану міжзеренних границь та пористості матеріалу. Одним із ключових параметрів у дрібнодисперсній кераміці, який регулює співвідношення між внесками у провідність об'єму зерна, його поверхні та границі розділу, є розмір нанокристалітів.

Для виконання імпедансних досліджень було виготовлено конденсаторні системи – графітовий електрод / феритовий брикет / графітовий електрод [239]. Діелектричні та провідні характеристики досліджуваних феритових зразків визначались за параметрами комплексного імпедансу:

$$Z = Z' - jZ'' , \quad (2.21)$$

де Z' , Z'' – дійсна та уявна частини комплексного імпедансу, вимірювання якого проводилось з використанням спектрометра Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот $10^{-2} - 10^6$ Гц, j – уявна одиниця. Температурні вимірювання здійснювали в інтервалі від 298 К до 723 К з кроком 50 К в електричній печі

SNOL 7.2/1100. Для покращення електричного контакту на поверхню досліджуваних зразків було осаджено тонкий шар срібла [240].

З урахуванням геометричних параметрів зразків було розраховано комплексні питомі значення опорів та комплексну питому провідність. Аналогічно, за виміряними значеннями Z' і Z'' визначено дійсну та уявну складові комплексної діелектричної проникності за допомогою співвідношень [241, 242]:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (2.22)$$

$$\varepsilon' = \frac{\rho''}{M\omega\varepsilon_0} = \frac{h}{S|Z|^2\omega\varepsilon_0} \cdot Z'', \quad (2.23)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\rho'}{M\omega\varepsilon_0} = \frac{h}{S|Z|^2\omega\varepsilon_0} \cdot Z', \quad (2.24)$$

де $\omega = 2\pi f$, ε_0 – діелектрична стала.

Діелектричні втрати розраховано за формулою:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (2.25)$$

На рис. 2.21 наведено діаграми Найквіста для порошку NiFe_2O_4 за різного рівня рН. Аналіз годографів імпедансу свідчить про те, що залежність $Z''(Z')$ для нанопорошків фериту нікелю у частотному діапазоні $1\text{--}10^6$ Гц представлена тільки одним півколом, а саме низькочастотним, що відповідає за межі зерен [238]. Визначення високочастотної складової годографа потребує вищих частот змінного сигналу.

Як видно з рис. 2.21, рН колоїдного розчину на початку процесу синтезу порошків феритів нікелю істотно впливає на параметри низькочастотної ділянки. У зразках з вищим рН зростає низькочастотний опір, що зумовлено меншим розміром нанокристалітів та більшою пористістю.

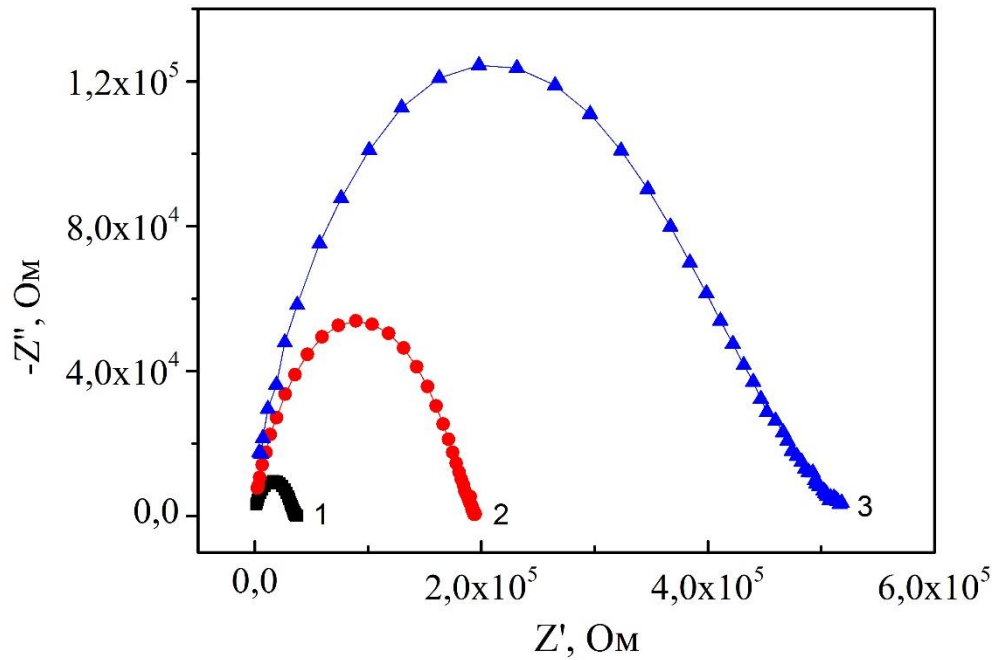


Рис. 2.21. Діаграми Найквіста для нанорозмірного фериту нікелю:

1 – pH = 5, 2 – pH = 7, 3 – pH = 9

Аналогічну ситуацію спостерігали автори роботи [237], досліджуючи наночастинки оксиду олова SnO_2 . Внесок у провідність, зумовлений об'ємом кристалів, можна спостерігати якщо товщина збідненого шару

$$L < \frac{D}{2}, \quad (2.26)$$

де D – розмір наночастинок. Для оксиду олова товщина збідненого шару становила 25 нм.

Таким чином, можливість зареєструвати на годографі два півкола з'являється тоді, коли опір, зумовлений межами зерен, малий. Отже, якщо вважати, що товщина збідненого шару така ж як у оксиду олова, то для феритів із розміром кристалітів, близьким до 40 нм, об'єм нанокристалітів є збідненим носіями заряду, за рахунок чого процеси транспорту носіїв заряду визначаються міжкристалічними границями. За умови збільшення розміру кристалітів зростає ймовірність того, що у процесі перенесення електричного заряду, крім меж зерен, бере участь і об'єм кристалітів.

На рис. 2.22 наведено залежність дійсної частини діелектричної проникності ε' від частоти, з якого видно, що діелектрична проникність, не залежно від рівня рН, монотонно спадає. Це значить, що у частотному діапазоні $10^{-2} - 10^6$ Гц порошки фериту нікелю мають сильну дисперсію діелектричної проникності, оскільки за низьких частот діелектрична проникність є високою, а зі збільшенням частоти – її значення спадає.

Діелектрична дисперсія можна описати на основі чотирьох фундаментальних поляризаційних механізмів, таких як електронна, йонна, дипольна (орієнтаційна) та міжгранична поляризації [243]. Якщо до зразка прикласти електричне поле, то зміщення електрона відносно ядра в атомі призводить до електронної поляризації, в той час як йонна поляризація зумовлена збільшенням йонної відстані між позитивними і негативними йонами за йонного типу зв'язку. Однак, зауважимо, що такі види поляризації мають місце за дуже високих частот у діапазоні 1 ГГц – 1 ТГц. Накопичення зарядів на поверхні електродів веде до збільшення просторового заряду, тобто міжграничної поляризації, а орієнтація диполів вздовж напрямку поля спричиняє ріст дипольної поляризації.

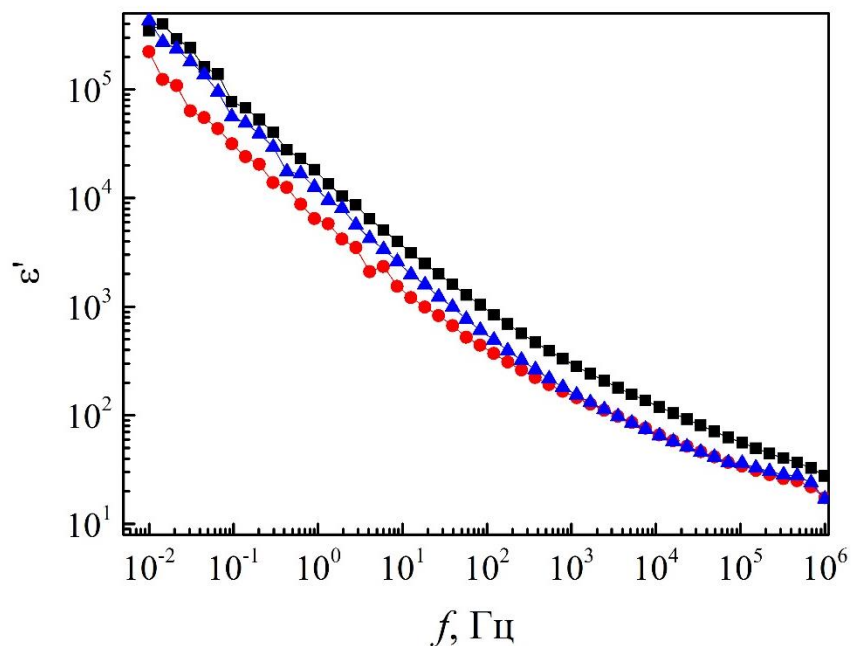


Рис. 2.22. Частотна залежність ε' від рівня рН

Оскільки досліджувані порошки є нанокристалічними, то вклад у діелектричну поляризацію вносять механізми дипольної та міжграничної поляризації [244]. Стрибки електронів $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, які виникають у феритах внаслідок локального зміщення електронів у напрямку прикладеного електричного поля, зумовлюють збільшення низькочастотної діелектричної проникності.

Що стосується міжграничної поляризації, то вона виникає внаслідок неоднорідності досліджуваних порошків, так як властивості об'єму частинок відрізняються від характеристик їх поверхні.

Таким чином, значне зростання діелектричної проникності у діапазоні низьких частот зумовлено наступними механізмами: дипольно-орієнтаційним, який викликаний локальним зміщенням електронів внаслідок дії прикладеного електричного поля, та міжграничним.

Відомо, що електропровідність напівпровідників, до яких належать ферити, складається з діркової та електронної складових струму. Питома електропровідність залежить від концентрації носіїв заряду та їх рухливості, які також залежать від температури напівпровідника. Для напівпровідників ширина забороненої зони $\Delta E < 3$ еВ.

Внаслідок зовнішнього енергетичного впливу електрон переходить з валентної зони до зони провідності, при цьому негативно заряджений електрон рухається з певною швидкістю, яку називають дрейфовою, у напрямку, протилежному до напрямку зовнішнього електричного поля. Рухливість електрона μ_n визначається відношенням дрейфової швидкості ϑ до напруженості електричного поля E :

$$\mu_n = \frac{\vartheta}{E}. \quad (2.27)$$

Що стосується валентної зони, то на місці електрона виникає вільний енергетичний стан, тобто дірка, внаслідок чого у напрямку поля рухаються дірки із-за не повністю заповненої валентної зони.

Варто відмітити, що рухливості електронів μ_n та дірок μ_p відрізняються між собою, оскільки вони володіють різною інерційністю під час переміщення у полі кристалічної ґратки напівпровідника. Це зумовлено відмінністю у їх ефективних масах, причому, як правило, $\mu_n < \mu_p$, тому для напівпровідників, зокрема для феритів, їх електропровідність має слабо перевищений електронний характер.

На рис. 2.23 наведено залежність питомої провідності для порошку фериту нікелю за різних рН. Слід відмітити, що, коли рН зростає, то питома провідність зменшується (табл. 2.4), що зумовлено більшою питомою поверхнею та пористістю таких порошків.

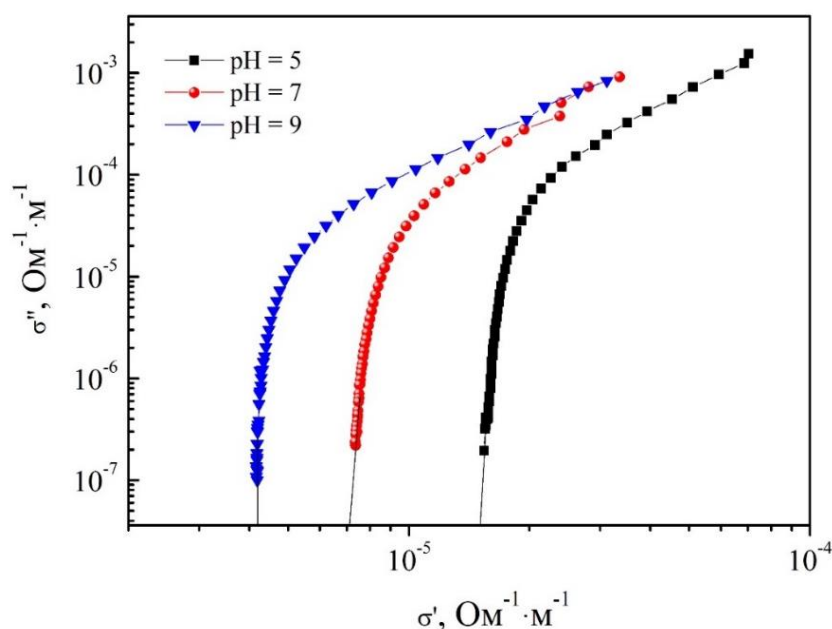


Рис. 2.23. Діаграми $\sigma''(\sigma')$ за кімнатної температури для порошків NiFe_2O_4 , отриманих за різних рН

Таблиця. 2.4

Залежність питомої провідності для NiFe_2O_4

рН	Питома провідність σ_{dc} , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
5	$1,49 \cdot 10^{-5}$
7	$7,13 \cdot 10^{-6}$
9	$4,18 \cdot 10^{-6}$

Для того, щоб пояснити у феритах механізм провідності, Вервей запропонував гіпотезу, згідно з якою валентні електрони можуть переходити від одного катіона до іншого. Прикладене зовнішнє поле створює дрейф електронів, який обумовлює провідність феритів, що містять йони зі змінною валентністю. Чим більше слабозв'язаних електронів знаходиться у структурі фериту, тим більшою буде його питома провідність σ . Зауважимо, що за створення електричного струму в досліджуваному фериті можуть відповідати стрибки електронів між йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , а також стрибки дірок між Ni^{2+} і Ni^{3+} .

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

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_A/kT}, \quad (2.28)$$

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

2.6. Вплив температури відпалу на кристалічну структуру та морфологію нікелевих феритів

Під час спікання кераміки, еволюція її структури, а, отже, і хід залежності міцності від температури спікання, значною мірою залежить від будови вихідного порошку [245 – 247]. Відомо, що такі залежності є або зростаючими монотонно, або ж значно складнішими, які навіть можуть бути описані деякими функціями з екстремумами зі значним падінням міцності.

За даними месбауерівської спектроскопії за $pH > 7$ деякі частинки перебувають у суперпарамагнітному стані за рахунок їх малих розмірів. Для уникнення погіршення магнітних характеристик виготовлених з порошків осердь котушок індуктивності, надалі ЗГА-синтез порошків феритів

проводився за $pH = 7$. Розмір частинок вихідних порошків та структура їх поверхні є основними параметрами, які впливають на властивості спеченого матеріалу. Тому виникає потреба дослідити кінетику росту зерна фериту нікелю у залежності від температури.

На рис. 2.24 наведено залежність розміру ОКР фериту $NiFe_2O_4$, отриманого за даними X-променевого аналізу, від температури спікання за $pH = 7$. Зауважимо, що крива $D(T_s)$ має S-подібний вигляд, що пов'язано з кінетичними процесами, які відбуваються під час ущільнення матеріалу. Під час спікання порошків до $T_s = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (873 K) розмір часток суттєво не змінюється (повільно зростає від 43 до 46 нм). Починаючи з температури відпалу $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (873 K) до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1373 K), розмір часток різко зростає за рахунок їх об'єднання. Варто зазначити, що подальший ріст частинок зі збільшенням температури відпалу відбувається значно повільніше.

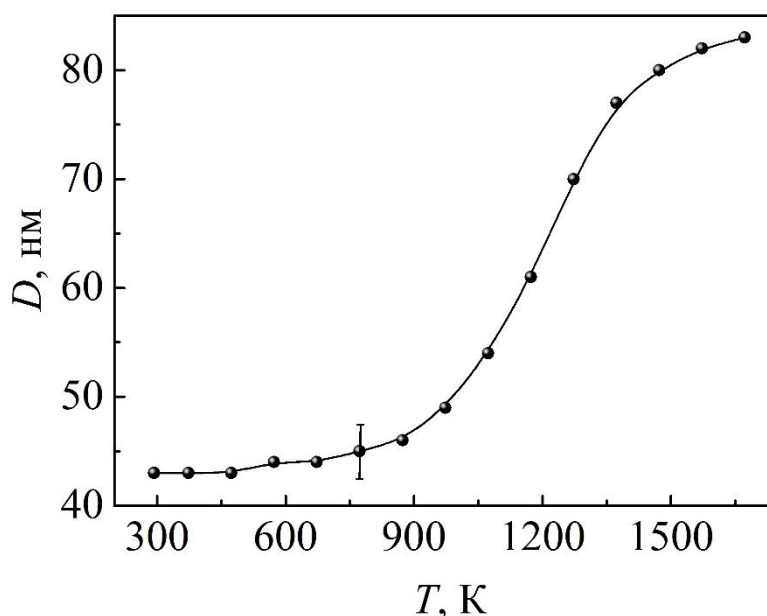


Рис. 2.24. Температурна залежність розміру ОКР порошку фериту нікелю за $pH = 7$

Крім розміру частинок, важливою рушійною силою ущільнення кераміки та формування її структури під час спікання є температура відпалу та пористість порошків. Варто зауважити, що пористість та розмір структурної складової відпаленого матеріалу протилежним чином впливають на його

міцність. Однак, зі збільшенням температури спікання цей вплив, як правило, не розділяється і всі зміни відносять до зменшення пористості. Однак, слід відмітити, що механічні властивості кераміки, як правило, демонструють зазвичай складні залежності від її структури, що формується у процесі спікання порошків.

В роботах [248] вплив розміру зерна d на міцність σ пояснюється на основі теорії Гриффітса [249], згідно з якою розмір дефекту в структурованому полікристалічному матеріалі корелює з розміром зерна:

$$\sigma \propto d^{-1/2}. \quad (2.29)$$

У свою чергу, Кнудсен [250] запропонував об'єднану залежність, яка одночасно описує вплив розміру зерна і пористості на властивості кераміки:

$$\sigma = \sigma_0 k d^{-a} e^{-bP}, \quad (2.30)$$

де a – змінний показник, k – розмірний коефіцієнт, b — безрозмірний коефіцієнт, який залежить від типу матеріалу, P – пористість.

Зауважимо, що структурні параметри керамічного матеріалу безпосередньо залежать від температури спікання T_s і режиму спікання. Так, в роботі [251] під час спікання нанорозмірного порошку запропоновано використовувати наступну залежність розміру зерна від температури спікання:

$$d^n = d_0^n + k \exp(-U_g/RT_s), \quad (2.31)$$

де n – характеризує ріст зерна та змінюється від 1 до 4, а в деяких випадках досягає 20, U_g – енергія активації росту зерна, k – коефіцієнт, що відповідає за розмір зерна.

Якщо ж пористість має ізотропний розподіл, то її зміну можна оцінити, врахувавши зміну розміру зразка:

$$\frac{\Delta l/l}{T_s} = \exp\left(-\frac{mE_a}{RT_s}\right), \quad (2.32)$$

де m – показник, що залежить від того, який з механізмів дифузії переважає, тому може дорівнювати $1/3$, $1/2$, 1 .

Для вивчення фізичних властивостей фериту нікелю сформовано таблетки з діаметром 0,8 см та висотою 0,12 см шляхом пресування за 30 кН синтезованого порошку з додаванням в'язучої речовини – 10% розчину полівінілового спирту. Отримані таким чином брикети піддавалися спіканню за температури 1000 °С, 1100 °С, 1200 °С, 1300 °С та 1400 °С протягом 5 годин в атмосфері повітря з повільним охолодженням. Після спікання та шліфування, отримано таблетки фериту нікелю з наступними геометричними розмірами: діаметром близько 0,7 см та висотою 0,1 см.

Х-променеву дифрактограму зразка NiFe_2O_4 , відпаленого за температури 1300 °С (1573 К) протягом 5 годин у атмосфері повітря, показано на рис. 2.25. Зразок є однофазним з кубічною структурою шпінелі.

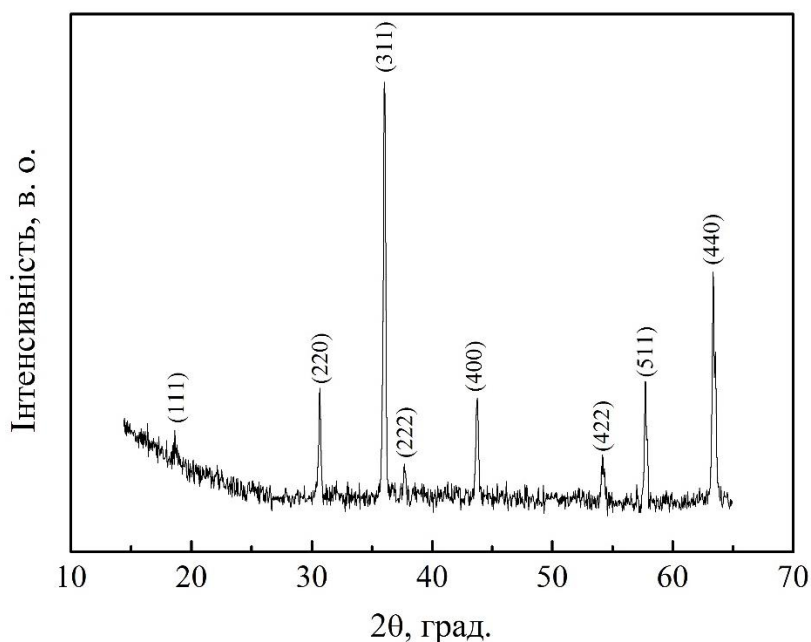


Рис. 2.25. Х-променева дифрактограма фериту нікелю за температури 1573 К

На рис. 2.26 наведено графік залежності об'ємної густини таблеток фериту нікелю від температури відпалу. З рис. 2.26 видно, що з ростом

температури відпалу об'ємна густина збільшується, причому за температури 1300 °С (1573 К) значення d_m є найвищим і дорівнює 4,61 г/см³.

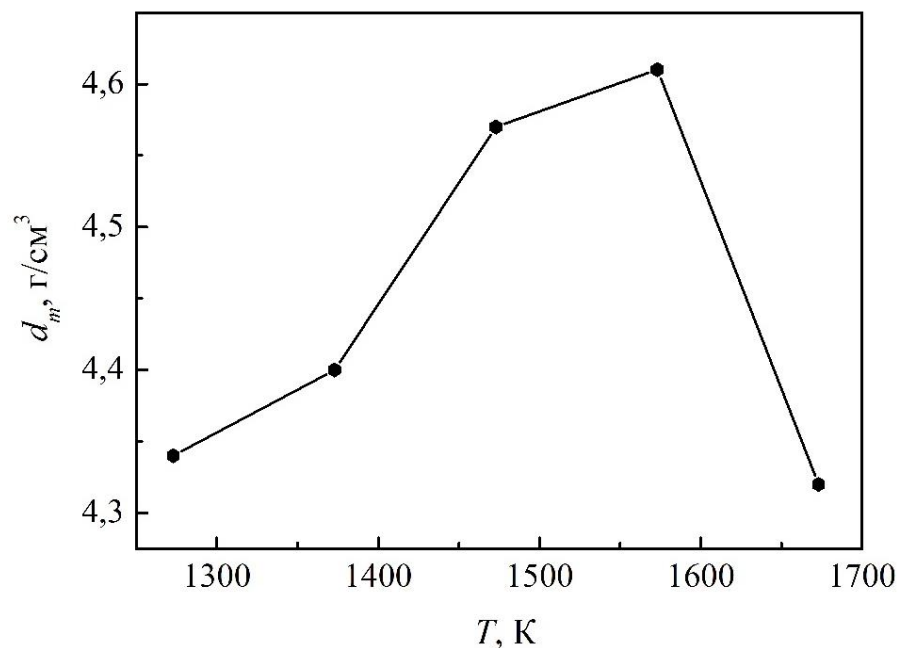


Рис. 2.26. Температурна залежність об'ємної густини

Слід відмітити, що для зразка NiFe_2O_4 , відпаленого за температури 1400 °С (1673 К), об'ємна густина зменшилась до 4,32 г/см³, що зумовлено розтріскуванням зразка за даної температури спікання.

Таким чином, порошки фериту нікелю найпрактичніше спікати за температури 1300 °С (1573 К), оскільки при цьому спостерігається найбільше об'ємне ущільнення зразка, що веде до максимального зменшення його пористості та покращення фізичних властивостей.

Під час досліджень полікристалічних об'ємних зразків феритів якість границь між структурними складовими, як правило, зовсім не розглядається, так як вважається, що вона не піддається розрахунку. Однак, границі між зернами мають надзвичайно важливий аспект впливу на фізичні властивості матеріалів. Більше того, зерна полікристалічної кераміки не є ідеальними розорієнтованими монокристалами, вони мають власну будову [149]: зерна складаються із кристалітів, структура та вплив яких на фізичні параметри зазвичай вивчаються лише під час дослідження матеріалів.

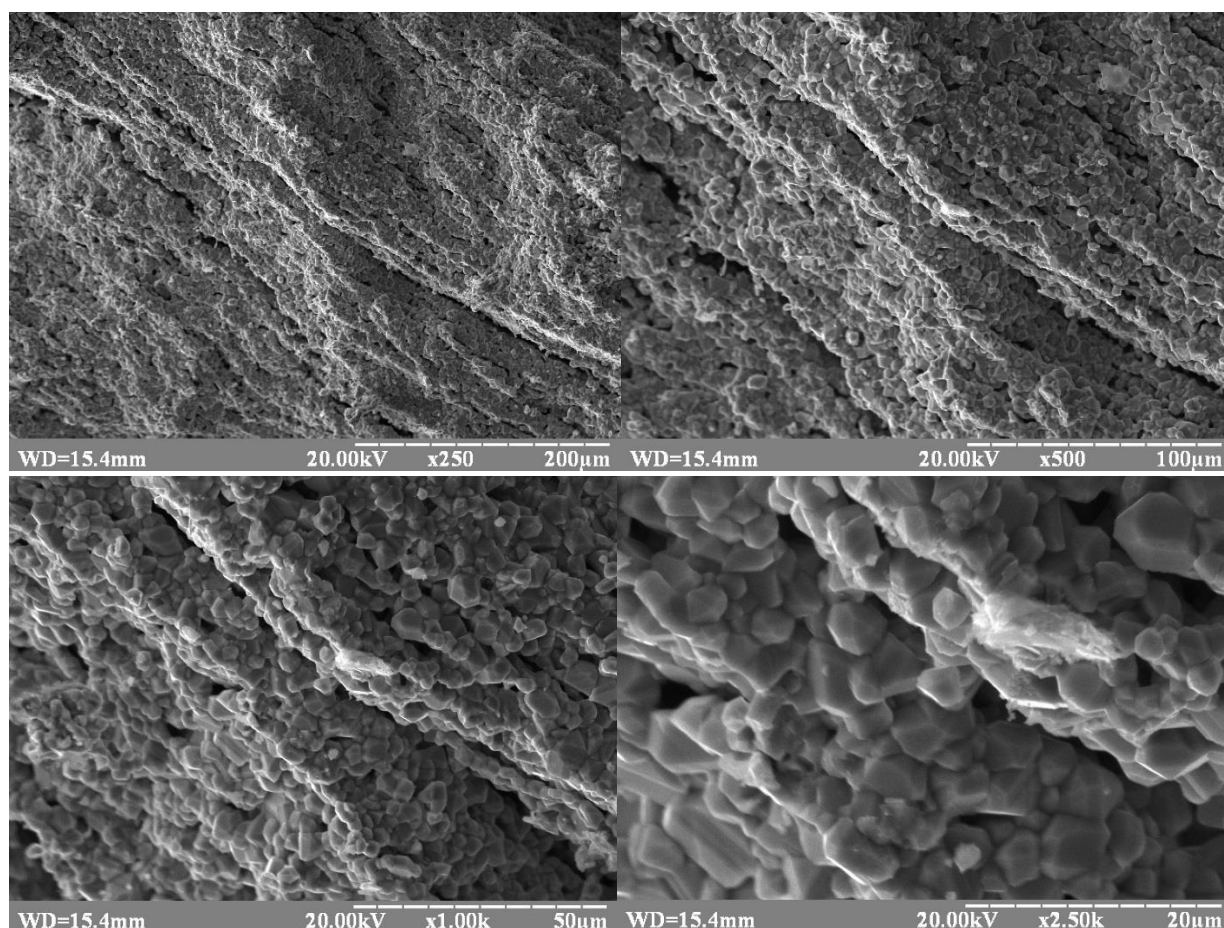


Рис. 2.27. СЕМ фотографія відпаленого NiFe_2O_4

Для якісної оцінки зерен проведено СЕМ дослідження об'ємних зразків фериту нікелю. На рис. 2.27 наведено СЕМ зображення поверхні зламу зразка, відпаленого за температури $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1573 K). Середні розміри зерен досліджуваного зразка становлять близько $1 - 2\text{ мкм}$, в той час як розміри ОКР становлять 82 нм . Як бачимо, відпал феритів, на відміну від традиційної керамічної технології, не призводить до значного росту кристалітів ($< 80\text{ нм}$), що пов'язано з наявністю у порошкових наночастинках поверхневого шару із відмінними від об'єму механічними властивостями та хімічним складом. Даний поверхневий шар, утворений під час ЗГА-методу синтезу, перешкоджає коалесценції частинок під час відпалу феритів, і результатом термічної дії є тільки розворот кристалографічних площин частинок та формування з них зерен.

Вплив кристалітів на властивості полікристалічного зразка фериту нікелю можна оцінити, аналізуючи мікромеханізм його руйнування. Як правило, за умови відкольного мікромеханізму руйнування, яке відбувається по об'єму зерен, міцність границі σ_g є більшою за міцність самого зерна σ_b , тобто $\sigma_g > \sigma_b$. Якщо ж руйнування є міжзеренне, то $\sigma_g < \sigma_b$, а за умови змішаного руйнування – $\sigma_g \sim \sigma_b$. З рис. 2.27 видно, що для фериту нікелю, відпаленого за температури 1300 °C (1573 K), характерний міжзеренний механізм руйнування, тобто міцність зерна σ_b є більшою за міцність границі σ_g .

Оскільки структурні складові досліджуваного зразка залежать від температури спікання, то залежність міцності кераміки σ від T_s можна записати як функцію таких структурних складових як пористість P , розмір зерна d , а також від деякої поверхневої енергії γ , яка описує якість границь між структурними складовими [253]:

$$\sigma(T_s) = f\{d(T_s), P(T_s), g(T_s)\}. \quad (2.33)$$

Зважаючи на те, що модуль пружності E є функцією пористості, якість границь між зернами чи кристалітами залежить від поверхневої енергії γ , а довжина атомно-гострого дефекту c корелює з розміром зерна, то функцію, яка пов'язує між собою міцність σ і структурні характеристики можна записати у вигляді:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}}. \quad (2.34)$$

Таким чином, зменшення розміру зерна та пористості матеріалу призводить до отримання міцних до зламів та крихкості матеріалів, що є важливою властивістю під час їх експлуатації.

2.7. Електромагнітні характеристики об'ємних зразків NiFe_2O_4

На рис. 2.28 показано годографи імпедансу фериту нікелю NiFe_2O_4 за кімнатної температури, з якого видно, що форма траєкторії вектора Z на комплексній площині (Z'' , Z') має вигляд двох дуг у областях високих і низьких

частот, що дозволяє розділити частотний відгук в об'ємі зерен та на їх границях.

На рис. 2.29 показано залежності $Z''(Z')$ для NiFe_2O_4 за різних температур. З рисунка чітко видно, що з підвищенням температури опір фериту нікелю зменшується, при цьому змінюється форма траєкторії вектора імпедансу, а саме – дуга в області низьких частот стає менш помітною, а за $T = 423 \text{ K}$ зовсім зникає. Це вказує на те, що з ростом температури опір границь зерен зменшується і цілком нівелюється за температури 423 K .

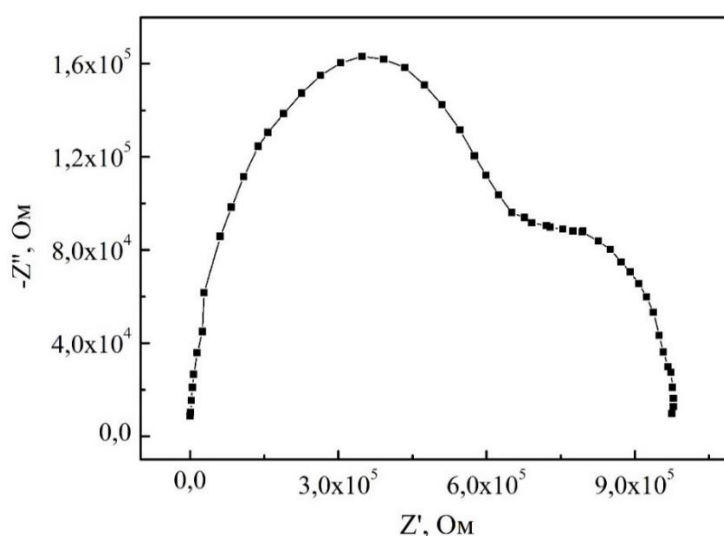


Рис. 2.28. Діаграма Найквіста фериту NiFe_2O_4 за кімнатної температури

На рис. 2.30 наведено частотну залежність дійсної ε' та уявної ε'' частин комплексної діелектричної проникності для досліджуваного фериту нікелю за кімнатної температури. Як бачимо, діелектрична проникність феритів NiFe_2O_4 суттєво залежать від його структури. Так, наприклад, для порошку фериту нікелю за $\text{pH} = 7$ на частоті 10^{-2} Гц значення дійсної частини діелектричної проникності становило $2,0 \cdot 10^5$ (рис. 2.22), в той час для відпаленого зразка його величина є дещо вищою та дорівнює $5,2 \cdot 10^5$ (рис. 2.30).

Як правило, для феритів діелектрична проникність достатньо велика [254], причому за низьких частот вона може досягати значень порядку 10^6 . Зі збільшенням частоти, як для порошку фериту нікелю, так і для відпаленого

зразка, дійсна та уявна частини діелектричної проникності спадають, що пов'язано з вищеописаними явищами.

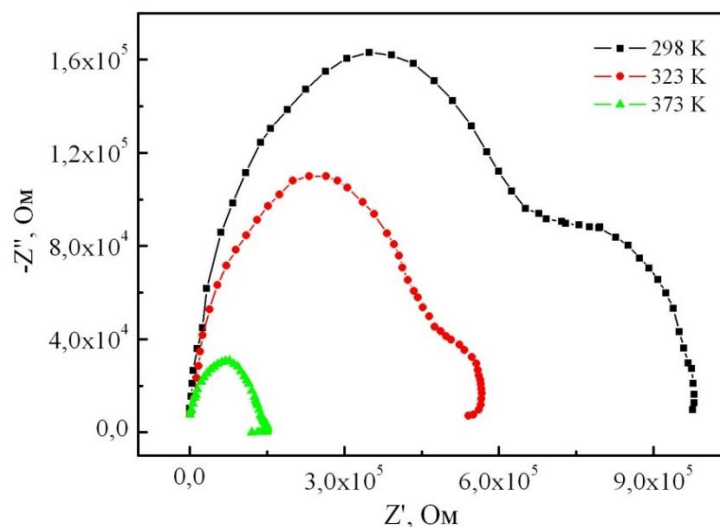


Рис. 2.29. Залежності $Z''(Z')$ за різних температур для фериту нікелю, відпаленого за температури 1300 °С (1527 K)

Що стосується питомої провідності, то в табл. 2.5 наведено її значення на постійному струмі у залежності від температури вимірювань. Зі збільшенням температури вимірювань питома провідність фериту нікелю зростає, що є підтвердженням його напівпровідникової природи. Для відпаленого за температури 1300 °С (1573 K) фериту нікелю у діапазоні температур 400 – 720 K величина енергії активації носіїв струму дорівнює 0,54 eV, а в області нижчих температур – 0,23 eV.

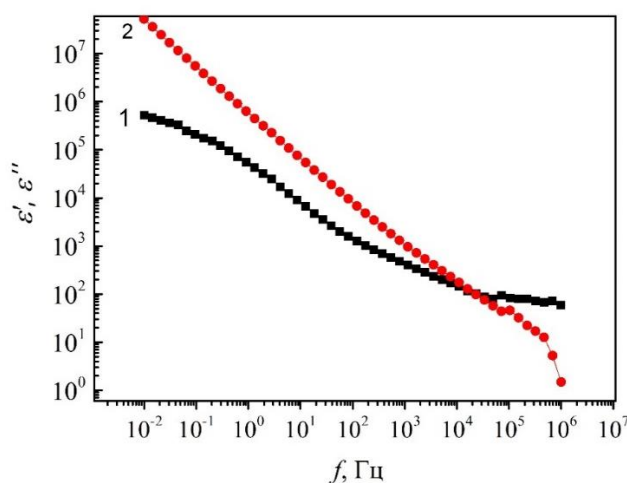


Рис. 2.30. Частотна залежність дійсної (1) та уявної (2) частин діелектричної проникності за рН = 7

Таблиця. 2.5

Температурна залежність питомої провідності на постійному струмі
фериту нікелю (pH = 7)

Температура, T	σ_{dc} , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
293	$2,84 \cdot 10^{-5}$
323	$6,08 \cdot 10^{-5}$
373	$1,94 \cdot 10^{-4}$
423	$7,00 \cdot 10^{-4}$
473	$3,77 \cdot 10^{-3}$
523	$9,28 \cdot 10^{-3}$
573	$3,71 \cdot 10^{-2}$
623	$7,93 \cdot 10^{-2}$
673	$1,53 \cdot 10^{-1}$
723	$2,58 \cdot 10^{-1}$

Відомо, що феримагнетики бувають різної форми, разом з тим в імпульсних пристроях переважно застосовують осердя тороїдної форми, що дозволяє якісно використовувати магнітні властивості матеріалів. Тому для дослідження магнітних властивостей виготовлялися феритові осердя у формі тороїда із зовнішнім $2,3 \cdot 10^{-2}$ м і внутрішнім $1,4 \cdot 10^{-2}$ м діаметрами, і висотою близько $0,2 \cdot 10^{-2}$ м. Тиск пресування синтезованих порошків становив $3,3 \cdot 10^8$ Па. Спресовані зразки спікалися за температури 1573 К протягом 5 годин в атмосфері повітря з повільним охолодженням.

Під час вибору складу та виготовлення феромагнітного матеріалу складно передбачити основні магнітні параметри петель гістерезису, тому зазвичай їх отримують експериментальним шляхом. Дослідження магнітних властивостей феритів проведено шляхом побудови петель гістерезису, отриманих за допомогою електронного цифрового ферометра Ф-5064 у частотному діапазоні 100 – 400 Гц. Петлі гістерезису отримані за $T = 77$ К і

$T = 300$ K в інтервалі значень напруженості магнітного поля H від 1600 А/м до 12000 А/м з точністю ± 5 А/м.

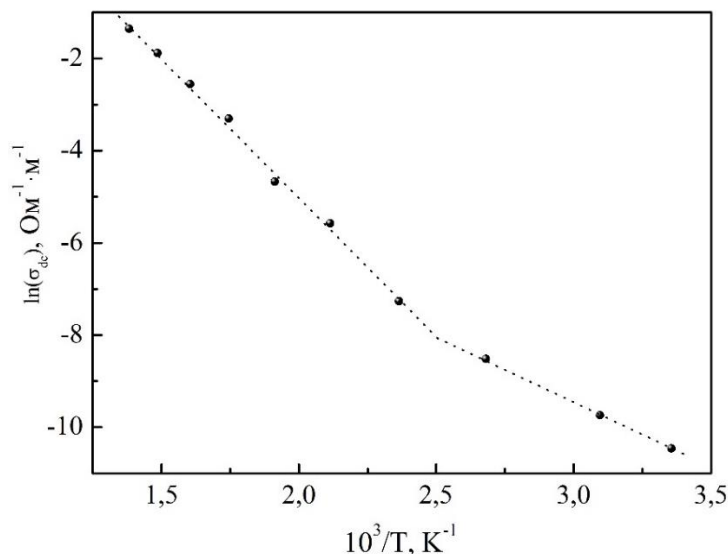


Рис. 2.31. Залежність $\ln \sigma_{dc}$ від оберненої температури за $pH = 7$

Такі магнітні параметри феритів як магнітна проникність μ , коерцитивна сила H_C , залишкова індукція B_r залежать, перш за все, від хімічного складу фериту, способу його синтезу, а також від термічної обробки. Як правило, хімічно чисті та однофазні ферити легко намагнічуються у зовнішньому магнітному полі, а перешкоджають цьому процесу дефекти кристалічної будови.

Основна крива намагнічування феритів з великими розмірами кристалітів поділяється на наступні області:

- область слабких полів, де не змінюється магнітна проникність, а зміна індукції відбувається за рахунок оборотніх процесів, обумовлених зміщенням границь доменів;
- область необоротного зміщення доменних границь, в якій суттєво зростає магнітна проникність та індукція;
- область повороту вектору намагніченості, де намагніченість наближається до насичення;
- область технічного насичення намагніченості, де відбувається незначний приріст індукції за рахунок орієнтації спінових моментів окремих електронів,

напрямок яких не співпадає з напрямком зовнішнього магнітного поля із-за дезорієнтуючого впливу теплового руху.

Якщо ж розмір кристалітів є близький до розміру домену, то під час перемагнічування фериту відбувається тільки процес повороту вектору намагнічування. В таких випадках остаточна петля гістерезису має прямокутну форму.

На рис. 2.32 наведено петлі гістерезису фериту нікелю в діапазоні частот 100 – 400 Гц за напруженості магнітного поля 3200 А/м. Зі збільшенням частоти магнітних вимірювань петля гістерезису звужується, при цьому коерцитивна сила H_c і залишкова магнітна індукція B_r зменшуються. Відношення індукції до напруженості поля, визначені за основною кривою намагнічування, називають динамічною магнітною проникністю μ_d :

$$\mu_d = \frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{B_{\max}}{H_{\max}}, \quad (2.35)$$

де μ_0 – магнітна стала. Зі збільшенням частоти поля динамічна магнітна проникність зменшується через інерційність магнітних процесів.

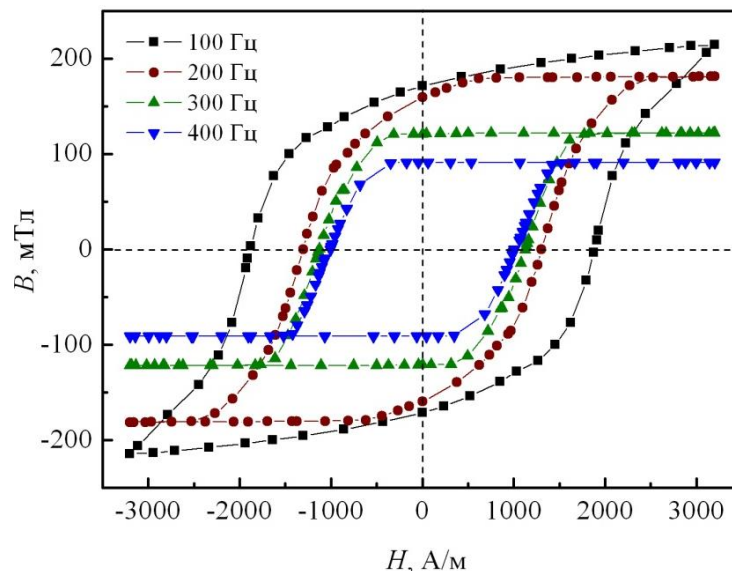


Рис. 2.32. Петлі гістерезису фериту NiFe_2O_4 за різних частот

Площа петлі гістерезису, отримана за певної частоти та напруженості магнітного поля, характеризує втрати S_d , що перетворюються у тепло

електромагнітної енергії в одиниці об'єму за один цикл перемагнічування. Ці втрати створюються вихровими струмами, магнітною в'язкістю та гістерезисом. В слабких полях S_d можна виразити формулою [25]:

$$S_d = \pi B_{\max} H_c. \quad (2.36)$$

Особливістю феритів є високий питомий опір – приблизно у 10^6 більший, ніж у електротехнічної сталі, що практично виключає втрати на вихрові струми. Таким чином, вплив струмів Фуко на величину магнітної індукції є незначним. В цьому випадку зі зростанням частоти магнітна індукція всередині осердя через різні причини уже не може слідувати за магнітним полем, тому спостерігається зменшення магнітних характеристик з ростом частоти. Однією з причин частотної залежності коерцитивної сили є процеси зміщення границь доменів.

Оскільки з ростом частоти зменшується площа петлі гістерезису, то відповідно зменшуються втрати магнітного поля на перемагнічування зразка. Відмітимо, що при цьому форма петлі гістерезису наближається до прямокутної. Ферити з прямокутною петлею гістерезису є особливо цікавими для запам'ятовуючих пристроїв. До матеріалів і виробів цього типу є ряд специфічних вимог, основним з таких параметрів є коефіцієнт прямокутності петлі гістерезису k_s (табл. 2.6) – відношення залишкової індукції B_r до максимальної індукції $B_{\max}$:

$$k_s = \frac{B_r}{B_{\max}}. \quad (2.37)$$

Видно, що при частоті 400 Гц коефіцієнт прямокутності петлі гістерезису k_s дорівнює одиниці, а також в якості осердя для магнітних перемикачів та підсилювачів.

На рис. 2.33 приведено динамічні петлі гістерезису осердя нікелевого фериту у формі тороїда. Якщо послідовно збільшувати напруженість магнітної поля, то крива, утворена вершинами сімейства петель перемагнічування, є

основною кривою намагнічування. Очевидно, що для даного зразка магнітні моменти направлені за полем встановлюється при напруженості близько 4150 А/м, при якому отримано стан технічного насичення.

Таблиця 2.6

Параметри петель гістерезису NiFe_2O_4 при $H = 3200$ А/м

f , Гц	H_c , А/м	B_r , мТл	B_{max} , мТл	k_s
100	1878	173	216	0,80
200	1298	160	181	0,88
300	1129	122	123	0,99
400	982	91	91	1,00

Під час дослідження феромагнітних наночастинок часто експериментально спостерігається менша величина намагніченості насичення за об'ємні зразки [255]. Це пояснюється порушенням магнітного порядку в поверхневому шарі частинок. У ньому магнітні моменти магнітоактивних атомів часто проявляють поведінку, аналогічну до спінових стекл [256]. Як правило, товщина цього шару складає долі нанометра (до двох сталих ґратки), і при розмірі частинок кілька нанометрів це може призводити до зменшення намагніченості насичення у кілька разів, у порівнянні з об'ємним аналогом.

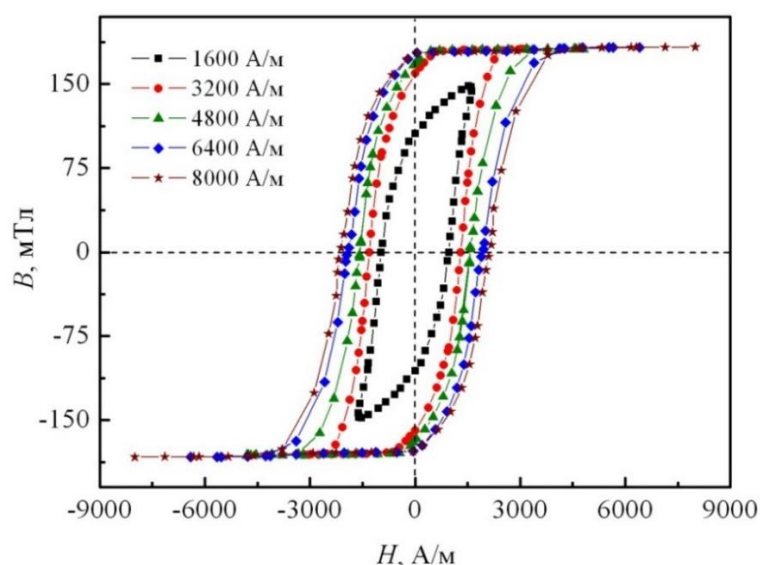


Рис. 2.33. Динамічні петлі магнітного гістерезису для NiFe_2O_4 , зняті за частоти 200 Гц

Обчислена з петель гістерезису питома намагніченості насичення σ_s для NiFe_2O_4 рівна $33,9 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$. Згідно літературних даних [257] для зразка цього ж хімічного складу, отриманого цитратним методом, при середньому розмірі частинок 7 нм питома намагніченість насичення дорівнює $11,05 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$, а для частинок з середнім розміром 100 нм – $\sigma_s = 48,44 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$. Оскільки середній розмір кристалітів осердя нікелевого фериту дорівнює 82 нм, то отримане значення σ_s узгоджується з даними літературних джерел.

Відомо, що феромагнітні матеріали втрачають свої магнітні властивості за температури, яка називається точкою Кюрі T_C , тому визначення точки Кюрі набуває значного практичного значення. Температуру Кюрі можна визначити різними експериментальними методами, що базуються на різкій зміні магнітних властивостей фериту саме за температури Кюрі.

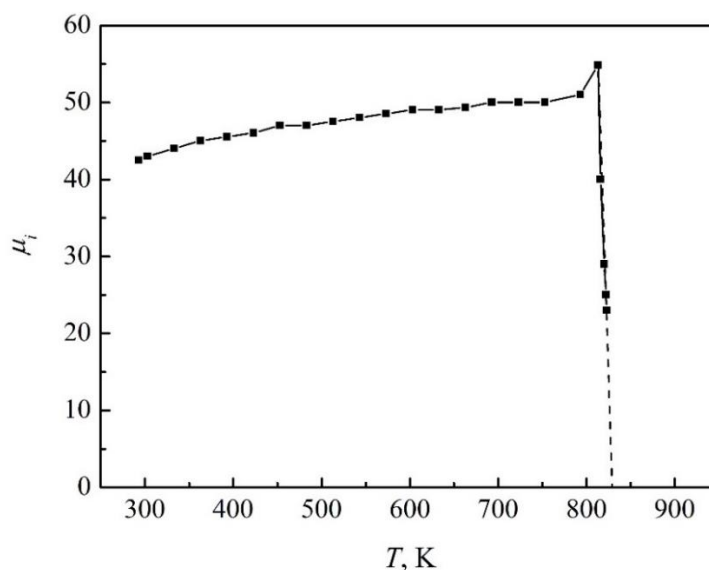


Рис. 2.34. Температурна залежність початкової магнітної проникності NiFe_2O_4

Для визначення початкової магнітної проникності μ та температури Кюрі виготовлено котушки шляхом нанесення на феритові кільця обмотки з тонкого мідного дроту. Вимірювання індуктивності L котушок проведено на частоті 1 кГц за допомогою цифрового вимірювача LCR типу E7-8 у слабкому магнітному полі в температурному діапазоні 293 – 873 К.

На рис. 2.34 для фериту NiFe_2O_4 наведено залежність початкової магнітної проникності μ від температури. Як бачимо, за температури 812 К магнітна проникність досягає свого максимального значення, яке дорівнює 56,2, після чого різко знижується. Шляхом лінійної екстраполяції найбільш різкої ділянки залежності $\mu(T)$ до перетину з віссю температур встановлено значення температури Кюрі для фериту нікелю, яка становить 831 К.

Таким чином, в розділі проведено комплексні дослідження фериту нікелю в залежності від умов його синтезу. Ксерогель, отриманий з колоїдного розчину за $\text{pH} = 9$ має найбільшу пористість, а частинки порошків є найдрібнішими і становлять 40 нм. З ростом pH питома поверхня порошків зростає, а енергія оптичного переходу спадає від 2,25 еВ до 1,91 еВ. За даними месбауерівської спектроскопії встановлено, що за $\text{pH} > 7$ деякі частинки знаходяться у суперпарамагнітному стані за рахунок їх малих розмірів. Відпал порошків до температури 900 К не призводить до суттєвого зростання розміру частинок. З ростом температури відпалу у діапазоні 1270 – 1670 К об'ємна густина збільшується, причому за температури 1570 К її значення є найвищим і становить $4,61 \text{ г/см}^3$. Для фериту нікелю за температури 400 К відбувається зміна механізму провідності. Виявлено, що стан технічного насичення досягається вже за напруженості 4150 А/м, причому питома намігніченість насичення становить $33,9 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$. За температури $\approx 810 \text{ К}$ магнітна проникність досягає свого максимального значення, яке дорівнює 56,2, після чого різко знижується. Експериментально виявлено, що температура Кюрі для фериту нікелю дорівнює 831 К. Дослідження температури Кюрі для об'ємного зразка, сформованого із частинок у нанорозмірному стані, є нижчою за температуру Кюрі фериту нікелю, отриманого твердофазним синтезом (850 К). Причиною цього є те, що магнітні властивості зразків, отриманих із нанопорошків, визначаються не тільки розміром, а й спіновим станом їх поверхні.

Література до розділу

25, 149, 201 – 257.

РОЗДІЛ 3

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА МОРФОЛОГІЯ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТІВ НІКЕЛЮ, ЗАМІЩЕНИХ ЙОНАМИ Cr^{3+}

3.1. Кристалічна структура порошків Ni-Cr феритів

За останні роки заміщені нікелеві ферити привернули до себе увагу багатьох вчених через можливості досягнення в них високого електричного опору і низьких діелектричних втрат [258]. Оскільки структура шпінелі дозволяє введення в неї різних металевих іонів, то легування йонами Cr^{3+} фериту нікелю дає можливість контролювати магнітні параметри, такі як залишкова намагніченість і коерцитивна сила [259, 260].

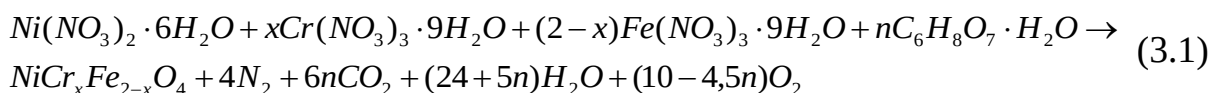
На фізичні властивості заміщених феритів NiFe_2O_4 , в першу чергу, впливає розподіл катіонів за підґратками шпінелі [261, 262], що, головним чином, залежить від методу їх синтезу. В залежності від сфери застосування властивості фериту нікелю можна покращити за допомогою належного заміщення вибраних іонів і технології обробки. Такі магнітні параметри, як залишкова намагніченість і коерцитивна сила, що має найбільше технологічне значення, можуть бути модифіковані шляхом заміщення іонів Fe^{3+} на йони Cr^{3+} [263].

Так, в роботі [264] частинки нікель-хромових феритів отримано оксалатним методом просочення, при цьому розмір порошків знаходився в межах 147 – 170 нм, питома намагніченість насичення становила 1,7 – 47,7 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, коерцитивна сила спадала з ростом іонів Cr^{3+} і знаходилась в межах 800 – 18960 A/m , температура Кюрі – (638 – 851 K). В роботі [259] автори отримали нанопорошки Ni-Cr феритів (21 – 53 нм) з використанням методу осадження з хлоридів металів з такими характеристиками: для відпаленого порошку фериту складу $\text{NiCr}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ за температури 620 °C (893 K) $\sigma_s = 29,0 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, а для порошку фериту $\text{NiCr}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, відпаленого за цієї ж температури, питома намагніченість насичення дорівнює 20,1 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Що стосується цитратного методу синтезу з використанням нітратів металів, то в роботі [265] порошки нікель-хромових феритів отримано з розмірами 31 – 54 нм, при цьому σ_s становила 10 – 28,2 А·м²·кг⁻¹, а H_C для NiFe_2O_4 дорівнювала $1,1 \cdot 10^6$ А/м і зростала із збільшенням концентрації йонів хрому. В роботі [266], для отримання порошків з розмірами 9 – 34 нм, автори застосували золь-гель метод з використанням сахарози, при цьому питома намагніченість насичення становила 2,6 – 34,5 А·м²·кг⁻¹, а коерцетивна сила знаходилась в межах 6400 – 16000 А/м.

Для встановлення закономірностей у властивостях феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, де $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ і $0,5$, вони були синтезовані за допомогою ЗГА-методу. Для синтезу були використані такі хімічні реагенти: гексагідрат нітрату нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), нонагідрат нітрату хрому ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), нонагідрат нітрату заліза ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), лимонна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) і дистильована вода. Для забезпечення високої швидкості горіння було використано молярне відношення нітратів металів з лимонною кислотою 1:1. Відповідну кількість кожного з реагентів було розчинено в 50 мл води. При постійному перемішуванні за допомогою 25%-розчину аміаку рН розчину було доведено до 7, оскільки, як показано в розділі 2, за такого рН порошки є меншпористими, що впливає на зменшення їх поверхні з порушеною магнітною структурою. Тоді за температури 403 К розчин висушувався протягом 18 год. Після цього, внаслідок проходження процесу автогоріння сухого гелю, було отримано порошки феритів (рис. 3.1).

Типова повна реакція автогоріння має вигляд:



На рис. 3.2 наведено X-променеві дифрактограми порошків нікель-хромових феритів, отриманих після проходження процесу автогоріння. Згідно проведеного аналізу піки вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи $\text{Fd}\bar{3}m$.

Зі збільшенням концентрації йонів Cr^{3+} в системі $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

спостерігається незначний зсув піків Бреґга вправо, що вказує на зменшення параметра ґратки a .



Рис. 3.1. Зовнішній вигляд порошків Ni-Cr феритів, отриманих після автогоріння

Як вже було сказано, елементарну комірку можна розділити на 8 октантів так, що розташування йонів буде однаковим у двох сусідніх октантах, розділених ребром та різним у октантах, розділених гранню. Проміжки між йонами кисню в октантах є дуже малі: радіус сфери, яку можна вписати в тетраедричний проміжок неспотвореної кисневої підґратки становить близько 0,227 від радіуса йона кисню, а в октаедричний – 0,418.

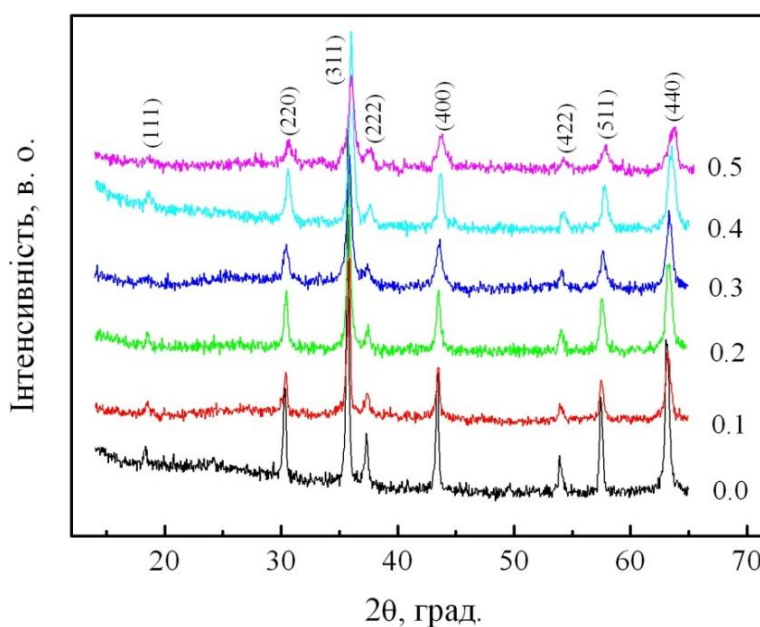


Рис. 3.2. Дифрактограми порошків нікель-хромових феритів

Для отримання більш докладної інформації про поведінку параметра ґратки розраховано його теоретичне значення a_{th} , використовуючи наступне рівняння [267]:

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} [(r_A + r_O) + \sqrt{3}(r_B + r_O)], \quad (3.2)$$

де r_O – радіус йона кисню (0,132 нм) [26], r_A і r_B – йонні радіуси тетраедричної і октаедричної підґраток шпінелі.

Відомо, що існує кореляція між йонними радіусами обох А і В підґраток та параметром a . Разом з цим значення r_A і r_B залежать від розподілу катіонів за підґратками шпінелі. Враховуючи тенденцію йонів Cr^{3+} займати октапозиції [268], для розрахунку r_A і r_B пропонується наступний розподіл катіонів в системі $NiCr_xFe_{2-x}O_4$ [269]:

$$(Fe^{3+}) [Ni^{2+} Cr_x^{3+} Fe_{1-x}^{3+}] \rho_4^{2-}. \quad (3.3)$$

Відповідно до розподілу катіонів в Ni-Cr феритах теоретичні йонні радіуси r_A і r_B розраховано з використанням наступних співвідношень:

$$r_A = r(Fe^{3+}), \quad (3.4)$$

$$r_B = \frac{1}{2} \cdot [r(Ni^{2+}) + x \cdot r(Cr^{3+}) + (1-x) \cdot r(Fe^{3+})], \quad (3.5)$$

де $r(Ni^{2+})$, $r(Cr^{3+})$, $r(Fe^{3+})$ – радіуси відповідних йонів, що залежать від координаційного числа. Відомо [270], що в структурі шпінелі для двохвалентних йонів металів координаційне число $k = 4$, а для трьохвалентних – 6. Згідно роботи [271] за Гольдшмідтом $r(Ni^{2+}) = 0,069$ нм, $r(Cr^{3+}) = 0,063$ нм, $r(Fe^{3+}) = 0,0645$ нм.

Аналіз експериментальних дифрактограм проводився за допомогою програми FullProf. Результати наближення експериментальних дифрактограм теоретично розрахованими представлено на рис. 3.3. Розшифрування підтвердило наявність однієї фази шпінелі зі структурою Fd3m, а також розташування йонів нікелю та хрому в октаположеннях. Також значення експериментальної величини сталої ґратки a_{exp} , визначеної з

дифрактограм, для кожного складу фериту обчислено за методом Нельсона-Райлі [272]:

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right] \quad (3.6)$$

за допомогою екстраполяції прямої до $F(\theta) = 0$ або $\theta = 90^\circ$. Величини сталих ґраток шпінелі, отримані за допомогою програми FullProf та вищевказаної формули в межах точності співпадають.

Залежність теоретичної та експериментальної величин параметра ґратки наведено на рис. 3.4, де показано, що параметр ґратки зменшується зі збільшенням вмісту Cr^{3+} в досліджуваній системі. Подібну поведінку параметра a вже спостерігали автори роботи [218] для системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ феритів, отриманих керамічним методом за температури 1623 К протягом 12 год. Така зміна розміру елементарної комірки пов'язана з меншим йонним радіусом Cr^{3+} в порівнянні з Fe^{3+} . Зауважимо, що в роботі [273] для фериту нікелю, синтезованого за допомогою спікання відповідних оксидів металів за $T = 1223$ К протягом 3 год, автори зафіксували значення параметра $a = 0,8339$ нм, що є близьким до отриманої нами його величини, яка становить 0,8343 нм.

Таким чином, теоретичні та експериментальні значення параметрів ґраток при $x < 3$ узгоджуються між собою в межах похибки, що підтверджує запропоновану модель катіонного розподілу в Ni-Cr порошках феритів. Для $x \geq 3$ спостерігається відхилення параметра ґратки a_{exp} від a_{th} , яке збільшується з ростом x і для складу $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ становить 0,002 нм. Таке відхилення зумовлене кристалічними дефектами ґратки, які пов'язані з особливостями ЗГА-синтезу.

Для випадку ідеальної шпінелі кисневий параметр u , що характеризує розташування йонів кисню в кристалічній ґратці, дорівнює 0,375. Однак, у реальних феритах кристалічна ґратка є злегка деформованою внаслідок дії різних чинників, до яких слід віднести розміри йонів заміщення та силу взаємодії між ними. Так, наприклад, у цинкового і залізного феритів $u > 0,375$,

тобто йони кисню зміщуються від ідеального розташування у напрямку $\langle 111 \rangle$, внаслідок чого відстані між А-вузлами збільшуються, а між В-вузлами – скорочуються [26].

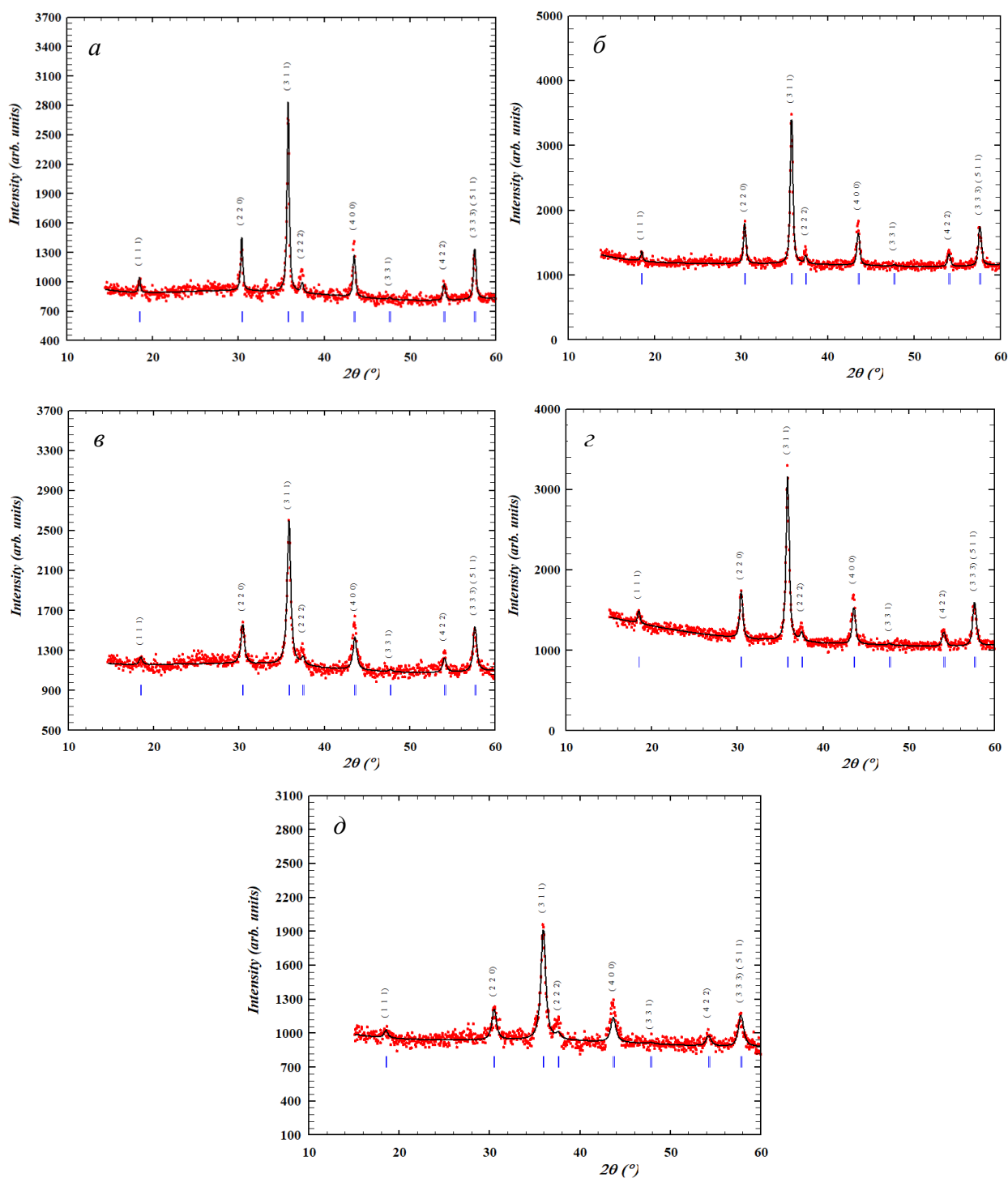


Рис. 3.3. Результати наближення експериментальних дифрактограм (точки) теоретичними (лінія) порошків системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$: $a - 0,1$, $б - 0,2$, $в - 0,3$, $г - 0,4$, $д - 0,5$

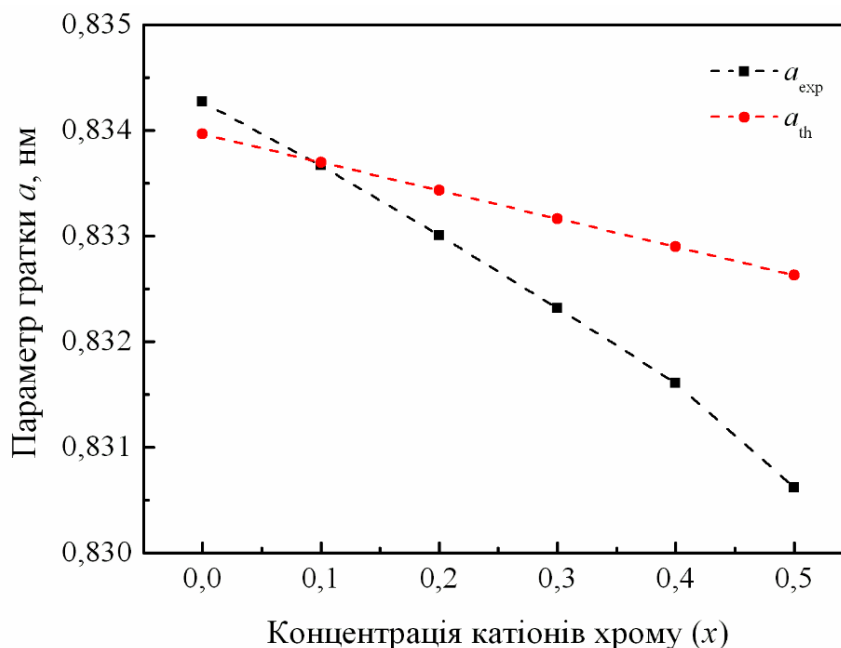


Рис. 3.4. Залежність параметра ґратки порошків від вмісту йонів Cr^{3+}

Отже, кисневий параметр залежить від хімічного складу феритів, а також від способу їх отримання за рахунок впливу методу синтезу на розподіл катіонів за підґратками шпінелі.

Для йонів Ni^{2+} і Cr^{3+} тенденція до займання октапозицій є дуже сильною, що пояснюється впливом енергії електронного зв'язку в кристалічному полі. Це підтверджується даними X-променевого структурного аналізу, згідно якого йони нікелю та хрому займають В позиції.

Аніонний параметр для системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ визначено за допомогою співвідношення:

$$u = \frac{1}{\sqrt{3}a} \cdot (r_A + r_O) + \frac{1}{4} \quad (3.7)$$

і представлено в табл. 3.1. Відомо [274], що для фериту нікелю, отриманого керамічним способом, параметр $u = 0,3811$ в той час, як для ЗГА-порошку NiFe_2O_4 кисневий параметр становить 0,3863. Зі збільшенням концентрації йонів Cr^{3+} в складі феритів спостерігається зростання кисневого параметра u , що вказує на зміщення аніонів кисню у бік зменшення розміру октаедричної порожнини. Іншими словами, йони Cr^{3+} витісняють йони Fe^{3+} з В підґратки.

Таблиця 3.1

Параметри елементарної ґратки структури феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

x	u_{exp}	$d_{AL}, \text{нм}$	$d_{BL}, \text{нм}$	$d_{AE}, \text{нм}$	$d_{BE}, \text{нм}$	$d_{BEU}, \text{нм}$	$L_{AA}, \text{нм}$	$L_{BB}, \text{нм}$	$L_{AB}, \text{нм}$
0,0	0,3863	0,1970	0,1996	0,3217	0,2682	0,2956	0,3613	0,2950	0,3459
0,1	0,3864	0,1970	0,1993	0,3217	0,2678	0,2954	0,3610	0,2948	0,3456
0,2	0,3865	0,1970	0,1991	0,3217	0,2673	0,2951	0,3607	0,2945	0,3454
0,3	0,3867	0,1970	0,1989	0,3217	0,2668	0,2949	0,3604	0,2943	0,3451
0,4	0,3868	0,1970	0,1986	0,3217	0,2663	0,2947	0,3601	0,2940	0,3448
0,5	0,3869	0,1970	0,1982	0,3217	0,2656	0,2943	0,3597	0,2937	0,3444

З використанням експериментальних значень постійної ґратки та кисневого параметра для досліджуваної системи феритів за формулами [274] розраховано міжйонні відстані:

$$d_{AL} = a\sqrt{3} \cdot (u - 0,25), \quad (3.8)$$

$$d_{BL} = a \cdot \sqrt{3u^2 - \frac{11}{4}u + \frac{43}{64}}, \quad (3.9)$$

$$d_{AE} = a\sqrt{2} \cdot (2u - 0,5), \quad (3.10)$$

$$d_{BE} = a\sqrt{2} \cdot (1 - 2u), \quad (3.11)$$

$$d_{BEU} = a \cdot \sqrt{4u^2 - 3u + \frac{11}{16}}, \quad (3.12)$$

$$L_{AA} = \frac{a\sqrt{3}}{4}, \quad L_{BB} = \frac{a\sqrt{2}}{4}, \quad L_{AB} = \frac{a\sqrt{11}}{8}, \quad (3.13)$$

де d_{AL} і d_{BL} – катіон-аніонні відстані в А та В положеннях, d_{AE} і d_{BE} – відстані $\text{Me}^{2+}\text{--O}^{2-}$ між найближчими йонами у сусідніх А та В октантах відповідно, які розділені між собою ребром, d_{BEU} – відстань між катіонами і аніонами, що знаходяться у сусідніх А та В октантах, що розділені гранню, L_{AA} , L_{BB} і L_{AB} – А-А, В-В і А-В відстані між центрами магнітних йонів відповідно. Результати

розрахунків вищевказаних параметрів елементарної ґратки структури Ni-Cr феритів представлено в табл. 3.1.

Таблиця 3.2

Розподіл катіонів у нікель-хромових феритах

Склад, x	M , г/моль	d_x , г/см ³	Катіонний розподіл за підґратками шпінелі
0,0	234,4	5,360	(Fe)[NiFe ₂]O ₄
0,1	234,0	5,363	(Fe)[NiCr _{0,1} Fe _{1,9}]O ₄
0,2	233,6	5,367	(Fe)[NiCr _{0,2} Fe _{1,8}]O ₄
0,3	233,2	5,372	(Fe)[NiCr _{0,3} Fe _{1,7}]O ₄
0,4	232,8	5,376	(Fe)[NiCr _{0,4} Fe _{1,6}]O ₄
0,5	232,5	5,387	(Fe)[NiCr _{0,5} Fe _{1,5}]O ₄

Виявлено, що зі збільшенням вмісту хрому катіон-аніонна відстань у В підґратці зменшується, в той час як ця ж відстань у А підґратці залишається незмінною, що й призводить до зниження параметра a . Відмітимо, що також зменшуються відстані між магнітними йонами.

Експериментально отримані структурні формули для кожного з досліджуваних порошків феритів приведено в табл. 3.2.

Х-променева густина d_x , величина якої зростає зі збільшенням концентрації йонів хрому, була визначена за формулою:

$$d_x = \frac{ZM}{N_A a^3}, \quad (3.14)$$

де Z – число молекул в елементарній ґратці ($Z = 8$), M – молярна маса порошків феритів NiCr _{x} Fe_{2- x} O₄, N_A – число Авогадро.

Для визначення середніх розмірів наночастинок, параметрів розподілу по розмірах, величини мікрореформацій широко використовуються методики дослідження реальної структури полікристалів, засновані на аналізі зсуву,

розширення і форми окремих дифракційних рефлексів. Методи повнопрофільного аналізу дозволяють уточнювати атомну структуру наночасток та одночасно отримувати інформацію про їх розміри і форму.

Відомо, що ідеальною структурою володіє кристал нескінченних розмірів у всіх напрямках. Оскільки, на практиці, кристали мають скінчені розміри, тому вони не можуть бути досконалими. Відхилення від ідеальної кристалічності призводить до розширення дифракційних рефлексів. За допомогою аналізу ширини дифракційних рефлексів можна визначити як розмір областей когерентного розсіювання (ОКР), так і мікродеформації кристалічної ґратки. Розмір ОКР, як правило, не завжди співпадає з розміром частинок (порошинок) завдяки формуванню полікристалічних агрегатів. Зазвичай деформація ґратки виникає через дефекти кристалічної ґратки, наприклад через точкові дефекти, дислокації. Існують ще інші джерела деформації, які включають в себе границі зерен, агломерацію частинок та інші.

Розмір ОКР та мікродеформація кристалічної ґратки приводять до уширення дифракційних ліній, однак це уширення із ростом кута Брегга змінюється за різними законами. За рахунок цього є можливість розділити вплив розміру ОКР та мікродеформацій на уширення лінії, і відповідно, визначити ці параметри.

Метод Дебая-Шеррера

Для оцінки розмірів ОКР було використано дифрактограми порошків нікель-хромових феритів. Для кожної дифрактограми досліджуваних феритів було визначено ефективну півширину дифракційного піку Х-променів за допомогою апроксимуючої функції Лоренца з використанням програми Origin 7.0.

Варто відзначити, що у ширину піку Брегга вносить також вклад інструментальна ширина лінії, яка обумовлена шириною щілин, що обмежують пучок Х-променів, розходженням пучка та іншими причинами.

Середній розмір ОКР порошків обчислено за формулою Дебая-Шеррера:

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta}, \quad (3.15)$$

де λ – довжина хвилі Х-променевого випромінювання, D – розмір ОКР, θ – кут, на якому спостерігається дифракційний максимум, β_{hkl} – ефективна півширина дифракційного максимуму на куті 2θ , $k = 0,9$. Результат розрахунків показав, що середній розмір ОКР знаходиться в діапазоні 23 – 43 нм.

Метод Вільямсона-Холла

На відміну від методу Дебая-Шеррера, з використанням якого визначають тільки середній розмір кристалітів, метод Вільямсона-Холла дозволяє визначити ще й величину мікродеформації кристалічної ґратки. Ця відмінність між вказаними методами дозволяє здійснити поділ ефектів розширення дифракційних максимумів, пов'язаних з розмірами ОКР і мікродеформаціями.

В такому випадку складовими компонентами загальної інтегральної ширини рефлекса β_{hkl} є розширення, що пов'язані з розміром кристалітів β_D та розширення, пов'язані з мікродеформацією кристалічної ґратки β_s , відповідно [275]:

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_s. \quad (3.16)$$

Мікродеформацію, індуковану кристалічними дефектами та спотворенням кристалічної ґратки, можна описати за допомогою виразу:

$$\varepsilon = \frac{\beta_s}{4 \tan \theta}. \quad (3.17)$$

Тоді, використовуючи формулу Дебая-Шеррера (3.15), вираз (3.16) запишемо у вигляді:

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta. \quad (3.18)$$

Помноживши ліву та праву частини останнього виразу на $\cos \theta$, отримується наступне співвідношення:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta. \quad (3.19)$$

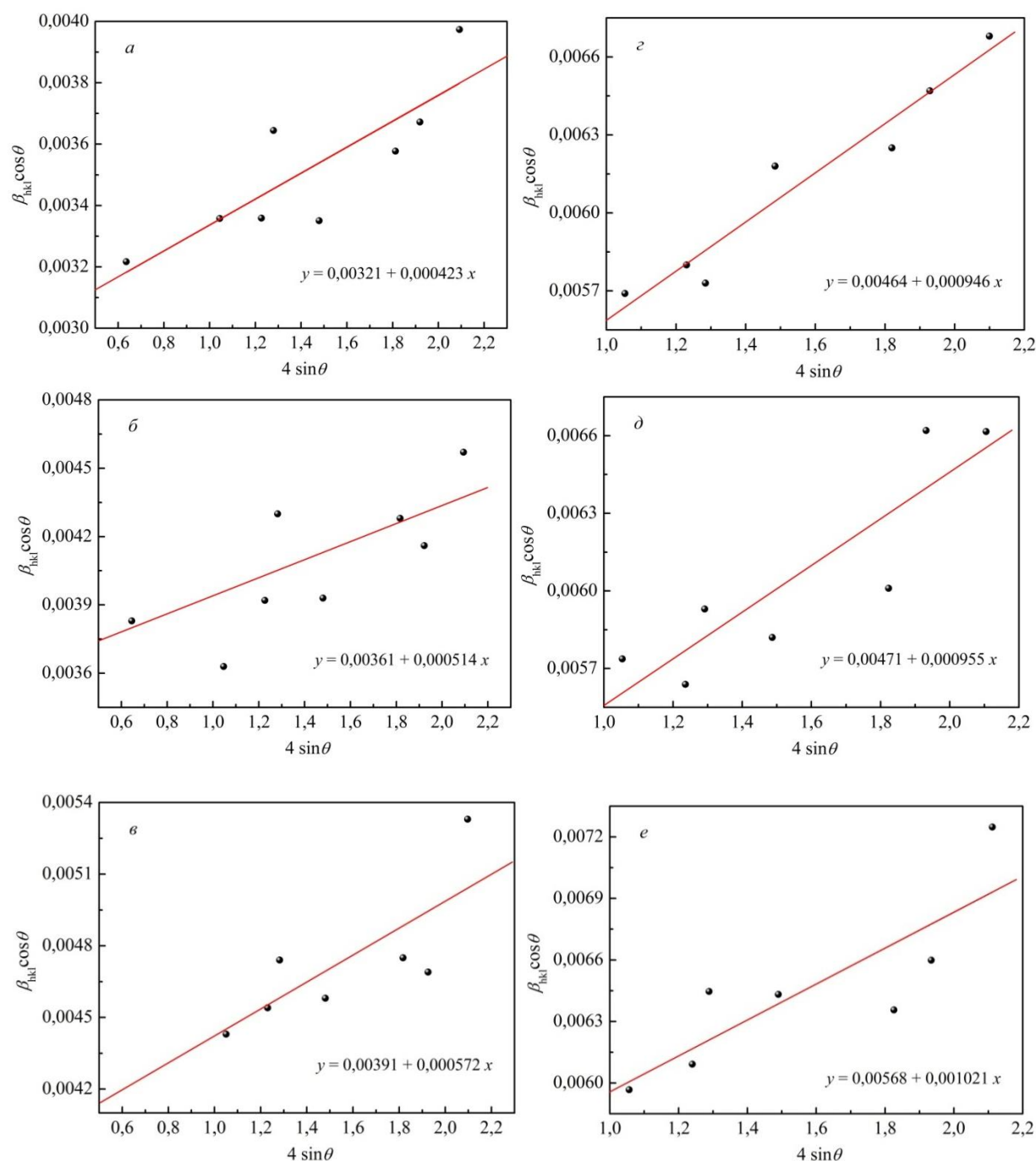


Рис. 3.5. Залежності Вільямсона-Холла: *a* – NiFe₂O₄, *б* – NiCr_{0.1}Fe_{1.9}O₄, *в* – NiCr_{0.2}Fe_{1.8}O₄, *г* – NiCr_{0.3}Fe_{1.7}O₄, *д* – NiCr_{0.4}Fe_{1.6}O₄, *е* – NiCr_{0.5}Fe_{1.5}O₄

Отримане рівняння є представленням так званої «єдиної моделі деформації» (Uniform Deformation Model) [26], де вважається, що деформації є рівномірними у всіх кристалографічних напрямках з врахуванням ізотропної

природи кристалу, а властивості матеріалу не залежать від напрямку, уздовж якого вони оцінюються.

На рис. 3.5 наведено залежність Вільямсона-Холла в координатах $\beta_{hkl}\cos\theta$ ($4\sin\theta$), яку апроксимовано лінійною функцією $y = A + Bx$. З графічної залежності $\beta_{hkl}\cos\theta$ від $4\sin\theta$, середній розмір ОКР визначено шляхом екстраполяції лінії $\beta_{hkl}\cos\theta$ ($4\sin\theta$) на значення $\sin\theta = 0$. Величину мікродеформацій знайдено за нахилом залежності (3.12), використовуючи параметри апроксимації.

З рис. 3.5 видно, що нахил апроксимуючих ліній різний. Це відповідає різним значенням мікродеформації кристалічної ґратки. В результаті розрахунків було встановлено, що розміри порошків знаходяться в межах 24 – 43 нм. Можна констатувати, що розмір порошків феритів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ зменшується зі збільшенням концентрації хрому. Розрахункове значення мікродеформацій у порошках коливається від $4,23 \cdot 10^{-4}$ до $1,02 \cdot 10^{-3}$. Однак, судячи з рис. 3.5, точки, що відносяться до наближеної лінії, мають великий розкид. Це є ознакою того, що у даній моделі, очевидно, ще не враховані деякі інші параметри досліджуваних порошків.

Тому було використано графічний “розмірно-деформаційний” або “size-strain plot” (SSP) метод, в якому враховується форма частинок.

SSP-метод

При визначенні розмірів ОКР та величин мікродеформацій нікель-кобальтових порошків феритів за методом Вільямсона-Холла вважалось, що деформації є рівномірними у всіх кристалографічних напрямках. Для випадку ізотропної природи кристалів оцінка вище вказаних параметрів може бути отримана за допомогою лінійної ділянки графічного методу, що має перевагу над іншими методами, так як точність даних дифракційних рефлексів при високих кутах є, як правило, низькою.

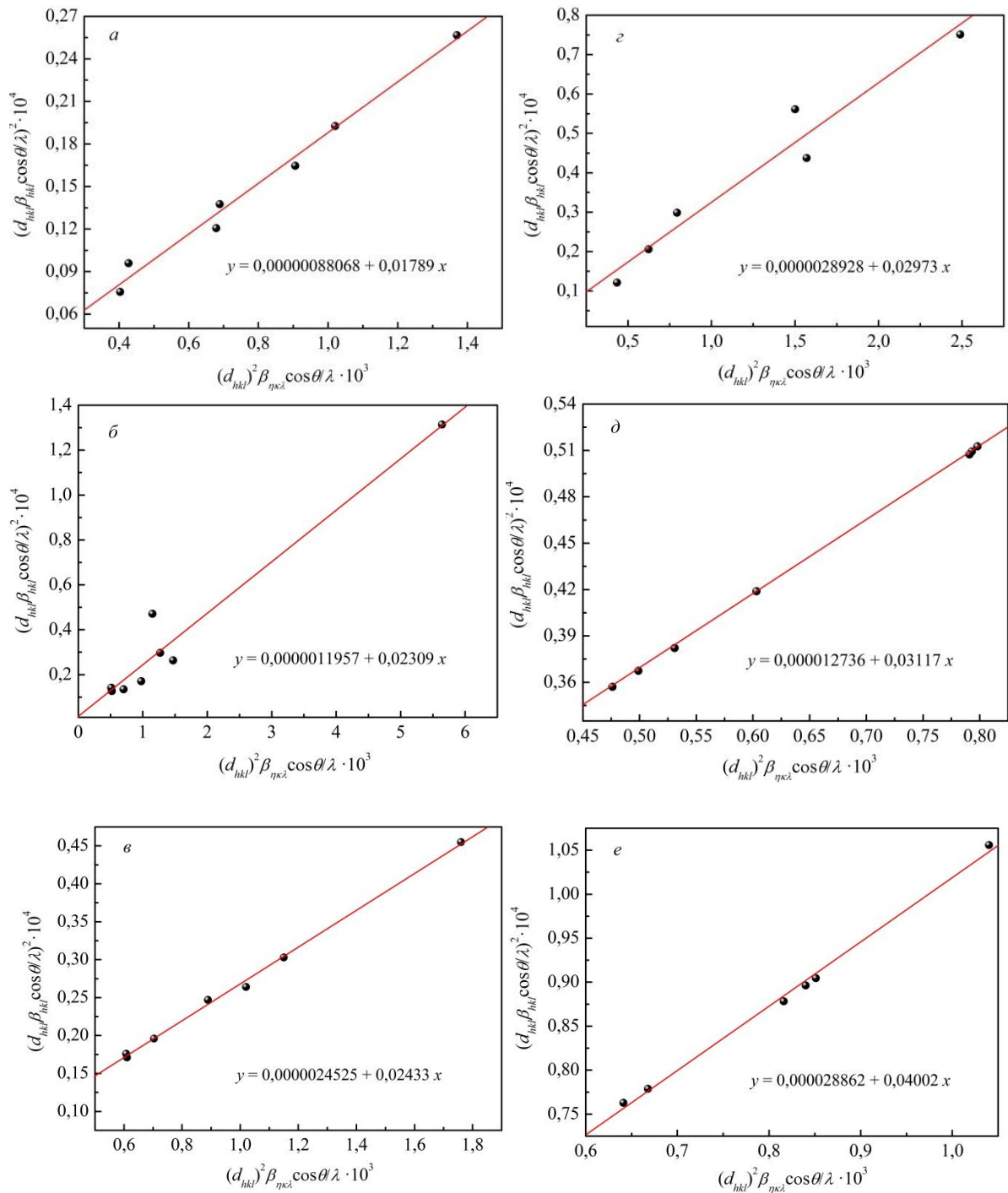


Рис. 3.6. SSP-залежність для нікель-хромових феритів: *a* – NiFe_2O_4 ,
б – $\text{NiCr}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$, *в* – $\text{NiCr}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, *з* – $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$, *д* – $\text{NiCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$,
е – $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$

У даному наближенні уширення рефлекса за рахунок розміру частинок можна описати за допомогою функції Лоренца, а уширення рефлекса за

рахунок мікродеформацій кристалічної ґратки – функції Гауса. З врахуванням вищенаведеного, отримаємо наступний вираз:

$$(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta/\lambda)^2 = \frac{K}{D}(d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta/\lambda) + (2\varepsilon)^2, \quad (3.20)$$

де K – константа, яка залежить від форми частинок (для сферичної форми частинок вона дорівнює $3/4$).

На рис. 3.6 наведено залежність $(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta/\lambda)^2$ від $(d_{hkl})^2\beta_{hkl}\cos\theta/\lambda$, яку апроксимовано лінійною функцією $y = A + Bx$. У даному випадку розмір частинок нікель-хромових порошків феритів визначено за нахилом апроксимуючої прямої, а величину мікродеформацій – за формулою $\varepsilon = 0.5\sqrt{A}$

Результати, отримані з використанням формули Дебая-Шеррера, методу Вільямсона-Холла, а також SSP-моделі, наведено в табл. 3.3. Згідно табличних даних значення середнього розміру кристалів феритів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ є близькі за величиною. Це означає, що наявність різних деформацій у даних зразках має незначний вплив на середній розмір частинок.

Таблиця 3.3

Геометричні параметри нікель-хромових феритів

Склад, x	Формула Дебая-Шеррера	Метод Вільямсона-Холла		SSP-метод	
	D , нм	D , нм	ε	D , нм	ε
0,0	43	43	$4,23 \cdot 10^{-4}$	42	$4,69 \cdot 10^{-4}$
0,1	35	38	$5,14 \cdot 10^{-4}$	32	$5,47 \cdot 10^{-4}$
0,2	32	35	$5,72 \cdot 10^{-4}$	31	$7,83 \cdot 10^{-4}$
0,3	26	30	$9,46 \cdot 10^{-4}$	25	$8,50 \cdot 10^{-4}$
0,4	29	29	$9,55 \cdot 10^{-4}$	24	$1,78 \cdot 10^{-3}$
0,5	23	24	$1,02 \cdot 10^{-3}$	19	$2,69 \cdot 10^{-3}$
Δ	± 2	± 3	$\pm 5 \cdot 10^{-5}$	± 1	$\pm 2 \cdot 10^{-5}$

У випадку мікродеформацій для всіх порошків досліджуваної системи значення ε , отримані за допомогою SSP-методу, значно перевищують значення

мікродеформацій, визначених за методом Вільямсона-Холла, і знаходяться в межах від $4,69 \cdot 10^{-4}$ до $2,69 \cdot 10^{-3}$. Однак, беручи до уваги розподіл експериментальних точок з наближених ліній за методом Вільямсона-Холла, отримані результати значень мікродеформацій для нікель-хромових порошків феритів, розраховані за SSP-методом, є більш достовірними, оскільки всі експериментальні точки лежать на одній прямій.

3.2. Вплив заміщення йонами Cr^{3+} на морфологію та пористу структуру порошків нікель-хромових феритів

Морфологію частинок $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, яка досліджувалася за допомогою СЕМ аналізу, представлено на рис. 3.6. Розподіл діаметрів частинок, їх об'єм та кількість можна отримати за допомогою дослідження мікрофотографій. З рис. 3.7 видно, що отримані частинки порошків нанорозмірні та майже сферичні за формою. Розподіл частинок NiFe_2O_4 , отриманих з СЕМ і показаний у вигляді гістограми на рис. 3.8, складається з комбінації нанодисперсних часток, що змінюються за розміром у вузькому діапазоні.

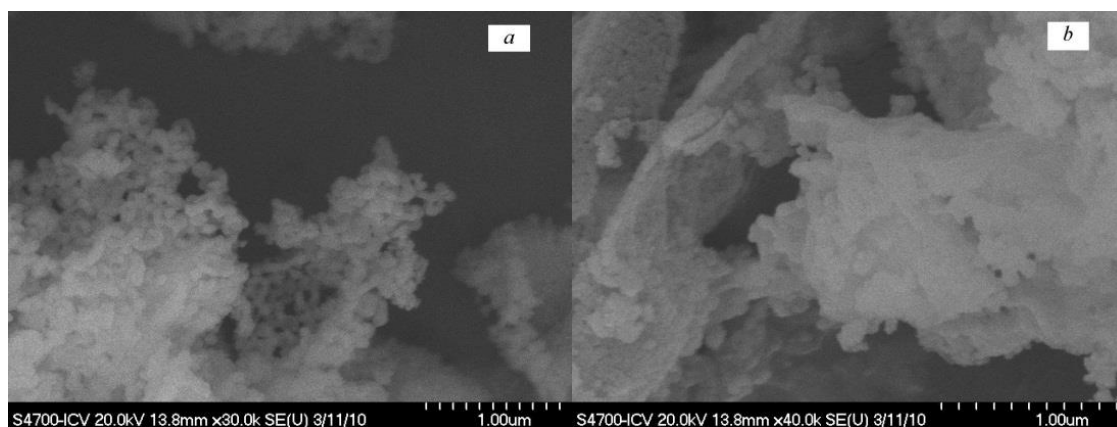


Рис. 3.7. СЕМ зображення порошків Ni-Cr феритів: *a* – NiFe_2O_4 ,
б – $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$

Розподіл розміру частинок можна проаналізувати за допомогою застосування методу найменших квадратів до нормального розподілу Гауса. Проте, останнім часом було підтверджено, що розподіл розмірів нанорозмірних частинок не є нормальним, а логічним.

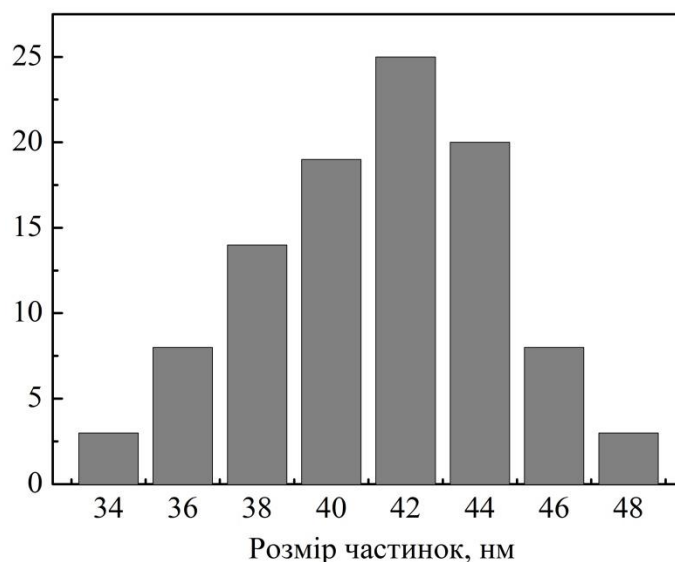


Рис. 3.8. Гістограма частинок NiFe_2O_4

Логонормальний розподіл $f(\ln x)$, де x являє собою діаметр частинок, задається наступним виразом:

$$f(\ln x)d(\ln x) = \frac{\exp(-(\ln x - \overline{\ln x})^2 / 2\sigma^2)}{\sqrt{2\pi}\sigma} d\ln x, \quad (3.21)$$

де $\overline{\ln x}$ – середнє значення $\ln x$, а σ – стандартне відхилення $\ln x$. З цього випливає, що:

$$f(x)dx = \frac{\exp(-\ln(x/x_m)^2 / 2\sigma^2)}{\sqrt{2\pi}\sigma x} dx, \quad (3.22)$$

де x_m є медіаною x і $\overline{\ln x} = \ln(x_m)$.

На рис. 3.9 показано наближення методом найменших квадратів логнормального розподілу до точок, отриманих з СЕМ-мікрофотографії. З рис. 3.9 середній розмір частинок NiFe_2O_4 знаходиться в діапазоні 41 – 42 нм. Отриманий таким способом середній розмір частинок практично співпадає зі значенням 42 – 43 нм, який було оцінено за даними Х-променевого структурного аналізу.

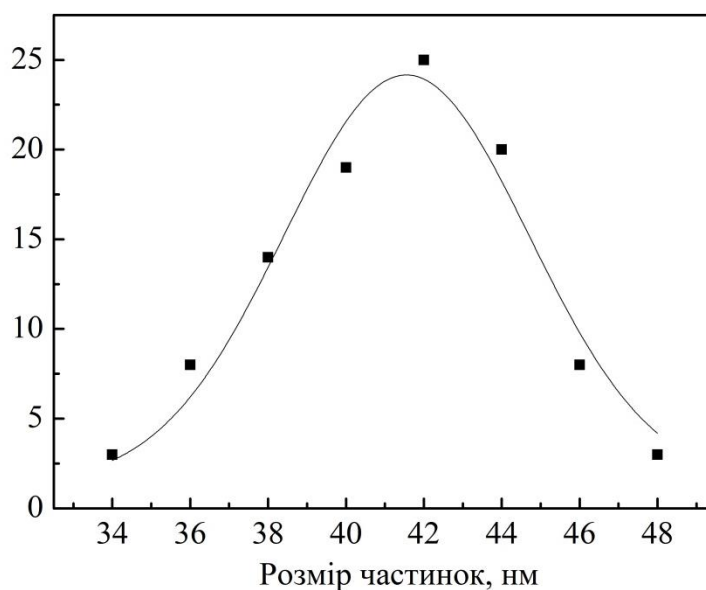


Рис. 3.9. Наближення методом найменших квадратів розподілу частинок нікелевого фериту

Для більш глибокого теоретичного розуміння структури речовин та суті багатьох природних і технологічних процесів проведено дослідження сорбційних характеристик отриманих порошків. На рис. 3.10 наведено ізотерму сорбції азоту для порошків складів $\text{NiCr}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ та $\text{NiCr}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$. S-подібна форма кривих, яка притаманна всім порошкам феритів, вказує на те, що під впливом зовнішніх факторів процес адсорбції проходить з утворенням полімолекулярного адсорбційного шару. Такі ізотерми адсорбції азоту відносяться до ізотерм II типу.

Для порошків нікель-хромових феритів спостерігається гістерезис типу Н4 згідно класифікації IUPAC [276], що вказує на наявність мікропористості. Капілярно-конденсаційний гістерезис спостерігається в інтервалі $P/P_0 = 0,42 - 0,99$, що свідчить про наявність мезопор у структурі порошків. Згідно із загальною класифікацією пор за розміром їх діаметрів до мікропор належать пори із середнім діаметром < 2 нм, до мезопор – пори з діаметром $2 - 50$ нм, а до макропор – $d > 50$ нм. Крива розподілу пор за розмірами (рис. 3.11) свідчить про переважаючу кількість мезопор з ефективним діаметром 4 нм у структурі порошків феритів. Наявність різного роду пор на поверхні твердих тіл впливає

не тільки на адсорбційні, а й на дифузійні, механічні, капілярні та інші їх властивості. Мікропори відіграють роль так званих молекулярних сит у твердих тілах.

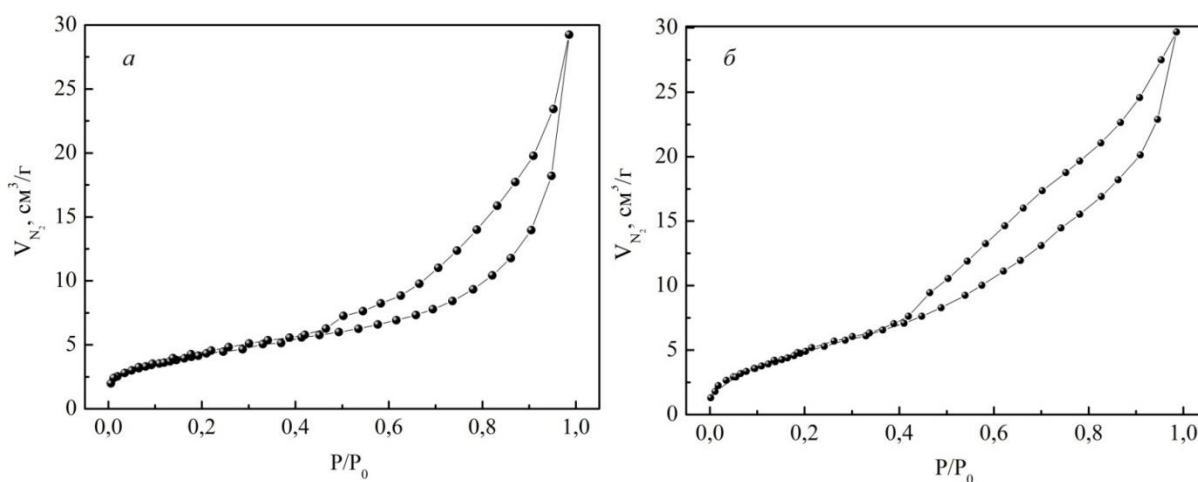


Рис. 3.10. Ізотерма адсорбції-десорбції азоту (77 К): *a* – $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$,
б – $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$

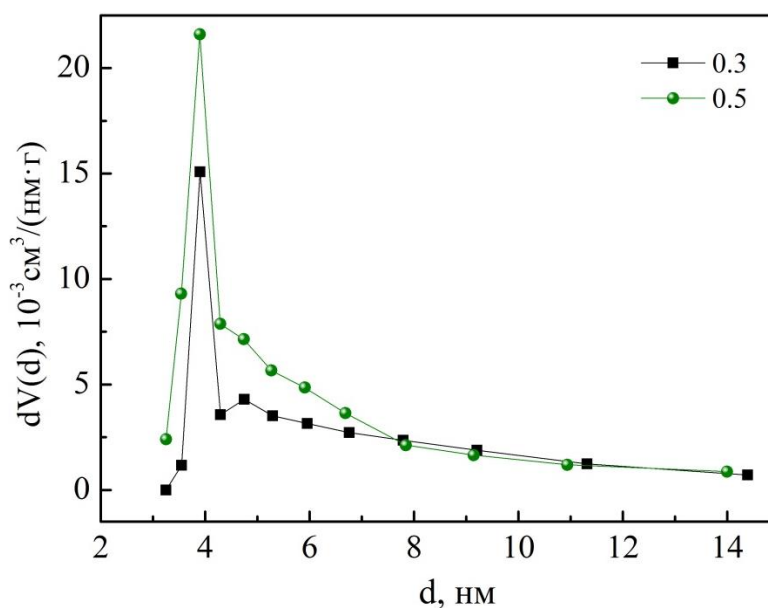


Рис. 3.11. Розподіл розміру пор за об'ємом для Ni-Cr порошків феритів

На рис. 3.12 наведено залежність об'єму пор від їх діаметра. Варто відмітити, що для порошку фериту $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ загальний об'єм пор V_Σ дорівнює $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$, причому об'єм мікропор $V_{\text{мікро}}$ становить всього тільки $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$.

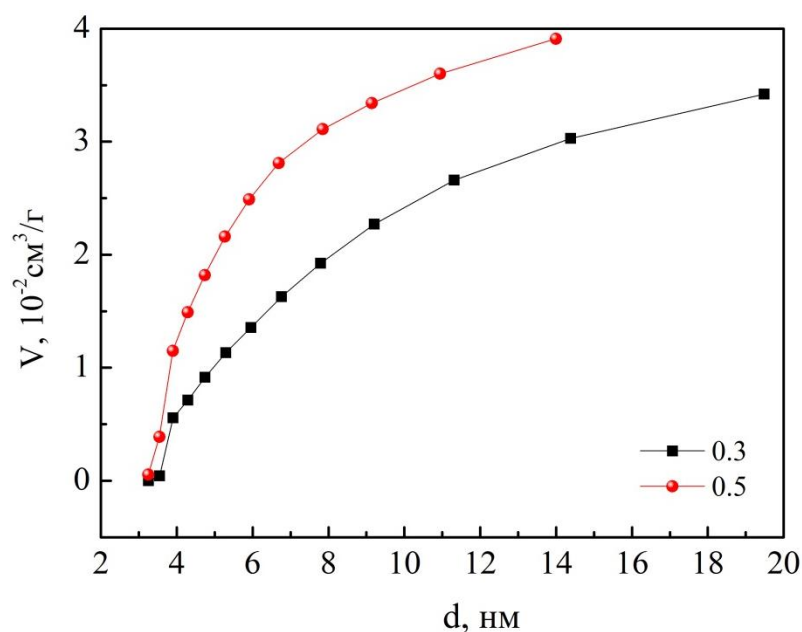


Рис. 3.12. Залежність об'єму пор від їх діаметра для зразків $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, де $x = 0,3$ та $0,5$

Таблиця 3.4

Залежність X-променевої густини d_x , питомої площі поверхні S_Σ та розміру агломератів d_{BET} порошків $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ від x

Склад, x	d_x , г/см ³	S_Σ , м ² /г	d_{BET} , нм
0.0	5,360	7,2	155
0.1	5,363	9,0	124
0.2	5,367	8,7	128
0.3	5,372	14,7	76
0.4	5,376	12,3	91
0.5	5,387	17,1	65

За експериментально отриманими ізотермами адсорбції азоту розраховано значення питомої площі загальної поверхні S_Σ нікель-хромових феритів. За умови, що порошинки феритів мають сферичну форму, оцінено середній розмір кристалітів за формулою:

$$d_{\text{BET}} = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho S_\Sigma}, \quad (3.23)$$

де ρ – X-променева густина в г/см³, S_{Σ} в м²/г, а d_{BET} в нм. Питома площа поверхні та інших структурних параметрів порошків феритів представлено в табл. 3.4. Найвищу питому площу поверхні 17,1 м²/г має порошок $NiCr_{0,5}Fe_{1,5}O_4$, так як його частинки мають найменші розміри.

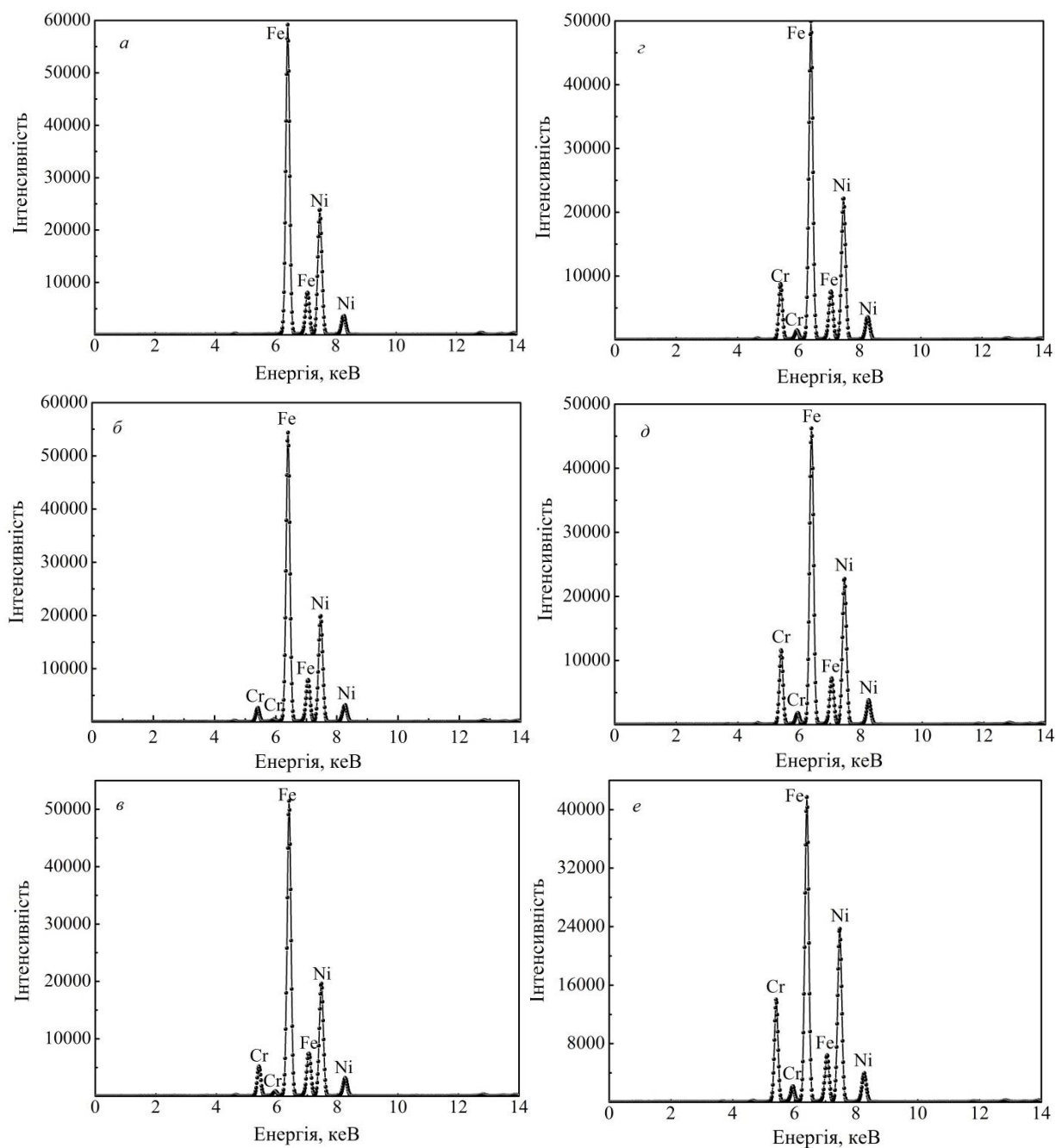
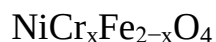


Рис. 3.13. ЕДХ спектри $NiCr_xFe_{2-x}O_4$ порошків

Таблиця 3.5

Атомно-масовий вміст елементів, що входять до складу порошків



x	Елемент	Теорія		Експеримент	
		Мас., %	Ат., %	Мас., %	Ат., %
0,0	O	27,31	57,14	28,03	58,05
	Fe	47,65	28,57	45,91	27,24
	Ni	25,04	14,29	26,06	14,71
0,1	O	27,35	57,14	28,57	58,64
	Fe	45,35	27,14	43,35	25,49
	Ni	25,08	14,29	25,93	14,51
	Cr	2,22	1,43	2,15	1,36
0,2	O	27,40	57,14	28,71	58,75
	Fe	43,03	25,71	41,24	24,18
	Ni	25,12	14,29	25,80	14,39
	Cr	4,45	2,86	4,25	2,68
0,3	O	27,44	57,14	29,05	59,09
	Fe	40,71	24,29	38,67	22,54
	Ni	25,16	14,29	25,68	14,24
	Cr	6,69	4,28	6,60	4,13
0,4	O	27,49	57,14	29,19	59,20
	Fe	38,37	22,86	36,64	21,29
	Ni	25,21	14,29	25,52	14,11
	Cr	8,93	5,71	8,65	5,40
0,5	O	27,53	57,14	29,27	59,25
	Fe	36,04	21,43	34,02	19,73
	Ni	25,25	14,29	25,87	14,27
	Cr	11,18	7,14	10,84	6,75

Для порошку $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ $S_{\Sigma} = 14,7 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 3.4). За даними порометрії для цього ж складу величина питомої площі зовнішньої поверхні $S_{\text{ext}} = 13,8 \text{ м}^2/\text{г}$, значення питомої площі мікропор S_{micro} становить $0,099 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким чином, питома площа мезопор S_{meso} складає 89 % від питомої площі всіх пор.

Що ж стосується безпосередньо питомої площі пор, то вона займає

близько 6 % від S_{Σ} . Слід відзначити, що аналогічна тенденція спостерігається для всіх досліджуваних порошків феритів. З урахуванням вищенаведеного для порошку $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ d_{BET} становить 81 нм [277]. Порівнюючи середні розміри частинок, розраховані за формулою Дебая-Шеррера та оцінені за формулою (3.16), можна стверджувати, що порошки утворюють агломерати.

Типовий ЕДХ-спектр порошків $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ зображено на рис. 3.13. Як і очікувалося, концентрація Fe^{3+} є найвищою для $x = 0,0$. Відсоток йонів Fe^{3+} зменшується, оскільки збільшується концентрація йонів Cr^{3+} .

Теоретично очікувані стехіометричні молярні кількості різних елементів зразків є співставлено зі значеннями, отриманими в результаті ЕДХ-аналізу і наведено в табл. 3.5. Експериментально отриманий вміст металів у порошках феритів зі структурою шпінелі є близький до теоретичних значень. Наприклад, для фериту $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ відношення атомного складу Ni, Fe, Cr та O визначаються як 14,27 %, 19,73 %, 6,75 % і 59,25 %, відповідно, що добре узгоджується з кількістю Ni, Fe, Cr, що використовуються у відповідних прекурсорах. Отже, ЗГА-метод є дуже ефективний, оскільки в процесі синтезу не відбувається втрата хімічних елементів з синтезованого порошку.

3.3. Оптичні властивості та магнітна мікроструктура нанопорошків феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

З метою дослідження впливу заміщення катіонами хрому фериту нікелю на оптичні властивості цих феритів було проведено оптичні дослідження методом абсорбційної спектрофотометрії в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях. Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі випромінювання представлено на рис. 3.14.

Провівши аналогічні до описаних у розділі 2 розрахунки по визначенню природи оптичного переходу, було встановлено, що для порошків нікель-хромових феритів переходи є прямими дозволеними, при цьому природа переходу не залежить від ступеня заміщення катіонами Cr^{3+} фериту нікелю (табл. 3.6).

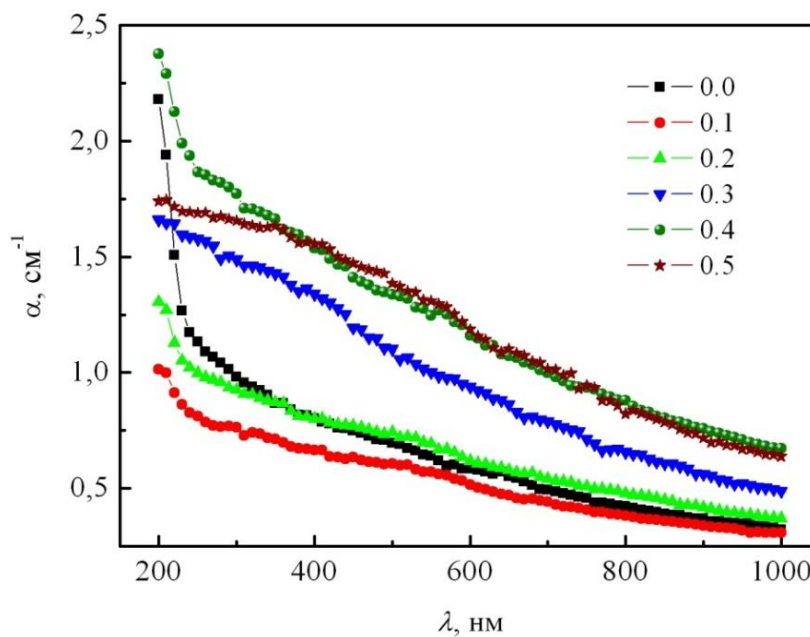


Рис. 3.14. Спектри поглинання для нікель-хромових порошків феритів

Для отримання точної величини енергії оптичного переходу використано рівняння Тауца. Спектри у координатах $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ наведено на (рис. 3.15). Енергію оптичного переходу визначено шляхом екстраполяції лінійної області графіків на вісь енергій.

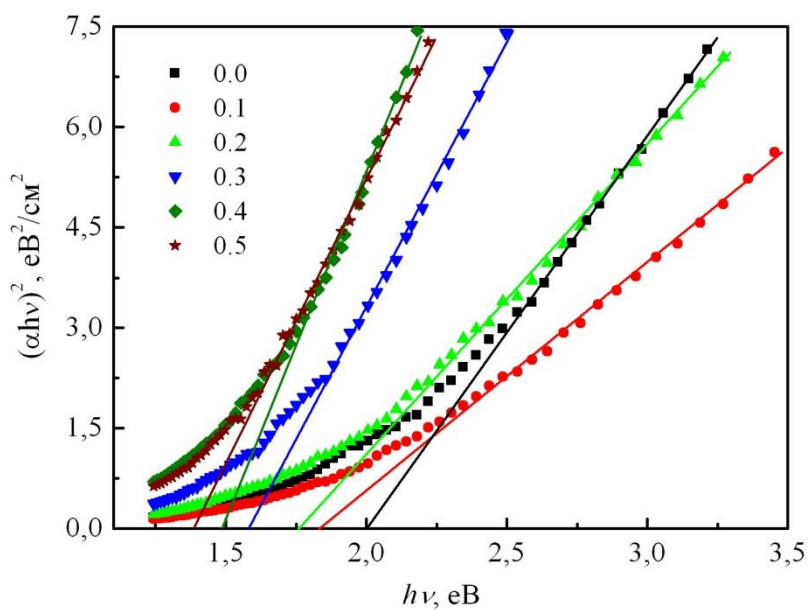


Рис. 3.15. Графічна залежність $(\alpha h\nu)^2$ як функція енергії фотонів $h\nu$

Значення енергії оптичного переходу для всіх зразків знаходиться в діапазоні 1,39 – 2,00 еВ і наведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Оптичні характеристики порошків нікель-хромових феритів

x	m_i	λ , нм	E_g , еВ
0,0	0,51	620	2,00
0,1	0,50	675	1,84
0,2	0,49	710	1,75
0,3	0,52	785	1,58
0,4	0,50	831	1,49
0,5	0,50	891	1,39

У роботі [278], $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}/(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x$ наноккомпозити вивчали за допомогою УФ та видимої спектроскопії. В даній роботі значення енергії оптичного переходу дорівнює 2,1; 1,9; 1,8; 1,6; 1,4 та 1,2 еВ для $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ та 0,5 відповідно. Автори даної роботи також спостерігали зменшення величини E_g з підвищенням концентрації Cr_2O_3 , однак отримані ними значення енергії оптичного переходу є дещо вищими, що пов'язано з більшим розміром часток наноккомпозитів.

Отже, енергія оптичного переходу частинок феритів у нанокристалічному стані відрізняється від її значення для крупнокристалічних феритів [231]. Якщо величина енергії E_g зсувається в порівнянні з об'ємним матеріалом у сторону більших енергій («синій зсув»), то це, як правило, пов'язано з розмірним ефектом.

З іншого боку, якщо спостерігається для E_g ефект «червоного зсуву», то це пов'язано з тим, що розмір агомерованих частинок більший за радіус екситона Бора об'ємних зразків, при цьому зразок має слабкі квантові зв'язки. Крім цього, частинки містять багато кисневих вакансій і можуть стати джерелом захоплених екситонних станів, що утворюють ряд метастабільних

рівнів енергії, що й призводить до ефекту «червоного зсуву» енергії оптичного переходу [279].

Таким чином, для однакового складу фериту зі зменшенням розміру частинок збільшується енергія оптичного переходу.

Це може бути пояснено на основі моделі Брасса [280], згідно з якою енергія оптичного переходу E_g може бути виражена як функція від розміру частинок:

$$E_g \cong E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \cdot \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\varepsilon R}, \quad (3.24)$$

де E_g^{bulk} – енергія оптичного переходу крупнокристалічного зразка, R – радіус частинки, m_e – ефективна маса електрона, m_h – ефективна маса дірок, ε – відносна проникність, $\hbar$ – стала Планка, e – заряд електрона. Для ЗГА-порошку фериту нікелю із середнім розміром частинок 43 нм енергія оптичного переходу дорівнює 2,00 еВ, водночас для цього ж зразка з розміром частинок 61 нм $E_g = 1,91$ еВ [281].

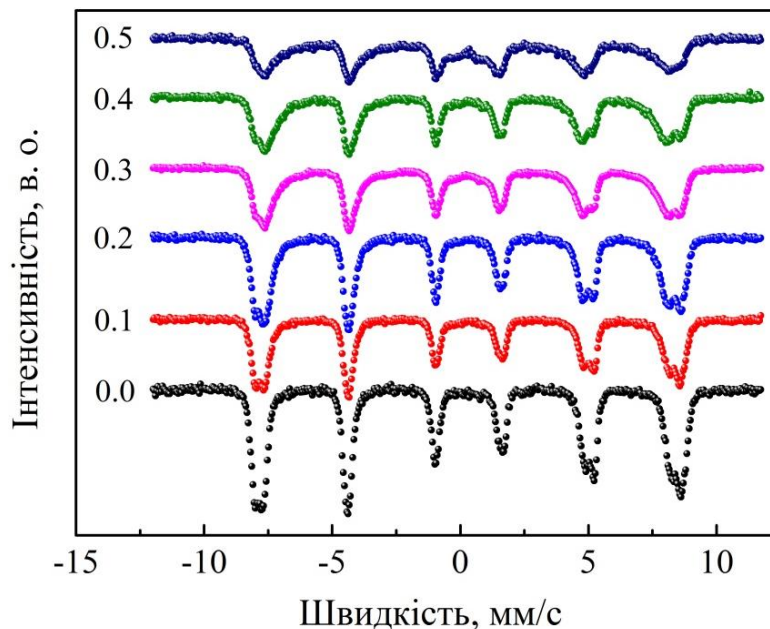


Рис. 3.16. Месбауерівські спектри нанопорошків Ni-Cr феритів

Месбауерівські спектри порошків $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, зняті за кімнатної температури, показано на рис. 3.16. Секстети було визначено на основі значень

надтонкого магнітного поля (H_{hf}) на ядрах. В загальному, для більшості феритів високі значення надтонкого магнітного поля та центральні зміни відносяться до секстету октапідгратки, а нижчі ж значення відповідають секстетові тетрапідгратки.

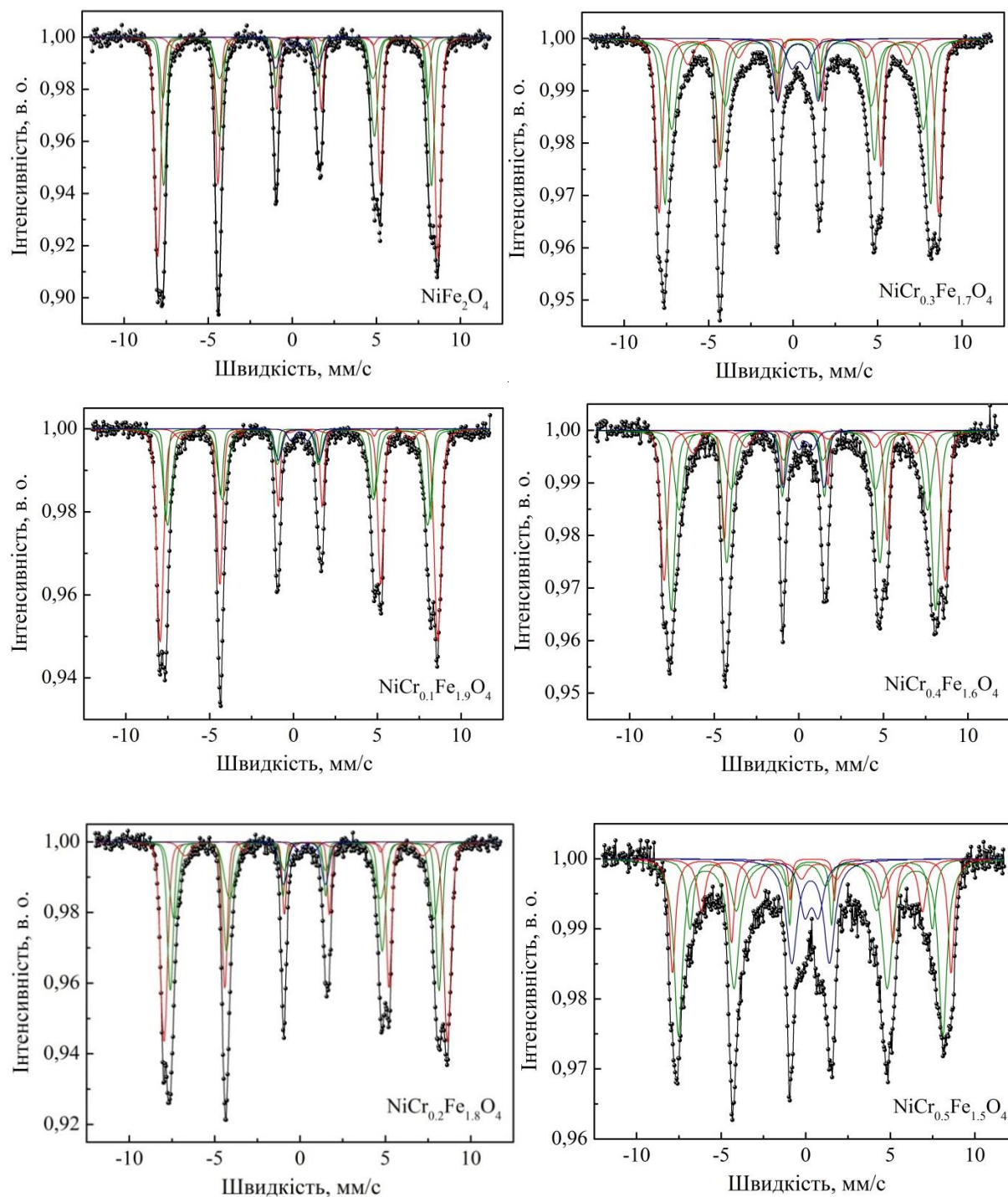


Рис. 3.17. Наближені месбаурівські спектри нанопорошків $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Таблиця 3.7

Параметри надтонкої взаємодії порошків феритів

x	Підспектри	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	G , мм/с	H_{hf} , Тл	A , %	$\delta_{Möss.}$	δ_{X-ray}
0,0	Секстет (А)	0,29	0,04	0,40	49,5	31,9	1,06	1,00
	Секстет [В]	0,37	-0,08	0,43	51,8	43,5		
	Секстет (А)	0,21	-0,06	0,35	48,9	15,2		
	Секстет [В]	0,46	-0,20	0,78	45,6	3,3		
	Дублет (А)	0,35	0,75	0,58	-	1,4		
	Дублет [В]	0,28	2,51	0,58	-	4,7		
0,1	Секстет (А)	0,25	0,05	0,28	49,1	14,1	1,18	0,90
	Секстет [В]	0,36	-0,08	0,49	51,4	47,2		
	Секстет (А)	0,25	-0,02	0,59	48,2	30,2		
	Секстет [В]	0,49	-0,66	0,78	42,8	3,0		
	Дублет (А)	0,34	0,98	0,51	-	1,5		
	Дублет [В]	0,33	2,45	0,51	-	4,0		
0,2	Секстет (А)	0,26	0,02	0,43	48,9	28,9	0,89	0,80
	Секстет [В]	0,37	-0,07	0,50	51,6	38,4		
	Секстет (А)	0,26	-0,05	0,61	47,3	22,8		
	Секстет [В]	0,47	-0,46	0,78	43,3	3,8		
	Дублет (А)	0,39	0,89	0,51	-	1,0		
	Дублет [В]	0,26	2,44	0,54	-	5,1		
0,3	Секстет (А)	0,27	0,02	0,45	48,8	29,0	0,70	0,70
	Секстет [В]	0,37	-0,07	0,47	51,4	27,1		
	Секстет (А)	0,28	-0,04	0,72	46,2	26,0		
	Секстет [В]	0,40	-0,27	0,76	40,4	6,6		
	Дублет (А)	0,36	0,89	0,78	-	3,9		
	Дублет [В]	0,29	2,39	0,65	-	7,4		
0,4	Секстет (А)	0,26	0,01	0,55	48,5	38,0	0,61	0,60
	Секстет [В]	0,37	-0,06	0,50	51,6	24,8		
	Секстет (А)	0,27	0,01	0,64	45,6	22,1		
	Секстет [В]	0,51	-0,35	0,78	41,0	7,1		
	Дублет (А)	0,41	0,83	0,60	-	2,2		
	Дублет [В]	0,28	2,41	0,53	-	5,8		
0,5	Секстет (А)	0,29	0,00	0,60	48,5	37,2	0,56	0,50
	Секстет [В]	0,37	-0,03	0,42	51,2	15,1		
	Секстет (А)	0,18	0,28	0,47	44,5	15,6		
	Секстет [В]	0,57	-0,42	0,56	40,6	12,2		
	Дублет (А)	0,35	0,79	0,78	-	6,6		
	Дублет [В]	0,26	2,44	0,78	-	13,3		

Для всіх порошків феритів притаманний магніто-нормальний зееманівський розщеплений секстет, що пояснюється присутністю йонів заліза в тетраедричних та октаедричних підгратках, що вказує на феримагнітну природу синтезованих порошків феритів зі змішаною структурою шпінелі.

Проте, як видно з рис. 3.17 спостерігається незначне розширення зееманівських ліній. Розширення ліній можна пояснити незначними змінами у магнітному оточенні навколо йонів Fe^{3+} у тій самій підгратці. Ці зміни в оточенні йонів Fe^{3+} призведуть до зміни магнітного поля і, як наслідок, – до деякого значного розширення зееманівських ліній.

Крім того, зміни в магнітному оточенні йонів Fe^{3+} вплинуть на значення ізомерного зсуву (I_S), що також трохи зміщує секстети один відносно одного. До розширення ліній може призвести наявність релаксаційного ефекту. Розширення ліній також може бути пов'язане з більшою ймовірністю розподілу йонів Cr^{3+} в оточенні йонів Fe^{3+} у В-позиціях.

Окрім розширених секстетів, експериментальні месбауерівські спектри нікель-хромових порошків феритів також містять два дублети.

Параметри надтонкої взаємодії для нанопорошків $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ представлено у табл. 3.7. Отримані результати тісно узгоджуються з експериментальними даними, що раніше повідомлялись в літературі для феритів зі структурою шпінелі [282]. Ізомерний зсув є наслідком електростатичної взаємодії між розподілом заряду ядра та s-елекtrонами з ненульовою ймовірністю знаходження в області ядра. Для всіх зразків значення ізомерного зсуву I_S (А) та I_S (В) мають випадкову тенденцію, яка вказує на те, що синергетична заміна не сильно впливає на розподіл заряду s-електронів Fe^{3+} . Як і очікувалося, В-секстети мають більший ізомерний зсув (0,36 – 0,57 мм/с), порівняно А-секстетами (0,18 – 0,29 мм/с), через різницю міжядерної відстані $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$.

Отже, відбувається менше перекриття між орбіталями Fe^{3+} та O^{2-} у В-позиціях, що призводить до меншої ковалентності і, отже, збільшення I_S для йонів Fe^{3+} у октапідгратці. У порошках нікель-хромових феритів значення

магнітного поля на ядрах знаходяться в діапазоні 40,4 – 51,8 Тл. Значення квадрупольного розщеплення Q_S для надтонких спектрів усіх зразків свідчать про те, що загальна кубічна симетрія не сильно змінюється між йонами Fe^{3+} та їх оточенням у зв'язку із заміщення йонами Cr^{3+} у феритах нікелю.

Відносна площа (А, %) під кривою підспектрів дає інформацію про катіонний розподіл йонів Ni, Cr та Fe у структурі шпінелі (табл. 3.8).

Таблиця 3.8

Катіонний розподіл за підгратками шпінелі порошоків $NiCr_xFe_{2-x}O_4$

Склад, x	За даними Х-променевого аналізу	За даними месбауерівської спектроскопії
0,0	(Fe)[NiFe]O ₄	(Ni _{0,03} Fe _{0,97})[Ni _{0,97} Fe _{1,03}]O ₄
0,1	(Fe)[NiCr _{0,1} Fe _{0,9}]O ₄	(Ni _{0,03} Cr _{0,1} Fe _{0,87})[Ni _{0,97} Fe _{1,03}]O ₄
0,2	(Fe)[NiCr _{0,2} Fe _{0,8}]O ₄	(Cr _{0,05} Fe _{0,95})[Ni _{1,00} Cr _{0,15} Fe _{0,85}]O ₄
0,3	(Fe)[NiCr _{0,3} Fe _{0,7}]O ₄	(Fe _{1,00})[Ni _{1,00} Cr _{0,30} Fe _{0,70}]O ₄
0,4	(Fe)[NiCr _{0,4} Fe _{0,6}]O ₄	(Cr _{0,01} Fe _{0,99})[Ni _{1,00} Cr _{0,39} Fe _{0,61}]O ₄
0,5	(Fe)[NiCr _{0,5} Fe _{0,5}]O ₄	(Cr _{0,04} Fe _{0,96})[Ni _{1,00} Cr _{0,46} Fe _{0,54}]O ₄

З ростом кількості йонів Cr^{3+} зменшується відносна площа під кривими підспектрів у В-позиціях. Тому відношення $\delta = Fe^{3+}[B]/Fe^{3+}(A)$ зменшується з 1,06 до 0,56 при збільшенні концентрації хрому. Для всіх зразків параметр δ , розрахований за даними месбауерівської спектроскопії, добре узгоджується з δ , отриманим за допомогою Х-променевого аналізу.

3.4. Вплив структури та морфології на механічні властивості відпалених Ni-Cr феритів

Х-променеві дифрактограми зразків $NiCr_xFe_{2-x}O_4$, відпалених за температури 1573 К протягом 5 годин у повітрі, показані на рис. 3.18. Х-променевий аналіз показав наявність однофазної кубічної структури шпінелі. Піки можна індексувати як рефлекси від (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) та (440) площин. Аналіз дифрактограм за допомогою програми FullProf

(рис. 3.19) показав, що в результаті спікання за температури 1573 К розподіл йонів за підгратками шпінелі не змінився.

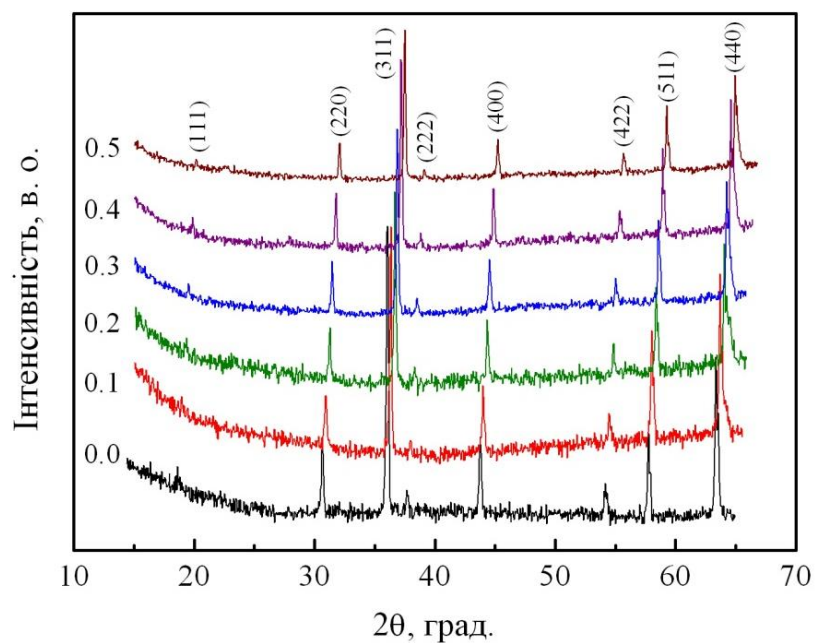
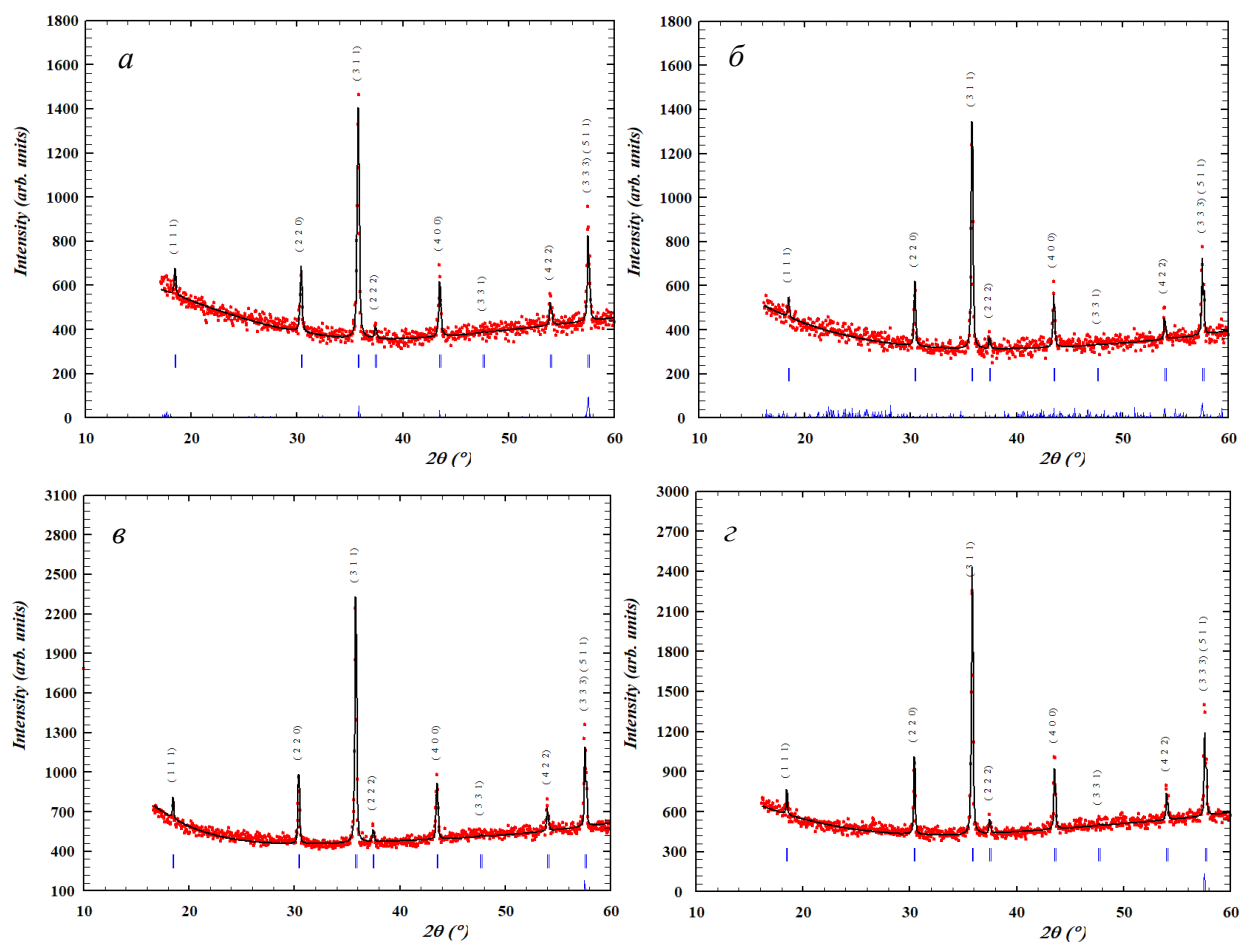


Рис. 3.18. Х-променеві дифрактограми відпалених зразків нікель-хромових феритів



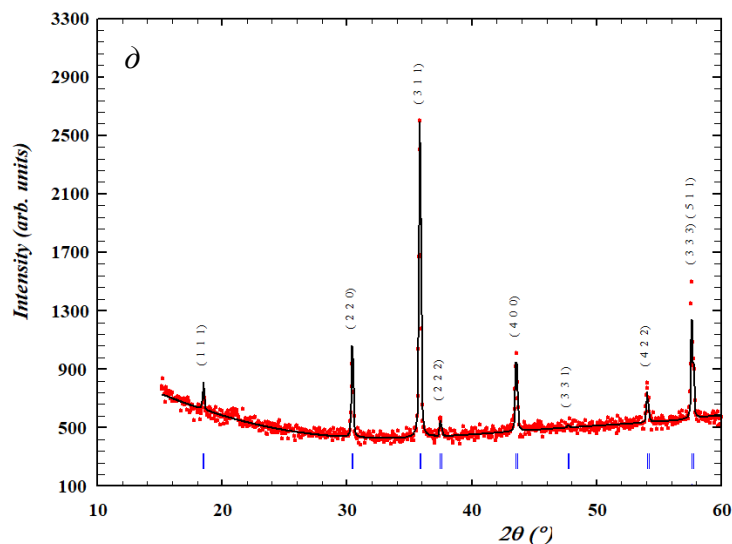


Рис. 3.19. Результати наближення експериментальних дифрактограм (точки) теоретичними (лінія) зразків системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$: $a - d$ (0,1– 0,5)

Сталу ґратки $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ визначено з точністю $\pm 0,0001$ нм. Значення параметра ґратки зменшується від 0,8317 нм до 0,8287 нм зі збільшенням вмісту хрому. Результати добре узгоджуються з Фаском та іншими авторами роботи [283], де таблетки спікали за температури 1523 К протягом 10 годин. Це пов'язано із заміною більшого йонного радіуса Fe (0,0645 нм) меншим Cr (0,0630 нм).

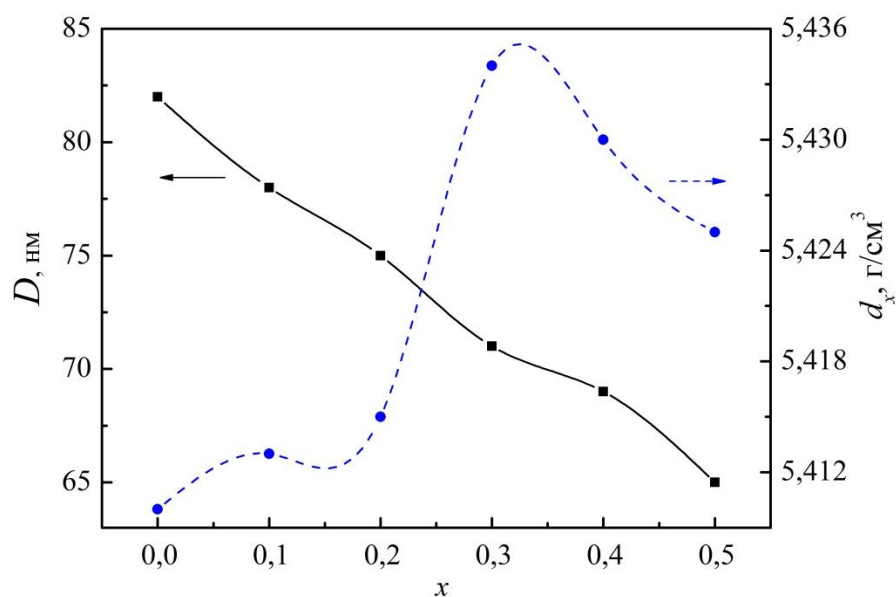


Рис. 3.20. Розмір кристалітів та густина таблеток $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Відомо, що йони хрому мають сильну перевагу до В-підгратки. Таким чином, вони заміщують йони Fe^{3+} у октапідгратках NiFe_2O_4 . Середній розмір кристалітів відпалених феритів становить 65 – 82 нм, а Х-променева густина d_x знаходиться в діапазоні 5,41 – 5,43 г/см³ (рис. 3.20).

Добре відомо, що властивості феритів залежать від їх мікроструктури. Величина зерна є важливим параметром, що впливає на властивості феритів. Збільшення розміру зерна тісно пов'язане з рухливістю границі зерна, тому що під час росту зерна відбувається конкуренція між рушійною силою руху границь зерна та силою гальмування, що здійснюється порами [284]. Коли рушійна сила руху границі зерна в кожному зерні однорідна, то відпалений зразок досягає рівномірного розподілу зерен. Розмір зерен спечених за температури 1573 К Ni-Cr феритів становить приблизно 0,40 – 0,65 мкм (рис. 3.21). Слід зазначити, що для всіх складів нікель-хромових феритів додавання йонів Cr^{3+} сприяло збільшенню розмірі зерна.

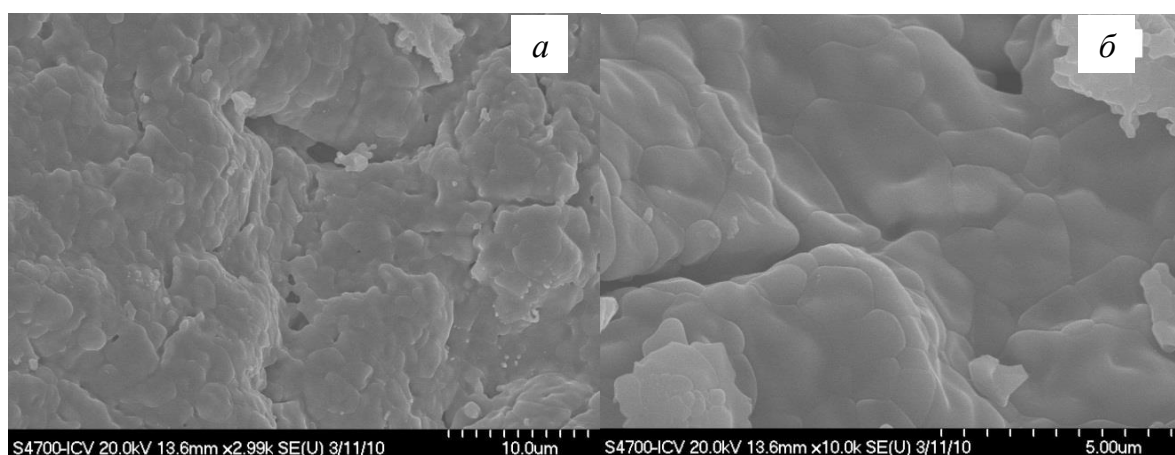


Рис. 3.21. СЕМ мікрофотографія зламів відпалених зразків за температури 1573 К: *a* – NiFe_2O_4 , *б* – $\text{NiCr}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$

Випробування мікротвердості всіх складів Ni-Cr феритів проведено за допомогою мікротвердоміра NEXUS 412A за навантаження 0,3 кг·с, час зйомки становив 15 с.

Мікротвердість за Вікерсом в [МПа] оцінюється за розміром відбитку алмазної пірамідки і визначається за формулою:

$$H_V = \frac{F}{S}, \quad (3.25)$$

де F – навантаження в [Н], S – площа відбитку в [мм²], звідки маємо:

$$H_V = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2}, \quad (3.26)$$

де α – двогранний кут алмазної піраміди у верхній частині ($\alpha = 136^\circ$), d – середнє арифметичне обох діагональних довжин відбитку в [мм] ($d = (d_1 + d_2)/2$). Тоді:

$$H_V = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2}. \quad (3.27)$$

Добре відомо, що мікроструктура сильно впливає на мікротвердість матеріалу. Значення мікротвердості, виміряної для всіх зразків Ni-Cr феритів, знаходиться в діапазоні 5,76 – 9,93 ГПа (рис. 3.22). З рис. 3.22 видно, що мікротвердість зразків знижується зі збільшенням вмісту йонів Cr^{3+} .

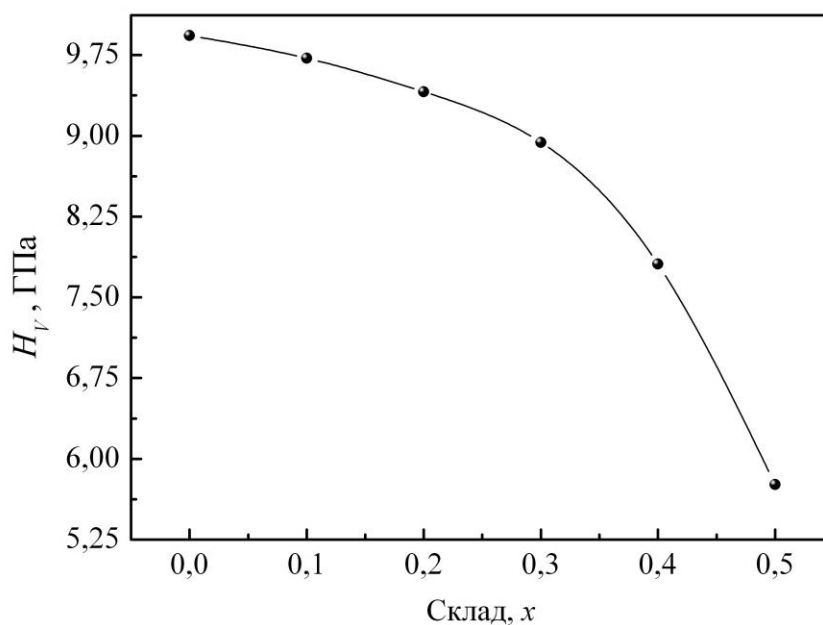


Рис. 3.22. Мікротвердість феритів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ як функція вмісту йонів Cr

У роботі [285] було запропоновано залежність мікротвердості від розміру зерна, використавши співвідношення Холла-Петча. Таким чином, взаємозв'язок твердості з розміром зерна описується виразом:

$$H_V = H_0 + \frac{K_H}{\sqrt{d}}, \quad (3.28)$$

де H_0 та K_H – константи. У цьому випадку твердість пропорційна до $d^{-0.5}$. На рис. 3.23 представлено мікротвердість за Вікерсом як функцію оберненого квадратного кореня від розміру зерна для Ni-Cr феритів. Відхилення від лінійної залежності на рис. 3.23 пов'язане зі зміною констант у формулі (3.28), зміною складу матеріалу та врахуванням у даній формулі лише дислокаційного механізму деформації.

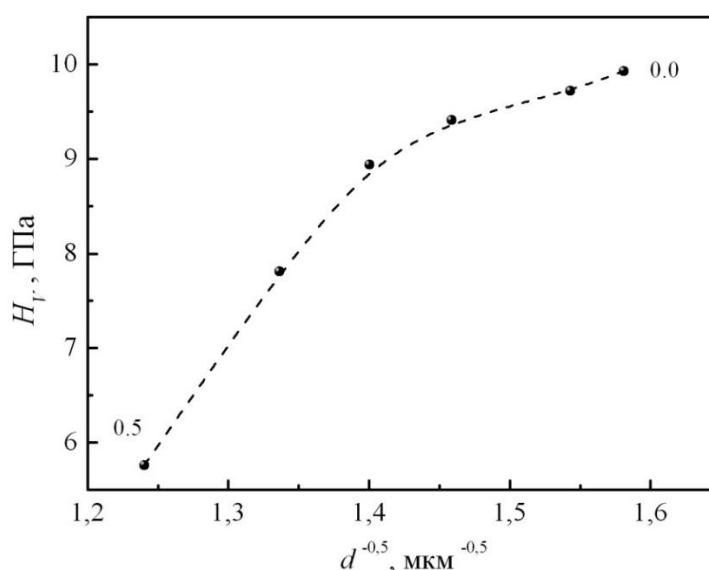


Рис. 3.23. Залежність Холла-Петча для нікель-хромових феритів

Відповідно до співвідношення Холла-Петча, для нікель-хромових феритів мікротвердість зменшується зі збільшенням Cr, оскільки збільшується розмір зерна. В роботі [286] було встановлено, що для зразків Ni-Zn феритів, спечених за температури 1473 К, процес ущільнення при відсутності росту зерна підвищує мікротвердість зразків. Значне зростання розмірів зерен спостерігається за температур вищих за 1473 К, що приводить до зменшення мікротвердості незалежно від досягнутої густини зразка.

3.5. Вивчення ефекту Холла у нікель-хромових феритах

Ефект Холла та термоелектричні властивості широко використовуються при інтерпретації механізму провідності в напівпровідниках, до яких також відносяться ферити. Знак коефіцієнта Холла R_H дає важливу інформацію про тип провідності в напівпровідниках.

Вивчення ефекта Холла у магнітних напівпровідниках викликає великий інтерес принаймні у двох аспектах. По-перше, на даний час існують дві інтерпретації температурної зміни коефіцієнта Холла R_H у феромагнетиках, один з яких пов'язує R_H з питомим опором ρ , а інший – з квадратом намагніченості M_s : $R_H(T) \sim \rho^n(T)$, де $n = 1, 2$; $R_H(T) \sim M_s^2(T)$. Зміна намагніченості з температурою однаковий характер у металевих та у напівпровідникових феромагнетиках, тоді як зміна з температурою електричного опору суттєво відрізняється. По-друге, механізм провідності у феритах ще не зовсім зрозумілий та потребує подальших досліджень, тому цінну інформацію може дати вивчення ефекту Холла.

У даній роботі розрахунок R_H у нікель-кобальтових феритах проводиться за формулою [287]:

$$R_H = \frac{U_H}{IB} \cdot h, \quad (3.29)$$

де U_H – різниця потенціалів, що виникає між підставами підстави, I – сила струму, B – індукція магнітного поля, h – висота таблетки. З іншого боку, коефіцієнт Холла визначається виразом:

$$R_H = \frac{A}{en}, \quad (3.30)$$

де e – заряд електрона, n – концентрація носіїв заряду, A – стала (для напівпровідників дорівнює $3\pi/8$). Таким чином, коефіцієнт Холла обернено пропорційний до концентрації носіїв заряду. Використовуючи формули (3.29) і (3.30), отримується наступний вираз для обчислення n :

$$n = \frac{3\pi}{8e} \cdot \frac{IB}{U_H h}, \quad (3.31)$$

звідки:

$$n = 7,36 \cdot 10^{18} \cdot \frac{IB}{U_H h}. \quad (3.32)$$

Для визначення рухливості носіїв струму запишемо вираз для питомої електропровідності σ :

$$\sigma = en\mu_H, \quad (3.33)$$

де μ_H – холлівська рухливість носіїв заряду, яка визначається середнім співвідношенням швидкості заряду упорядкованого руху до інтенсивності електричного поля, яке викликало цей рух.

Використовуючи вираз (3.33), отримаємо:

$$\mu_H = 0,85 \cdot \sigma R_H. \quad (3.34)$$

Тип носіїв заряду, концентрація носіїв та холлівська рухливість для системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ наведені в табл. 3.9. У цих сполуках присутні два типи носіїв: р-носії з'являються в нікелевому фериті через тенденцію окиснення $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$, п-носії виникають внаслідок електронного обміну $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Електронний обмін дає зсув електронів у напрямку прикладеного електричного поля, а локальне зміщення р-носіїв бере участь у поляризації у протилежному напрямку до зовнішнього поля.

Таблиця 3.9

Параметри ефекту Холла для системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

x	$R_H, \cdot 10^6 \text{ см}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$	тип	$\eta, \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$	$\mu_H, \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
0,0	+ 0,90	р	1,59	0,22
0,1	+ 0,85	р	1,77	0,40
0,2	- 0,77	п	1,94	3,29
0,3	+ 1,47	р	1,02	6,48
0,4	+ 1,69	р	0,87	37,9
0,5	+ 1,81	р	0,82	208

Для зразка $\text{NiCr}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ домінує тип електронної провідності, а для всіх інших складів домінуючою перевагою є скачки дірок між Ni^{2+} і Ni^{3+} . Загалом, заміщення Fe і Cr у досліджуваних феритах зменшує кількість n-носіїв, за винятком зразка з $x = 0,2$. Це і є причиною низького значення діелектричної проникності ε' для фериту зі складом $\text{NiCr}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.

Концентрація носіїв заряду збільшується зі збільшенням вмісту Cr до $x = 0,2$ включно, після чого вона починає зменшуватися. Зменшення n для $x > 0,2$ зумовлене заміщенням йонів Fe^{3+} йонами Cr^{3+} , що в кінцевому результаті зменшує утворення йонів Fe^{2+} . Тому для нікель-хромових феритів домінування р-типу носіїв заряду за кімнатної температури обумовлене утворенням $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$.

Таблиця 3.10

Температурна залежність параметрів Холла фериту нікелю

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	тип	n, cm^{-3}	$\mu_H, \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
20	293	p	$1,59 \cdot 10^{14}$	$2,19 \cdot 10^{-1}$
50	323	p	$3,48 \cdot 10^{14}$	$2,25 \cdot 10^{-1}$
80	353	p	$5,67 \cdot 10^{14}$	$2,31 \cdot 10^{-1}$
110	383	p	$8,41 \cdot 10^{14}$	$2,35 \cdot 10^{-1}$
140	413	p	$8,45 \cdot 10^{14}$	$7,78 \cdot 10^{-1}$
170	443	p	$8,49 \cdot 10^{14}$	$9,92 \cdot 10^{-1}$

У роботі [288] автори спостерігали збільшення р-типу носіїв заряду з ростом концентрації йонів Cr^{3+} у системі $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, отриманій звичайним керамічним методом. Збільшення холлівської рухливості з додаванням Cr можна пояснити збільшенням розміру зерна.

В табл. 3.10 наведено параметри Холла в залежності від температури. Відмітимо, що для фериту нікелю в діапазоні температур 290 К – 385 К рухливість залишається практично незмінною, а за температури 413 К різко зростає. Що стосується концентрації носіїв заряду, то в досліджуваній області

температур n зростає, причому за температури 413 К її збільшення є незначним. Така температурна залежність параметрів Холла дає змогу стверджувати, що за температур 380 К – 415 К має місце зміна механізму провідності, причому до температури близько 400 К провідність зростає за рахунок збільшення кількості носіїв заряду, а вище даної температури – за рахунок росту їх рухливості.

Підсумовуючи, слід відзначити наступні отримані у даному розділі найбільш важливі результати:

- 1) ЗГА-метод синтезу веде до отримання однофазних нанорозмірних порошків Ni-Cr феритів з розмірами у діапазоні 24 – 43 нм, де переважають мезопори з ефективним діаметром 4 нм;
- 2) встановлено, що енергія оптичного переходу зі збільшенням концентрації хрому спадає від 2,00 еВ до 1,39 еВ;
- 3) встановлено, що розраховане за даними месбауерівської спектроскопії відношення кількості атомів Fe^{3+} в октапозиціях до їх кількості у тетрапозиціях зменшується від 1,06 до 0,56 при збільшенні концентрації хрому та добре узгоджується з відповідним відношенням, отриманим за допомогою X-променевого аналізу;
- 4) виявлено, що середній розмір кристалітів відпалених феритів спадає з ростом вмісту йонів Cr^{3+} і знаходиться в межах 65 – 82 нм;
- 5) з'ясовано, що нікель-хромові ферити характеризуються р-типом провідності, причому заміщення йонів Fe^{3+} на Cr^{3+} у фериті нікелю зменшує кількість n -носіїв заряду;
- 6) встановлено, що мікротвердість матеріалу знижується зі збільшенням вмісту йонів Cr^{3+} і знаходиться у діапазоні 5,76 – 9,93 ГПа.

Література до розділу

26, 258 – 288.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОМАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НІКЕЛЬ-ХРОМОВИХ ФЕРИТІВ

4.1. Імпедансна спектроскопія феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 4.1.1. Вплив температури та ступеня заміщення йонами Cr^{3+} на електричні властивості нікель-хромових феритів

На рис. 4.1 показано годографи імпедансу феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ за кімнатної температури. Для зразків складів NiFe_2O_4 , $\text{NiCr}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ і $\text{NiCr}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ форма траєкторії вектора Z на комплексній площині (Z'' , Z') може бути представлена у формі двох дуг в областях високих і низьких частот, що дозволяє розділити частотний відгук в об'ємі зерен (область високих частот) і на границях зерен (область низьких частот). Такий вигляд залежностей $Z''(Z')$ можна описати еквівалентною послідовною RC-схемою. Для феритів з хімічними формулами $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ і $\text{NiCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$ годографи імпедансу мають форму дуги, що відповідає за опір границь зерен, та четвертої частини кола, яка описує процеси, що відбуваються в об'ємі зерен. Що стосується зразка $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$, то в діапазоні частот $10^{-2} - 10^6$ Гц годографи імпедансу мають вигляд сегмента кола, що відповідає за внесок в електричний відгук тільки міжзеренних границь [289, 290].

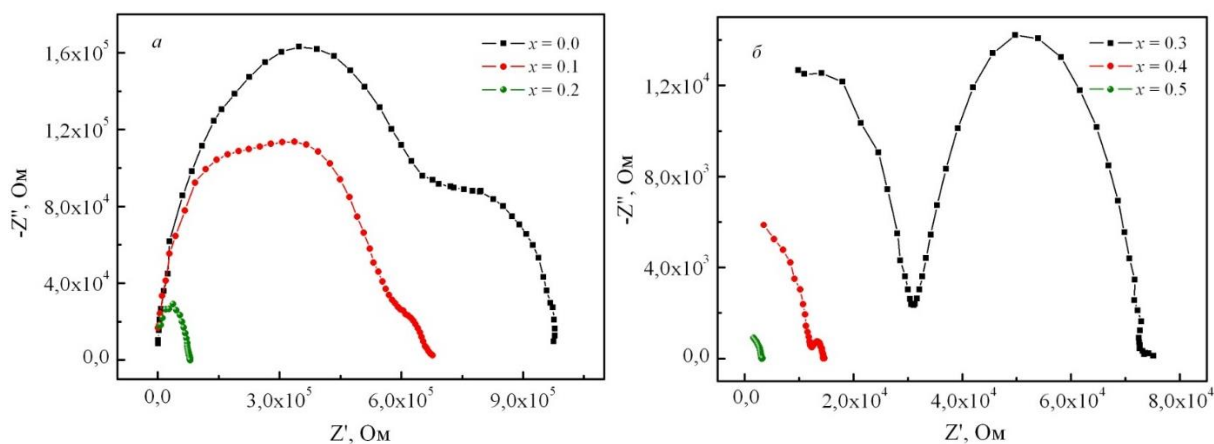


Рис. 4.1. Діаграми Найквіста за температури 298 К

Частотний спектр імпедансу полікристалічного матеріалу, частотний відгук якого характеризує процеси релаксації всередині і на границях зерен з різними часами релаксації, може бути описаний як сума виразів Коула-Коула:

$$\bar{Z} = \frac{R_b}{1 + (i\omega R_b C_b)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (i\omega R_{gb} C_{gb})^2}, \quad (4.1)$$

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

Для феритів складів $\text{NiCr}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ і $\text{NiCr}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ температурну залежність $Z''(Z')$ можна описати наступним чином: з підвищенням температури опір цих систем зменшується. Форма траєкторії вектора імпедансу змінюється аналогічно до незаміщеного фериту нікелю: стає менш помітною в області низьких частот та зовсім зникає за температури близько 423 К. Таким чином, опір границь зерен зменшується з ростом температури та нівелюється за $T = 423$ К.

На рис. 4.2 наведено діаграми Найквіста для нікель-хромового фериту складу $\text{NiCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$ в залежності від температури та частоти. Очевидно, що зі збільшенням температури опір нікель-хромових феритів зменшується за рахунок теплового механізму активації носіїв заряду. Окрім цього, спостерігається значне скорочення ділянки дуги (рис. 4.2 а), що відповідає за внесок в опір об'єму зерен. Більше того, за температури 523 К від нього не залишається жодного сліду. Така ж поведінка притаманна годографам імпедансу фериту $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$. Таким чином, для даних зразків з підвищенням температури ефект міжзеренних границь збільшується і за $T \geq 523$ К стає домінуючим. Що стосується зразка з хімічною формулою $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$, то варто відмітити, що в частотному діапазоні $10^{-2} - 10^6$ Гц не зафіксовано жодного релаксаційного процесу, ймовірно, максимум на кривій $Z''(Z')$ для цього фериту існує в області вищих частот, які знаходяться за межами даних вимірювань.

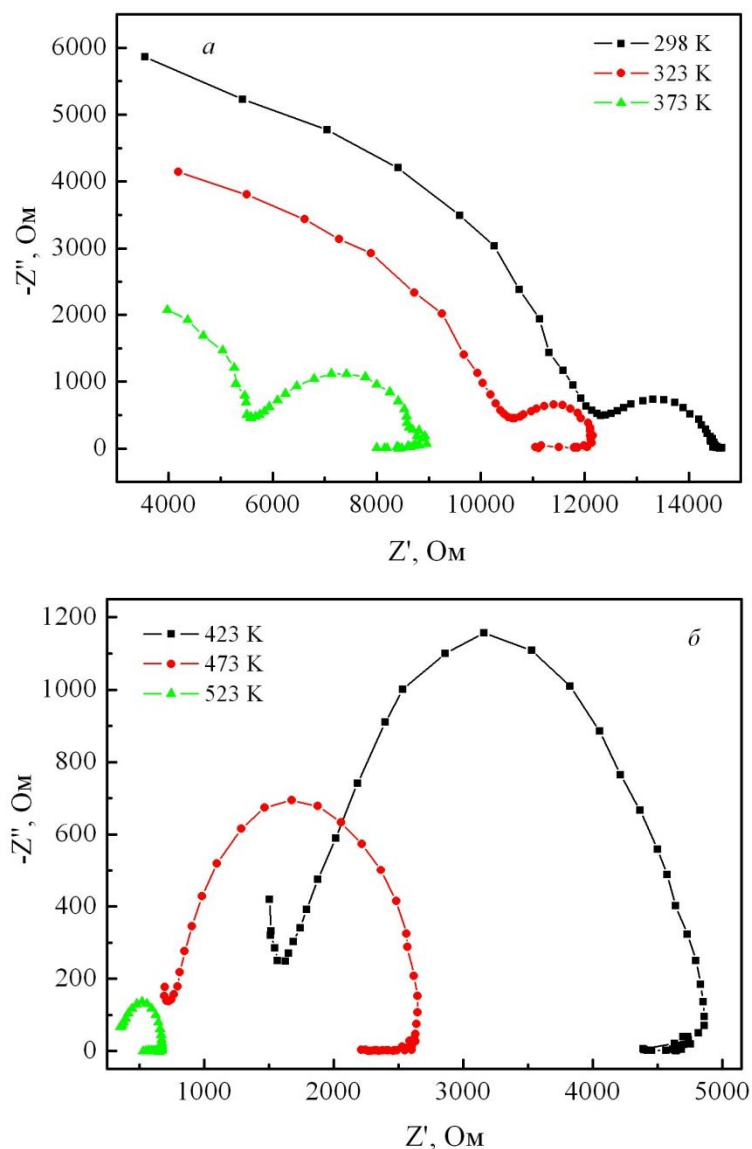


Рис. 4.2. Годографи імпедансу фериту $\text{NiCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$ за різних температур

Частотна залежність дійсної частини імпедансу $Z'(f)$ за різних температур для фериту складу $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ представлена на рис. 4.3. Для вказаного зразка в даному частотному діапазоні максимум на кривій $Z'(f)$ присутній за температур нижче 523 К, а за більш високих температур – знаходиться за межами вимірювань. За збільшення температури максимума на кривій $Z'(f)$ зміщуються у високочастотну область, що вказує на залежність кількості зарядів на границях зерен від температури і частоти, при цьому час релаксації діелектричної поляризації описується співвідношенням:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_r}, \quad (4.2)$$

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

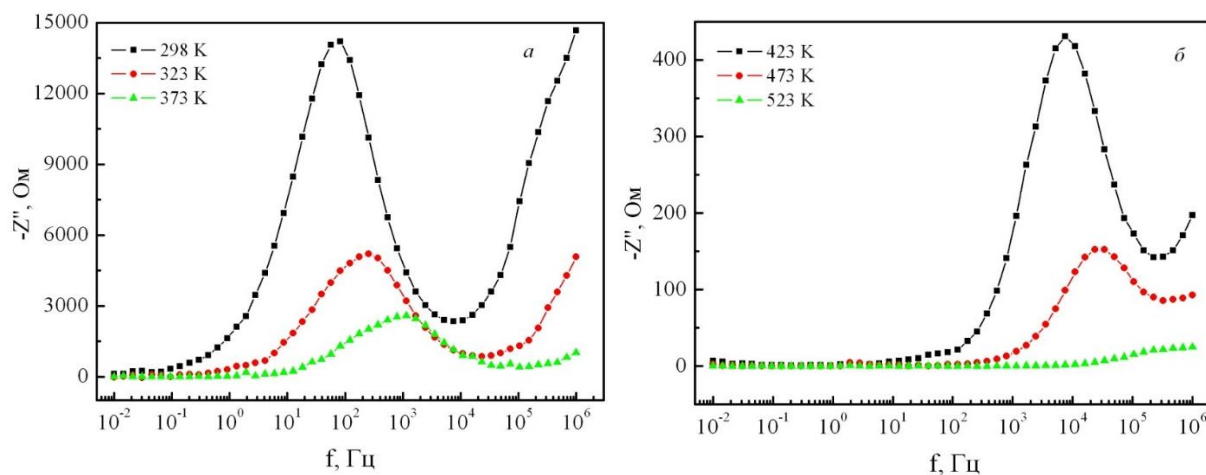


Рис. 4.3. Залежності уявної частини імпедансу Z'' сполуки $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ від частоти змінного струму

В табл. 4.1 наведено розраховані за формулою (4.2) часи релаксації носіїв заряду для феритових зерен та їх границь. Очевидно, що з підвищенням температури час релаксації зменшується. Окрім цього, в основному, з ростом параметра x зменшується як час релаксації, зумовлений зернами феритів, так і їх границями.

Таблиця 4.1

Температурні залежності часів релаксації носіїв заряду нікель-хромових феритів: τ_b – для зерен зразків, τ_{gb} – для границь зерен

x	0,0		0,1		0,2		0,3	0,4
$T, \text{ K}$	$\tau_b, \text{ c}$	$\tau_{gb}, \text{ c}$	$\tau_b, \text{ c}$	$\tau_{gb}, \text{ c}$	$\tau_b, \text{ c}$	$\tau_{gb}, \text{ c}$	$\tau_{gb}, \text{ c}$	$\tau_{gb}, \text{ c}$
298	$6,29 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-1}$	$5,96 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-1}$	$6,68 \cdot 10^{-6}$	$2,56 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$4,58 \cdot 10^{-3}$
323	$4,10 \cdot 10^{-4}$	$7,89 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$5,67 \cdot 10^{-2}$	$5,51 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$3,93 \cdot 10^{-3}$	$3,77 \cdot 10^{-3}$
373	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,73 \cdot 10^{-2}$	$2,86 \cdot 10^{-5}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$3,24 \cdot 10^{-6}$	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$8,51 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$
423	$4,29 \cdot 10^{-5}$	—	$9,62 \cdot 10^{-6}$	—	$3,09 \cdot 10^{-6}$	—	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$4,20 \cdot 10^{-4}$
473	$9,54 \cdot 10^{-6}$	—	$2,19 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	$4,49 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
523	$1,46 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$3,04 \cdot 10^{-5}$

4.1.2. Діелектричні характеристики Ni-Cr феритів

Як правило, для феритів частотні і температурні характеристики діелектричної проникності у великій мірі залежать від їх складу та структури. Як правило, для феритів величина діелектричної проникності ε при низьких частотах може досягати значень порядку 10^6 . На рис. 4.4 представлено частотну залежність дійсної частини комплексної діелектричної проникності ε' для досліджуваних складів нікель-хромових феритів за кімнатної температури. Зі збільшенням частоти для всіх зразків спостерігається спадання ε' . Так, наприклад, для NiFe_2O_4 за частоти 10^{-2} Гц дійсна частина діелектричної проникності становить $5,19 \cdot 10^5$, а за $f = 10^6$ Гц – $5,86 \cdot 10^1$. Для $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ за частоти 10^{-2} Гц $\varepsilon' = 10^6$ Гц, в той час як за $f = 10^6$ Гц – $2,21 \cdot 10^2$. Таким чином, діелектрична проникність нікель-хромових феритів з ростом частоти зменшується на три-чотири порядки.

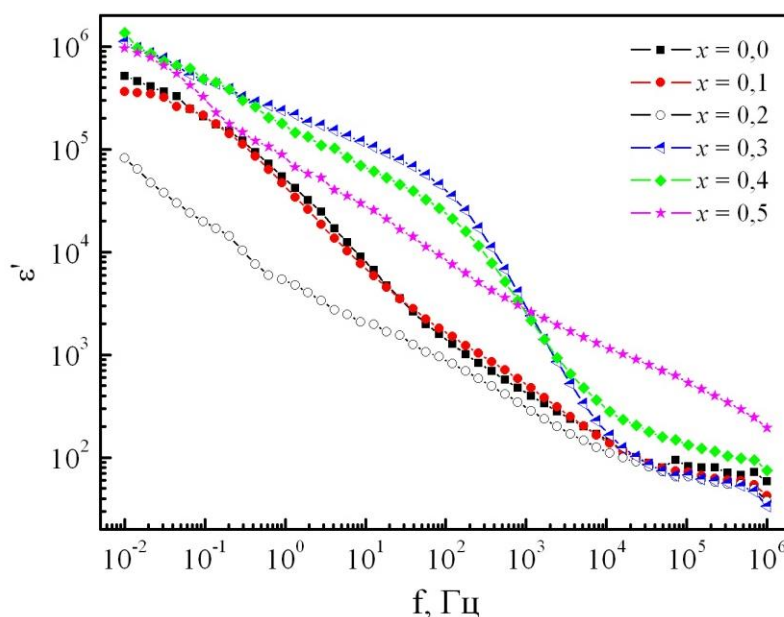


Рис. 4.4. Залежність дійсної частини комплексної діелектричної проникності від частоти

На діелектричні властивості феритів впливають такі особливості їх виготовлення, як середовище і температура відпалу, швидкість охолодження після відпалу, а також відхилення від стехіометричного складу. Проте,

вирішальний вплив на діелектричні властивості феритів мають йони Fe^{2+} . Зі збільшенням їх концентрації діелектрична проникність зростає.

Особливості діелектричних властивостей феритів також можна пояснити специфічними умовами дифузії електронів. В такому випадку важливу роль відіграють вакансії. При високій температурі відпалу ґратку фериту може покидати кисень, внаслідок чого утворюються вакансії, які можна розглядати як позитивні квазічастинки, які називають F-центрами чи плюс-центрами [24]. Чим більше у феритів F-центрів і слабозв'язаних електронів, тим більше утвориться електричних диполів, і тим, відповідно, буде більшою діелектрична проникність феритів. Судячи з усього, найбільш дефектними серед усіх зразків є склади феритів $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ і $\text{NiCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$, оскільки в низькочастотному діапазоні для них дійсна частина діелектричної проникності є найвищою.

У змінних електричних полях слабозв'язані електрони здійснюють додаткові коливальні рухи навколо F-центрів. Відстані, на які електрони можуть відійти від F-центрів, залежать від частоти. Чим нижчою є частота, тим більша кількість слабозв'язаних електронів у феритах може брати участь у дрейфі електронів і відійти від F-центрів на більшу відстань, при цьому їх діелектрична проникність суттєво зростає. Однак, за високих частот час зміни напрямку поля є настільки коротким, що може виявитися у декілька разів меншим за середній час заходження електрона на орбіті, тому діелектрична проникність на високих частотах є незначною. З іншого боку, у високі значення діелектричної проникності феритів можуть також внести свій вклад й інші процеси, що протікають у феритах, наприклад, поляризація, викликана неоднорідністю зразків.

В процесі теплових ефектів слабозв'язані електрони можуть віддалятися на декілька атомних параметрів від F-центрів, однак, під дією кулонівських сил – знову повертатись до них. Як правило, за підвищення температури збільшується відстань, на яку відходять слабозв'язані електрони від F-

центрів, внаслідок чого збільшується поляризація феритів і, відповідно, діелектрична проникність.

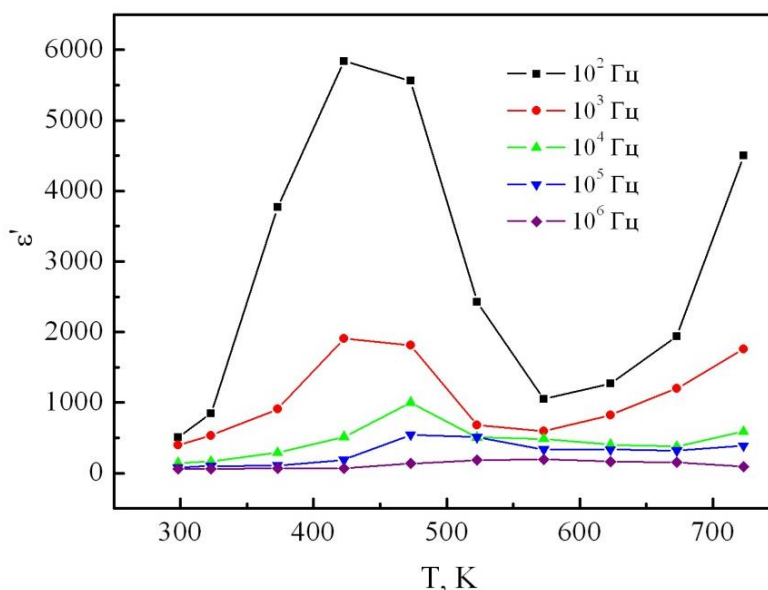


Рис. 4.5. Температурно-частотна залежність дійсної частини діелектричної проникності для NiFe_2O_4

На рис. 4.5 для фериту нікелю наведено експериментальні дані зміни ϵ' з температурою на різних частотах. Зміна дійсної частини діелектричної проникності з температурою має максимум в області температур 298 – 573 К, який, зі збільшенням частоти, зсувається в область вищих температур. Очевидно, що до зростання значення дійсної частини діелектричної проникності феритів призводить утворення великої кількості електричних диполів в оптимальній для цього області температур 298 – 573 К.

Втрати енергії, як правило, характеризуються діелектричними втратами $\text{tg } \delta$, де кут δ – це різниця фаз між прикладеним електричним полем та індукованим струмом. Діелектричні втрати виникають тоді, коли поляризація відстає від прикладеного змінного поля, що може бути викликано границями зерен, домішками і дефектами в кристалі [291]. Густина матеріалу також відповідає за зміну діелектричних втрат. Низька густина матеріалів, що є наслідком високої їх пористості, зумовлює зниження діелектричної проникності і збільшення діелектричних втрат.

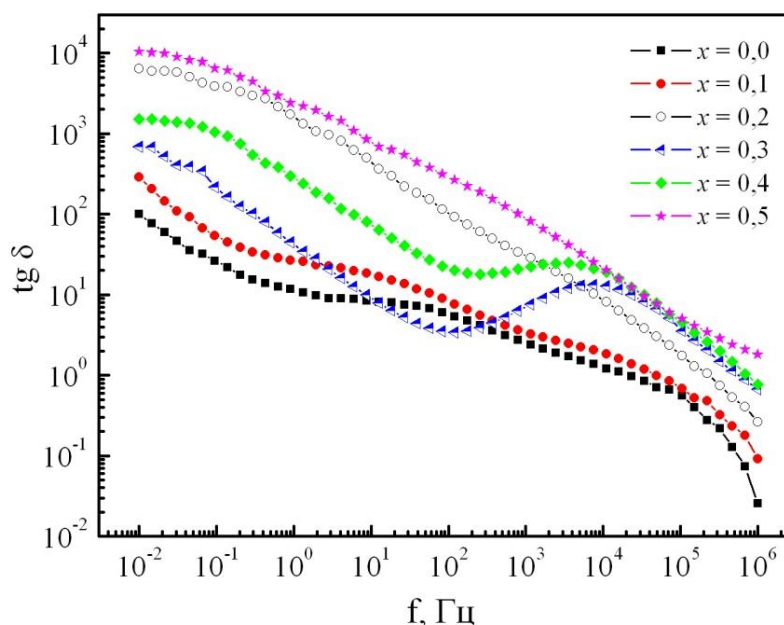


Рис. 4.6. Частотна залежність тангенса втрат нікель-хромових феритів

На рис. 4.6 наведено частотну залежність тангенса кута діелектричних втрат нікель-хромових феритів за температури 298 К. Для всіх зразків, окрім складів $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ і $\text{NiCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$, спостерігається спадання залежності $\text{tg } \delta(f)$.

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

Для вищевказаних зразків присутній пік у діапазоні частот $10^3 - 10^5$ Гц. Так, наприклад, для фериту $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ максимум спостерігається за частоти $7,33 \cdot 10^3$ Гц, а для $\text{NiCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$ – $f = 3,47 \cdot 10^3$ Гц. Таким чином, для даних зразків при вказаних частотах середня відстань переміщення електронів провідності є близькою до середньої відстані між F-центрами. За таких умов на кривій частотної залежності тангенса кута діелектричних втрат, як правило, спостерігається максимум.

З підвищенням температури феритів, як правило, збільшується значення $\text{tg } \delta$, що легко пояснюється за рахунок росту провідності. З ростом

температури завдяки тепловій активності носіїв заряду збільшується електропровідність зразків, внаслідок чого зростає діелектрична поляризація, що зумовлює збільшення ϵ , а, отже, і $\operatorname{tg} \delta$. На частотній залежності тангенса кута діелектричних втрат Ni-Cr феритів за всіх температур, окрім кімнатної, присутній пік, після якого спостерігається загальна тенденція зменшення величини діелектричних втрат зі збільшенням частоти.

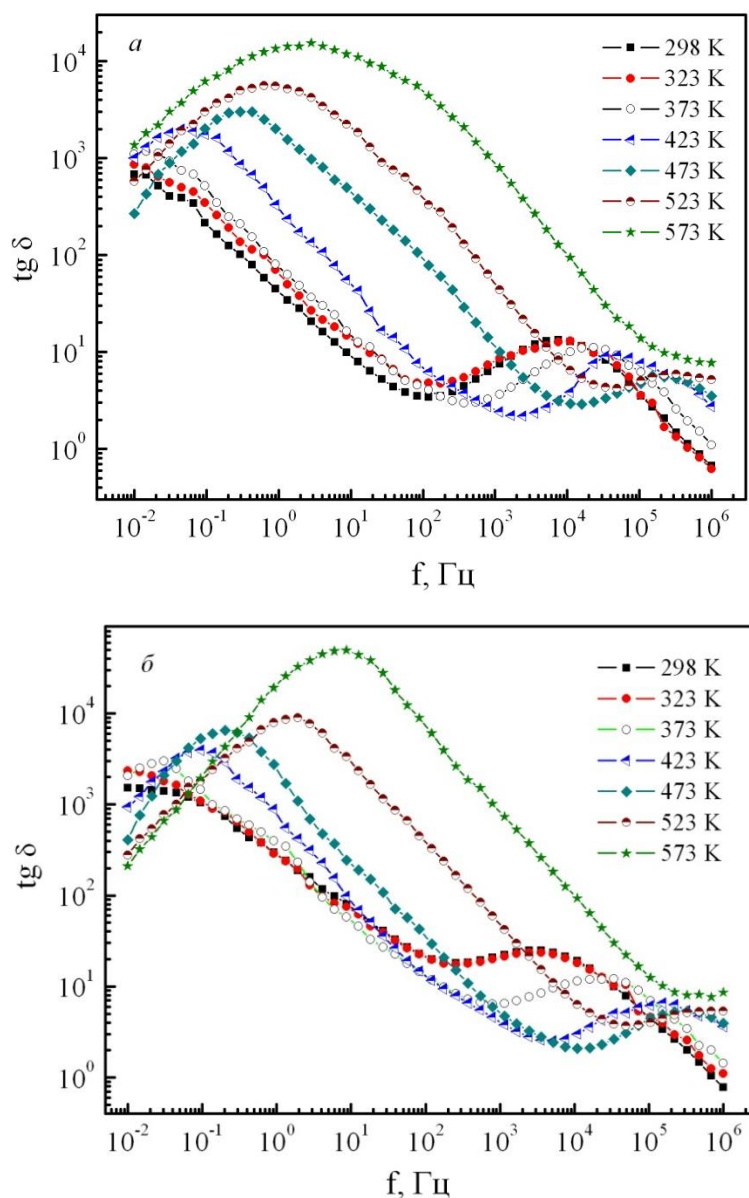


Рис. 4.7. Тангенс кута діелектричних втрат як функція частоти за різних температур

При цьому варто зауважити, що вищевказаний максимум з ростом температури збільшується і зсувається в область високих частот. Однак, разом

з цим піком, для систем $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ і $\text{NiCr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$ зафіксовано другий максимум на кривій залежності $\text{tg } \delta(f)$, який спадає з підвищенням температури і також зсувається в область високих частот (рис. 4.7). Така поведінка частотної залежності тангенса кута діелектричних втрат підтверджує наявність в досліджуваних феритах релаксаційних процесів.

4.1.3. Механізми провідності феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Величину питомої провідності на постійному струмі σ_{dc} для нікель-хромових феритів за різних температур оцінено з використанням діаграм $\sigma''(\sigma')$ шляхом екстраполяції співвідношень між σ'' і σ' , які в області низьких частот мають вигляд відрізків прямих, до перетину з віссю абсцис. Для всіх зразків з ростом температури спостерігається збільшення σ_{dc} . Для прикладу на рис. 4.8 представлено залежність $\sigma''(\sigma')$ для зразка складу $\text{NiCr}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.

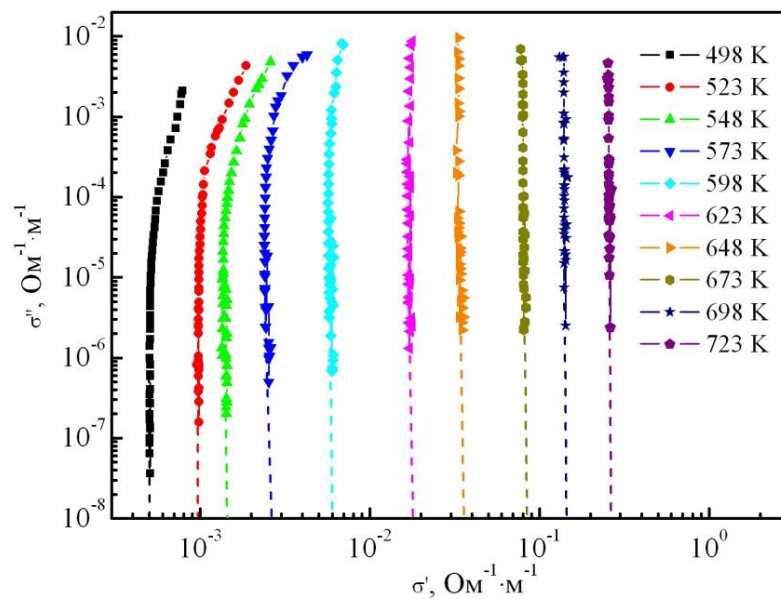


Рис. 4.8. Діаграми $\sigma''(\sigma')$ за $498 \text{ K} \leq T \leq 723 \text{ K}$

На рис. 4.9 наведено залежності $\ln \sigma_{dc}$ від оберненої температури. Зазвичай для феритів залежність $\ln \sigma_{dc}(T^{-1})$ не виражається однією прямою [292]. З рисунка видно, що прямі лінії, які описують залежність $\ln(\sigma_{dc})$ від $10^3/T$, мають різний нахил в області низьких та високих температур.

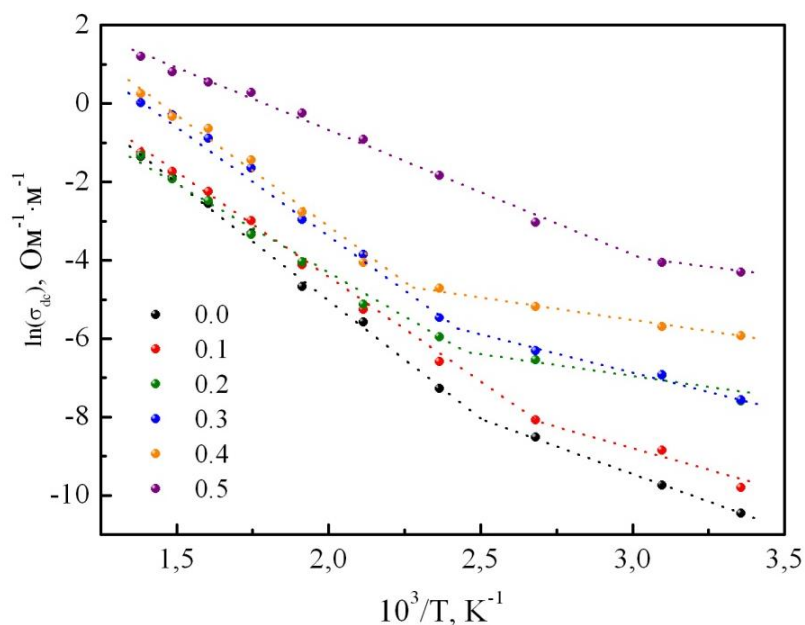


Рис. 4.9. Залежність логарифму питомої провідності постійного струму від оберненої температури

В оксидах з високою електропровідністю, наприклад в магнетиті та інших шпінелях, що містять одночасно йони Fe^{2+} і Fe^{3+} у великих концентраціях, при високих температурах часто спостерігається повна зміна характеру електропровідності: провідність досягає деякого максимуму, а при подальшому підвищенні температури, як і в металах, знову починає падати. Така зміна характеру електропровідності, як правило, не завжди проходить неперервно. Зміна може бути стрибкоподібною і досягати декількох порядків.

Наявність нелінійної залежності $\ln \sigma_{dc} (T^{-1})$, особливо в області температури Кюрі, часто пов'язують зі зміною магнітного стану [31]. При цьому, в деяких випадках можлива зміна характеру температурної залежності, а особливо в тих випадках, коли має місце феромагнітне впорядкування. В таких випадках існування напівпровідникової і металічної областей провідності при зміні температури є оберненим: матеріал при високих температурах веде себе як напівпровідник, тоді як в області нижче температури Кюрі його провідність набуває металічного характеру.

Однак, для випадку нікель-хромових феритів питома провідність з підвищенням температури в досліджуваному інтервалі температур тільки

зростає, більше того, на залежності $\ln \sigma_{dc}(T^{-1})$, попри явно виражений злам, не спостерігається ніяких стрибкоподібних змін. Швидше за все, злам $\ln \sigma_{dc}$ з ростом температури пов'язаний зі зміною механізму провідності.

Таблиця 4.2

Електричні характеристики нікель-хромових феритів, де E_{A1} відповідає високим температурам, E_{A2} – низьким

Склад, x	$\sigma_{dc}(T = 298 \text{ K}), \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$E_{A1}, \text{ eV}$	$E_{A2}, \text{ eV}$
0,0	$2,86 \cdot 10^{-5}$	0,54	0,23
0,1	$5,54 \cdot 10^{-5}$	0,46	0,18
0,2	$5,03 \cdot 10^{-4}$	0,40	0,11
0,3	$5,19 \cdot 10^{-4}$	0,47	0,18
0,4	$2,64 \cdot 10^{-3}$	0,48	0,10
0,5	$1,35 \cdot 10^{-2}$	0,28	0,08

Враховуючи залежність $\ln \sigma_{dc}(T^{-1})$, встановлені в певних температурних областях енергії активації носіїв заряду постійного струму, які представлено в табл. 4.2. Судячи з величин E_A , при низьких температурах домінує стрибкоподібний механізм електропровідності Вервея, а при високих – зонний [293]. Слід зауважити, що існують також випадки, коли злам на залежності $\ln \sigma_{dc}(T^{-1})$ пов'язаний зі зміною типу провідності.

4.2. Магнітні властивості нікель-хромових феритів як осердь котушок індуктивності

4.2.1. Магнітний гістерезис заміщених йонами хрому феритів нікелю

Основні магнітні параметри матеріалів визначаються з петель магнітного гістерезису. Петлі гістерезису були зняті в магнітному полі 1600 – 11200 А/м. Для зразка $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ частинні петлі гістерезису зображено на рис. 4.10. Як і очікувалось, з ростом магнітного поля H збільшуються залишкова магнітна індукція B_r та коерцитивна сила H_c .

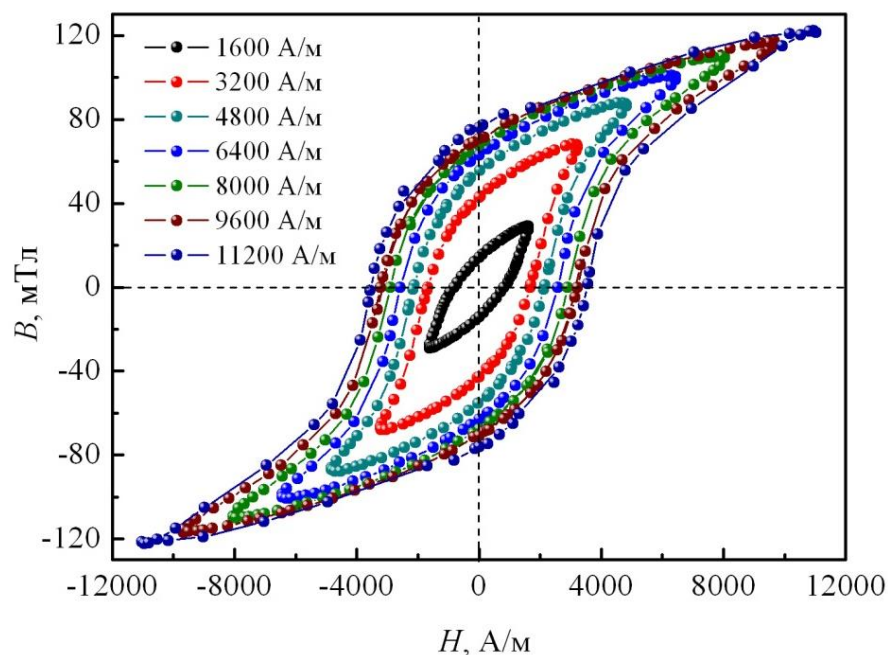


Рис. 4.10. Циклічне перемагнічування $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$
за $f = 200$ Гц

Відомо, що магнітні властивості об'ємних матеріалів обумовлюються наявністю доенної структури і динамікою руху доенних стінок. Кожен такий доен має характерні розміри і енергію, домени при цьому відокремлені один від одного доенними стінками. Причиною зміни напрямку намагніченості є рух стінок доенів.

При зменшенні розміру багатодоенної частинки рухливість доенних стінок значно зменшується, що відповідає зростанню коерцитивної сили. Це продовжується до тих пір, поки частинка не досягне однодоенного розміру, що відповідає максимальній коерцитивній силі $H_{c \text{ max}}$. Нижче за деякий критичний розмір D_{crit} утворення доенних стінок стає енергетично невигідним, тому процес перемагнічування наночастинок у однодоенному стані залежить тільки від когерентного обертання магнітних моментів атомів, з яких складається частинка, що призводить до збільшення величини H_c , в порівнянні з масивним зразком (рис. 4.11).

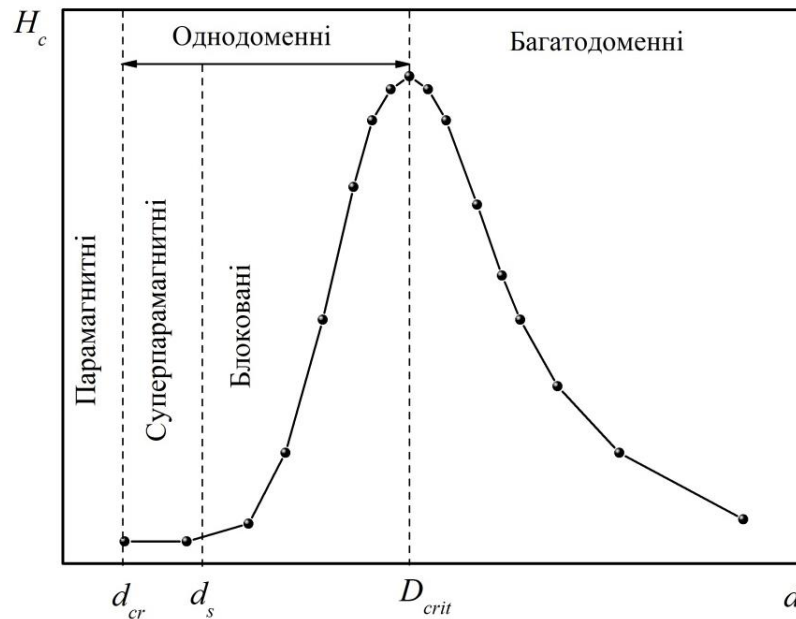


Рис. 4.11. Залежність коерцитивної сили від розміру частинок

Максимальне значення коерцитивної сили, обчислене в рамках моделі Стонера-Вольфарта, яка пояснює поведінку кривої $H_c(d)$, виражається співвідношенням [294]:

$$H_{c\max} = \frac{2K}{\sigma_s}, \quad (4.3)$$

де K – константа магнітної анізотропії, σ_s – питома намагніченість насичення, яка залежить від розмірного фактора.

Слід зазначити, що зі зменшенням розміру поверхнева енергія стає порівнянною з власною магнітостатичною енергією частинки. Критичний розмір, при якому реалізується такий однодоменний стан, можна оцінити з наступних міркувань. У процесі формування доменних стінок постійно відбувається конкуренція між магнітостатичною енергією самої наночастинки, яка зростає зі збільшенням об'єму, і енергією доменної стінки, яка, в свою чергу, зростає пропорційно до площі поверхні стінок доменів, що межують між собою. Магнітостатична енергія пропорційна до $M_s^2 \cdot D^3$, де M_s – намагніченість насичення, D – середній діаметр наночастинок, а енергія доменної стінки $\sim \sigma_w \cdot D^2$, де σ_w – енергія одиниці площі доменної стінки.

Однодоменний стан виникає при рівності цих енергій, звідки слідує:

$$D_{crit} \approx \frac{9}{2\pi} \cdot \frac{\sigma_\omega}{M_s^2}, \quad (4.4)$$

при цьому σ_ω можна визначити зі співвідношення:

$$\sigma_\omega = p(AK)^{1/2}, \quad (4.5)$$

де A – ефективна константа обмінної взаємодії, p – чисельний множник, що залежить від типу доменної стінки, тобто від кута між векторами намагніченостей двох сусідніх доменів, і для 90° -них доменних стінок дорівнює приблизно одиниці.

Оскільки

$$A = A' \left(\frac{M}{M_0} \right)^2 \text{ та } A' \approx \frac{k_B T_c}{a}, \quad (4.6)$$

де M і M_0 – намагніченість за температур 300 К і 0 К, відповідно, k_B – стала Больцмана, T_c – температура Кюрі, a – параметр ґратки, то:

$$D_{crit} \approx \frac{9pM}{2\pi M_0} \cdot \frac{1}{M_s^2} \cdot \sqrt{\frac{k_B K T_c}{a}}. \quad (4.7)$$

Слід зазначити, що перший множник рівняння (4.7) приблизно дорівнює одиниці.

Відомо, що для різних матеріалів значення критичного розміру частинки становить близько 10 – 100 нм [295]. Підставивши відповідні значення величин для фериту нікелю ($M_s = 1,39 \cdot 10^5$ А/м, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹, $K = 6,2 \cdot 10^3$ Дж·м⁻³, $T_c = 831$ К, $a = 0,83427 \cdot 10^{-9}$ м) у вираз (4.7), обчислено критичний розмір D_{crit} , який становить 151 нм. Незважаючи на досить грубий підхід, таким способом можна якісно оцінити критичний розмір. Згідно з літературними даними [296] для сферичних частинок Fe, Co і Ni величина D_{crit} становить 14 нм, 70 нм і 50 нм, відповідно, а для Fe₃O₄ і γ -Fe₂O₃ – 128 нм і 166 нм.

Необхідно відзначити, що анізотропні частинки можуть переходити в однодоменний стан при більших геометричних розмірах за сферичні частинки. З подальшим зменшення розміру спостерігається спад коерцитивної сили до нуля і динаміка спінів стає все більш схильною до впливу теплових флуктуацій. У сукупності малі частинки поведуть себе як парамагнітна речовина з великим магнітним моментом, при цьому речовина переходить у суперпарамагнітний стан, причому такий перехід є магнітним фазовим переходом другого роду.

Для встановлення низькотемпературних магнітних параметрів досліджуваних феритів проведено вимірювання петель гістерезису за температури 77 К. На рис. 4.12 представлено петлі гістерезису для фериту нікелю за температур 77 К і 300 К в магнітному полі 6400 А/м. Слід зазначити, що максимальна магнітна індукція B_{max} з пониженням температури незначно збільшується від 179 мТл до 183 мТл, при цьому коерцитивна сила зростає від 1915 А/м до 2028 А/м.

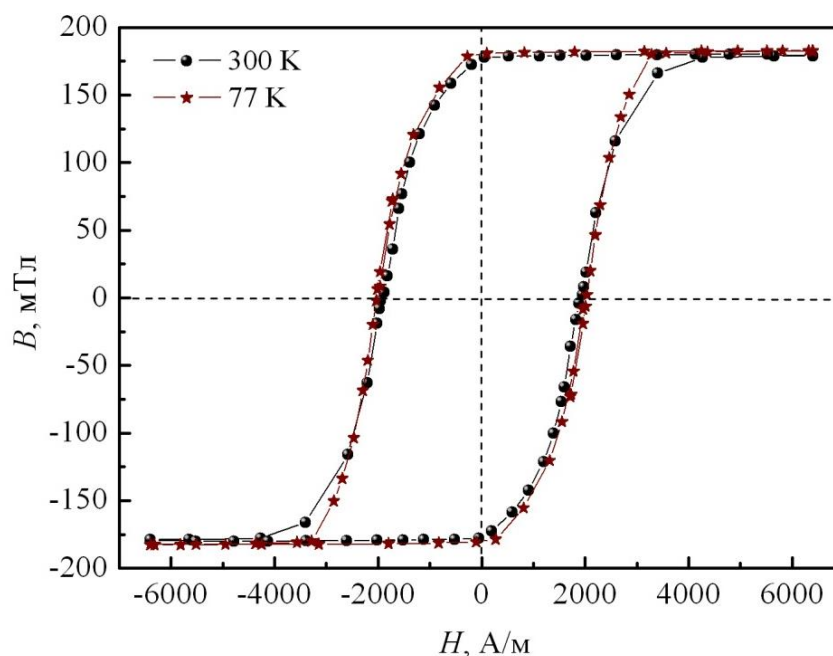


Рис. 4.12. Петлі гістерезису для NiFe_2O_4 за різних температур

Відомо, що для об'ємних зразків феритів з розмірами кристалітів ≥ 100 мкм, найбільш імовірною причиною збільшення магнітної індукції

феритів зі зниженням температури є стабілізація напрямку магнітних моментів підграток в результаті зменшення теплових збуджень при охолодженні зразків феритів. Що стосується феритів в нанокристалічному стані, то альтернативною причиною цього може бути присутність в складі зразків частинок, які за температури 300 К знаходяться в суперпарамагнітному стані [297].

Виходячи з таких міркувань, за $T = 300$ К у складі фериту NiFe_2O_4 є тільки 2,2 % суперпарамагнітних частинок. Така незначна доля частинок в суперпарамагнітному стані пов'язана з порівняно великим середнім розміром кристалітів у зразку нікелевого фериту, який становить 82 нм.

На рис. 4.13 показано часткові петлі магнітного гістерезису для фериту складу $\text{NiCr}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$. Видно, що в магнітному полі 9600 А/м з пониженням температури від 300 К до 77 К величина магнітної індукції B_{max} збільшується від 147 мТл до 168 мТл. Це підтверджує присутність частинок в складі фериту, які за температури 300 К знаходяться в суперпарамагнітному стані, причому відсотковий внесок їх становить не менше, ніж 14,3 %. Що стосується коерцитивної сили, то вона при зниженні температури також зростає з 2525 А/м до 2740 А/м.

Ефект суперпарамагнетизму, за якого через теплову енергію виникають флуктуації магнітного моменту дрібних магнітних частинок, є цікавою особливістю наночастинок; при цьому гістерезис для суперпарамагнітних частинок перестає спостерігатися. Для випадку ододомених частинок, утворення мультидоменої структури стає вже енергетично не вигідним. Магнітні моменти атомів мають строге впорядкування, орієнтуються уздовж осі легкого намагнічування і утворюють сумарний магнітний момент частинки, при цьому теплова енергія починає «розхитувати» магнітний момент, що призводить до когерентного коливання магнітних моментів атомів, а значить і сумарного магнітного моменту частинки відносно осі легкого намагнічування з певною частотою. Основним фактором, що протидіє коливанням магнітного моменту частинки, є магнітна анізотропія. Чим

менший розмір частинки, тим більше вона проявлятиме суперпарамагнітні властивості.

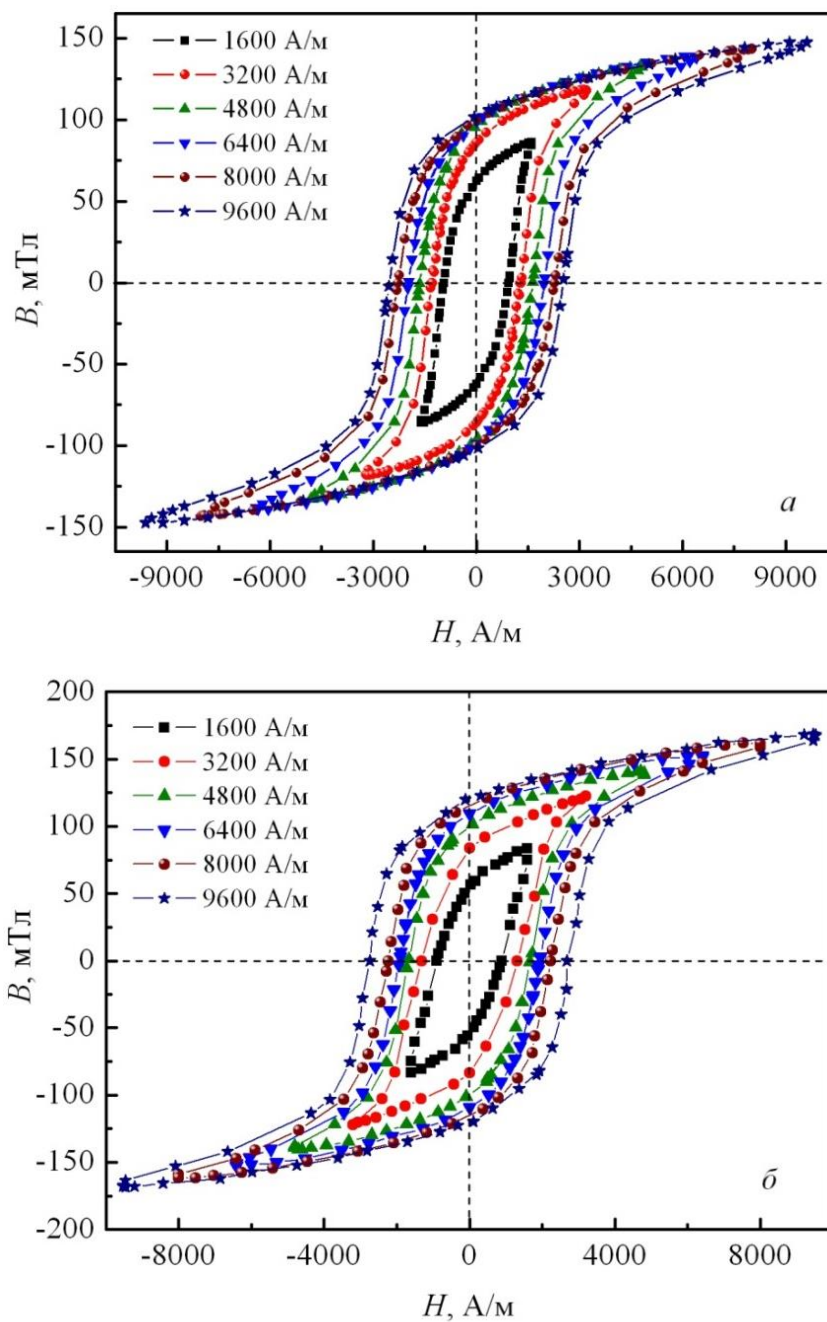


Рис. 4.13. Петлі гістерезису фериту $\text{NiCr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$: a – за температури 300 К, b – 77 К

У загальному випадку, за відсутності зовнішнього магнітного поля, теплової енергії може бути достатньо для подолання енергетичного бар'єру ΔE , і магнітний момент почне коливатися з певною частотою. Для

суперпарамагнетиків характерний час релаксації можна знайти відповідно за виразом Нееля-Брауна:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (4.8)$$

де τ_0 – характерна константа, яка становить $10^{-9} - 10^{-11}$ с і залежить від величини анізотропії, об'єму ґратки та інших характеристик. Зазвичай τ_0 вважають константою, що дорівнює 10^{-9} с. Для ізольованої частинки висота активаційного бар'єру ΔE визначається магнітокристалічною анізотропією наночастинок ($\Delta E = E$):

$$E = KV \sin^2 \theta, \quad (4.9)$$

де θ – кут між магнітним моментом і заданим напрямом намагнічування, V – об'єм частинки. У найпростішому випадку існує два мінімуми енергії при $\theta = 0$ і $\theta = \pi$, розділені енергетичним бар'єром величиною KV . Тобто рівняння (4.13) можна записати у вигляді:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right). \quad (4.10)$$

У разі, якщо час релаксації менший за час вимірювання ($\tau_m > \tau$) магнітного моменту, то частинка знаходиться у суперпарамагнітному стані, але якщо цей час більший за час вимірювання ($\tau_m < \tau$), то такий стан називається блокованим (намагніченість не встигає релаксувати за час вимірювання). Час релаксації τ залежить від розміру магнітних частинок.

За умови, що для співвідношення (4.10) $KV \leq k_B T$, можна оцінити критичний об'єм частинки V_B , яка блокується при температурі T :

$$V_B = \frac{Tk_B}{K} \cdot \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right). \quad (4.11)$$

При цьому за певної температури однодоменні частинки з об'ємом, що більший за V_B , будуть заблоковані. У заблокованому стані магнітні моменти частинок знаходяться в мінімумах енергії (в «потенційних ямах») власної енергії анізотропії. В такому випадку залежність намагнічування від магнітного поля набуває характерного вигляду петель гістерезису. Таким чином, можна оцінити характерний розмір d_s частки, нижче якого реалізується суперпарамагнітний стан:

$$d_s \approx \sqrt[3]{\frac{k_B T}{K} \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)}. \quad (4.12)$$

Якщо врахувати, що при $T = 300$ К константа анізотропії дорівнює $6,2 \cdot 10^3$ Дж·м⁻³, а типовий час магнітних вимірів складає близько 10^2 с, і прийняти, що $\tau_0 = 10^{-9}$ с, то для фериту NiFe_2O_4 розмір d_s частинки становить 25,7 нм. Оскільки при $T = 77$ К константа анізотропії дорівнює $8,7 \cdot 10^3$ Дж·м⁻³, то розмір, при якому частинка переходить в суперпарамагнітний стан, становить 14,6 нм.

Розглянемо граничний випадок, коли розмір наночастинки настільки малий, що магнітне впорядкування не може реалізуватися із-за квантових обмежень. Тоді при переході від окремого парамагнітного атома до впорядкованої структури атомів, що має феромагнітне впорядкування, повинен бути якийсь критичний розмір d_{cr} , при якому система змінює свої властивості. Для оцінки d_{cr} використовуємо співвідношення невизначеності Гейзенберга, відповідно до якого електрон в наночастинці має невизначеність імпульсу $\Delta p \sim \hbar/d_{cr}$. Відповідно невизначеність енергії електрона:

$$\Delta E \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m_e} \approx \frac{\hbar^2}{2m_e d_{cr}^2}, \quad (4.13)$$

де $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постійна Планка, $m_e = 9,110 \cdot 10^{-31}$ кг – маса спокою електрона. Прирівнюючи цю енергію до енергії обмінної взаємодії $k_B T_c$, де T_c – температура Кюрі масивного матеріалу, отримаємо:

$$k_B T_c \approx \frac{\hbar^2}{2m_e d_{cr}^2}, \quad (4.14)$$

звідки маємо:

$$d_{cr} \approx \frac{\hbar}{\sqrt{2m_e k_B T_c}}. \quad (4.15)$$

Беручи до уваги, що для масивного фериту нікелю $T_c = 853$ К, розрахований за формулою (4.15) розмір d_{cr} дорівнює 0,69 нм. Якщо враховувати, що при збільшенні концентрації йонів Cr^{3+} в складі феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ температура Кюрі зменшується, то згідно з формулою (4.15) d_{cr} зростає і для $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ становить 0,79 нм за температури $T_c = 708$ К. Тобто для нікель-хромових феритів частинки, розмір яких є менший за 0,7 – 0,8 нм не будуть магнітовпорядковані, так як знаходитимуться у парамагнітному стані. У деяких випадках, такий перехід може відбуватися стрибкоподібно, тобто без залучення суперпарамагнетизму.

Основні характеристики намагніченості наноструктур можна відобразити за допомогою двох типів залежностей намагніченості – від зовнішнього магнітного поля і від температури. Для наноструктур, що складаються з суперпарамагнітних частинок, за умови $KV \ll k_B T$ вираз намагніченості описується формулою Ланжевена [297]:

$$M = nm \left[\text{cth} \left(\frac{mH}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{mH} \right], \quad (4.16)$$

де n – число суперпарамагнітних частинок в одиниці об'єму, H – зовнішнє магнітне поле. Цю формулу можна використовувати за умови, що суперпарамагнітні частки магнітно ізотропні з магнітним моментом m і не взаємодіють між собою. Наближене значення намагніченості для слабкого поля $mH \ll k_B T$, обчислене з формули (4.16), має вигляд:

$$M \approx \frac{nm^2 H}{3k_B T} \quad (4.17)$$

Для сильних магнітних полів $mH \gg k_B T$:

$$M \approx nm \left(1 - \frac{k_B T}{mH} \right). \quad (4.18)$$

На рис. 4.14 наведено петлі магнітного гістерезису для нікель-хромових феритів при частоті 200 Гц. Видно, що зі збільшенням ступеня заміщення x у системі $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ магнітна індукція B зменшується, а коерцитивна сила H_c – зростає. Зменшення магнітної індукції пов'язане з тенденцією йонів Cr^{3+} займати октапозиції [298], що призводить до послаблення надобмінної A - B взаємодії. Коерцитивна ж сила зростає за рахунок збільшення магнітокристалічної анізотропії [299]. Зростання H_c при збільшенні концентрації йонів Cr^{3+} в складі феритів $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, синтезованих методом автогоріння і спечених за температури $T = 1573$ К, спостерігали також автори роботи [300]. Відмітимо, що коерцитивність залежить не тільки від анізотропії, а й від таких факторів, як мікродеформація, магнітна морфологія часток, розподіл їх за розмірами, розмір магнітних доменів.

Окрім цього, з пониженням температури від 300 К до 77 К величина магнітної індукції збільшується для всіх складів досліджуваних феритів (рис. 4.14). При цьому з ростом концентрації йонів Cr^{3+} в складі феритів кількість частинок, що можуть перебувати у суперпарамагнітному стані, збільшується, що пов'язано зі зменшенням середнього розміру кристалітів з 82 нм до 65 нм. За результатами вимірювання магнітної індукції в магнітному полі 9600 А/м визначено, що в складі фериту $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ ця кількість частинок становить 18,3 %. Що стосується коерцитивної сили, то вона при зниженні температури також зростає [301].

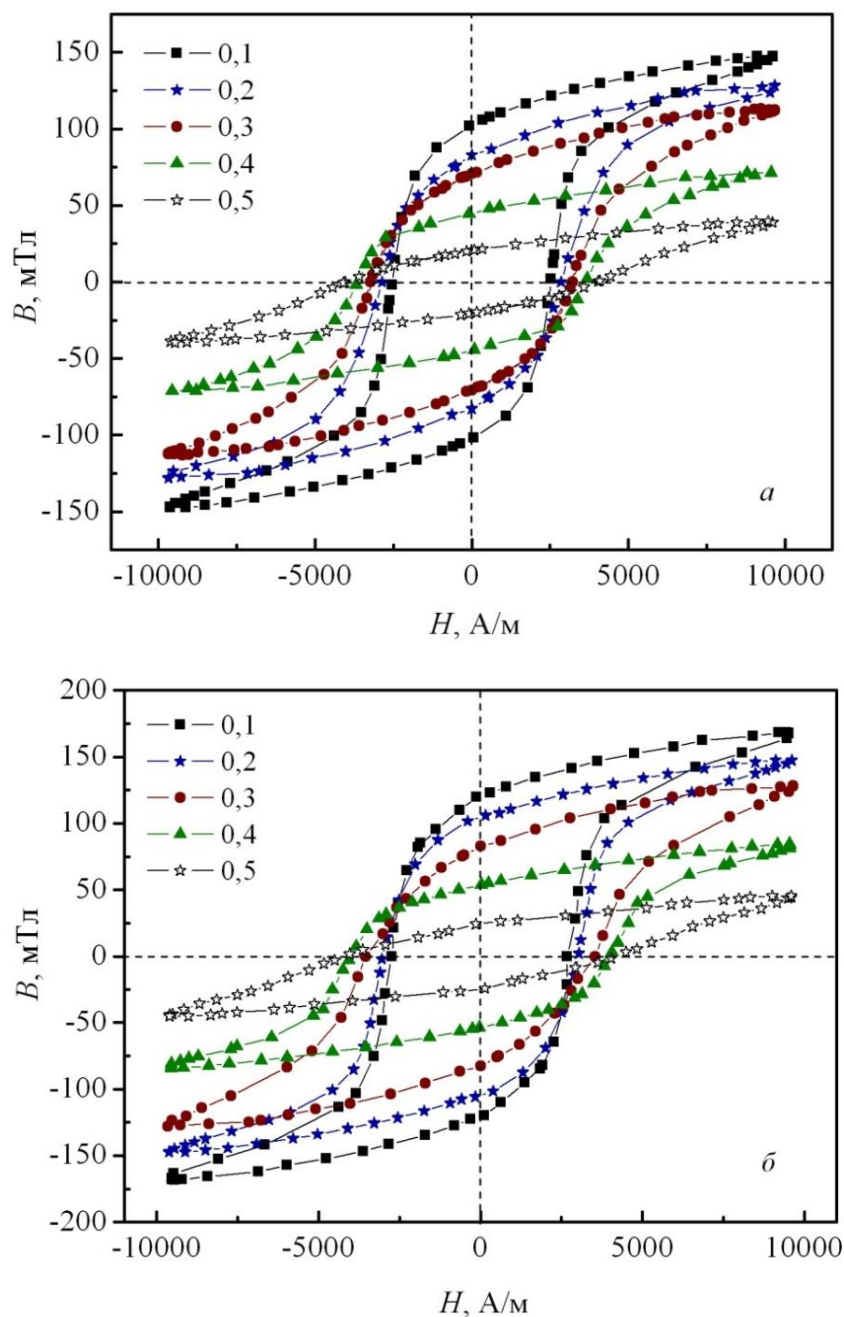


Рис. 4.14. Петлі гістерезису феритів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$: *a* – за температури 300 К, *б* – 77 К

Дослідження температурної залежності намагніченості дає можливість знайти температуру блокування T_B , при якій відбувається припинення теплових флуктуацій магнітного моменту, і спіновий стан домену заморожується. Температура блокування залежить від константи магнітної анізотропії, розміру наночастинок, прикладеного магнітного поля і часу

вимірювання. Таким чином, для різного часу вимірювання вона буде мати різні значення.

Експериментально температуру блокування можна визначити як точку розбіжності кривих температурної залежності магнітної індукції в режимі охолодження у нульовому полі (ZFC) і охолодження у ненульовому полі (FC). Для магнітно-неоднорідних магнетиків в слабких полях криві FC і ZFC зазвичай збігаються при високих температурах, але починають відрізнятися нижче деякої температури, при цьому крива ZFC має максимум, а крива FC, як правило, монотонно зростає аж до найнижчих температур.

На рис. 4.15 представлено температурну залежність магнітної індукції в режимах ZFC і FC для фериту нікелю. Видно, що за вимірювання індукції в області низьких температур у режимі FC магнітні моменти частинок NiFe_2O_4 напрямлені уздовж зовнішнього поля, тоді як при нагріванні зразка, попередньо охолодженого в нульовому полі ZFC, магнітні моменти залишаються блокованими аж до температури 280 К, при якій ці криві сходяться. Для системи монодисперсних однодомених частинок температура блокування T_B – температура, за якої система переходить в суперпарамагнітний стан [302].

Однак, на практиці завжди частинки розподіляються за розмірами, і, відповідно, існує розподіл магнітних моментів цих частинок за величиною, тому фазовий перехід є розмитим в певному температурному інтервалі. Тоді температура, за якої для зразка NiFe_2O_4 отримані значення магнітної індукції за умов ZFC і FC співпадають (температура незворотності T_i), відповідає температурі блокування частинок більшого об'єму, а максимальна температура T_{max} – це температура блокування найменших частинок [303]. За температури, що є більшою за T_i , всі частинки розблоковані, тобто реалізується суперпарамагнітний стан. При зменшенні температури нижче температури незворотності, відбувається поступове блокування частинок менших розмірів.

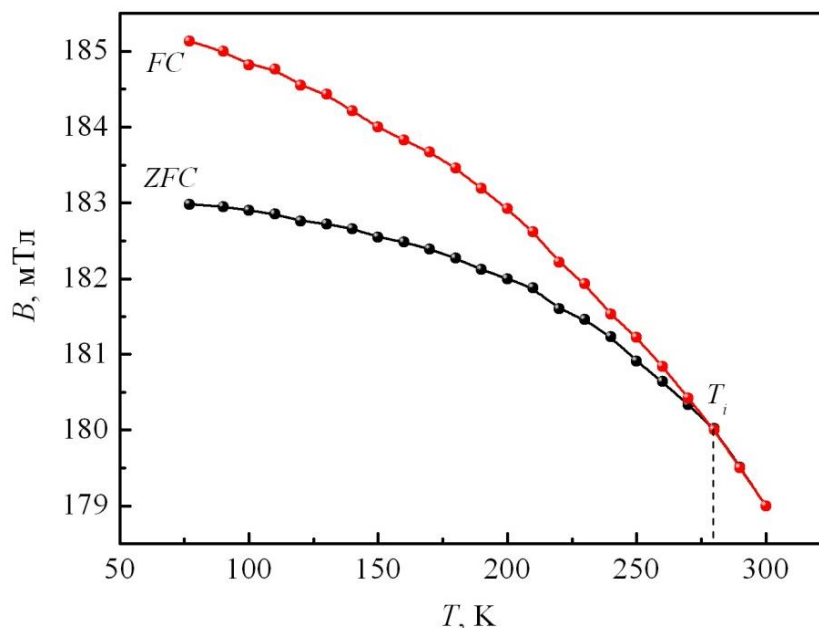


Рис. 4.15. Графіки залежності магнітної індукції від температури при напруженості поля 9600 А/м

Слід зазначити, що значення температури блокування суперпарамагнітної системи залежить від зовнішнього магнітного поля. При сильних полях T_B зменшується зі збільшенням зовнішнього магнітного поля пропорційно $H^{2/3}$, а при слабких – пропорційно H^2 . Таким чином, експериментально точно визначити температуру блокування не завжди вдається, тому що розподіл частинок за розмірами в зразку призводить до розподілу температур блокування, а вплив магнітних взаємодій між наночастинками істотно ускладнює аналіз експериментальних даних.

Відповідно до формули (4.15) температуру блокування описується співвідношенням:

$$T_B = \frac{\Delta E}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \approx \frac{KV}{25k_B} . \quad (4.19)$$

Якщо врахувати, що характерний розмір d_s частинок фериту NiFe_2O_4 , нижче якого реалізується суперпарамагнітний стан, становить 25,7 нм, то $T_B = 300$ К. За умови, що частинки сферичні

$$V = \frac{\pi}{6} \cdot \langle D \rangle^3, \quad (4.20)$$

температура блокування дорівнює 158 К.

Судячи з рис. 4.15, температура $T_i = 280$ К відповідає суперпарамагнітним частинкам з розміром 25 нм, при цьому на температурній залежності магнітної індукції $B(T)$ в режимі охолодження в нульовому полі ZFC не зафіксовано присутність піку T_{max} . Це свідчить про те, що температура блокування найменших частинок знаходиться нижче 77 К.

В роботі [304] автори для фериту магнію із середнім розміром частинок 50 – 80 нм, отриманого гідротермальним методом, визначили, що температура блокування $T_{max} = 30$ К відповідає діаметру частинок d_s близько 11 нм. Для частинок досліджуваного фериту NiFe_2O_4 з розміром 11 нм було розраховано температуру блокування, яка є близькою до T_{max} для MgFe_2O_4 і становить 34 К. У цьому випадку для сферичних частинок температура блокування, знайдена за формулою (4.19), дуже близька до середнього арифметичного величин T_{max} і T_i , яке дорівнює 157 К.

Залежність магнітних характеристик від складу феритів на частоті 200 Гц в магнітному полі 12000 А/м представлено в табл. 4.4. Відмітимо, що для феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, отриманих подвійним керамічним методом за температур 1273 К та 1473 К протягом 12 год питома намагніченість насичення σ_s зменшується з ростом x і знаходиться в діапазоні $14 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ – $39 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

Питома намагніченість насичення прямо пропорційно залежить від розміру кристалітів. Так, для незаміщеного йонами Cr^{3+} фериту з середнім розміром кристалітів 147 нм, синтезованого оксалатним методом просочення, σ_s становить $47,7 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ [264]. Визначена за кімнатної температури питома намагніченість насичення σ_s для NiFe_2O_4 добре узгоджується з результатами роботи [266], де $\sigma_s = 34,5 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$, а от в статті [265] автори отримали дещо нижчі значення σ_s (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Характеристики петель магнітного гістерезису Ni-Cr феритів

Склад x	$T = 300 \text{ K}$				$T = 77 \text{ K}$			$T = 0 \text{ K}$
	H_c , А/м	σ_s , $\text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	$\sigma_s [261]$, $\text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	t , нм	H_c , А/м	σ_s , $\text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	t , нм	σ_{so} , $\text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$
0,0	2100	33,9	—	0,22	2484	34,3	0,04	34,45
0,1	2525	31,0	28,2	1,51	2740	33,8	0,40	34,84
0,2	2848	26,8	24,3	0,97	3064	28,4	0,28	29,00
0,3	3179	22,9	10,1	1,60	3517	25,4	0,42	26,32
0,4	3618	14,7	—	1,77	3989	16,5	0,44	17,17
0,5	3971	7,7	—	2,01	4283	8,9	0,51	9,33

Як зазначено вище, розподіл катіонів за підґратками шпінелі у нанорозмірних порошках Ni-Cr феритів описуються формулою $(\text{Fe}^{3+})[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Cr}_x^{3+}]\text{O}_4^{2-}$. Магнітний момент m_{th} на формульну одиницю визначається як алгебраїчна сума магнітних моментів тетраедричної та октаедричної підґраток (1.31).

З розподілу катіонів між підґратками шпінелі і значень магнітних моментів йонів у A - та B - позиціях оцінено магнітний момент на молекулу. Заміщення йонів Fe^{3+} , що мають магнітний момент $5\mu_B$, на йони Cr^{3+} з магнітним моментом $3\mu_B$ призводить до зменшення магнітного моменту феритової системи в цілому. Така тенденція до послаблення магнітного моменту зразків з ростом заміщення x відбувається за рахунок зменшення m у B -підґратці через домінуючу присутність йонів Cr^{3+} . Експериментальні спінові магнітні моменти в магнетонах Бора отримано з використанням формули [305]

$$m_{\text{exp}} = \frac{M \cdot \sigma_s}{N_A \cdot \mu_B}, \quad (4.21)$$

де M – молярна маса, N_A – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора, звідки маємо:

$$m_{\text{exp}} = \frac{M \cdot \sigma_s}{5585}, \quad (4.22)$$

і наведено в табл. 4.4. Слід відмітити, що чистий ферит нікелю має найбільший магнітний момент серед досліджуваних зразків. Як бачимо, m_{exp} зменшується із вмістом хрому в зразках як за кімнатної температури, так і за температури 77 К. Збільшення величини магнітного моменту зі зменшенням температури магнітних вимірювань є підтвердженням присутності в складі феритових осердь суперпарамагнітних частинок.

Таблиця 4.4

Магнітні параметри феритів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

x	m_{th} , μ_B	m_{exp} , (300 К) μ_B	m_{exp} , (77 К) μ_B
0,0	2,0	1,42	1,44
0,1	1,8	1,30	1,41
0,2	1,6	1,12	1,19
0,3	1,4	0,96	1,06
0,4	1,2	0,61	0,69
0,5	1,0	0,32	0,37

В роботі [266] для NiFe_2O_4 значення m_{exp} за кімнатної температури становить 1,44 μ_B , що є дуже близьким до 1,42 μ_B . Проте, варто відзначити, що в порівнянні з теоретичними значеннями m_{th} , експериментально отримані величини магнітного моменту є значно нижчими. Подібне розходження між значеннями магнітного моменту для цього ж хімічного складу феритів отримали автори роботи [257]. З одного боку, цю невідповідність можна витлумачити за рахунок ефекту скошених спінів [306] в межах однієї і тієї ж A чи B підгратки згідно з розширеною Яфетом і Кіттелем [307] моделлю Нееля.

З іншого боку, добре відомо, що, на відміну від об'ємних феритів з крупними кристалітами, на намагніченість дрібнодисперсних зерен має суттєвий вплив товщина поверхневого шару t з порушеннями магнітної структури [308]. Питома намагніченість насичення пов'язана з параметром t виразом:

$$\sigma_s = \sigma_{so} \cdot \left(1 - \frac{2t}{D}\right)^3, \quad (4.23)$$

де σ_s і σ_{so} питома намагніченість нанорозмірних кристалітів за кімнатної температури і за $T = 0$ К відповідно, D – середній діаметр кристаліту, t – товщина немагнітної оболонки. Звідси маємо:

$$t = \frac{D}{2} \cdot \left(1 - \sqrt[3]{\frac{\sigma_s}{\sigma_{so}}}\right). \quad (4.24)$$

Питому намагніченість насичення σ_{so} визначено за допомогою екстраполяції функції $\sigma_s(T)$ до перетину з прямою $T = 0$ (таблиця 4.4). Питома намагніченість кристалітів для всіх складів феритів за $T = 0$ К дещо зростає та знаходиться в межах 9,33 – 34,45 А·м²·кг⁻¹.

4.2.2. Початкова магнітна проникність та температура Кюрі феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Важливою характеристикою магнітних властивостей феритів є початкова магнітна проникність μ_i . Залежність магнітної проникності μ від температури наведено на рис. 4.16, з якого видно, що за певної температури для кожного складу досліджуваної системи феритів магнітна проникність досягає свого максимального значення, після чого різко знижується. Відомо [309], що для початкової магнітної проникності спостерігається максимум при температурі дещо нижчій за точку Кюрі, тому для визначення істинної температури Кюрі феритів було проведено лінійну екстраполяцію найбільш різкої ділянки залежності $\mu(T)$ до перетину з віссю абсцис.

В табл. 4.5 наведено значення температури T_c , при якій відбувається руйнування доменів у Ni-Cr феритах, а це означає, що речовина втрачає свої феромагнітні властивості і переходить у парамагнітний стан. Варто відмітити, що зі збільшенням ступеня заміщення спадає як μ_i , так і T_c . Монотонне зменшення температури Кюрі зумовлене послабленням надобмінної A-B взаємодії з ростом ступеня заміщення x у системі $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ [310].

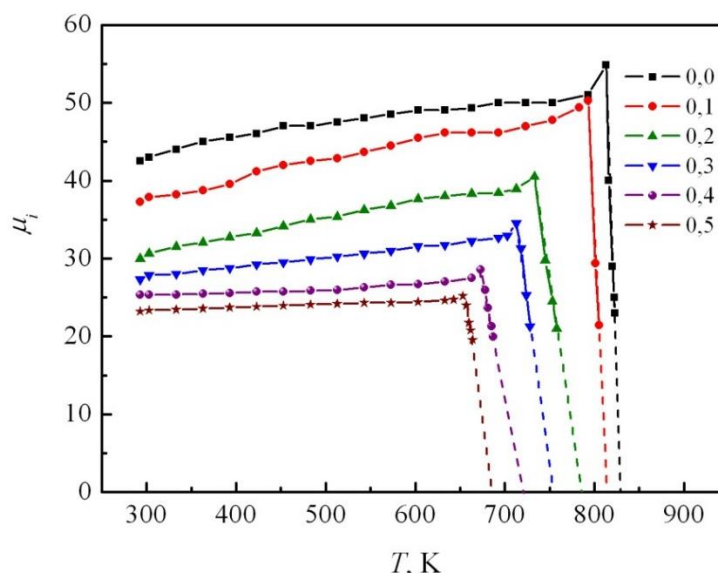


Рис. 4.16. Температурна залежність магнітної проникності феритів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Таблиця 4.5

Залежність μ_i та T_c від ступеня заміщення x

x	μ_i	T_c (ЗГА), К	T_c ([21]), К	T_c ([22]), К
0,0	42,6	831	846	856
0,1	37,3	814	—	—
0,2	30,1	784	804	818
0,3	27,3	753	—	—
0,4	25,4	719	744	752
0,5	23,3	685	—	692

Відомо [31], що для крупнокристалічного фериту NiFe_2O_4 , отриманого за допомогою керамічної технології, температура Кюрі становить 853 К. В роботі [218] для фериту нікелю, синтезованого спіканням оксидів NiO , Fe_2O_3 та Cr_2O_3 за температури ≈ 1620 К протягом 12 год автори отримали значення температури Кюрі 846 К. Окрім цього, автори праці [311] для зразка цього ж складу, синтезованого з використанням прекурсорів NiCO_3 , Fe_2O_3 та Cr_2O_3 за температури 1473 К протягом цього ж часу, одержали $T_c = 856$ К. Разом з цим для фериту NiFe_2O_4 , отриманого методом ЗГА, температура Кюрі є нижчою на

15 K і 25 K відповідно (таблиця 4.6). Більше того, така ж тенденція зберігається і для інших зразків системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ [312].

Зниження температури Кюрі, в порівнянні з об'ємними феритами, що містять крупні кристаліти, може бути пов'язане зі зменшенням розміру часток, що пояснюється на основі теорії феромагнетизму молекулярного поля (за Вейсом) [313]. Відповідно до цієї теорії за підвищення температури намагніченість зменшується монотонно до тих пір, поки не стане рівною нулю за $T = T_c$. Чим менший розмір магнітних частинок, тим нижча намагніченість насичення феритів, і, отже, нижча температура Кюрі. Так, наприклад, в роботах [314] та [315] для частинок NiFe_2O_4 із середнім розміром 32 нм і 53 нм, отриманих хімічним методом сумісного осадження, температура Кюрі становить 798 K та 820 K відповідно. В роботі [310] виявлено, що на зниження величини T_c для дрібнодисперсних часток, по відношенню з крупнокристалічними нікель-кобальтовими феритами, має суттєвий вплив товщина поверхневого шару кристалітів з порушеннями магнітної структури.

Для феромагнітних матеріалів, які застосовують на різних частотах, важливою характеристикою є частотні залежності початкової магнітної проникності і магнітних втрат, які ще називають магнітними спектрами. Якщо магнітне поле змінюється за законом синуса, тобто

$$H = H_0 e^{j\omega t}, \quad (4.25)$$

то індукція, відповідно, через втрати відставатиме за фазою на деякий кут δ :

$$B = B_0 e^{j(\omega t - \delta)}, \quad (4.26)$$

де ω – циклічна частота, j – уявна одиниця.

Для того, щоб охарактеризувати явища, що протікають у феромагнітних матеріалах, які знаходяться у змінних магнітних полях, використовують поняття комплексної магнітної проникності:

$$\mu = \frac{B}{H} = \frac{B_0}{H_0} e^{-jt}. \quad (4.27)$$

Звідки

$$\mu = \frac{B_0}{H_0} \cos \delta - j \frac{B_0}{H_0} \sin \delta = \mu' - j\mu'', \quad (4.28)$$

де μ' – дійсна частина магнітної проникності, а μ'' – уявна.

Величина μ' характеризує оборотну проникність, при якій втрати відсутні, μ'' – проникність, пов'язану з необоротними процесами, тобто з процесами, при яких енергія витрачається на роботу перемагнічування та на нагрівання струмами Фуко. Магнітні втрати зазвичай характеризуються співвідношенням:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \frac{\mu''}{\mu'}. \quad (4.29)$$

Відомо, що зміна намагніченості зумовлена коливаннями доменних границь і поворотом вектора намагніченості, тому частотна залежність μ' і μ'' характеризується критичними частотами цих двох процесів, тобто резонансом доменних границь і більш високочастотним резонансом прецесії намагніченості в доменах. Розглянемо включену в коло змінного струму котушку індуктивності, створену шляхом намотування на феритове осердя обмотки з тонкого мідного дроту. Тоді комплексну потужність, що поглинається в осерді даної котушки, можна описати формулою [316]:

$$P = UIe^{j\delta} = UI \cos \delta + jUI \sin \delta = P' + jP'', \quad (4.30)$$

де P' – активна потужність, що характеризує швидкість необоротного перетворення електричної енергії в інші види енергії (теплову і електромагнітну), P'' – реактивна потужність, яка характеризує навантаження, що створюють в електротехнічних пристроях коливання енергії у колі синусоїдального змінного струму.

З іншого боку комплексну потужність можна виразити через потужність магнітних втрат P_k за допомогою формули:

$$P = P_k + j \frac{P_k}{\operatorname{tg} \delta}. \quad (4.31)$$

Магнітні втрати в осерді можна описати співвідношенням:

$$P_k = 2\pi f \mu_r \mu_0 H^2 V \sin \delta, \quad (4.32)$$

де H – напруженість магнітного поля, μ_r – відносна магнітна проникність матеріалу, μ_0 – магнітна стала, δ – кут магнітних втрат матеріалу осердя.

Як відомо, напруженість магнітного поля виражається формулою:

$$H = \frac{\Phi}{\mu_r \mu_0 S}, \quad (4.33)$$

де Φ – магнітний потік, S – площа поперечного перерізу осердя.

Підставивши останній вираз у формулу (4.32), отримаємо:

$$P_k = \frac{2\pi f V \Phi^2 \sin \delta}{\mu_r \mu_0 S^2}. \quad (4.34)$$

Аналогічно, після підстановки виразу (4.34) у (4.31), отримаємо:

$$P = \frac{2\pi f V \Phi^2}{\mu_r \mu_0 S^2} (\sin \delta + j \cos \delta) \quad (4.35)$$

Комплексну потужність можна записати у наступному вигляді:

$$P = UI^* = I^2 Z = \frac{U^2}{Z^*} \quad (4.36)$$

де U , I та Z – комплексні напруга, струм та імпеданс відповідно, $*$ – оператор комплексного спряження. Тоді спряжений комплексний опір котушки:

$$Z^* = \frac{U^2}{P}. \quad (4.37)$$

Підставимо в останню формулу вираз (4.35) і одержимо:

$$Z^* = \frac{\mu_r \mu_0 S^2 U^2}{2\pi f V \Phi^2 (\sin \delta + j \cos \delta)} . \quad (4.38)$$

Враховуючи властивість комплексно-спряжених чисел $Z \cdot \bar{Z} = |Z|^2$, формула для обчислення комплексного опору матиме наступний вигляд:

$$Z = \frac{\mu_r \mu_0 S^2 U^2}{2\pi f V \Phi^2} (\sin \delta + j \cos \delta) . \quad (4.39)$$

Якщо виділити дійсну та уявну частини, то отримується співвідношення для активного та реактивного опорів котушки:

$$Z' = \frac{\mu_r \mu_0 S^2 U^2}{2\pi f V \Phi^2} \sin \delta , \quad (4.40)$$

$$Z'' = \frac{\mu_r \mu_0 S^2 U^2}{2\pi f V \Phi^2} \cos \delta . \quad (4.41)$$

Оскільки $U = 2\pi f w \Phi$ та $V = Sl$, де w – число витків котушки, l – довжина середньої магнітної лінії осердя, то можна записати:

$$Z' = \frac{2\pi f \mu_r \mu_0 S w^2}{l} \sin \delta , \quad (4.42)$$

$$Z'' = \frac{2\pi f \mu_r \mu_0 S w^2}{l} \cos \delta . \quad (4.43)$$

Використовуючи вирази (4.28), (4.42) та (4.43) визначимо складові комплексної магнітної проникності:

$$\mu' = \mu_r \cos \delta = \frac{l}{2\pi f \mu_0 S w^2} \cdot Z'' , \quad (4.44)$$

$$\mu'' = \mu_r \sin \delta = \frac{l}{2\pi f \mu_0 S w^2} \cdot Z' . \quad (4.45)$$

Беручи до уваги, що $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, а для тороїда $l = \pi d$, де d – середній діаметр осердя, одержимо:

$$\mu' = \frac{d \cdot 10^7}{8\pi f S w^2} \cdot Z'', \quad (4.46)$$

$$\mu'' = \frac{d \cdot 10^7}{8\pi f S w^2} \cdot Z'. \quad (4.47)$$

Загальна характеристика спектрів $\mu'(f)$ полягає в тому, що початкова проникність залишається майже постійною до певного нижнього діапазону частоти, після якої початкова проникність збільшується до максимального значення, а потім дещо зменшується до дуже низького значення. Це явище називається дисперсією початкової проникності. Дисперсія проникності полікристалічних феритів пов'язана з різними механізмами намагнічування, до яких слід віднести переміщення доменної стінки, обертання намагніченості та поворот гіромагнітного обертання внаслідок ефективного поля анізотропії. Часто через взаємодію між цими механізмами важко відокремити внесок окремих процесів у дисперсію проникності та визначити його частотний діапазон з достатньою точністю. Крім того, втрати зростають із збільшенням температури спікання за рахунок збільшення розміру зерен і, як наслідок, збільшення кількості і розміру магнітних доменів, що сприяють втраті через затримку руху доменної стінки.

Дійсна частина початкової проникності збільшується зазвичай з підвищенням температури спікання. Вища щільність і розмір зерна приводять до підвищення проникності. Тобто, коли розмір зерна менший, проникність нижча, але стійкість є максимальною, оскільки наявність дрібного розміру зерна перешкоджає руху доменних стінок.

Отримані магнітні спектри спеченого за температури 1573 К фериту NiFe_2O_4 показані на рис. 4.17 а. Дійсна частина $\mu'(f)$ комплексної проникності характеризується дисперсійною кривою, що впливає з внесків руху доменної стінки резонансного типу, накладеного на зміщення релаксаційного типу доменної стінки під час процесу намагнічування. Дійсна частина μ' перевищує 41,7 в області низьких частот до $5 \cdot 10^4$ Гц, тоді її значення збільшується до

максимального резонансу 49,5 з частотою $f_{max} = 1,2 \cdot 10^5$ Гц через резонансний тип руху доменної стінки. Уявна частина проникності $\mu''(f)$ поступово збільшується з частотою і має "максимум" близько 34,6 за частоти релаксації $f_r = 2,5 \cdot 10^5$ Гц, де $\mu'(f)$ має приблизно точку перегину.

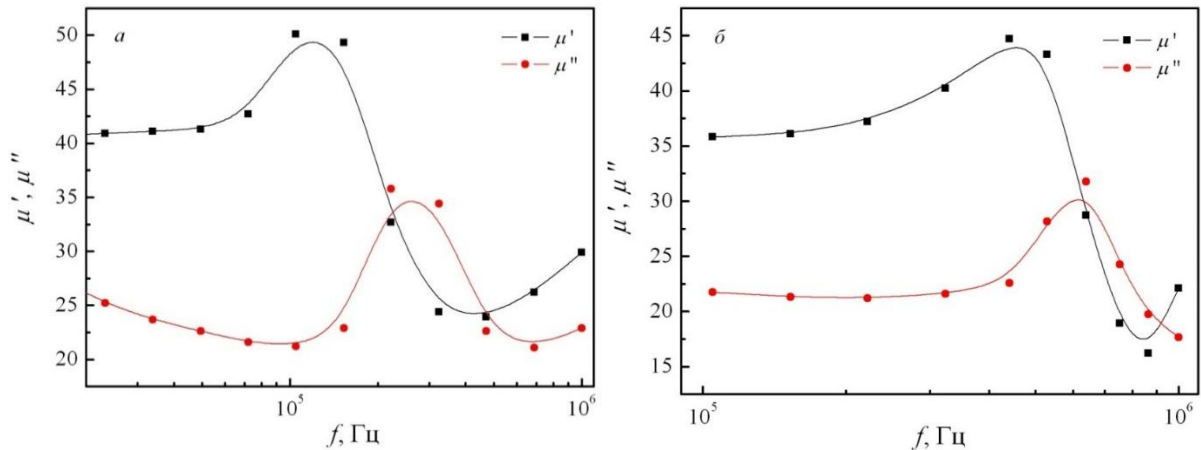


Рис. 4.17. Частотні спектри дійсної та уявної компонент початкової проникності: *a* – NiFe_2O_4 , *б* – $\text{NiCr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$

Спектри магнітної проникності фериту $\text{NiCr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ за низької частоти представлено на рис. 4.17 *б*. Незважаючи на те, що низьке значення μ_i є результатом механізму обертання, в цьому випадку передбачається, що резонанс, який обумовлений коливанням доменних стінок, накладається на ефекти релаксації стінок доменів. Тому значення частоти ($f_r = 6,2 \cdot 10^5$ Гц), що відповідає максимуму $\mu''(f)$, не відповідає нулю $\mu'(f)$ проникності за резонансу $f_{max} = 4,6 \cdot 10^5$ Гц.

Для зразка $\text{NiCr}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ дійсна частина μ' в області низьких частот до $2,2 \cdot 10^5$ Гц перевищує 29,9, а її значення має резонансний максимум 35,3 за частоти $f_{max} = 6,6 \cdot 10^5$ Гц також завдяки резонансному типу руху доменної стінки. Уявна частина проникності $\mu''(f)$ поступово збільшується з частотою і має "максимум" близько 24,2 за частоти релаксації $f_r = 9,2 \cdot 10^5$ Гц.

Для зразків з $x > 0,2$ початкова проникність залишається майже постійною до частоти близько $4 \cdot 10^5$ Гц і збільшується з її ростом (рис. 4.18). Повний резонансний пік не може спостерігатися в частотному діапазоні, що застосовується у даному дослідженні, і очікується, що він з'явиться на

частотах > 1 МГц. Цей ефект може бути пов'язаний як з явищем резонансу доменних стінок, так і з ротацією доменів у мікрохвильовій області. Отримані спектри магнітної проникності вказують на те, що для цих зразків очікувані резонансні піки можуть з'являтися на більш високих частотах, що відповідає моделі Глобу. У табл. 4.6 наведено параметри початкової магнітної проникності феритів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. Для зразків $\text{NiCr}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$, $\text{NiCr}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ та $\text{NiCr}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ частота критичної релаксації f_r не спостерігається у представлених спектрах і, мабуть, також лежить за межами 1 МГц.

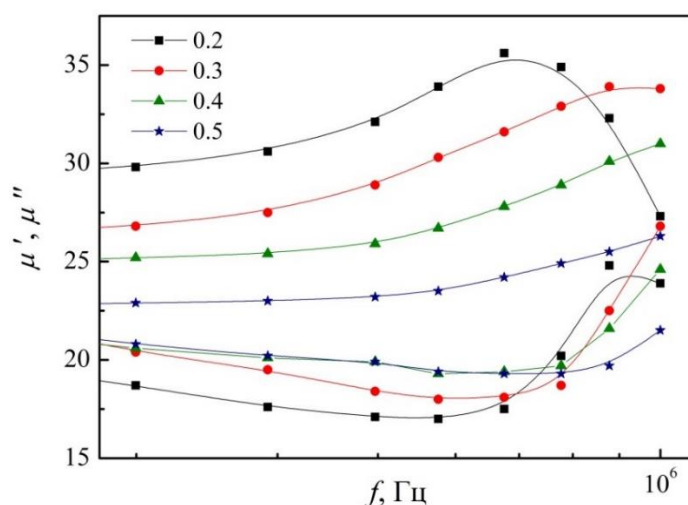


Рис. 4.18. Частотна залежність μ' , μ'' нікель-хромових феритів з $x \geq 0,2$

З табл. 4.6 видно, що магнітна проникність зменшується зі збільшенням кількості йонів Cr^{3+} . Це пов'язано в певній мірі зі зменшенням середнього розміру зерна [12]. Адже вища густина та більше зерно сприяють неперервності магнітного потоку в зразку, що призводить до збільшення проникності. Тобто, коли розмір зерна менший, проникність знижується, але за цих умов стійкість зразка до магнітного поля є максимальною, оскільки наявність дрібного розміру зерна перешкоджає руху доменних стінок.

Для Ni-Cr феритів на частоті близько 10^5 Гц рух доменних стінок переважає під час процесу намагнічування. Про домінуючу роль руху доменних стінок свідчать постійні значення проникності за низьких частот. Збільшуючи частоту, рух доменних стінок амортизується і не співпадає за

фазою з полем збудження. Подібне явище зустрічається у Ni-Zn та Ni-Cu-Zn феритах [317].

Таблиця 4.6

Частотні параметри початкової проникності для $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

x	μ' (за 1 кГц)	$\mu'_{\max}$	$f_{\max} \cdot 10^5$, Гц	$f_r \cdot 10^5$, Гц
0,0	41,7	49,5	1,2	2,5
0,1	37,2	43,9	4,6	6,2
0,2	29,9	35,3	6,6	9,2
0,3	26,9	33,9	9,4	-
0,4	25,7	-	-	-
0,5	23,2	-	-	-

Вклади до початкової проникності, що виникають внаслідок переміщення доменної стінки та обертання домену, описуються виразами:

$$(\mu_i - 1)_w = \frac{3\pi M_s^2 d}{4\gamma}, \quad (4.48)$$

$$(\mu_i - 1)_{rot} = \frac{2\pi M_s^2}{K_1}, \quad (4.49)$$

де μ_i – початкова проникність, скоректована на густину зразка, d – середній діаметр зерна, K_1 – магнітокристалічна константа анізотропії, γ – енергія доменної стінки на одиницю площі. Оскільки d не змінюється, то зміну μ_i можна пояснити переважно змінами величин M_s і K_1 . Магнітні втрати та їх частотна залежність визначають максимальну робочу частоту магнітних пристроїв. Втрати у феритах пов'язані з релаксацією доменної стінки та ротаційним резонансом. Відомо, що релаксація доменної стінки зазвичай спостерігається на більш низьких частотах, тоді як обертальний резонанс спостерігається в мегагерцовому діапазоні. Співвідношення уявної частини проникності до реальної частини проникності є мірою неефективності магнітної системи. Цей коефіцієнт втрат має бути настільки низьким, наскільки це може бути можливо.

На рис. 4.19 показано дисперсію $\text{tg } \delta$ для системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. У діапазоні частот від 10^{-2} Гц до 10^{-1} Гц коефіцієнт втрат збільшується. Збільшення

коефіцієнта втрат викликане тепловими втратами у зразках. Зі збільшенням частоти від 10^{-1} Гц до 10^2 Гц, $\operatorname{tg} \delta$ швидко зменшується. Для більшості зразків складу $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ значення втрат майже постійне у діапазоні частот $10^2 - 10^6$ кГц.

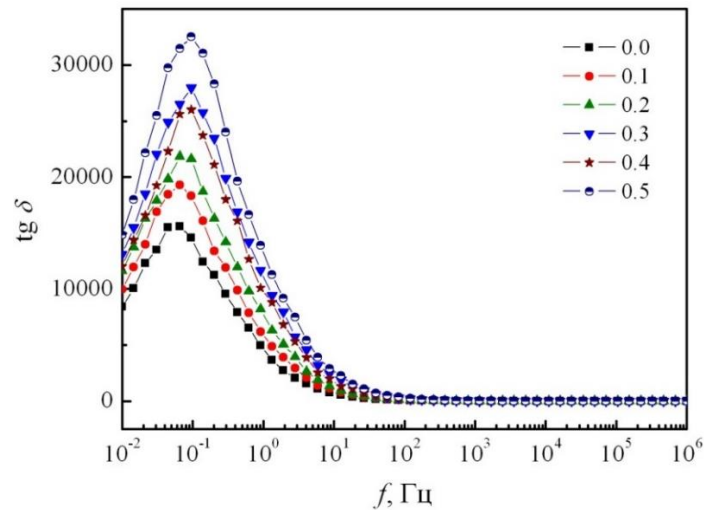


Рис. 4.19. Залежність тангенсу втрат від частоти

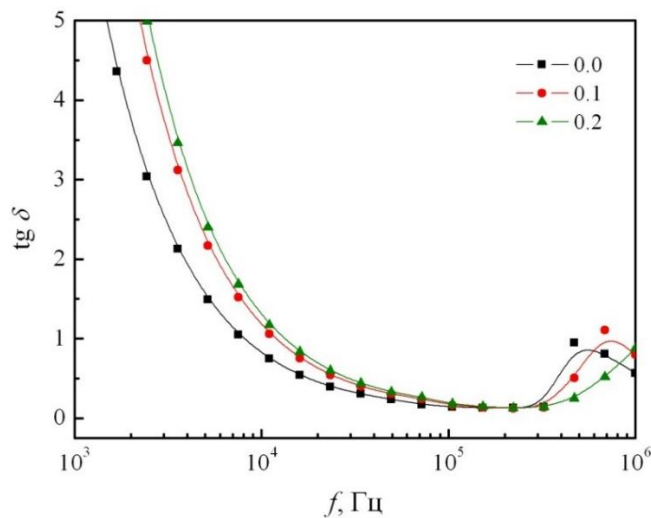


Рис. 4.20. Частотна зміна тангенсу втрат за частоти $10^3 \leq f \leq 10^6$

Разом з цим, з рис. 4.20 спостерігається, що компонента втрат зменшується з частотою до $f \approx 3 \cdot 10^5$ Гц. Це зниження проникності відбувається в області низьких частот, а потім стає майже постійним. На більш високих частотах відбувається зниження втрат, оскільки рух доменної стінки гальмується і намагніченість змушена змінюватися за допомогою процесу обертання вектора намагніченості. Для фериту NiFe_2O_4 у діапазоні частот

$3 \cdot 10^5$ Гц – 1 МГц спостерігається пік втрат, який зміщується до області високих частот з підвищенням концентрації іонів Cr^{3+} . Збільшення коефіцієнта втрат за $f > 3 \cdot 10^5$ Гц може бути пов'язане з явищем релаксації доменної стінки, що передбачає перешкоду руху доменної стінки дрібних зерен великими зернами у зразку, де останній тип зерна зустрічається у невеликій кількості. Таким чином, можна зробити висновок, що додавання іонів Cr^{3+} перешкоджає руху доменної стінки через зменшений розмір зерна і зміщує це явище у напрямку високих частот. Загалом, для досліджуваних зразків втрати є менші за одиницю за частоти $f > 10^4$ Гц.

Таким чином, у розділі досліджено електричні, діелектричні та магнітні властивості заміщених йонами хрому феритів нікелю $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, де $0,0 \leq x \leq 0,5$. Встановлено, що зі збільшенням концентрації хрому опір зразків зменшується за рахунок зменшення їх пористості, при цьому на графіках імпедансу зменшується дуга, яка відповідає за внесок у опір об'єму зерен, що пов'язано з їх ростом. З'ясовано, що зі збільшенням частоти для всіх зразків спостерігається спадання дійсної частини діелектричної проникності. Вирішальний вплив на діелектричні властивості феритів мають йони Fe^{2+} , зі збільшенням концентрації яких діелектрична проникність зростає. Для всіх зразків з ростом температури зафіксовано зміну механізму провідності. Встановлено, що зі збільшенням кількості іонів Cr^{3+} у системі $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ магнітна індукція зменшується внаслідок послаблення надобмінної A - B взаємодії, а коерцитивна сила – зростає за рахунок збільшення магнітокристалічної анізотропії. Питома намагніченість насичення прямо пропорційно залежить від розміру кристалітів. За температури 280 К відбувається припинення теплових флуктуацій магнітного моменту у приповерхневих шарах кристалітів. З'ясовано, що зі збільшенням ступеня заміщення спадає μ_i (від 42,6 до 23,3) і T_c (від 831 К до 685 К).

Література до розділу

12, 24, 31, 218, 257, 264 – 266, 289 – 317.

РОЗДІЛ 5

ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІКЕЛЬ-КАДМІЄВИХ ФЕРИТІВ

5.1. Кристалічна структура та морфологія заміщених діамагнітними йонами кадмію феритів NiFe_2O_4

На сьогодні, в літературі є достатньо відомостей про властивості феритів, що містять йони заміщення Zn^{2+} , однак існує дуже мало наукових робіт, присвячених дослідженню м'яких феритів із заміщенням йонами Cd^{2+} . Обернена нікелева шпінель NiFe_2O_4 є феромагнетиком нижче 860 К, в той час як нормальна шпінель кадмію CdFe_2O_4 – це антиферомагнетик нижче 12 К [318]. Завдяки високому опору CdFe_2O_4 , питомий опір нікель-кадмієвих феритів значно збільшиться [319] у порівнянні з феритом нікелю, що є одним із важливих аспектів у розробці м'яких магнітних феритів.

Ферити системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ і $0,6$ були синтезовані за допомогою ЗГА методу [320]. На рис. 5.1 наведено зображення ксерогелю та порошку, отриманого після автогоріння Ni-Cd фериту.

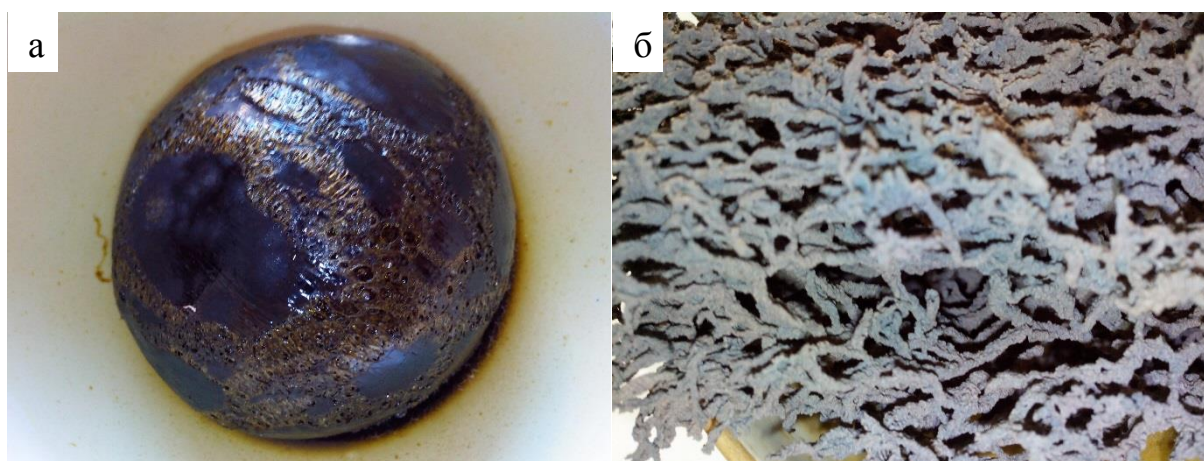


Рис. 5.1. Зовнішній вигляд зразка зі складом $\text{Ni}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$:

a – ксерогель, *б* – ЗГА-порошок

В процесі синтезу були використані такі хімічні реагенти: гексагідрат нітрату нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), тетрагідрат нітрату кадмію ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),

нонагідрат нітрату заліза ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), лимонна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) та дистильована вода.

Х-променеві дифрактограми порошків феритів, отриманих безпосередньо після проходження процесу автогоріння, наведено на рис. 5.2. З даного рисунка видно, що, окрім фази, що відповідає кубічній структурі шпінелі просторової групи $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, на Х-променевих дифрактограмах присутні також додаткові піки.

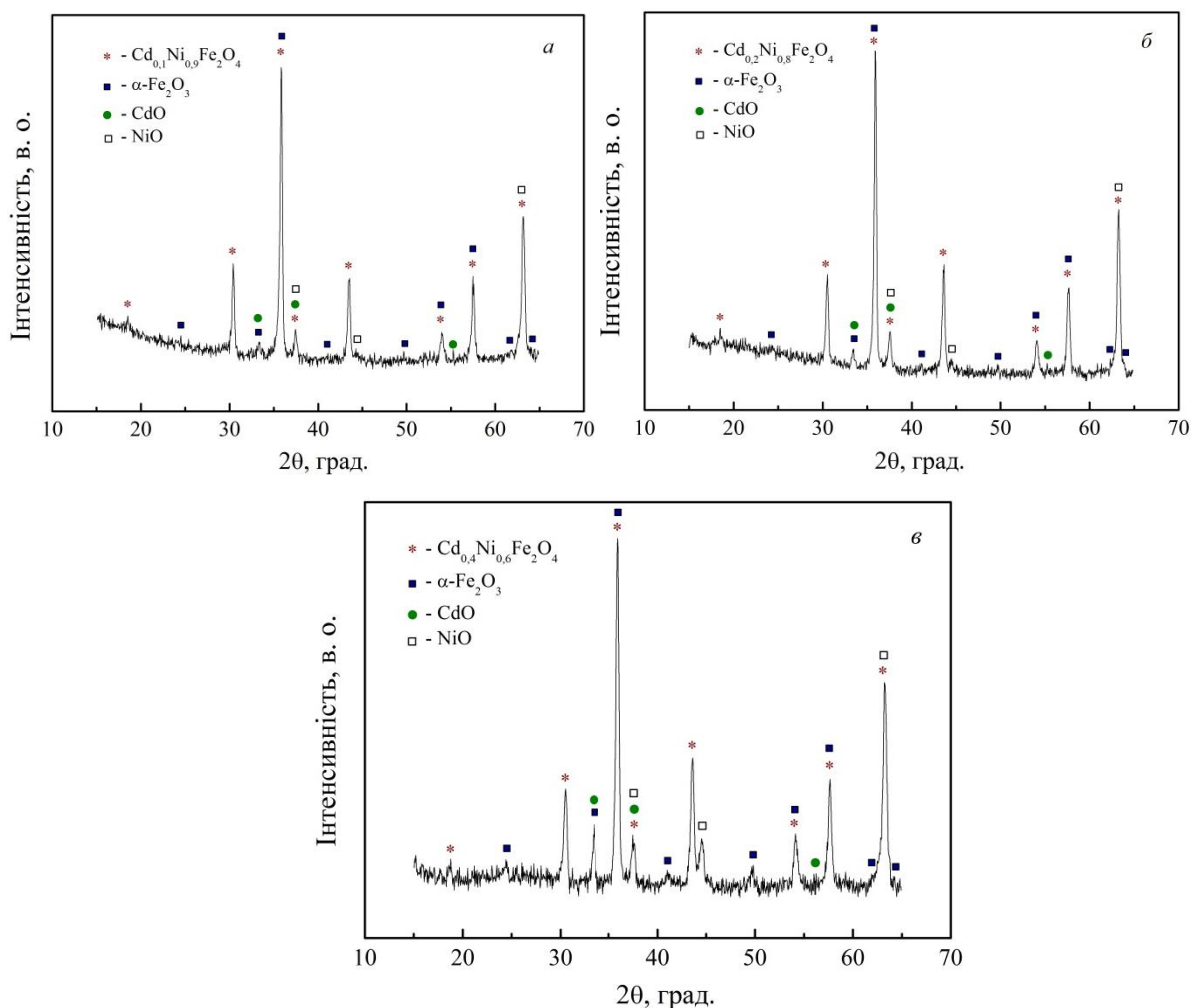


Рис. 5.2. Дифрактограми ЗГА-порошків нікель-кадмієвих феритів

Аналіз показав, що дифрактограми містять рефлекси на кутах $\sim 33^\circ$, $\sim 38^\circ$ і $\sim 56^\circ$ від кристалографічних площин (111), (200) і (220), які відповідають оксиду CdO . Аналогічно, піки на кутах $\sim 37^\circ$, $\sim 44^\circ$ і $\sim 63^\circ$ від кристалографічних площин (111), (200) і (220) відповідають оксиду NiO , при цьому у порошках нікель-кадмієвих феритів міститься також додаткова фаза оксиду $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

На рис. 5.3 представлено X-променеві дифрактограми ЗГА-порошку та спеченого за температури 700 °С (973 К) протягом 3 год порошку нікель-кадмієвого фериту складу $\text{Ni}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$. На відміну від ЗГА-порошку, дифрактограма спеченого порошку за температури 973 К не містить додаткових піків, що відповідають фазам оксидів CdO та NiO. Разом з цим, в складі порошку все ще міститься додаткова фаза оксиду $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, однак її кількість значно зменшилася. Це свідчить про те, що вказані вище оксиди взяли участь в реакції феритоутворення.

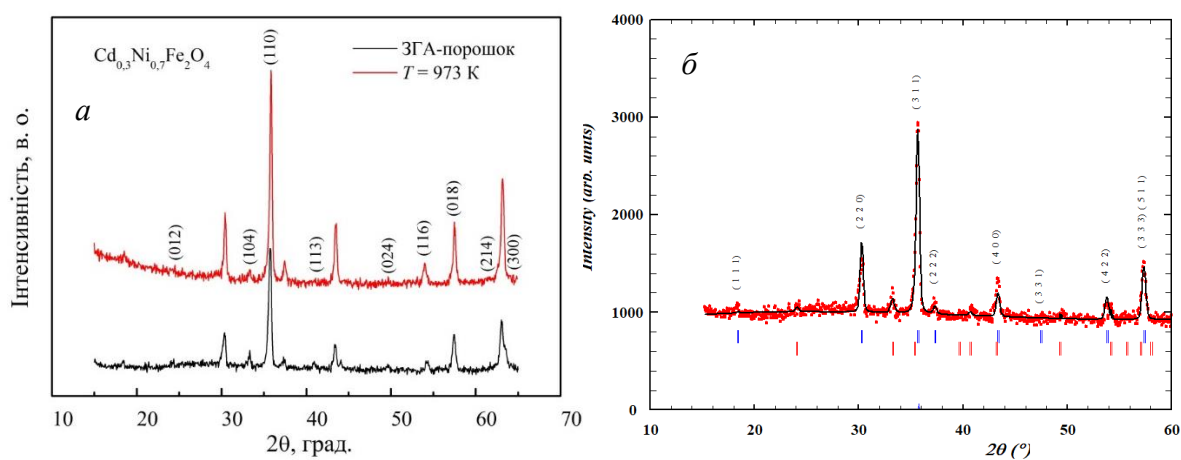


Рис. 5.3. Дифрактограми ЗГА- та відпаленого порошку $\text{Ni}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за температури 923 К (а) та результати наближення за допомогою програми FullProf відпаленого порошку (б)

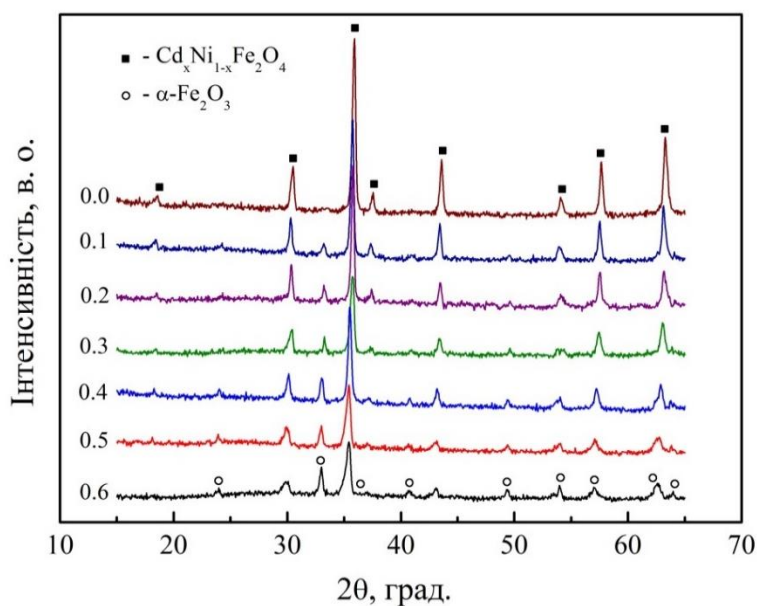


Рис. 5.4. Дифрактограми Ni-Cd порошків, відпалених за температури 973 К

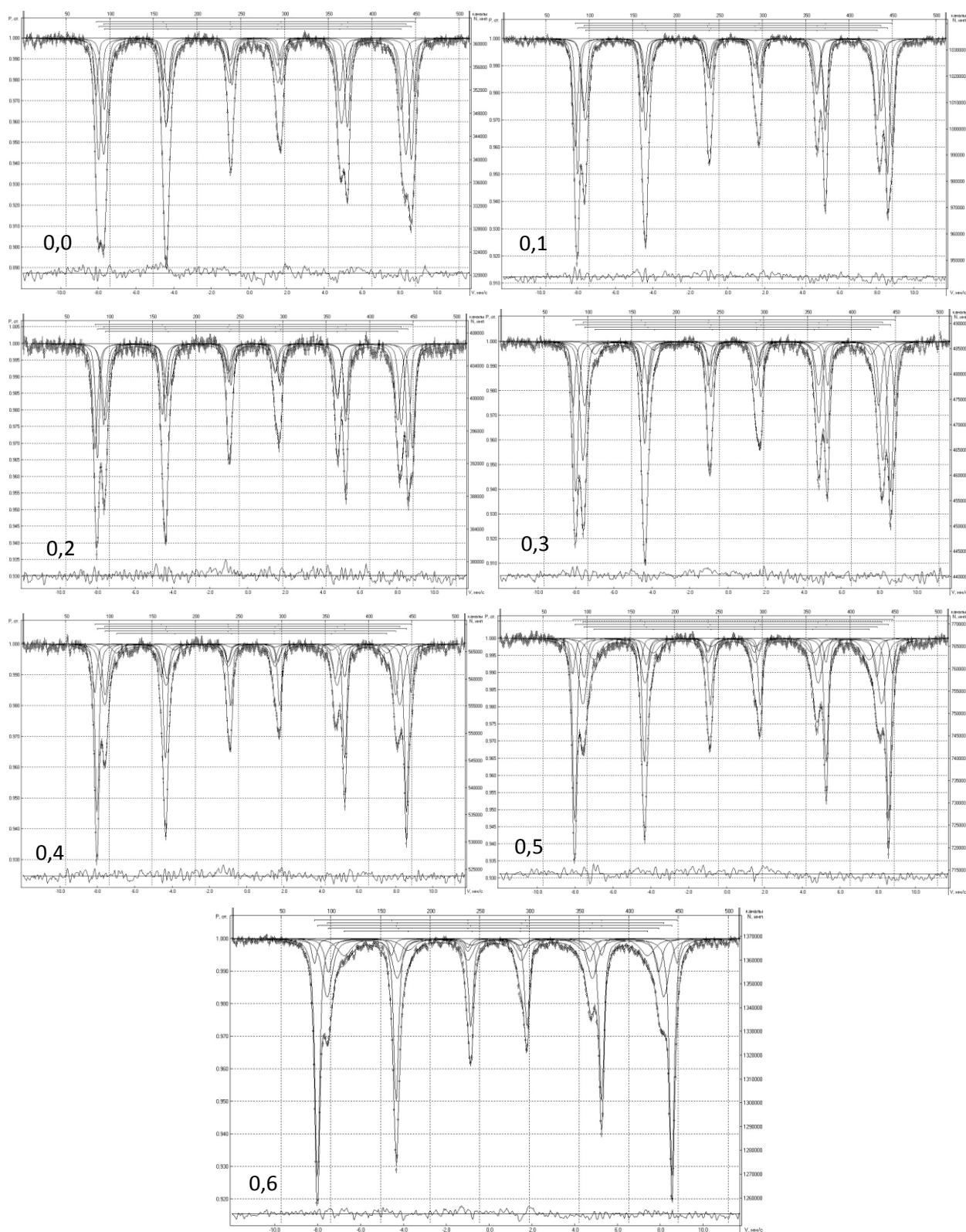


Рис. 5.5. Месбауєрівські спектри Ni-Cd феритів, відпалених за температури 700 °C (973 K)

Слід зауважити, що всі X-променеві дифрактограми нікель-кадмієвих порошків феритів складу $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, спечених за температури 973 К, підтверджують присутність додаткової фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Варто також відмітити той факт, що зі збільшенням вмісту йонів Cd^{2+} в складі феритів кількість оксиду $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зростає (рис. 5.4). З ростом x спостерігається незначний зсув піків Брегга вліво, що вказує на зміну параметра решітки a .

Результати X-променевого аналізу стосовно наявності у відпалених за температури 973 К порошках додаткової фази гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) однозначно підтверджуються даними месбауерівської спектроскопії (5.5). Відповідні спектри заміщених кадмієм зразків містять зееманівський секстет із характерними для цієї фази месбауерівськими параметрами: ізомерним зсувом $I_s = 0,37$ мм/с та ефективним магнітним полем 515 кЕ. При цьому величина квадрупольного розщеплення змінюється в межах від -0,14 мм/с до -0,20 мм/с із ростом ступеня заміщення. Дещо занижені значення квадрупольного розщеплення, очевидно, слід вважати проявом дефектності кристалічної ґратки наявної залишкової фази гематиту за умови незначних доз заміщення. Для ступенів заміщення від 0,4 і вище цей секстет однозначно відповідає фазі гематиту, вміст якої становить близько 39 % для зразка $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і зростає до 50 % у випадку зразка $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Водночас для шпінельної фази зафіксовано формування кількох секстетів із порівняно меншими ефективними магнітними полями на резонансних ядрах, що, очевидно, відповідає нееквівалентним позиціям Fe^{57} по числу магнітних сусідів для утвореного фериту із підвищеним вмістом катіонів нікелю та немагнітного кадмію порівняно із розрахунковим складом.

На підтвердження завищених ступенів заміщення вказує також поява додаткового секстету із малими значеннями (440 – 450 кЕ) ефективних полів на резонансних ядрах, вміст якого наростає від зразка $\text{Ni}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ до $\text{Ni}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ від 5 % до 13 %, відповідно. Інтегральна інтенсивність цього секстету для зразка $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ є дещо занижена, що вказує на складність і

деяку неоднозначність механізмів, які мають місце на етапі синтезу. Можливим є варіант збіднення фронту горіння на шпінелеутворюючі компоненти на початкових та на завершальних етапах синтезу для яких характерним є відхилення температурних режимів.

Коли температура відпалу була підвищена до 900 °С (1173 К), то фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зовсім зникла (рис. 5.6). Отже, спікання ЗГА-порошків нікель-кадмієвих феритів за температури 1173 К протягом 3 год є необхідним процесом для отримання однофазних систем $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

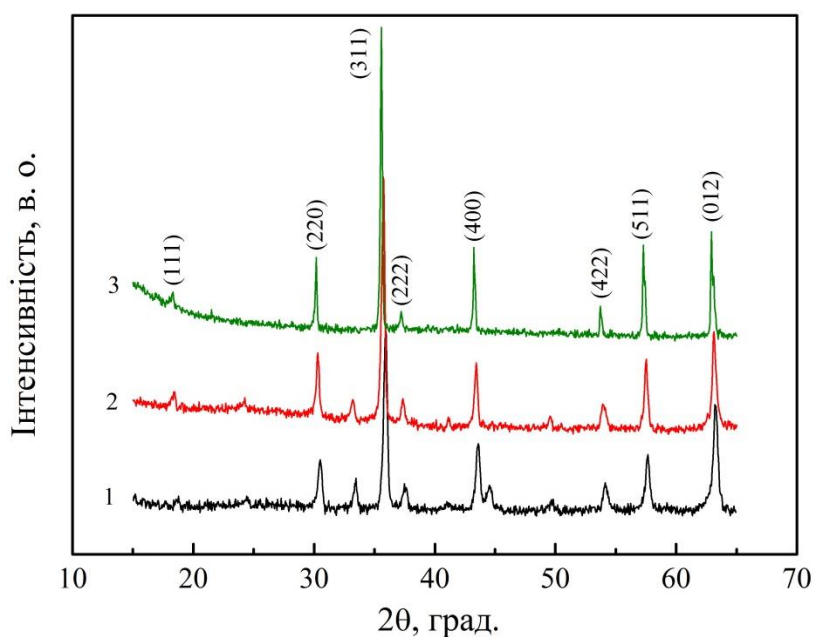


Рис. 5.6. X-променеві дифрактограми фериту $\text{Cd}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$,
1 – ЗГА-порошок, 2 – $T = 973\text{ K}$, 3 – $T = 1173\text{ K}$

Автори роботи [321], синтезуючи ферит CdFe_2O_4 золь-гель методом, отримали однофазний ферит кадмію при спіканні порошку за температури 1173 К протягом 4 год з розміром частинок 55 нм. Разом з цим, авторам роботи [322], при спробі отримати ферит цього ж складу золь-гель методом, спікаючи порошок за температури 1173 К протягом 3 год, синтезувати однофазний продукт не вдалося (залишився незначний вміст оксиду кадмію). Причиною цього може бути низький рН розчину. Середній розмір кристалітів спеченого порошку CdFe_2O_4 становив 37 нм. Проте, враховуючи нестехіометричність

шпінелі, ця величина, швидше за все, була розрахована, не беручи до уваги розширення піка через дефекти кристалічної ґратки і деформації у кристалічній структурі.

На рис. 5.7 наведено залежність параметра кристалічної ґратки від вмісту йонів Cd^{2+} у складі порошків. З даного рисунка видно, що параметр ґратки спечених за температури 973 К феритових порошків відхиляється від прямолінійної залежності при $x > 0,3$ в сторону менших значень. Це, ймовірно, зумовлено присутністю у даних феритових порошках додаткової фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, що призвело до формування під час процесу синтезу нестехіометричної шпінелі і, як наслідок, до утворення різного роду дефектів кристалічної ґратки. На відміну від порошків, спечених за температури 973 К, параметр ґратки порошків феритів, отриманих внаслідок додаткового спікання за температури 1173 К, демонструє лінійну залежність від концентрації компоненти x , підкоряючись закону Вегарда. Збільшення параметра ґратки зі збільшенням кількості катіонів Cd^{2+} у структурі нікель-кадмієвих феритів можна пояснити різницею у йонних радіусах. У досліджуваній системі більші йони Cd^{2+} з радіусом 0,097 нм заміщують йони Ni^{2+} зі значно меншим радіусом 0,069 нм, тому параметр ґратки зростає.

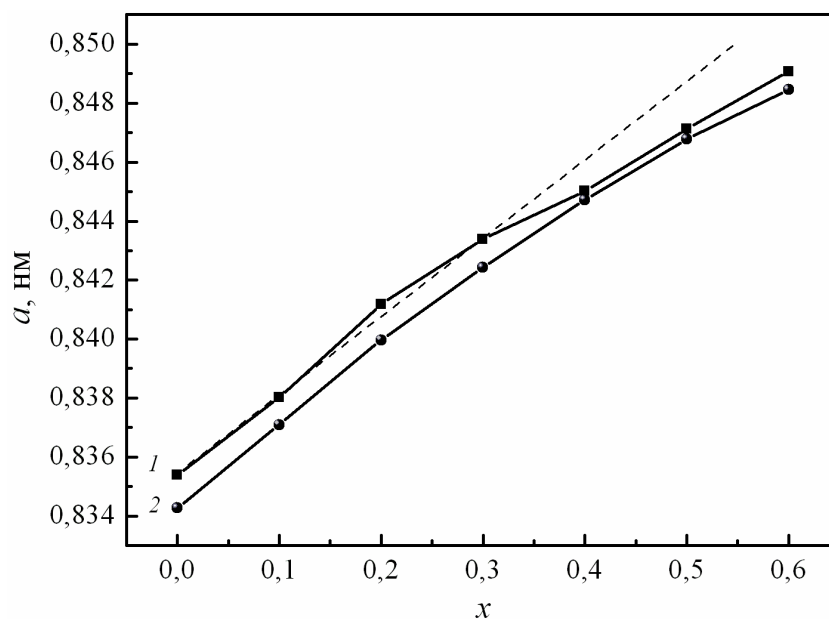


Рис. 5.7. Залежність параметра ґратки від складу:

1 – за температури 973 К, 2 – $T = 1173$ К

Аналогічна тенденція зміни параметра a була виявлена авторами роботи [323], де нікель-кадмієві ферити були отримані з використанням керамічного методу за температури 1273 К. У синтезованих нами порошках, параметри ґраток виявилися трохи нижчими за їх значення, отримані авторами вищевказаної роботи.

Для визначення параметрів наноструктурних об'єктів часто використовують метод аналізу інтегральної ширини дифракційних ліній через його простоту, якщо замість інтегральної ширини використати ширину на половині висоти максимуму дифракційних ліній. Однак, тут необхідно зробити ряд зауважень відносно використання інтегральної ширини та ширини на половині висоти максимуму дифракційних ліній.

У загальному, уширення дифракційних ліній відбувається як за рахунок фізичних факторів, таких як наявність мікронапруг та ОКР, так і інструментальних чи геометричних факторів, до яких слід віднести розходження пучка і його фокусування. Вплив обох факторів, тобто фізичного та інструментального розширення, є неадитивним, оскільки кожна ділянка кривої істинного дифракційного розширення під впливом геометричних умов зйомки розмивається за однаковим законом $g(y)$. Математично уширення лінії описується операцією згортки:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x - y)dy, \quad (5.1)$$

де $f(y)$ – функція фізичного дифракційного розширення, обумовлена фізичним станом зразка, $h(x)$ – функції розподілу інтенсивності для досліджуваних зразків, $g(y)$ – функція, яка описує апаратне уширення.

Аналізуючи розподіл інтенсивності, що описується виразом (5.1), можна встановити:

$$B = \frac{\beta \cdot b}{\int g(x)f(x)dx}, \quad (5.2)$$

де B , b і β – інтегральні ширини кривих $h(x)$, $g(x)$ і $f(x)$:

$$B = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{h(x)}{I_{\max}} dx, \quad b = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g(x)}{I_{\max}} dx, \quad \beta = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{I_{\max}} dx, \quad (5.3)$$

тобто відношення площі під лінією до максимальної інтенсивності.

Апроксимуючи функції $g(x)$ і $f(x)$ у вигляді функції Коші (чи Гауса), отримано співвідношення для визначення істинної ширини дифракційної лінії b : $B = b + \beta$ у випадку Коші чи $B^2 = b^2 + \beta^2$ у випадку Гауса (метод апроксимацій).

Для розділення впливу ОКР та мікронапруг також застосовано аналогічний підхід. Для випадку, коли уширення дифракційної лінії спричинене тільки мікронапругами, то інтегральна ширина лінії визначається як $\beta_s = 4\varepsilon \operatorname{tg} \theta$, де ε – середнє значення модуля відносної деформації. Якщо уширення спричинене тільки розмірами областей когерентного розсіяння, то інтегральна ширина $\beta_D = 0,9\lambda / D \cos \theta$, де D – середній лінійний розмір ОКР у напрямку нормалі до відбиваючої площини. Якщо уширення викликане одночасним впливом мікронапруг і ОКР, то інтегральну ширину для заданого уширення, як правило, подають у вигляді функції Коші $\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_s$.

Варто зауважити, що згортка двох функцій Коші не зовсім є функцією Коші, однак, у більшості випадків вважається, що вона теж близька до функції Коші, що дає можливість використовувати вищевказане розділення.

Слід зауважити, що між півшириною лінії та її інтегральною шириною є відмінність. Для випадку функції Коші:

$$\beta_{IB} = \frac{\pi}{2} \cdot \beta_{FWHM}, \quad (5.4)$$

а у випадку функції Гауса:

$$\beta_{IB} = \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} \cdot \beta_{FWHM}. \quad (5.5)$$

Дана відмінність також впливає на параметри мікроструктури. Зокрема, у статті [324] показано, що відношення розмірів блоків, визначених з

використанням інтегральної ширини до розмірів блоків, визначених з півширини для функції Коші дорівнює 0,71, а для функції Гауса – 1,06.

Зрозуміло, що ця різниця у розрахованих розмірах блоків не залежить від реального розміру кристалітів. Разом з цим, розробники програмного забезпечення не згадують ці значення у посібниках користувача, також, як і у багатьох статтях, де розрахунки проводяться вручну. Отриманий результат у роботі [324] показав, що пікові профілі близькі до форми Лоренца, і, згідно із нещодавно опублікованими даними [325], експериментальний профіль стає близьким до лоренціанівського, коли близько 70 % кристалітів мають розміри у межах від половини до двох середніх розмірів.

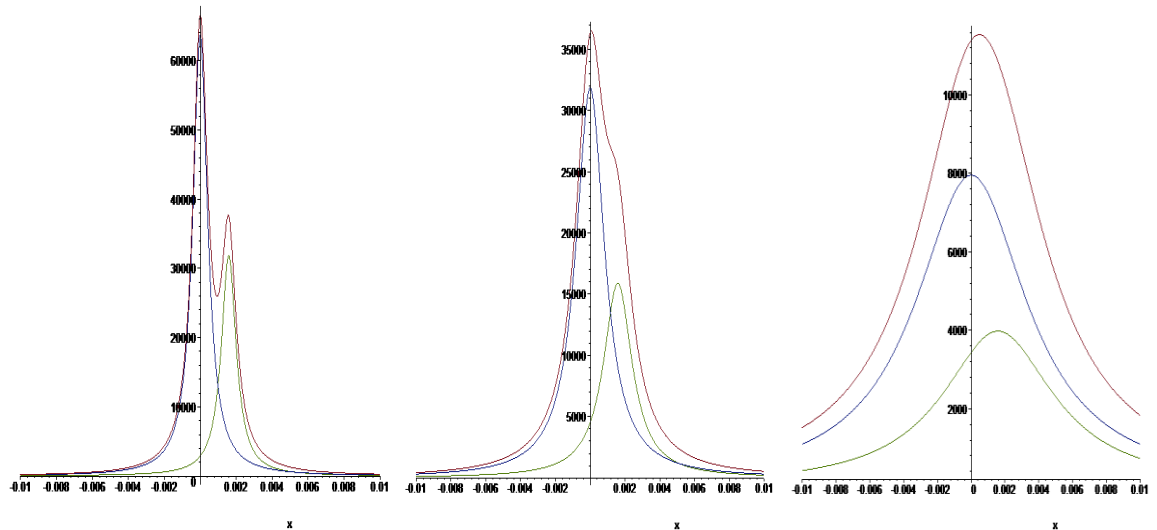
Таким чином, порівнюючи розміри кристалітів, отримані різними дослідниками, необхідно враховувати метод і способи, якими вони визначалися. Також їх обов'язково вказувати у публікаціях, або хоча б назви програмного забезпечення, яке використовувалося.

Використання інтегральної ширини також має перевагу за наявності асиметрії піка. У цьому випадку суттєво ускладнюється розділення K_{α} -дублету. Тому, шукаючи інтегральну ширину лінії, потрібно враховувати, що вона може складатися з двох ліній, тобто K_{α} -дублету. Тому є необхідність вияснити, на скільки наявність дублета буде впливати на визначення параметрів мікроструктури. Для цього лінію змодельємо функцією Лоренца:

$$y = \frac{2Aw}{\pi(4x^2 + w^2)} \cdot \quad (5.6)$$

де x – кутова змінна, w – ширина ліній на половині висоти, а A – площа під лінією.

Для прикладу покажемо K_{α} -дублети для різних ширин ліній. Відношення інтегральної ширини K_{α} -дублету до ширини лінії α_1 позначимо буквою K . Коли ширина лінії мала, то $K \approx 1,4$, коли велика, то $K \approx 1$ і дублет можна не враховувати.



$w = 0,001$ рад	$w = 0,002$ рад	$w = 0,008$ рад
$K = 1,434936315$	$K = 1,308166894$	$K = 1,034292658$

Рис. 5.8. K_{α} -дублети для різних ширин ліній

На рис. 5.8 показано вплив дублетності на форму результуючої лінії. Як бачимо, наявність дублету може призвести до зсуву максимуму лінії. Це може впливати на розраховану сталу ґратки зразка, визначену без використання повно профільного аналізу. Коефіцієнт K залежить від кута і ширини лінії, тому K було визначено у діапазоні ширин і кутів, які зустрічаються у X -променевому структурному аналізі. Розрахунки було проведено за допомогою математичного пакета для символьних розрахунків Maple.

Для оцінки ефекту дублета розраховувано відношення інтегральної ширини K_{α} -дублета β_{12} до інтегральної ширини β_1 лінії α_1 :

$$K = \frac{\beta_{12}}{\beta_1} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{2Aw}{\pi(4x^2 + w^2)} + \frac{1}{2} \frac{2Aw}{\pi(4(x - \Delta x)^2 + w^2)} \right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{2Aw}{\pi(4x^2 + w^2)} dx} \cdot \frac{I_{\max 12}}{I_{\max 1}}, \quad (5.7)$$

де $I_{\max 12}$ – максимальна інтенсивність дублету, $I_{\max 1}$ – максимум інтенсивності лінії α_1 , Δx – кутова відстань між лініями α_1 і α_2 , яка залежить від кута, в якому розташований дублет. Ця кутова відстань була отримана шляхом диференціювання формули Брегга з відомими довжинами хвиль $K_{\alpha 1}$ та $K_{\alpha 2}$.

Щоб було зручніше користуватися даним набором коефіцієнтів, було приведено апроксимацію даних (рис. 5.9). Найкраще описує це формула:

$$y = A_1 e^{-\frac{x}{t_1}} + y_0. \quad (5.8)$$

Результати апроксимації записано у табл. 5.1.

Табл. 5.1

Параметри апроксимації

Кут, град.	0,09	0,13	0,175	0,22	0,264	0,311	0,35	0,378	0,42	0,469	0,500	0,549	0,6	0,65	0,7
y_0	1.00214	1.00439	1.00757	1.01087	1.01351	1.01635	1.0162	1.01598	1.01407	1.00948	1.00437	0.99168	0.96747	0.9307	0.86925
A_1	0.19339	0.37496	0.57902	0.70826	0.75382	0.7622	0.74499	0.73413	0.71386	0.6948	0.68422	0.67309	0.67249	0.68884	0.73205
t_1	0.00129	0.00133	0.00141	0.00158	0.0018	0.00208	0.00242	0.00264	0.00307	0.00361	0.00403	0.00485	0.00609	0.0077	0.01012

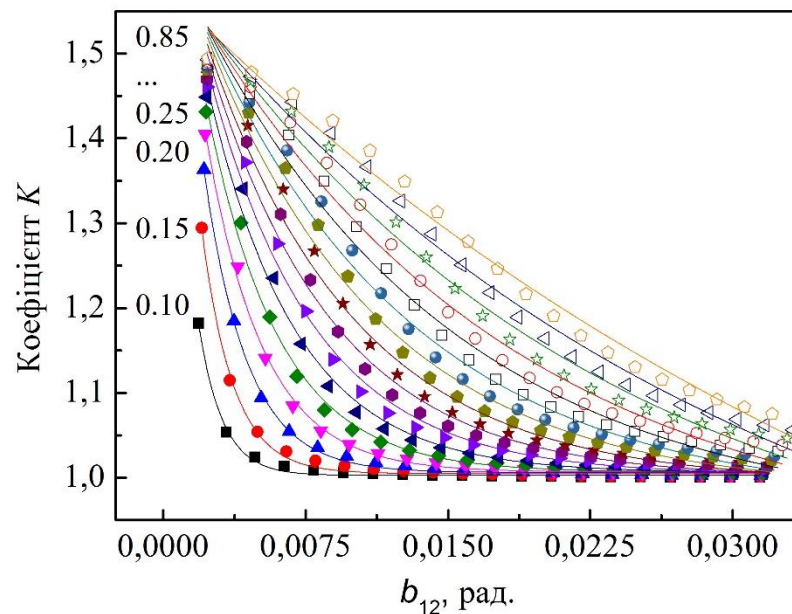


Рис. 5.9. Апроксимовані графіки залежності коефіцієнта K від ширини дублету

Враховуючи те, що таблицею незручно користуватися, отримані у результаті апроксимації коефіцієнтів y_0 , A_1 та t_1 залежності від кута було ще раз апроксимовано поліномами порядків, які дають найкраще наближення:

$$y_0 = 1.10452 - 0.01724 \cdot (2\theta) + 1.01 \cdot 10^{-3} \cdot (2\theta)^2 - 2.60759 \cdot 10^{-5} \cdot (2\theta)^3 + \\ + 3.04294 \cdot 10^{-7} \cdot (2\theta)^4 - 1/34285 \cdot 10^{-9} \cdot (2\theta)^5, \quad (5.9)$$

$$A = 1.12542 + 0.0055 \cdot (2\theta) - 1.3 \cdot 10^{-3} \cdot (2\theta)^2 + 3.77981 \cdot 10^{-5} \cdot (2\theta)^3 -$$

$$- 4.38885 \cdot 10^{-7} \cdot (2\theta)^4 + 1.85643 \cdot 10^{-9} \cdot (2\theta)^5, \quad (5.10)$$

$$t = -0.00668 + 0.00125 \cdot (2\theta) - 6.80105 \cdot 10^{-5} \cdot (2\theta)^2 + 1.79088 \cdot 10^{-6} \cdot (2\theta)^3 - \\ - 2.1197 \cdot 10^{-8} \cdot (2\theta)^4 + 9.44898 \cdot 10^{-11} \cdot (2\theta)^5. \quad (5.11)$$

Таким чином, ми отримали K як функцію двох змінних $K = K(2\theta, \beta_{12})$, де θ – кут Брегга. Інтегральну ширину $K_{\alpha 1}$ -лінії одержано шляхом ділення інтегральної ширини $K\alpha$ -дублету, отриманого з експерименту, на коефіцієнт K . Даний коефіцієнт дозволяє точно і правильно визначити параметри мікроструктури. Також слід зазначити, що ігнорування дублету, під час визначення інтегральної ширини, призводить до збільшення розрахованих розмірів блоків на 6 %.

З урахуванням вищевикладеного, у табл. 5.2 представлено середні розміри ОКР нікель-кадмієвих порошків.

Таблиця 5.2

Розміри ОКР ЗГА-порошків системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Склад,	Формула Дебая-Шеррера	Метод Вільямсона-Холла		SSP-метод	
x	D , нм	D , нм	ε	D , нм	ε
0,0	43	43	$4,23 \cdot 10^{-4}$	42	$4,69 \cdot 10^{-4}$
0,1	40	41	$4,56 \cdot 10^{-4}$	38	$4,76 \cdot 10^{-4}$
0,2	37	36	$5,22 \cdot 10^{-4}$	35	$5,67 \cdot 10^{-4}$
0,3	35	34	$7,02 \cdot 10^{-4}$	32	$7,21 \cdot 10^{-4}$
0,4	34	32	$7,75 \cdot 10^{-4}$	30	$7,89 \cdot 10^{-4}$
0,5	31	30	$8,80 \cdot 10^{-4}$	29	$8,99 \cdot 10^{-4}$
0,6	29	27	$9,45 \cdot 10^{-4}$	25	$9,68 \cdot 10^{-4}$
Δ	± 2	± 3	$\pm 5 \cdot 10^{-5}$	± 1	$\pm 2 \cdot 10^{-5}$

З табл. 5.2 видно, що розміри ОКР Ni-Cd порошків, отриманих безпосередньо після автогоріння, зменшується з ростом концентрації йонів Cd^{2+} , в той час як мікрореформації збільшуються. Варто зауважити, що для нікель-кадмієвих порошків, аналогічно з нікель-хромовими частинками, значення ε , отримані за допомогою SSP-методу ($4,69 \cdot 10^{-4}$ – $9,68 \cdot 10^{-4}$),

перевищують значення мікродеформацій, які отримано за методом Вільямсона-Холла ($4,23 \cdot 10^{-4} - 9,45 \cdot 10^{-4}$).

У табл. 5.3 наведено розміри ОКР відпалених Ni-Cd порошків, отримані за формулою Дебая-Шеррера. Аналіз залежності розмірів ОКР частинок системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ від ступеня x показав, що зі збільшенням вмісту йонів Cd^{2+} середній діаметр частинок, не залежно від температури відпалу, також зменшується, водночас параметр ОКР порошків феритів зростає з ростом температури спікання.

Таблиця 5.3

Розміри ОКР відпалених нікель-кадмієвих порошків

x	$\langle D \rangle$ (ЗГА), нм	$\langle D \rangle$ (973 K), нм	$\langle D \rangle$ (1173 K), нм
0,0	43	49	61
0,1	40	47	57
0,2	37	44	52
0,3	35	39	50
0,4	34	37	48
0,5	31	36	45
0,6	29	35	42

Відомо, що ріст кристалів під час проходження процесу синтезу порошків залежить від різних параметрів. В роботі [326], під час дослідження нікель-цинкових феритів, було встановлено, що присутність цинку в складі зразків ускладнює процес росту кристалів. Очевидно, що йони Cd^{2+} , аналогічно йонам Zn^{2+} , також впливають на процес формування частинок [327–329], перешкоджаючи росту кристалітів під час збільшення їх концентрації у складі феритів.

Дослідження поверхні структури Ni-Cd порошків феритів показало, що порошки мають сферичну форму та агломеровані (рис. 5.10), причому розміри агломератів становлять близько 500 нм.

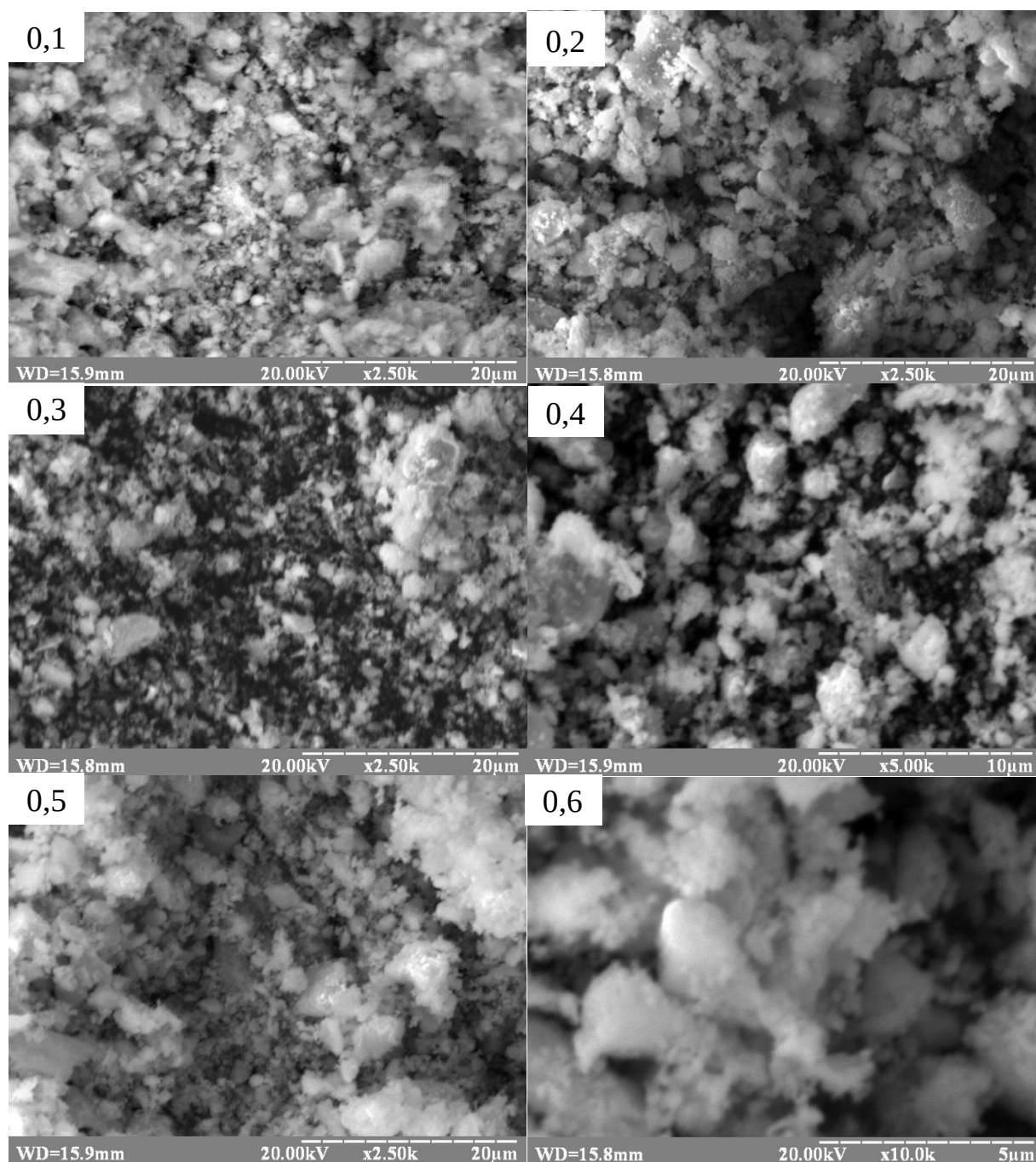


Рис. 5.10. СЕМ зображення порошків Ni-Cd феритів, відпалених за температури 1173 К

Для підтвердження заміщення йонів Ni^{2+} катіонами Cd^{2+} у структурі шпінелі проведено ЕДХ аналіз. Атомно-масовий вміст елементів, що входять до складу порошків нікель-кадмієвих феритів, наведено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Атомно-масовий вміст елементів, що входять до складу
відпалених за 1173 К порошків $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

x	Елемент	Теорія		Експеримент	
		Мас., %	Ат., %	Мас., %	Ат., %
0,0	O	27,31	57,14	28,03	58,05
	Fe	47,65	28,57	45,91	27,24
	Ni	25,04	14,29	26,06	14,71
0,1	O	26,69	57,14	27,27	57,85
	Fe	46,59	28,57	46,10	28,01
	Ni	22,03	12,85	22,04	12,75
	Cd	4,69	1,43	4,59	1,39
0,2	O	26,11	57,14	26,91	58,14
	Fe	45,56	28,57	45,34	28,06
	Ni	19,16	11,42	18,72	11,02
	Cd	9,17	2,86	9,03	2,78
0,3	O	25,55	57,14	25,63	57,21
	Fe	44,59	28,57	44,61	28,53
	Ni	16,40	10,00	16,50	10,04
	Cd	13,46	4,29	13,26	4,21
0,4	O	25,01	57,14	25,70	57,89
	Fe	43,65	28,57	43,44	28,03
	Ni	13,76	8,57	14,22	8,73
	Cd	17,57	5,71	16,64	5,34
0,5	O	24,50	57,14	24,64	57,25
	Fe	42,75	28,57	43,17	28,74
	Ni	11,23	7,14	11,10	7,03
	Cd	21,51	7,14	21,09	6,98
0,6	O	24,00	57,14	24,63	58,00
	Fe	41,89	28,57	41,58	28,05
	Ni	8,81	5,71	8,54	5,48
	Cd	25,30	8,57	25,25	8,47

З табл. 5.4 видно, що концентрація катіонів Ni^{2+} є найвищою для незаміщеного фериту нікелю. Відсоток йонів Fe^{3+} зменшується, оскільки збільшується концентрація йонів Cd^{2+} . Зі збільшенням заміщення йонами

кадмію зменшується атомна та масова частка Ni^{2+} у структурі шпінелі $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Слід відмітити, що, незважаючи на летючість кадмію, яка притаманна даному хімічному елементу для випадку керамічного методу отримання фериту $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, експериментально отриманий вміст металів у порошках нікель-кадмієвих феритів є близький до теоретичних значень. Так, для фериту $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ відношення атомного складу Ni, Fe, Cd та O визначаються як 5,48 %, 28,05 %, 8,47 % і 58,00 %, відповідно, що добре узгоджується з кількістю Ni, Fe, Cd, що використовуються у відповідних прекурсорах. Це ще раз підтверджує ефективність ЗГА-методу синтезу порошків зі структурою шпінелі.

Таблиця 5.5

Хімічний склад Ni-Cd ЗГА-порошків

Склад, x	Структурна формула
0,0	$\text{Ni}_{1,03}\text{Fe}_{1,91}\text{O}_{4,06}$
0,1	$\text{Ni}_{0,89}\text{Cd}_{0,10}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_{4,05}$
0,2	$\text{Ni}_{0,77}\text{Cd}_{0,19}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_{4,07}$
0,3	$\text{Ni}_{0,70}\text{Cd}_{0,29}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_{4,01}$
0,4	$\text{Ni}_{0,61}\text{Cd}_{0,37}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_{4,05}$
0,5	$\text{Ni}_{0,49}\text{Cd}_{0,49}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_{4,01}$
0,6	$\text{Ni}_{0,38}\text{Cd}_{0,59}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_{4,06}$

Структурні формули відпалених за 1173 К порошків феритів, отримані за даними ЕДХ, наведено в табл. 5.5. Таким чином, табличні дані підтверджують молярне відношення $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, тобто для всіх зразків відбувається успішна модифікація хімічного складу йонами кадмію фериту NiFe_2O_4 .

5.2. Оптичні властивості порошків $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Відомо, що поглинання світла напівпровідниками обумовлено переходами між енергетичними станами зонної структури. З огляду на принцип заборони Паулі, електрони можуть переходити тільки із заповненого енергетичного рівня на незаповнений. У напівпровіднику всі стани валентної

зони заповнені, а всі стани зони провідності незаповнені, тому переходи можливі лише з валентної зони в зону провідності. При цьому в напівпровіднику виникають вільні носії заряду, а отже і фотопровідність. Для здійснення такого переходу, електрон повинен отримати від світла енергію, що перевищує ширину забороненої зони. Тому існує гранична довжина хвилі, зумовлена енергією кванта, достатньою для переходу електрона з найвищого рівня валентної зони на найнижчий рівень зони провідності, тобто рівна ширині забороненої зони напівпровідника. За довгохвильовим краєм фотопровідності можна визначити оптичну ширину забороненої зони напівпровідника, знайти граничну довжину хвилі і енергію квантів, що обумовлює початок фотопровідності.

З метою дослідження впливу заміщення катіонами кадмію у нікелевому фериті на напівпровідникові властивості відпалених за температури 1173 К порошків феритів було проведено оптичні дослідження методом абсорбційної спектрофотометрії в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях. Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі випромінювання представлено на рис. 5.11.

У напівпровідниках розрізняють декілька механізмів оптичного поглинання: власне поглинання, екситонне поглинання, поглинання світла носіями заряду, домішкове поглинання. Крім того, можливе також поглинання світла ґраткою, що відбувається внаслідок взаємодії електромагнітного поля із коливаннями зарядів у вузлах кристалічної ґратки та пов'язане зі зміною коливальної енергії атомів. Таке поглинання світла проявляється в далекій інфрачервоній області й накладається на домішкове поглинання чи поглинання носіями заряду. Судячи з вигляду кривих залежностей коефіцієнтів поглинання від довжини хвилі випромінювання, в нікель-кадмієвих порошках феритів присутній механізм власного оптичного поглинання.

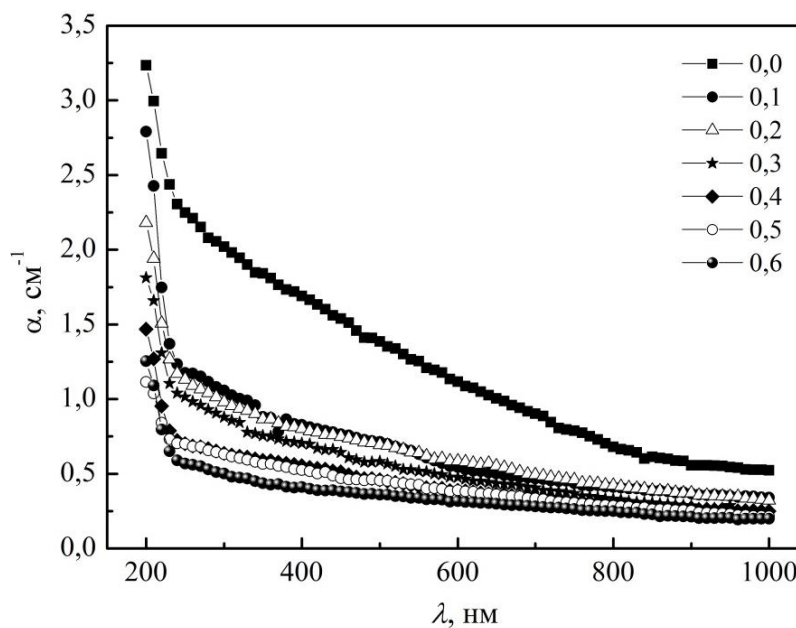


Рис. 5.11. Спектри поглинання для нікель-кадмієвих порошків

Спектри поглинання були побудовані в координатах $d(\ln(\alpha h\nu))/d(h\nu)$ від $h\nu$. Оцінку величини забороненої зони проведено за положенням максимуму спектра, тобто за розташуванням піка, що відповідає переходу електронів з валентної зони в зону провідності. Так, для порошку нікелевого фериту величина енергії (E_0) становила 1,9 еВ. Що стосується значення показника m_i , то його було визначено за нахилом лінійної області спектрів поглинання в координатах $\ln(\alpha_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$ [330].

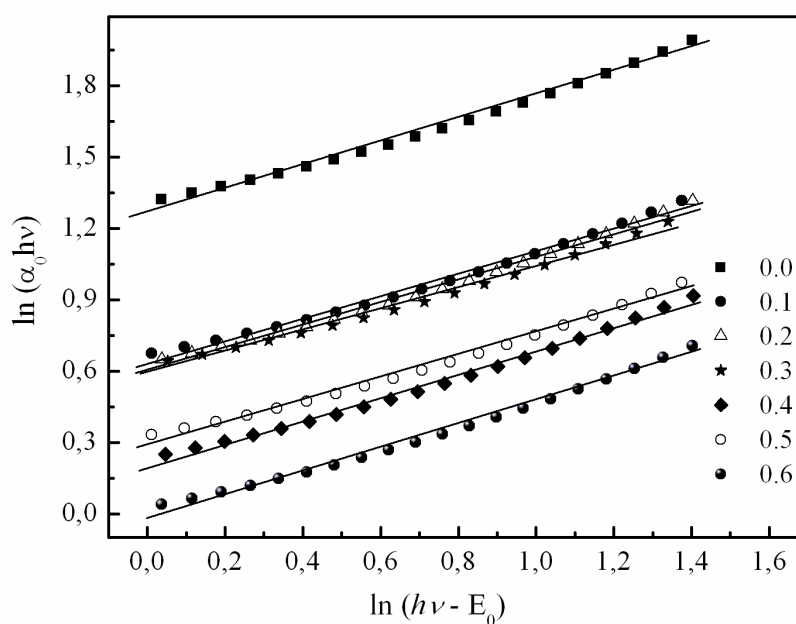


Рис. 5.12. Залежності $\ln(\alpha_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$ для порошків $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

На рис. 5.12 наведено спектри поглинання для нікель-кадмієвих феритів в координатах $\ln(\alpha_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$. Значення m для всіх складів досліджуваних порошків виявились близькими до $1/2$, що свідчить про наявність прямих дозволених переходів, при цьому природа переходу не залежить від ступеня заміщення катіонами Cd^{2+} у нікелевому фериті.

Використовуючи рівняння Тауца, побудовано спектри для порошків феритів у координатах $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ (рис. 5.13) і, таким чином, визначено точну величину енергії оптичного переходу шляхом екстраполяції лінійної області графіків на вісь енергій. У табл. 5.6 приведено значення показника степеня m та значення енергії оптичного переходу в залежності від складу порошків Ni-Cd феритів.

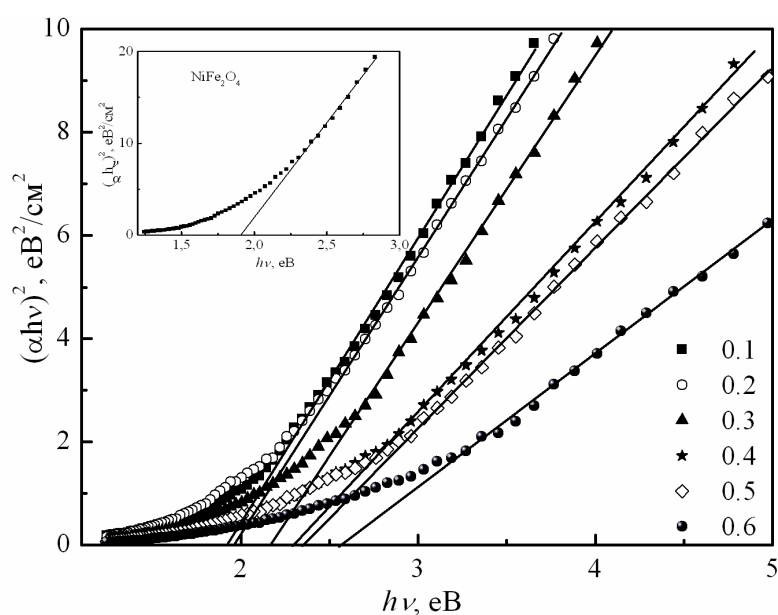


Рис. 5.13. Енергії прямих дозволених переходів із валентної зони у зону провідності для порошків системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Як правило, енергія оптичного переходу залежить від розміру частинки, чистоти, стехіометрії, параметра концентрації носіїв заряду, деформації ґратки, температури. У даному випадку зі збільшенням концентрації катіонів кадмію у складі нікелевих феритів зростає знайдене значення енергії оптичного переходу.

В роботі [279] автори під час дослідження цинкового фериту з розміром частинок близько 220 нм отримали значення $E_g = 2,75$ еВ. Незважаючи на те, що ферити CdFe_2O_4 і ZnFe_2O_4 мають однакові кристалічні структури, енергія оптичного переходу CdFe_2O_4 є меншою, ніж для ZnFe_2O_4 [331], що пов'язано з різницею в розмірі йонів Cd^{2+} та Zn^{2+} [332]. Так, наприклад для частинок CdFe_2O_4 з розміром 100 нм – $E_g = 2,0$ еВ [333].

Таблиця 5.6

Оптичні характеристики нікель-кадмієвих феритів

Склад, x	m	λ , нм	E_g , еВ
0,0	0,49	650	1,91
0,1	0,47	642	1,93
0,2	0,49	630	1,97
0,3	0,46	573	2,17
0,4	0,49	541	2,29
0,5	0,49	528	2,36
0,6	0,49	485	2,56

Таким чином, для нікель-кадмієвих порошків феритів, синтезованих ЗГА-методом та відпалених за температури 1173 К протягом 3 год, значення енергій характеризуються зсувом в сторону більших величин, що відповідає так званому «синьому» зсуву [279]. Це зв'язано з розмірним ефектом, так як частинки порошків нікель-кадмієвих феритів, синтезованих ЗГА методом є набагато менші за частинки порошків, отриманих за допомогою керамічного методу.

5.3. X-променевий структурний аналіз нікель-кадмієвих відпалених зразків

Для вимірювання електромагнітних параметрів нікель-кадмієві порошки було спресовано під тиском $3,3 \cdot 10^8$ Па у вигляді таблеток та тороїдів. Спресовані зразки спікались за температури 1573 К протягом 5 год у повітрі з подальшим повільним охолодженням у печі.

Х-променеві дифрактограми відпалених за 1573 К $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ показано на рис. 5.14. Всі зразки, крім $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, є однофазними із структурою шпінелі. Результати аналізу експериментальних дифрактограм за допомогою програми FullProf представлено на рис. 5.15.

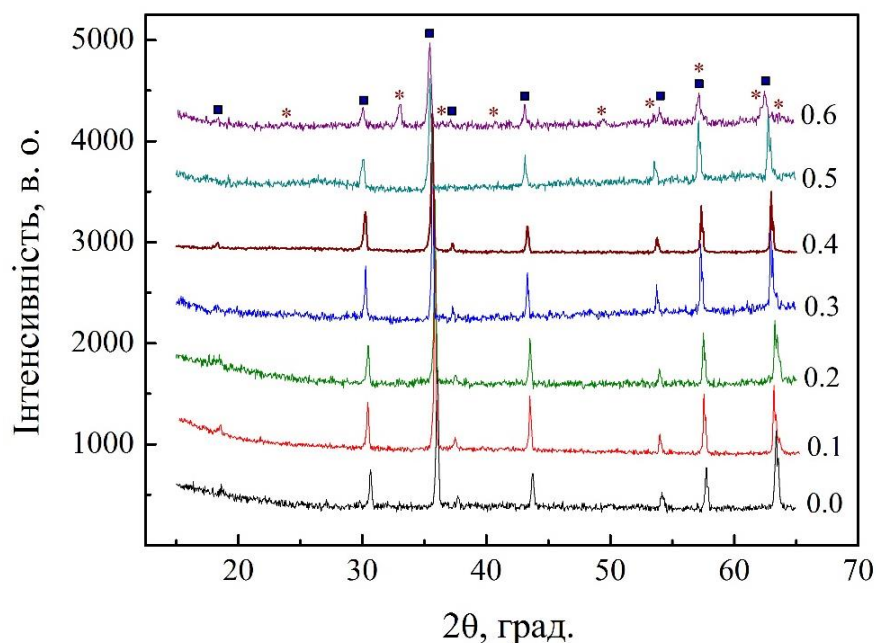


Рис. 5.14. Х-променеві дифрактограми відпалених за температури 1573 К нікель-кадмієвих феритів

Що стосується зразка $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, то для нього на Х-променевій дифрактограмі (рис. 5.16), крім фази шпінелі з просторовою групою $\text{Fd}3\text{m}$, спостерігається невелика кількість додаткової фази оксиду заліза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Очевидно, ферит складу $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за температури відпалу ≈ 1570 К починає розкладатися.

Сталу ґратки для системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ визначено за допомогою Х-променевого аналізу з точністю $\pm 0,0001$ нм. З рис. 5.17 видно, що для відпалених за температури 1573 К зразків значення параметра ґратки зростають зі збільшенням вмісту йонів Cd^{2+} з 0,8302 нм до 0,8414 нм, що пояснюється більшим радіусом йонів Cd^{2+} (0,0957 нм) у порівнянні з йонами Ni^{2+} (0,069 нм). Отримана залежність параметра ґратки від складу описується правилом Вегарда.

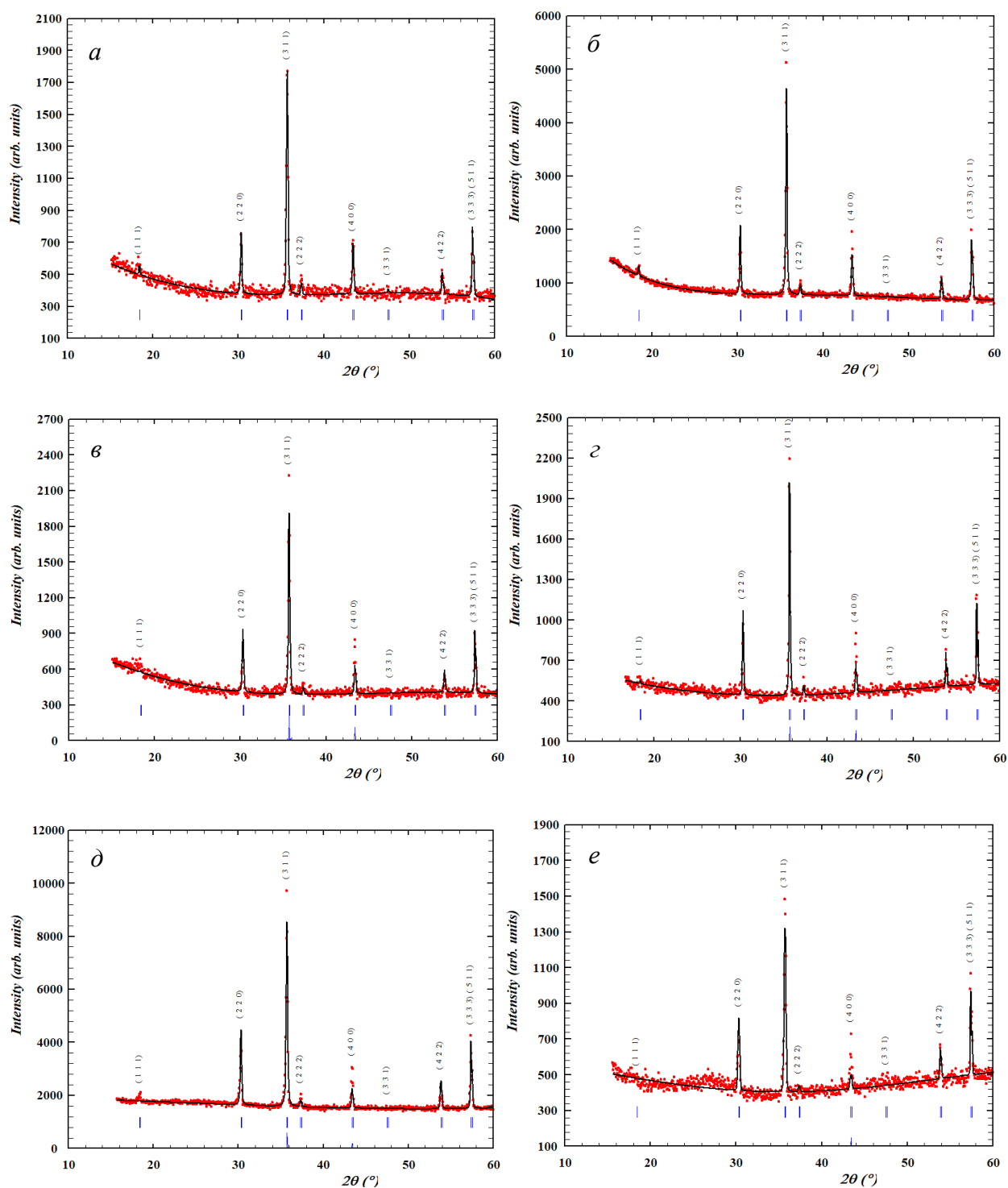


Рис. 5.15. Результати наближення експериментальних дифрактограм (точки) теоретичними (лінія) зразків системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$:
 $a - e$ ($x = 0,0 - 0,5$)

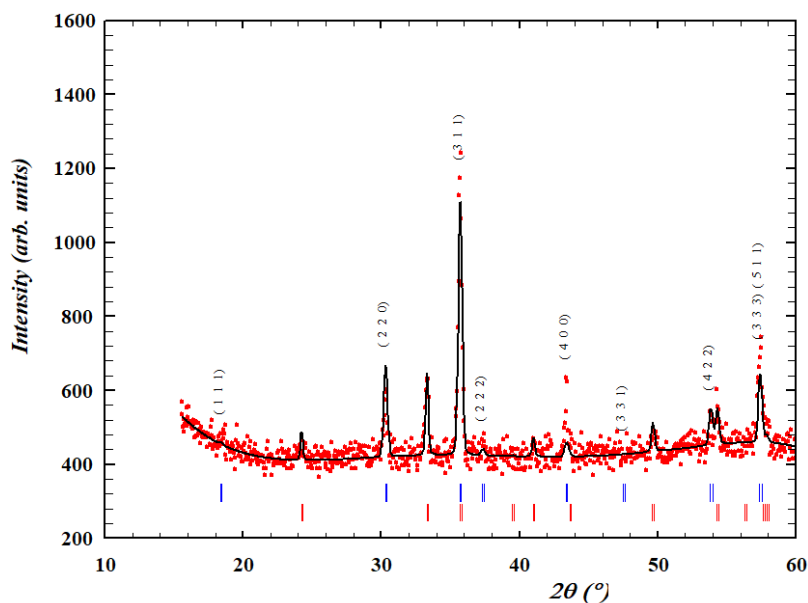


Рис. 5.16 Результати аналізу експериментальної дифрактограми зразка $\text{Ni}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за допомогою програми FullProf

Таким чином, між йонним радіусом і параметром ґратки існує кореляція: збільшення параметра ґратки пропорційне збільшенню йонного радіусу (табл. 5.7). Розміри кристалітів зразків $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених за температури 1573 К, знаходяться в діапазоні від 50 нм до 100 нм (табл. 5.8). Крім того, розмір кристалітів збільшується до $x = 0,3$, а потім починає зменшуватися зі збільшенням концентрації йонів Cd^{2+} .

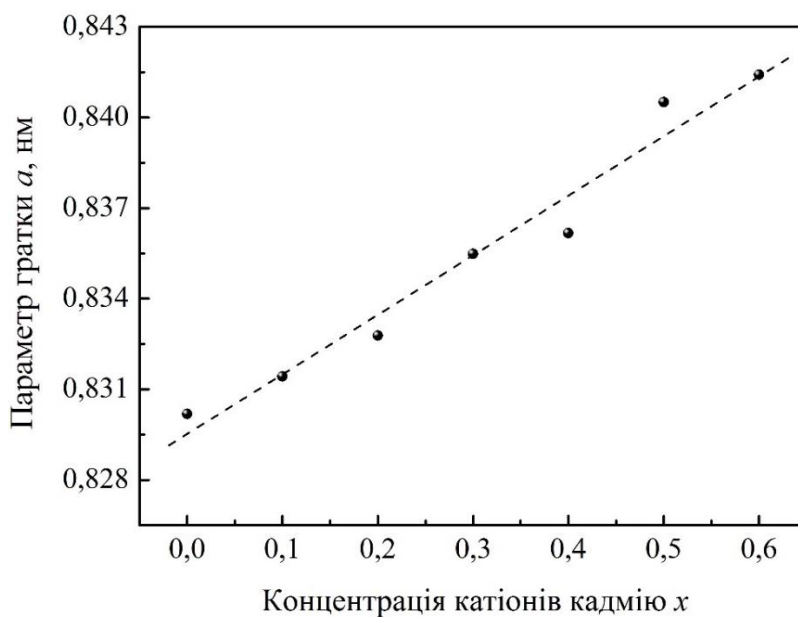


Рис. 5.17 Зміна параметра ґратки з концентрацією йонів кадмію

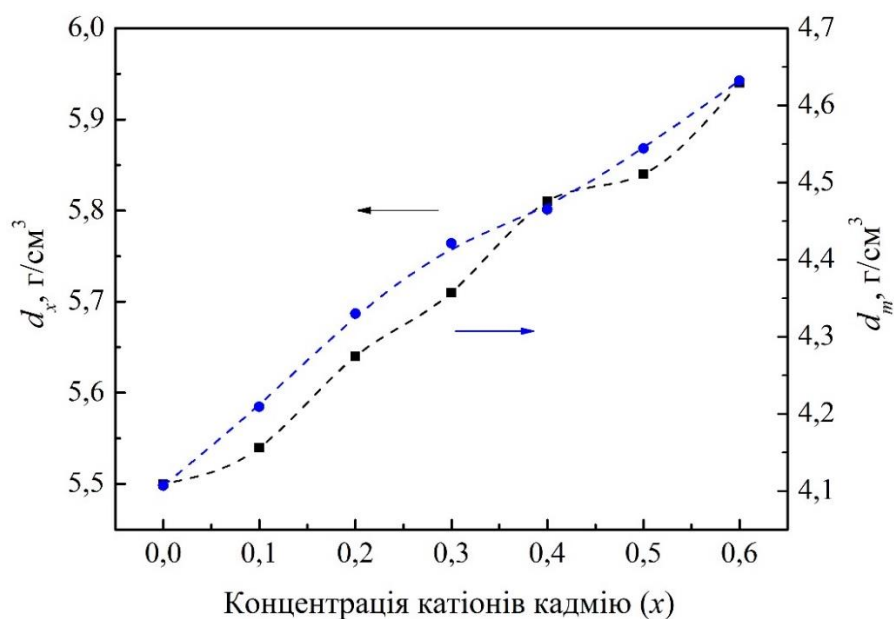
Таблиця 5.7

Параметр ґратки системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

x	a (973 K), нм	a (1173 K), нм	a (1573 K), нм
0,0	0,8354	0,8343	0,8302
0,1	0,8380	0,8371	0,8314
0,2	0,8412	0,8340	0,8328
0,3	0,8434	0,8424	0,8355
0,4	0,8450	0,8447	0,8362
0,5	0,8471	0,8468	0,8405
0,6	0,8491	0,8485	0,8414

Густина зразків нікель-кадмієвих феритів відіграє важливу роль у визначенні як магнітних, так і електричних властивостей. Х-променеву густину d_x обчислювали, використовуючи молярну масу і постійну ґратки, а реальну густину d_m тороїдів вимірювали за співвідношенням маси та об'єму для $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. На рис. 5.18 показано варіацію об'ємної густини та Х-променевої густин d_x . Враховуючи значення d_x та d_m , знайдено пористість P досліджуваних зразків, використовуючи наступне співвідношення:

$$P = \left(\frac{d_x - d_m}{d_x} \right) \cdot 100\%. \quad (5.12)$$

Рис. 5.18. Залежність Х-променевої та об'ємної густин від вмісту йонів Cd^{2+}

З рис. 5.18 зрозуміло, що X-променева та об'ємна густини Ni-Cd феритів зростають із збільшенням концентрації x йонів Cd^{2+} від $5,50 \text{ г/см}^3$ до $5,94 \text{ г/см}^3$ та від $4,11 \text{ г/см}^3$ до $4,63 \text{ г/см}^3$, відповідно. Виявлено, що X-променеві густини більші за величиною, ніж відповідні об'ємні густини, що пов'язано з існуванням пор, які були сформовані під час пресування зразків або процесу їх спікання.

Таблиця 5.8

Розміри ОКР за $T = 1573 \text{ К}$ та пористість системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

x	ОКР, нм	P , %
0,0	82	25,3
0,1	93	24,0
0,2	88	23,2
0,3	103	22,6
0,4	81	23,1
0,5	76	22,2
0,6	49	22,0

Для системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ зі збільшенням заміщення йонами Cd^{2+} зростає як молярна маса, так і об'єм елементарної комірки. Тому об'ємна густина, у цьому випадку, зростає з концентрацією Cd^{2+} , що призводить до зменшення пористості P . Величина пористості становить від $22,0 \%$ до $25,3 \%$ (табл. 5.8).

5.4. Електричні властивості Ni-Cd феритів

Годографи імпедансу феритів $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, що характеризують частотний відгук системи наведено на рис. 5.19. Форма траєкторії вектора імпедансу на комплексній площині (Z'' , Z') може бути представлена у вигляді двох півкіл в областях високих і низьких частот, що дозволяють розділити частотний відгук в об'ємі зерна і на границях зерен.

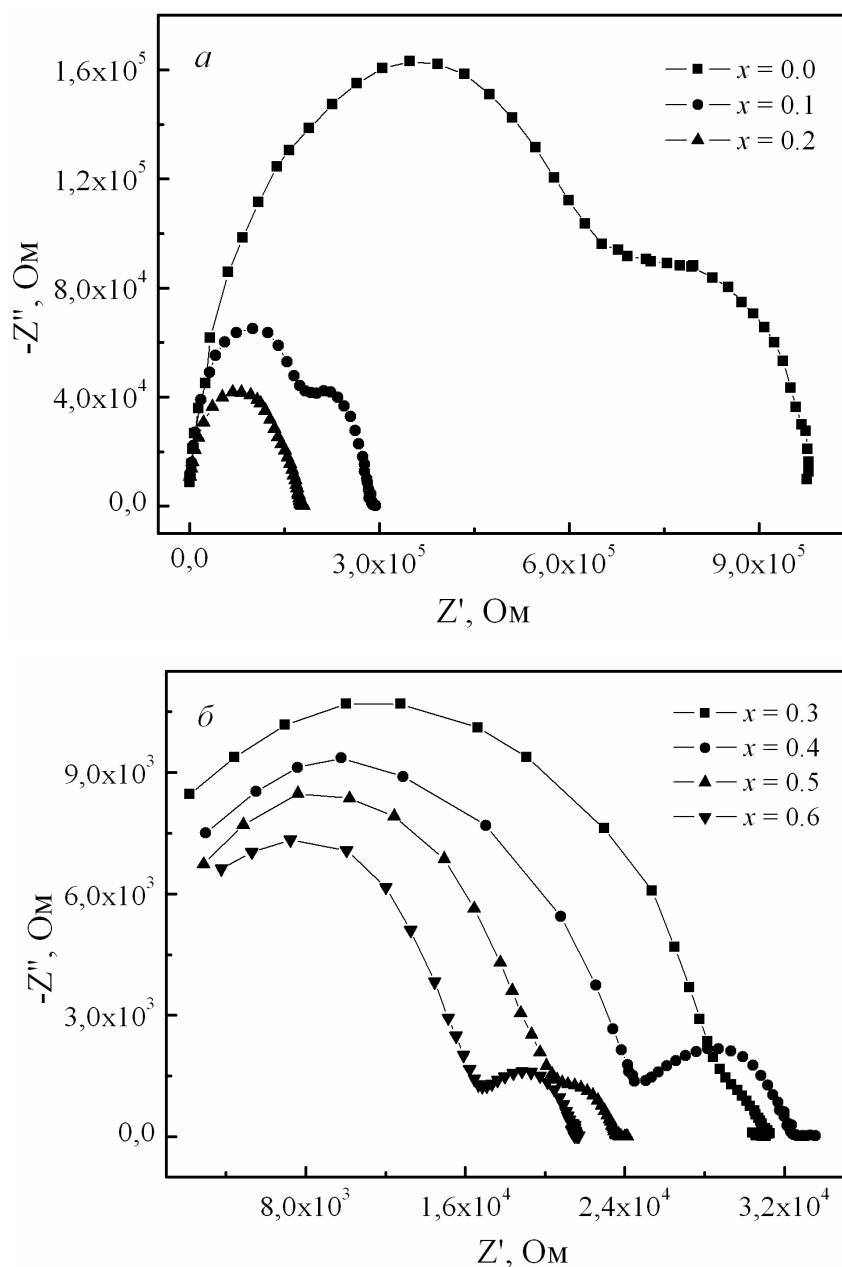


Рис. 5.19. Діаграми Найквіста за температури 298 К

Як показано в розділі 2, з ростом температури внесок в діелектричний відгук границь зерен зменшується і цілком нівелюється за температури 423 К. Що стосується інших зразків, то тут спостерігається діаметрально протилежна поведінка: ділянку кола (рис. 5.20, а), що відповідає за внесок у діелектричний відгук об'єму зерен, значно скорочується, а за температури 473 К від нього не залишається і сліду (рис. 20, б). Таким чином, для даних зразків з підвищенням температури ефект міжзеренних границь збільшується і за $T \geq 473$ К стає домінуючим.

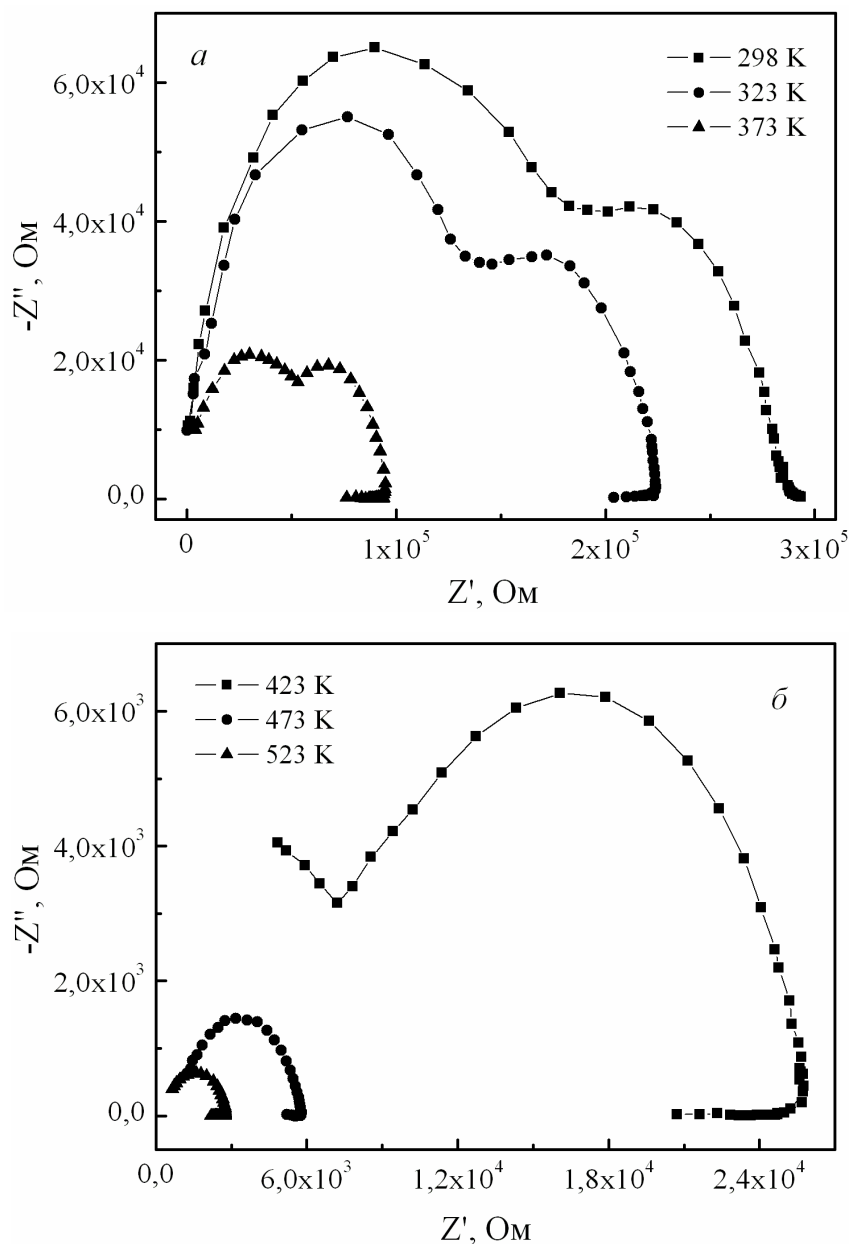


Рис. 5.20. Температурні залежності $Z''(Z')$ для $\text{Ni}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Причиною такої відмінності в поведінці температурної залежності діаграм Найквіста для різних складів зразків є, в основному, зменшення середнього розміру кристалітів феритів [334] зі зростанням концентрації йонів Cd^{2+} .

На рис. 5.21 представлена частотна залежність уявної частини імпедансу $Z''(f)$ при $298\text{ K} \leq T \leq 473\text{ K}$ для фериту складу $\text{Ni}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Для зазначеного зразка в даному частотному діапазоні максимум на кривих $Z''(f)$ присутній за температур нижче 523 K, а при більш високих температурах – знаходиться за межами вимірювань. При збільшенні температури максимуми на кривих $Z''(f)$

зміщуються у високочастотну область, що вказує на залежність зарядів на межах зерен від температури і частоти. Час релаксації діелектричної поляризації з підвищенням температури і з ростом параметра x зменшується (табл. 5.9).

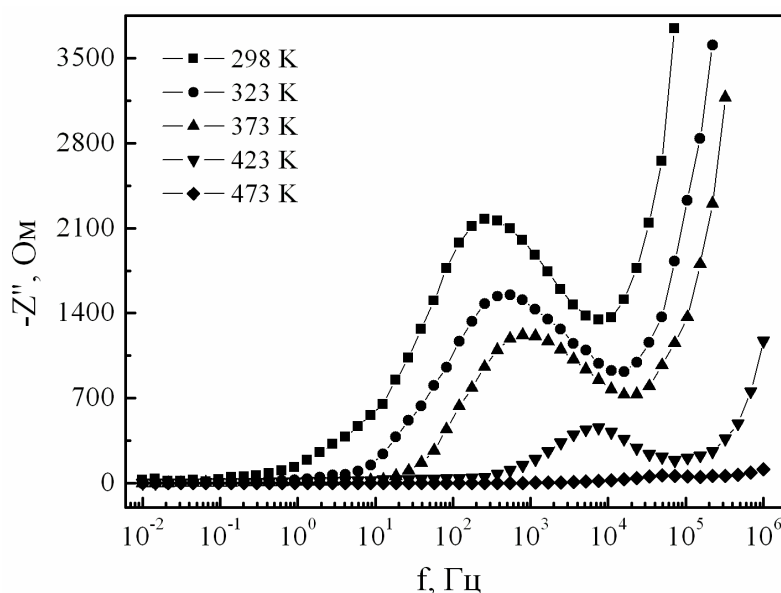


Рис. 5.21. Залежності уявної частини імпедансу Z'' фериту $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Величини питомої провідності на постійному струмі σ_{dc} для нікель-кадмієвих феритів при різних складах і температурах оцінені з використанням діаграм $\sigma''(\sigma')$ шляхом екстраполяції до перетину з віссю абсцис співвідношень між σ'' і σ' , які в області низьких частот мають вигляд відрізків прямих. Для всіх зразків як з ростом кількості йонів Cd^{2+} в складі феритів (рис. 5.22, а), так і зі збільшенням температури (рис. 5.22, б) спостерігається збільшення значення σ_{dc} .

Зростання σ_{dc} феритів зі збільшенням вмісту йонів кадмію в складі феритів можна пояснити за допомогою стрибкового механізму Вервея. Відповідно до гіпотези Вервея, електронна провідність у ферритах, в першу чергу, здійснюється завдяки перескокам електронів між йонами одного й того ж елемента у різних валентних станах. Відомо, що в ферритах зі структурою шпінелі йони кисню утворюють кубічну ґратку щільної упаковки, в якій є два типи підґраток, де впорядковано розташована певна кількість йонів металів.

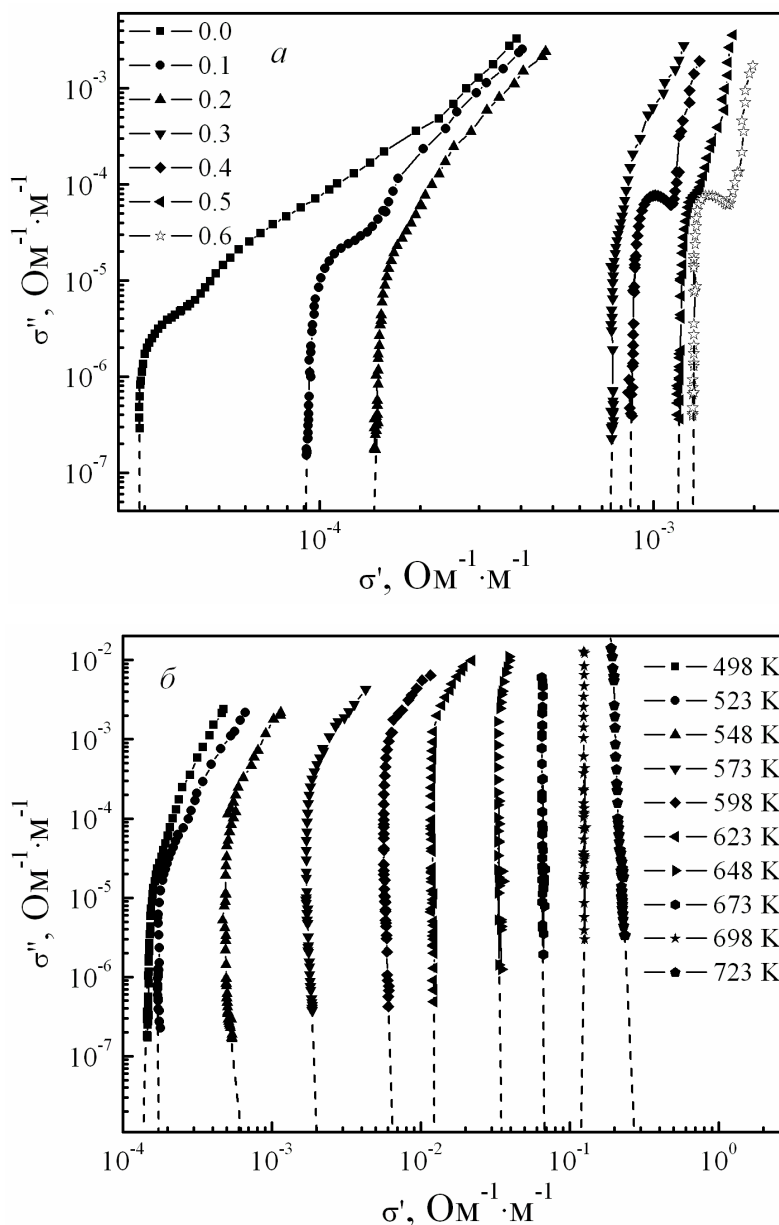


Рис. 5.22. Залежність $\sigma''(\sigma')$: *a* – для феритів за температури 298 K, *б* – для $\text{Ni}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за різних температур

Відстань між двома йонами металів у октаедричних позиціях є меншою за відстань між йонами металів у А і В положеннях. Тому перехід електронів між А і В позиціями за нормальних умов має дуже малу ймовірність у порівнянні з таким переходом у В положеннях. А-А стрибків не існує з тієї причини, що у тетраедричних позиціях присутні тільки йони Fe^{3+} , а йони Fe^{2+} , що утворюються у процесі термічної обробки, переважно займають тільки октаедричні положення. Йони Cd^{2+} надають перевагу А позиціям [335], в той час як йони Fe^{3+} одночасно займають А і В положення.

Таким чином, з ростом параметра x , коли кількість іонів Cd^{2+} збільшується в А вузлах, деякі з іонів Fe^{3+} будуть змушені мігрувати із А в В вузли, в результаті чого число В-В стрибків між різновалентними йонами заліза, які відповідають за електричну провідність феритів, буде збільшуватися. Це, у свою чергу, підвищуватиме ступінь провідності феритів шляхом сприяння стрибковому механізму Вервея. Зауважимо, що за створення електричного струму в досліджуваних феритах можуть відповідати також В-В стрибки дірок між йонами Ni^{2+} і Ni^{3+} [167, 336].

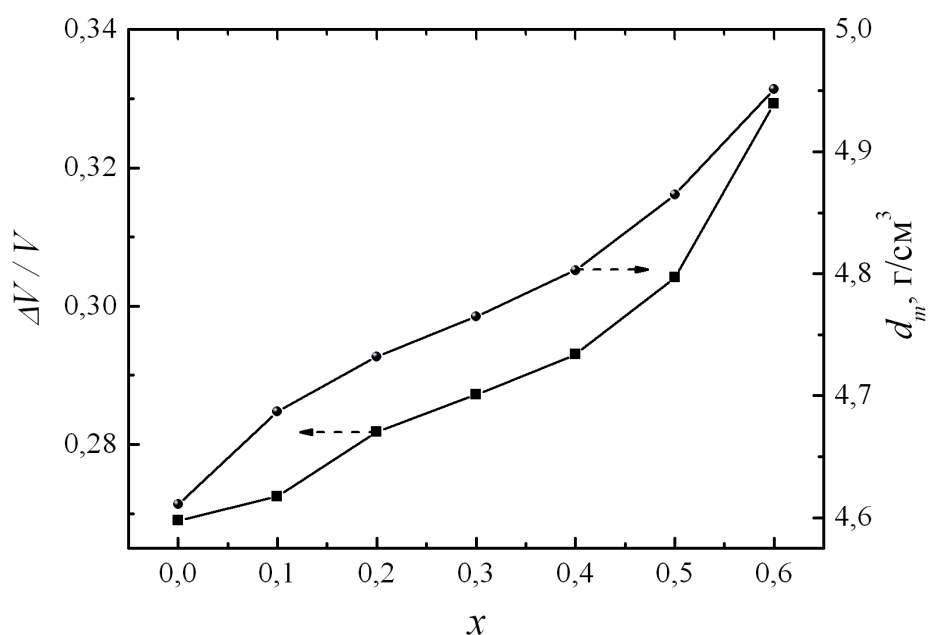


Рис. 5.23. Залежність об'ємного ущільнення та густини від складу Ni-Cd феритів

Крім цього, зростанню σ_{dc} також сприяє збільшення об'ємного ущільнення $\Delta V/V$ і, відповідно, щільності феритів d_m з ростом концентрації іонів Cd^{2+} в системі $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (рис. 5.23). Збільшення d_m спостерігалось і раніше в нікелевих ферритах, заміщених іонами Cd^{2+} або Zn^{2+} . Так, наприклад, у роботі [31] співвідношення об'ємних густин феритів $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і NiFe_2O_4 , отриманих керамічним способом, становить 1,16. Що стосується безпосередньо Ni-Cd феритів, то в роботі [305] для зразків, отриманих звичайним керамічним способом шляхом подвійного спікання, співвідношення $d_m(\text{Ni}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4)/d_m(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$ становить 1,10 в той час, як

для нікель-кадмієвих феритів, синтезованих ЗГА-методом, вищевказане співвідношення становить 1,07.

Відповідно до теорії Вервея, переходам електронів від одного йона до іншого сприяють теплові коливання вузлів кристалічної ґратки. На рис. 5.24 наведені залежності $\ln \sigma_{dc}$ від оберненої температури. З рисунка видно, що прямі лінії, які описують залежність $\ln \sigma_{dc} (T^{-1})$ від $10^3/T$, мають різний нахил в області низьких і високих температур. Енергії активації E_A , встановлені в різних представлених на рис. 5.24 температурних областях, представлені в табл. 5.9.

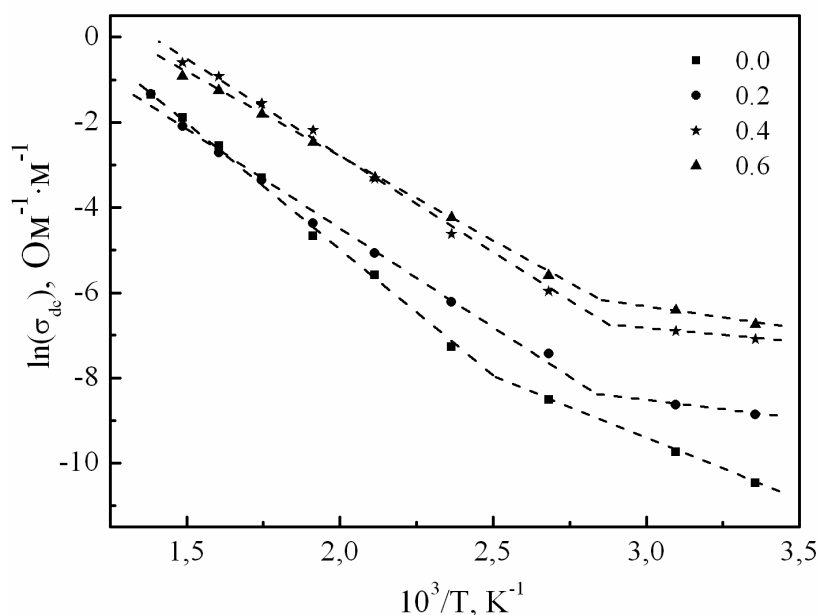


Рис. 5.24. Залежність логарифму σ_{dc} від оберненої температури

В роботі [337] автори, досліджуючи ферит NiFe_2O_4 , також спостерігали злам в залежність $\ln \sigma_{dc} (T^{-1})$ і встановили, що E_A в області температур від кімнатної до 360 – 400 К становить 0,235 еВ, що практично збігається з отриманою величиною E_A у представленій роботі, яка дорівнює 0,230 еВ. У високотемпературній області енергія активації носіїв заряду є вища за величину E_A в області температур від кімнатної до 360 – 400 К і знаходиться в межах 0,318 – 0,540 еВ. Крім цього, зі збільшенням концентрації іонів Cd^{2+} E_{AI} знижується. З цього приводу в роботі [338] автори відзначили, що зниження

значення енергії активації можна віднести до створення більшої кількості кисневих вакансій із ростом легування йонами Cd^{2+} фериту нікелю.

Таблиця 5.9

Електричні характеристики Ni-Cd феритів, де E_{A1} –відповідає високим температурам, E_{A2} – низьким, T^* – температура зламу залежності $\ln \sigma_{dc}(T^{-1})$

x	τ_{gb} , с	$\sigma_{dc}(T = 298 \text{ K})$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	ρ_{dc} , $\text{Ом} \cdot \text{м}$	E_{A1} , eV	E_{A2} , eV	T^* , K
0,0	$1,68 \cdot 10^{-1}$	$2,86 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^4$	0,540	0,230	401
0,1	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$9,16 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^4$	0,414	0,101	361
0,2	$8,51 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$6,90 \cdot 10^3$	0,411	0,077	356
0,3	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$7,43 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^3$	0,405	0,077	340
0,4	$6,37 \cdot 10^{-4}$	$8,53 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^3$	0,395	0,055	348
0,5	$4,84 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$8,47 \cdot 10^2$	0,346	0,098	350
0,6	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$7,63 \cdot 10^2$	0,318	0,103	356

Таким чином, пояснення механізму провідності феритів за низьких температур базується на використанні процесу зміни валентності, який полягає в тому, що електрони локалізовані, головним чином, у місцях розташування йонів. Хвильові функції таких електронів мають характер атомних хвильових функцій та істотно відрізняються від кристалічних хвильових функцій, що використовуються у зонній моделі. З точки зору зонної моделі оксиди перехідних елементів повинні були б мати металеву провідність, оскільки зона 3d-електронів заповнена лише частково.

Локалізація носіїв заряду виникає тоді, коли міжатомні відстані великі. У цьому випадку, в результаті процесу перенесення електронів або дірок, стан кристала практично не змінюється, перескок електронів проходить дуже легко і характеризується дуже низькою енергією активації. Однак, якщо міжатомні відстані малі, то, внаслідок перекриття атомних хвильових функцій, виникає зона, тому зовнішні електрони можуть вільно переміщатися по кристалу. За цих умов є природнім, що перехід від локалізованих до колективних (делокалізованих) електронів відбувається в області деякої певної міжатомної відстані R_c .

Поляризація, яку слід розглядати як прояв взаємодії між електронами та коливаннями ґратки (фононами), викликається надлишковим електричним зарядом. Тоді полярон (електрон, пов'язаний зі створеною ним областю поляризації) можна представити як квазічастинку в кристалі, що має певну ефективну масу, яка значно більша за ефективну масу вільного електрона. Коли електрон робить сильний поляризуючий вплив на навколишні йони, що відповідає сильній електрон-фононній взаємодії, – полярон локалізується. У цьому випадку говорять про полярон малого радіуса. Якщо ж, навпаки, – взаємодія слабка, то полярон може відносно вільно рухатися по кристалу, тоді має місце полярон великого радіуса. Очевидно, що ефективна маса полярона малого радіуса є суттєво більшою за ефективну масу полярона великого радіуса.

Мінімальну ефективну масу, якою повинен володіти полярон, щоб він був локалізованим, можна оцінити таким чином. Середня критична енергія частинки з ефективною масою m^* та імпульсом p дорівнює:

$$\frac{p^2}{2m^*} = \frac{(h/\lambda)^2}{2m^*} \approx kT, \quad (5.12)$$

і для розміру λ частинки маємо:

$$\lambda = \frac{h}{(2m^*kT)^{1/2}}. \quad (5.13)$$

Для виконання умови $\lambda \approx a$, де a – міжатомна відстань, необхідно, щоб за $T \approx 300$ К і $m^* \approx 10^{-25}$ г величина m^*/m мала порядок 10^2 .

Відомо, що розмір полярона визначається співвідношенням між розміром збудженої області кристалу, де полярон має радіус r_p , і сталої ґратки a . Якщо $r_p < a$, то полярон має малий радіус і навпаки, якщо $r_p \gg a$ – великий. Зрозуміло, що при високих температурах збільшується число фононів, тобто розмір збудженої області кристала. Тоді виконується нерівність $r_p \gg a$ і в цьому випадку полярон вільно рухатися по кристалу, а електропровідність описується зонною моделлю. Таким чином, злам, який спостерігається на залежності $\ln \sigma_{dc}(T^{-1})$, пов'язаний зі зміною механізму провідності.

На рис. 5.25 показано частотну зміну дійсної складової комплексної діелектричної проникності ϵ' за кімнатної температури в діапазоні частот $10^{-2} - 10^6$ Гц. Для кожного зразка величина ϵ' зменшується зі збільшенням частоти. Частотна залежність діелектричної проникності є типовою для феритів зі структурою шпінелі, її можна пояснити дипольною (орієнтаційною) поляризацією. За орієнтаційної поляризації електричні диполі, які виникають поблизу дефектів, наприклад, вакансій або поляронів, уже присутні в речовині і тільки орієнтуються під дією електричного поля.

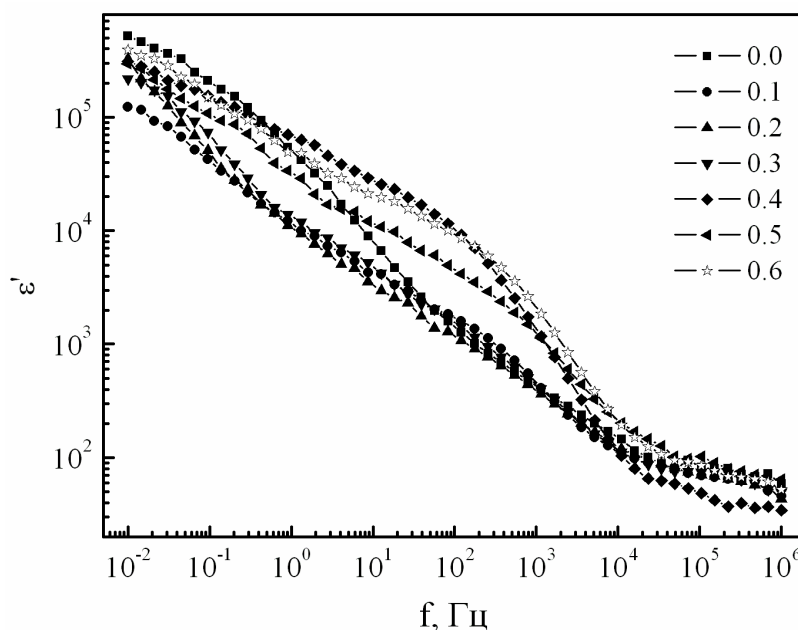


Рис. 5.25. Частотна залежність ϵ' для системи Ni-Cd феритів

Крім цього, в гетерогенних речовинах, до яких у більшості випадків слід віднести ферити, виникає додаткова поляризація Максвелла-Вагнера, обумовлена накопиченням електричних зарядів на межах зерен, які відрізняються своїми властивостями від кристалітів, оскільки зерна, на відміну від їх меж, добре проводять електричний струм. При цьому електрони, завдяки стрибковому механізму провідності Вервея, досягають межі зерна і, якщо опір межі зерна досить високий, накопичуються на межах зерен і, таким чином, виникає поляризація. Проте, оскільки частота прикладеного поля зростає, електрони, як правило, змінюють свій напрямок руху. Це зменшує ймовірність електронів досягти межі зерна, в результаті чого поляризація зменшується зі

збільшенням частоти прикладеного поля. Подібну поведінку діелектричної поляризації також спостерігали Kharabe та інші [339] для Li-Ni-Cd феритів і Karanjkar зі співавторами [340] для Ni-Cd феритів, отриманих керамічним способом.

Відомо, що діелектричні втрати виникають, якщо поляризація відстає від прикладеного змінного поля і обумовлена наявністю домішок та структурних неоднорідностей. На рис. 5.26, *а* зображено частотну залежність тангенса кута діелектричних втрат нікель-кадмієвих феритів за температури 298 К. Аналогічно до діелектричної проникності, коефіцієнт діелектричних втрат зменшуються зі збільшенням частоти, відповідно до феноменологічної моделі Купса. Для всіх зразків, крім складів $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, спостерігається практично монотонне спадання залежності $\text{tg } \delta(f)$, причому зменшення $\text{tg } \delta$ є швидким на низьких частотах, і стає повільним за більш високих частот ($f > 10^4$ Гц).

Що стосується феритів $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, то тангенс кута діелектричних втрат спочатку зменшується до частоти 10^3 Гц, після чого збільшується з частотою до 10^4 Гц, і знову зменшується у міру подальшого її збільшення. В основному, максимум на частотній залежності тангенса втрат виникає у тому випадку, коли частота перескоку носіїв заряду збігається з частотою прикладеного зовнішнього поля. Зменшення $\text{tg } \delta$ з ростом частоти відбувається тоді, коли частота стрибків електричних носіїв заряду не встигає слідувати за зміною прикладеного електричного поля [341].

На рис. 5.26, *б* зображена частотна залежність тангенса кута діелектричних втрат фериту $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за різних температур. На низьких частотах для всіх температур, крім кімнатної, на залежності $\text{tg } \delta(f)$ присутній пік, після якого спостерігається загальна тенденція зменшення величини діелектричних втрат зі збільшенням частоти. При цьому, варто зазначити, що вищевказаний максимум з ростом температури збільшується і зсувається в область високих частот.

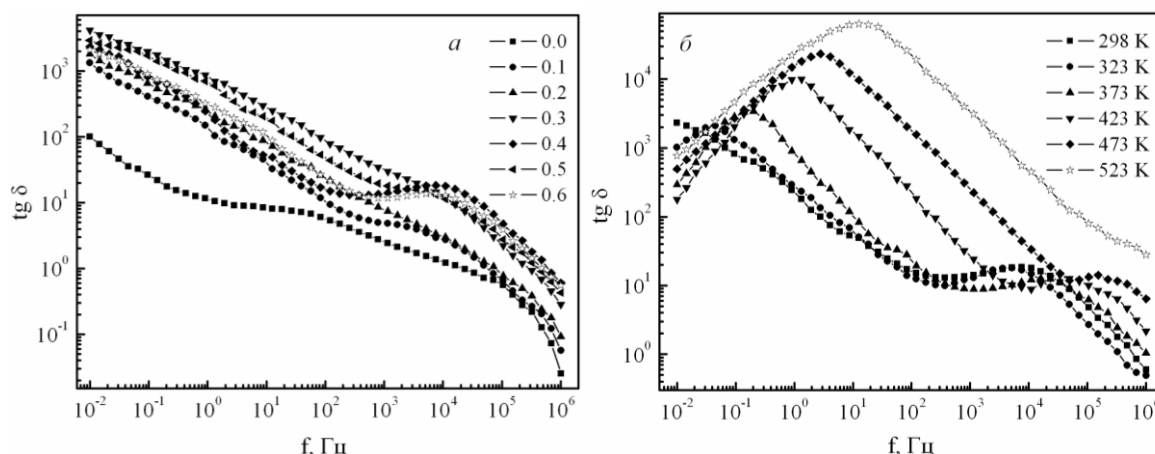


Рис. 5.26. Частотна залежність $\text{tg } \delta$: *a* – для всіх x за $T = 298 \text{ K}$,
б – для $x = 0,4$ за $298 \text{ K} \leq T \leq 523 \text{ K}$

Температурне збільшення залежності $\text{tg } \delta (f)$ для Ni-Cd феритів, отриманих керамічним методом за $T = 1273 \text{ K}$, також спостерігали автори роботи [342]. Разом з цим піком, для систем $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, зафіксований другий максимум на кривій залежності $\text{tg } \delta (f)$, положення котрого також зсувається зі збільшенням температури у напрямку високих частот. Така поведінка частотної залежності тангенса кута діелектричних втрат вказує на наявність релаксаційних процесів у Ni-Cd феритах.

5.5. Магнітні властивості системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

На відміну від феритів, отриманих керамічним способом, нанокристалічні порошки феритів володіють унікальними магнітними властивостями [343]. Петлі гістерезису феритів системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, зняті за кімнатної температури, вказують на феромагнітну їх поведінку (рис. 5.27). З петель гістерезису розраховані та наведені в табл. 5.10 коерцитивна сила H_C та питома намагніченість насичення σ_s .

З табл. 5.10 видно, що питома намагніченість насичення зростає зі збільшенням вмісту кадмію до $x = 0,3$, після чого має тенденцію до зменшення. Це пов'язано з тим, що йони кадмію мають перевагу займати тетраедричні А-підґратки, йони нікелю – октаедричні В-підґратки, а йони заліза розподілені

поміж октаедричними та тетраедричними підгратками. Розподіл катіонів за підгратками структури шпінелі системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ задається формулою

$$\left(\text{Cd}_x^{2+} \text{Fe}_{1-x}^{3+} \right) \left[\text{Ni}_{1-x}^{2+} \text{Fe}_{1+x}^{3+} \right] \text{O}_4^{2-},$$

де йони в круглих дужках відповідають тетраедричним підграткам, а у квадратних дужках – октаедричним.

Таблиця 5.10

Магнітні властивості $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ за $T = 1573 \text{ K}$

x	$H_c, \text{ A/m}$	$\sigma_s, \text{ A} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\alpha_{Y-K}, ^\circ$
0,0	2100	33,9	$24^\circ 12'$
0,1	2310	43,1	$27^\circ 12'$
0,2	2778	52,9	$29^\circ 11'$
0,3	3819	60,9	$32^\circ 18'$
0,4	2068	54,8	$43^\circ 46'$
0,5	2017	38,0	$56^\circ 39'$
0,6	1890	27,7	$65^\circ 49'$

Відповідно до моделі Нееля, результуюча намагніченість є різницею між намагніченостями А- та В-підграток за умови, що вони колінеарні і антипаралельні одна одній. Зі збільшенням ступеня заміщення немагнітними двовалентними йонами кадмію, які займають виключно А-позиції в структурі шпінелі, відбувається перехід тривалентних йонів заліза до В-позицій, що суттєво впливає на А-А, В-В та А-В взаємодії. У міру збільшення йонів кадмію у тетраедричній підгратці її намагніченість зменшується [344]. Це призводить до збільшення результуючої намагніченості та узгоджується з моделлю Нееля. За подальшого збільшення концентрації йонів кадмію двохпідграткова модель Нееля не може пояснити зменшення намагніченості для порошку фериту $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за кімнатної температури.

Таку поведінку намагніченості при $x \geq 0,3$ можна пояснити, розглянувши теорію трикутного розташуванням спінів, запропоновану Yafet-Kittel (Y-K). З огляду на це, у системі $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ концентраційну залежність σ_s можна пояснити нахилом спінів, що свідчить про існування так званих кутів Y-K та свідчить про порівнянність А-В і В-В взаємодій за величиною. Кути Y-K

можна легко обчислити за експериментальними даними, отриманими з вимірювань петель магнітного гістерезису, використовуючи наступне рівняння [345]:

$$\cos \alpha_{Y-K} = \frac{m_{\text{exp}} + 5 \cdot (1 - x)}{7 + x}, \quad (5.14)$$

де m_{exp} виражається у магнетонах Бора, а x – вміст йонів кадмію у складі порошків феритів.

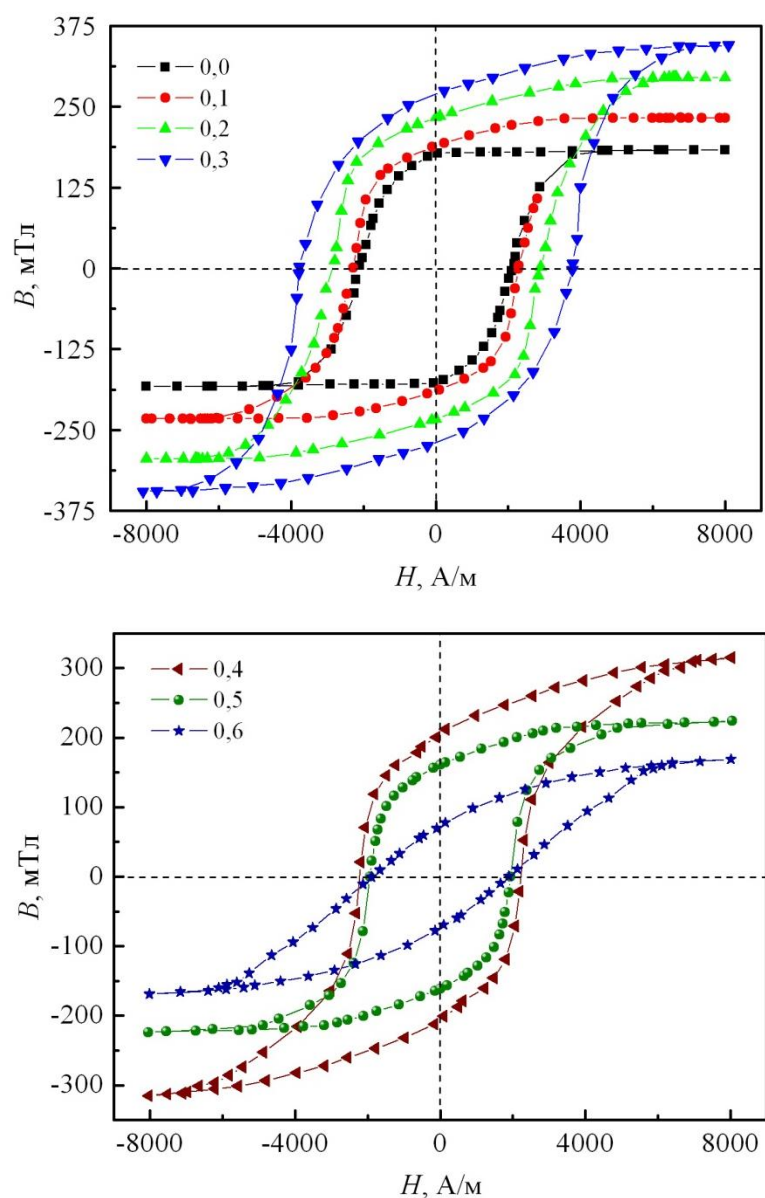


Рис. 5.27. Петлі гістерезису $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ зразків, отримані у магнітному полі 8000 А/м

З іншого боку, відповідно до моделі Яфета-Кіттеля [346]:

$$m_B = \sigma_B \cdot \cos \alpha_{Y-K} - \sigma_A, \quad (5.15)$$

де m_B – магнітний момент В підґратки, σ_A , σ_B – питомі намагніченості насичення А та В підґраток. Тоді:

$$\sigma_B \cdot \cos \alpha_{Y-K} = m_B + \sigma_A, \quad (5.16)$$

звідки

$$\cos \alpha_{Y-K} = (m_B + \sigma_A) / \sigma_B. \quad (5.17)$$

Встановлено, що кути Y–K зростають зі збільшенням вмісту йонів Cd^{2+} (табл. 5.11). Фізичне походження такого впорядкування спінів полягає у нахилі спінів у В-підґратці внаслідок ослаблення міжпідґраткової магнітної взаємодії J_{AB} та посилення взаємодії J_{BB} внаслідок немагнітного заміщення йонами Cd^{2+} , які знаходяться у А-підґратці.

Таблиця 5.11

Магнітні параметри нікель-кадмієвих зразків

x	ОКР, нм	H_c , А/м	σ_s , А·м·кг ⁻¹	α_{Y-K} , °
0,0	82	2100	33,9	24° 12'
0,1	93	2310	43,1	27° 12'
0,2	88	2778	52,9	29° 11'
0,3	103	3819	60,9	32° 18'
0,4	81	2068	54,8	43° 46'
0,5	76	2017	38,0	56° 39'
0,6	49	1890	27,7	65° 49'

Аналогічно до структури шпінелей, В-підґратка, у свою чергу, також поділяється на дві підґратки, які утворюють кут Y–K між напрямками спінів, що призводить до зменшення намагніченості В-підґратки. У протилежному випадку, якщо б зі збільшенням концентрації йонів кадмію за $x \geq 0,3$ нахил спінів у В-підґратці не відбувався б, то магнітний момент монотонно збільшувався би аж до значення $10 \mu_B$ для фериту CdFe_2O_4 .

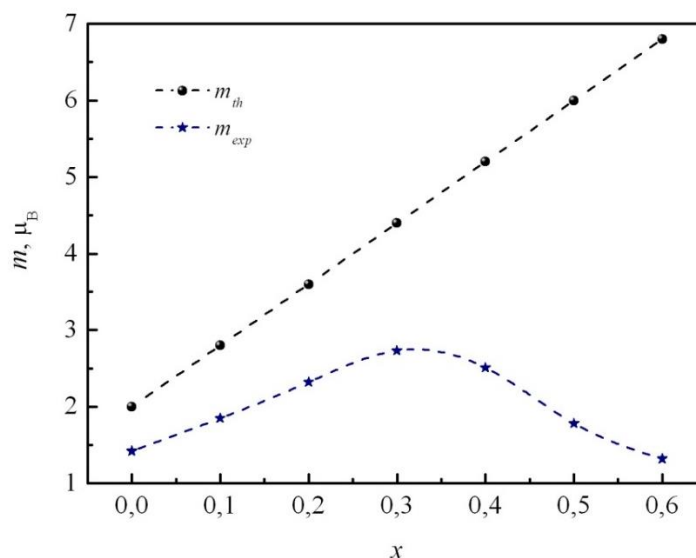


Рис. 5.28. Магнітний момент зразків складу $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ як функція вмісту йонів Cd^{2+}

Залежність магнітного моменту від концентрації Cd зображено на рис. 5.28, графічні дані якого є підтвердженням переваги ефекту поділу В-підґратки та утворення кутів Y–K між напрямками її спінів. Виявлено, що спостережувані магнітні моменти для зразків за $x \leq 0,3$ є дещо меншими, ніж розрахункові. Це невелике відхилення можна пояснити особливостями процесів спікання порошків феритів, синтезованих з використанням ЗГА-технології.

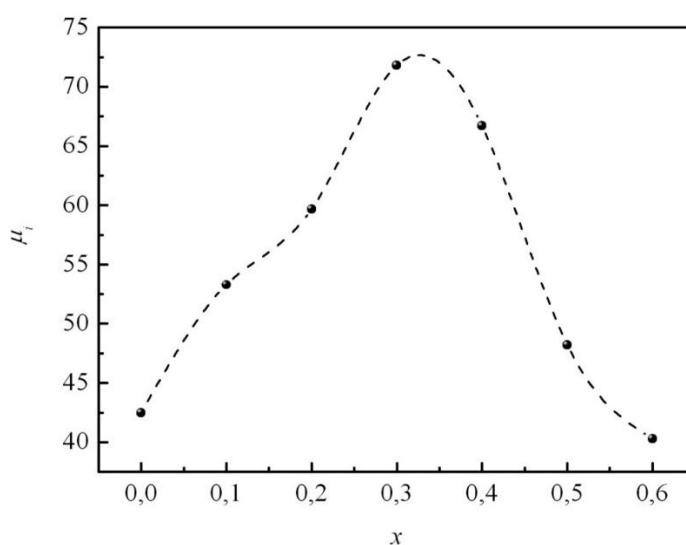


Рис. 5.29. Залежність початкової магнітної від складу x

Як відомо, початкова магнітна проникність μ_i матеріалів сильно залежить від їх мікроструктури, оскільки проникність зумовлена рухливістю магнітних

доменних стінок у прикладеному магнітному полі малої величини ($H \rightarrow 0$). Температурна залежність початкової магнітної проникності для зразків Ni-Cd наведена на рис. 5.29. Крива $\mu_i(x)$ зразків Ni-Cd показує, що μ_i збільшується для $x \leq 0,3$ та зменшується для $x > 0,3$.

Температурна залежність магнітної проникності за частоти 1 кГц наведена на рис. 5.30. Для визначення температури Кюрі T_C проведено екстраполяцію прямолінійної графічної залежності $\mu_i(T)$ до осі абсцис. Вивчення кривих температурної залежності початкової магнітної проникності феритів складу $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ свідчить, що при $x \leq 0,5$ у зразках присутній типовий ефект Гопкінсона. Для цих зразків початкова магнітна проникність зростає зі збільшенням температури, досягаючи максимального значення, після чого різко спадає безпосередньо перед температурою Кюрі.

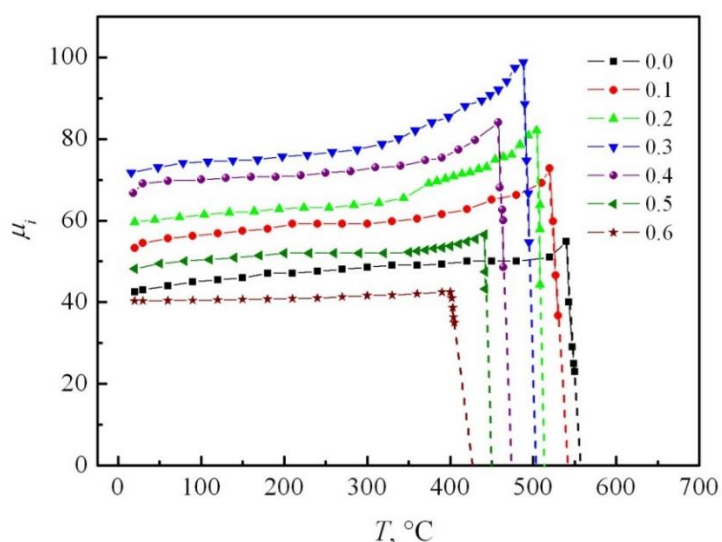


Рис. 5.30. Температурна залежність початкової магнітної проникності феритів $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ для різних ступенів заміщення x

Поведінка початкової магнітної проникності Ni-Cd феритів з ростом температури є характерною для зразків із однодоменними зернами. Більше того, ферити складу $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ демонструють різке зменшення μ_i за температури T_C , що вказує на відсутність домішкових фаз у досліджуваних зразках, тобто ефект Гопкінсона підтверджує однофазність Ni-Cd феритів. Згідно X-променевих досліджень, зразок $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, спечений за

$T = 1573$ К, не є однофазним. Відсутність однофазної структури також підтверджується тим, що для цього зразка ефект Гопкінсона не був зафіксований.

Експериментально отримана температура Кюрі T_C для Ni-Cd феритів наведена в табл. 5.12, з якої видно, що T_C зменшується зі зростанням вмісту іонів Cd^{2+} у досліджуваних зразках. Оскільки немагнітні йони Cd^{2+} замінюють йони Ni^{2+} , які мають магнітний момент $2 \mu_B$, то спостерігається зменшення кількості магнітних іонів, і очікується зменшення магнітного моменту підґраток. Це послаблює обмінну взаємодію. Оскільки температура Кюрі визначається обмінною А–В взаємодією, то зі збільшенням легування йонами Cd^{2+} фериту нікелю NiFe_2O_4 відбувається ослаблення взаємодії $\text{Fe}^{3+}(\text{A}) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(\text{B})$, що і призводить до зменшення T_C . Зниження температури Кюрі добре корелюється зі спостережуваними значеннями кутів γ – κ для феритів системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Таблиця 5.12

Температура Кюрі для $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

x	$m(x), \mu_B$	z	w	$n(x), \mu_B$	$T_C(\text{th}), \text{K}$	$T_C(\text{exp}), \text{K}$
0,0	2,40	1,0	1,0	33,60	845	831
0,1	2,36	0,9	1,1	31,54	819	815
0,2	2,32	0,8	1,2	29,18	787	786
0,3	2,28	0,7	1,3	26,54	749	776
0,4	2,24	0,6	1,4	23,62	704	747
0,5	2,20	0,5	1,5	20,40	652	723
0,6	2,16	0,4	1,6	16,90	593	697

Теоретичний розрахунок температури Кюрі для заміщеного йонами Cd^{2+} фериту нікелю був отриманий за допомогою моделі Упадхья-Бальдха (Uradhyay-Baldha) [347], в якій замість трьох магнітних іонів на формульну одиницю розглядається магнітний момент за формулою, що задається рівнянням:

$$m(x) = 2 + (1-x) \cdot \frac{m(\text{Ni}^{2+})}{m(\text{Fe}^{3+})}, \quad (5.18)$$

де $m(\text{Ni}^{2+})$ – магнітний момент йона Ni^{2+} , $m(\text{Fe}^{3+})$ – магнітний момент йона Fe^{3+} , x – концентрація немагнітних йонів. Значення магнітних моментів йонів Fe^{3+} та Ni^{2+} становлять $5 \mu_B$ і $3 \mu_B$, відповідно.

Тоді температуру Кюрі можна описати формулою Упадхая-Бальдха:

$$T_C = \frac{m(x=0) \cdot n(x)}{m(x) \cdot n(x=0)} \cdot T_C(x=0), \quad (5.19)$$

де $T_C(x=0)$ – температура Кюрі незаміщеного фериту нікелю (845 К [218]), а

$$n(x) = \frac{24}{m(\text{Fe}^{3+})} [z\delta \cdot m^2(\text{Ni}^{2+}) + (\delta w + z^2) \cdot m(\text{Ni}^{2+}) \cdot m(\text{Fe}^{3+}) + wz \cdot m^2(\text{Fe}^{3+})]. \quad (5.20)$$

В даному випадку $n(x)$ – це кількість відносних магнітних взаємодій на формульну одиницю, причому

$$z = 1 - x - \delta, \quad (5.21)$$

$$w = 1 + x + \delta, \quad (5.22)$$

де δ – кількість йонів Ni^{2+} у тетрапідгратці.

При цьому температура Кюрі пропорційна кількості активних магнітних зв'язків і може бути обчислена за допомогою формули:

$$T_C = \frac{m_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} \cdot n(x)}{m(x) \cdot n_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}}. \quad (5.23)$$

Теоретично розрахована температура Кюрі наведена в табл. 5.12. Для зразків за $x < 0,3$ теоретично визначена T_C дуже добре узгоджується з експериментально встановленою температурою Кюрі, що вказує про справедливість теоретичної моделі Упадхая-Бальдха до досліджуваних Ni-Cd феритів. Експериментальні значення T_C є дещо нижчими за відповідні значення температур Кюрі, отриманих авторами Devmunde та іншими у роботі [346] і вищі, ніж повідомляють автори Lee та інші [218].

Якщо розглядати магнітні наночастинки, то зниження їх температури Кюрі в пояснюється існуванням так званого «мертвого» поверхневого шару для кожної частинки, в якій магнітні моменти не сприяють росту

намагніченості у прикладному магнітному полі [348]. У свою чергу, в процесі спікання спресованих порошків феритів не відбувається утворення таких великих зерен, як за керамічного синтезу. Тому нижчі значення магнітних характеристик Ni-Cd феритів можна пояснити тим, що поверхневі шари з порушеною магнітною структурою, які зумовлені взаємодією йонів перехідних металів з атомами кисню у ґратці шпінелі, зменшують результуючий магнітний момент кожного зерна і кожного з досліджуваних зразків в цілому [349].

5.6. Вплив нанокристалічної структури на механічні та електричні властивості Ni-Cd феритів

Як вище зазначено, ЗГА-порошки нікель-кадмієвих феритів утворюють агломерати, які складаються з індивідуальних сферичних частинок. Відпал за температури 1573 К призвів до їх спікання у зерна з розмірами 0,4 – 1,0 мкм, які складаються із кристалітів. Гальмування росту зерна до великих розмірів відбувається завдяки великому ущільненню Ni-Cd зразків під час процесів, які протікають при їх спіканні. Таке припущення може існувати, так як параметр ґратки a з ростом температури відпалу спадає, що вказує на ущільнення зразків.

Під час відпалу зерно зростає з концентрацією Cd до $x = 0,3$ і становить близько 1 мкм (рис. 5.31), після чого його розмір поступово зменшується. Слід відмітити, що з додаванням кадмію за $x > 0,2$ для відпалених зразків притаманний відкольний механізм руйнування. Таким чином, для зразків $\text{Ni}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ міцність границі σ_g є більшою за міцність зерна σ_b .

Формування частинок у нанокристалічному стані призводить до зміни властивостей у порівнянні з об'ємними їх аналогами. Це, в першу чергу, стосується значного збільшення механічних характеристик нанокристалічних матеріалів, зокрема, їх підвищеної твердості (5.32).

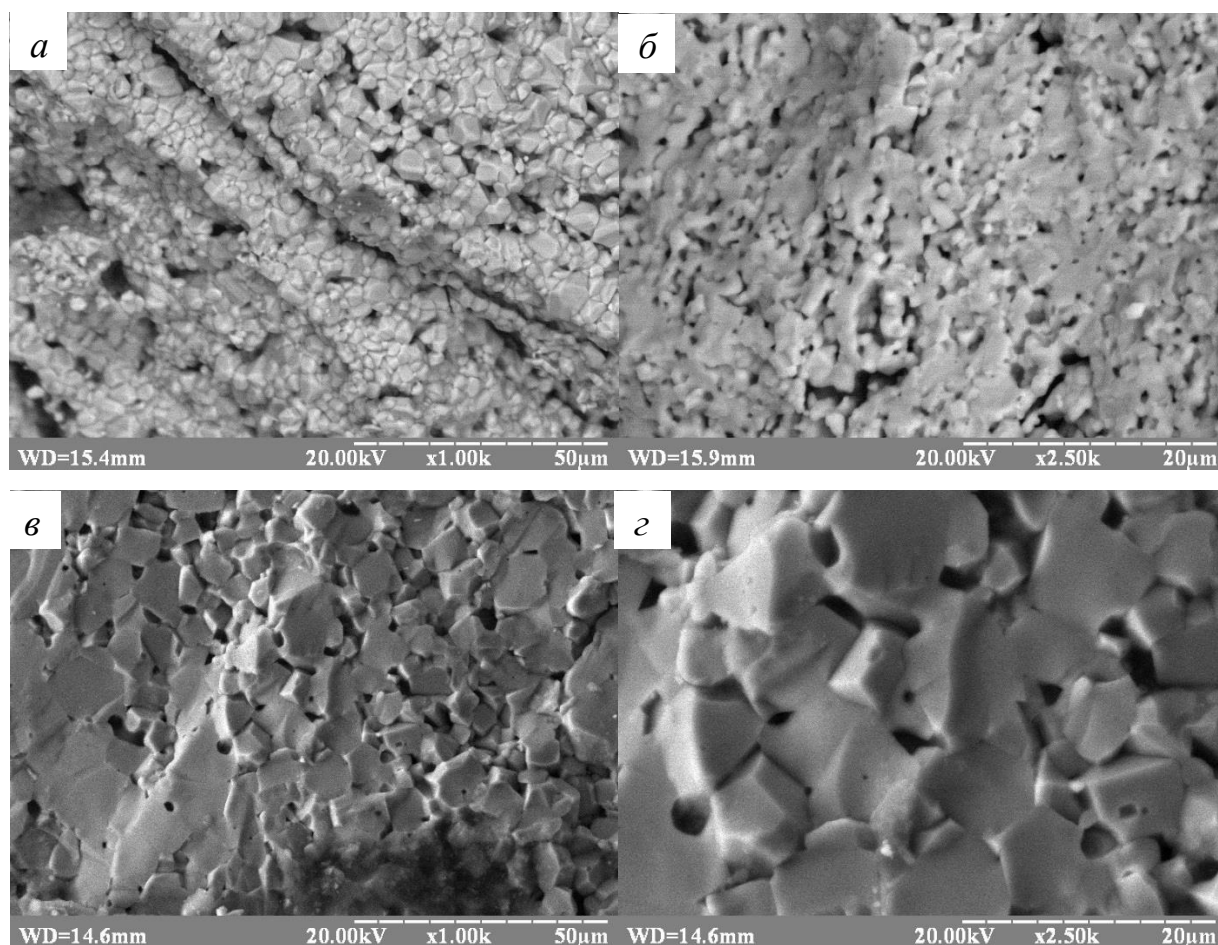


Рис. 5.31. СЕМ зображення зламу відпалених феритів

$\text{Ni}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (а, б) та $\text{Ni}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (в, г)

Проведений аналіз мікротвердості нікель-кадмієвих феритів виявив аномальну поведінку у залежності від розміру зерен, так як зі зменшенням розміру зерна мікротвердість збільшувалася. Це пояснюється наступним чином: у феритах з нанокристалічною структурою присутня незначна кількість дислокацій, порівняно з крупнокристалічними матеріалами, а зерногранична фаза є близькою за структурою до аморфної [350]. Зменшення твердості, швидше за все, пов'язане зі збільшенням площі потрібних стиків границь зерен. З одного боку, мікротвердість зростає завдяки ущільненню за відсутності росту зерна. Однак, якщо під час спікання відбувається значний ріст зерна у феритах, що спостерігається для зразка $\text{Ni}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, то

мікротвердість нікель-кадмієвих феритів знижується, незалежно від того, що їх пористість зменшується з ростом концентрації йонів Cd^{2+} .

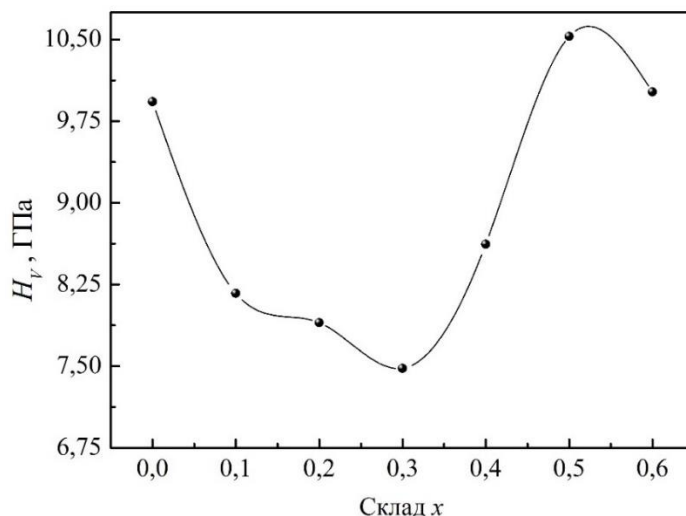


Рис. 5.32 Залежність мікротвердості від вмісту йонів Cd^{2+} у фериті нікелю

Тип носіїв заряду, концентрація носіїв та рухливість Холла для системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ наведені в табл. 5.13. Для нікель-кадмієвих феритів механізм провідності обумовлений тенденцією окиснення $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ та електронного обміну $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, причому з ростом вмісту кадмію у фериті нікелю домінують стрибки між електронами, так як вміст йонів Ni^{2+} зменшується у системі $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Таблиця 5.13

Параметри Холла для системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

x	$R_H, \cdot 10^6 \text{ см}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$	тип	$\eta, \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$	$\mu_H, \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
0,0	+ 0,90	p	1,59	0,22
0,1	- 0,96	n	1,40	0,72
0,2	- 1,31	n	1,01	1,58
0,3	- 1,63	n	0,82	10,3
0,4	- 1,86	n	0,71	13,1
0,5	- 1,98	n	0,69	20,4
0,6	- 2,11	n	0,67	21,2

Судячи з табличних даних, домінуючим механізмом провідності у заміщених йонами Cd^{2+} феритах нікелю є n-тип, тобто переважають стрибки електронів між йонами Fe^{3+} і Fe^{2+} . Під час збільшення легування йонами Cd^{2+} , який, згідно катіонного розподілу, займає А позиції, зменшується кількість

носіїв заряду від $1,59 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ до $0,67 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ у В підґратці, при цьому рухливість носіїв заряду зростає, що пов'язано зі збільшенням стрибків носіїв заряду.

Таким чином, в даному розділі встановлено, що основною фазою синтезованих ЗГА-методом порошків є нікель-кадмієві ферити зі структурою шпінелі, при цьому однофазність порошків досягається в результаті їх відпалу за $T \approx 1170 \text{ К}$ протягом 3 год. Виявлено, що розміри ОКР порошків Ni-Cd феритів, отриманих безпосередньо після автогоріння, зменшуються з ростом концентрації йонів Cd^{2+} . Встановлено, що оптичний перехід з енергією в діапазоні 1,91 – 2,56 еВ є прямим дозволим, причому зі збільшенням концентрації катіонів кадмію у складі нікелевих феритів енергія переходу зростає. Виявлено, що ферит складу $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ під час відпалу за температури 1570 К розкладається з утворенням шпінелі та оксиду $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Значення параметра ґратки зростають зі збільшенням вмісту йонів Cd^{2+} з 0,8302 нм до 0,8414 нм, при цьому розміри кристалітів зразків $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ знаходяться в діапазоні 50 – 100 нм. Встановлено, що з ростом параметра x , коли кількість йонів Cd^{2+} збільшується в А вузлах, частина йонів Fe^{3+} мігрують із А в В вузли, в результаті чого число В-В стрибків між різновалентними йонами заліза збільшується, що підвищує провідність феритів. Зростанню провідності також сприяє збільшення об'ємного ущільнення $\Delta V/V$ і, відповідно, густини феритів. Виявлено, що залежність логарифму питомої провідності за постійного струму $\ln \sigma_{dc}$ від оберненої температури складається з двох лінійних областей з різними енергіями активації і має злам за температури 355 – 400 К, що свідчить про зміну механізму провідності. Встановлено, що питома намагніченість насичення зростає зі збільшенням вмісту кадмію до $x = 0,3$, після чого має тенденцію до зменшення, що пов'язано з розподілом катіонів за підґратками шпінелі. З додаванням кадмію за $x > 0,2$ для відпалених зразків притаманний відкольний механізм руйнування.

Література до розділу

31, 167, 218, 279, 305, 318 – 350.

РОЗДІЛ 6

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВИХ ФЕРИТІВ

6.1. Синтез та кристалічна структура порошків нікель-кобальтових феритів

Серед ферошпінелей особливо цікавими, з практичної точки зору, є ферити кобальту завдяки високій кристалографічній анізотропії, високій намагніченості насичення та унікальній магнітній структурі [351, 352]. Кобальтові ферити володіють великою константою магнітострикції [292, 353, 354], тому їх часто використовують як феромагнітну складову в композиційних магнітоелектриках [355].

В останні роки одним з провідних напрямів сучасного матеріалознавства є синтез різних речовин з частинками нанометрового розміру із заданими властивостями. Для CoFe_2O_4 такі параметри як коерцитивна сила, намагніченість насичення та залишкова намагніченість тісно пов'язані з розміром та формою частинок [356], а також з розподілом катіонів у їх підґратках. Тим не менше, магнітні, діелектричні та оптичні властивості феритів дуже чутливі до способу їх отримання [357], температури та умов спікання.

На даний час нанорозмірні порошки фериту кобальту були отримані різними способами, включаючи метод співосадження, модифікований процес окислення, метод гідролізу, в кульовому млині та іншими методами [358, 359]. Значну перевагу над іншими способами має метод ЗГА [360, 361], оскільки він є зручною та ефективною технікою отримання нанорозмірних порошків зі зменшеними енергетичними та матеріальними вимогами.

Ферити системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ і $0,5$ були синтезовані за допомогою ЗГА методу. В процесі синтезу були використані такі хімічні реагенти: гексагідрат нітрату нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), гексагідрат нітрату кобальту ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), нонагідрат нітрату заліза ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),

лимонна кислота ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) і дистильована вода. Молярне відношення нітратів металів з лимонною кислотою складало 1:1. Нітрати металів були розчинені у дистильованій воді, рН розчину дорівнював 7, бо за такого рН властивості поверхні отриманих порошків є оптимальними з точки зору їх магнітних характеристик.

Під час тривалого висушування за температури 403 К отримано ксерогель, внаслідок горіння якого синтезовано порошки нікель-кобальтових феритів.

На рис. 6.1 показано порошок фериту кобальту, який утворився в процесі автогоріння, яке відбувається наступним чином: аміачна вода при взаємодії з азотною кислотою, що утворилася в процесі реакцій гідролізу, утворює нітрат амонію і воду.



Рис. 6.1. Зовнішній вигляд кобальтового порошку, отриманого після автогоріння

Під час завершення процесу випаровування дисперсійного середовища за температури близько 483 К відбувається розклад нітрату амонію з виділенням теплоти 38 кДж/моль. Реакція утворення феритів з оксидів металів сприяє процесу горіння.

Під час автогоріння ксерогелю згорають залишки лимонної кислоти. Енергозатрати для ініціювання реакції автогоріння є значно меншими за енергію, яка необхідна для проведення тривалого високотемпературного

відпалу при керамічному синтезі.

Експериментально отримані X-променеві дифрактограми порошків нікель-кобальтових феритів після проходження процесу автогоріння наведено на рис. 6.2. Згідно проведеного аналізу піки (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) та (440) вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи $Fd3m$.

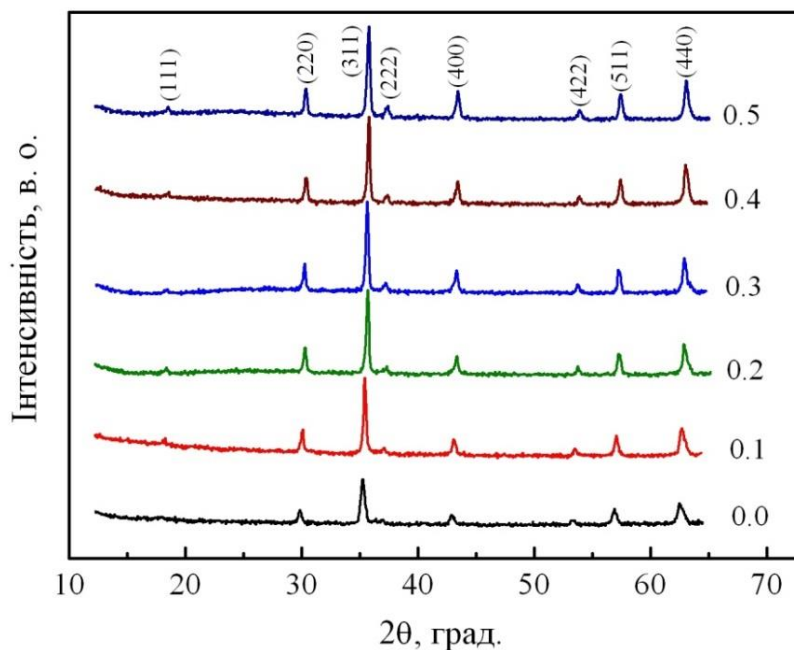


Рис. 6.2. Дифрактограми нікель-кобальтових порошків

Середні розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) порошків $Ni-Co$ феритів встановлено з використанням формули Шеррера. Результат розрахунків показав, що середній розмір ОКР знаходиться в діапазоні 39 – 62 нм (рис. 6.3).

Значення параметра ґратки a та X-променевої густини d_x наведено на рис. 6.4, з якого видно, що параметр ґратки має лінійну залежність від концентрації компоненти x та узгоджується із правилом Вегарда:

$$a = \sum_i a_i k_i, \quad (6.1)$$

де k_i – концентрація i -ї компоненти.

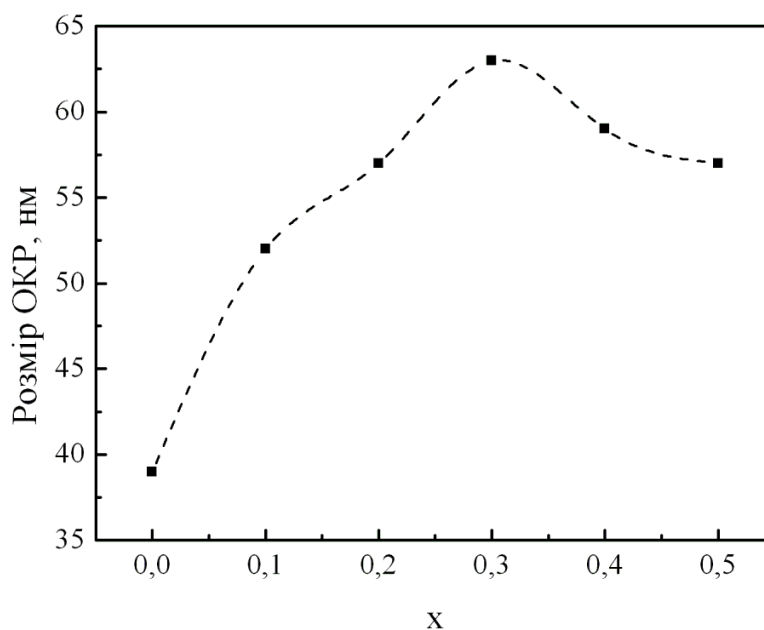
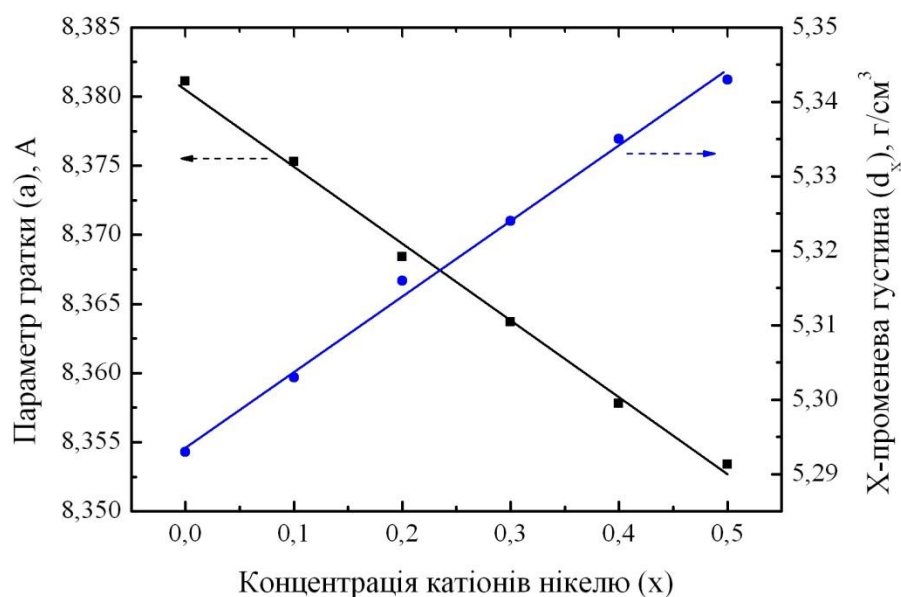
Рис. 6.3. Залежність розміру ОКР від складу x 

Рис. 6.4. Залежність параметра ґратки та густини від концентрації нікелю

Зменшення параметра ґратки зі збільшенням кількості катіонів Ni^{2+} в структурі нікель-кобальтових феритів можна пояснити на основі різниці в йонних радіусах. У досліджуваній системі $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ більші йони Co^{2+} замінюються меншими йонами Ni^{2+} , тому при цьому знижується стала ґратки.

Аналогічна тенденція зміни параметра a була виявлена авторами роботи [362]. У синтезованих порошках, параметри ґраток виявилися трохи нижчими

за їх значення, які отримали автори вищевказаної роботи. Що стосується Х-променевої густини, то її величина лінійно зростає з концентрацією нікелю, так як атом нікелю є важчим за атом кобальту.

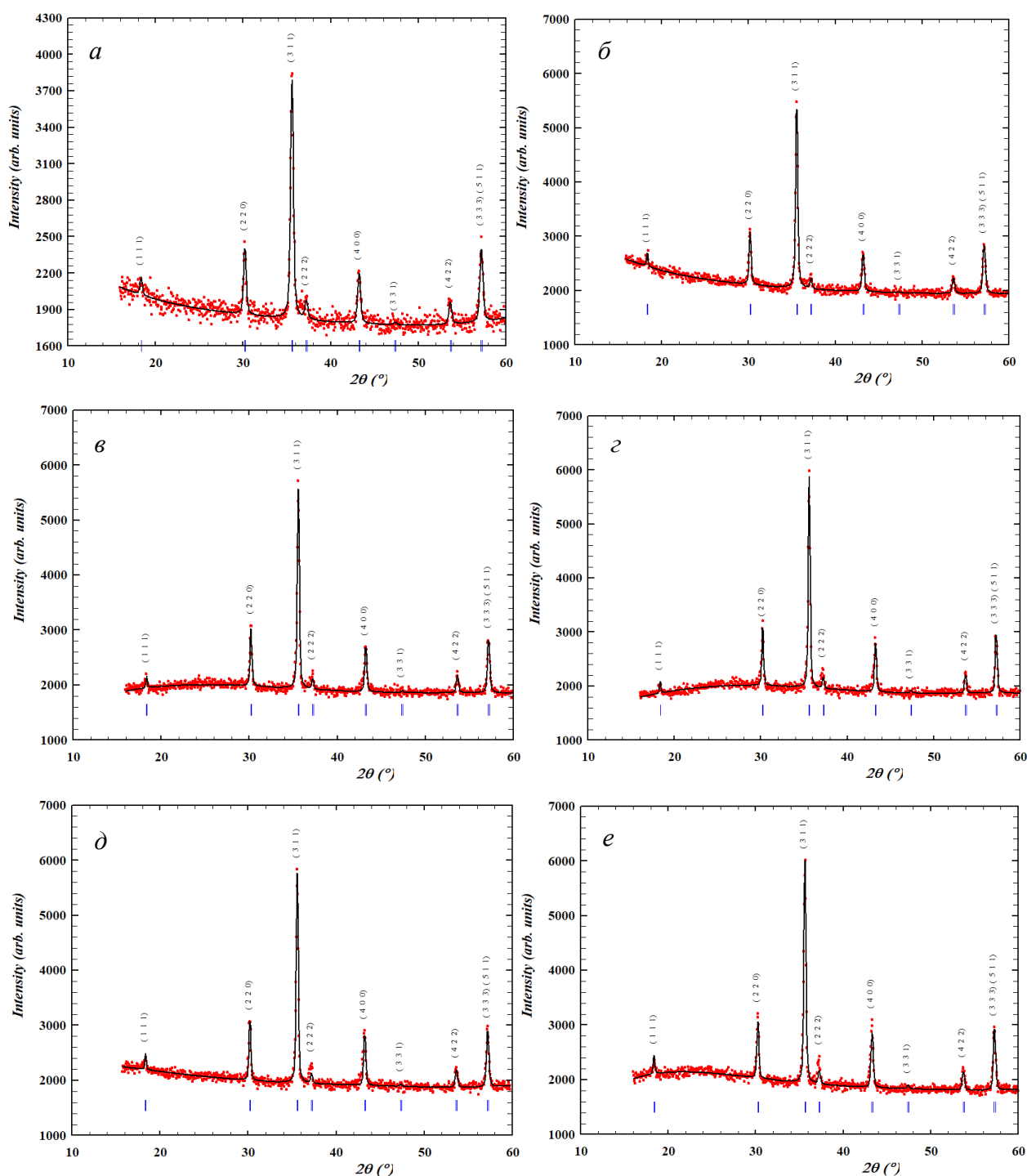


Рис. 6.5. Результати наближення експериментальних дифрактограм (точки) теоретичними (лінія) порошків системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$:

a – e ($x = 0,1-0,5$)

Розподіл катіонів за підґратками шпінелі визначено на основі Х-променевих дифрактограм, використовуючи залежність інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній від положення атомів у елементарній комірниці та їх атомного номера. Відносні інтегральні інтенсивності I_{220}/I_{400} , I_{220}/I_{440} , та I_{400}/I_{440} чутливі до розподілу катіонів за підґратками шпінелі. На інтенсивність Х-ліній впливає зміна концентрації катіонів Ni^{2+} , Co^{2+} та Fe^{3+} в тетра- і октапозиціях. Катіони Ni^{2+} надають перевагу *B* позиціям, в той час як Co^{2+} і Fe^{3+} можуть займати *A* і *B* позиції [363]. Результати аналізу експериментальних дифрактограм за допомогою програми FullProf після визначення катіонного розподілу представлено на рис. 6.5. Як видно з рисунка всі піки теоретично розрахованих дифрактограм і за положенням і за інтенсивностями повністю узгоджуються із експериментально отриманими дифрактограмами, що свідчить про коректність визначеного катіонного розподілу.

Таблиця 6.1

Розподіл катіонів у нікель-кобальтових феритах

Ступінь заміщення, <i>x</i>	Катіонний розподіл за підґратками шпінелі
0,0	$(\text{Co}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})[\text{Co}_{0,59}\text{Fe}_{1,41}]\text{O}_4$
0,1	$(\text{Co}_{0,37}\text{Fe}_{0,63})[\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,53}\text{Fe}_{1,37}]\text{O}_4$
0,2	$(\text{Co}_{0,34}\text{Fe}_{0,66})[\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,46}\text{Fe}_{1,34}]\text{O}_4$
0,3	$(\text{Co}_{0,29}\text{Fe}_{0,71})[\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,41}\text{Fe}_{1,29}]\text{O}_4$
0,4	$(\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})[\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,35}\text{Fe}_{1,25}]\text{O}_4$
0,5	$(\text{Co}_{0,21}\text{Fe}_{0,79})[\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,29}\text{Fe}_{1,21}]\text{O}_4$

Отримані структурні формули для кожного з досліджуваних порошків феритів приведено в табл. 6.1. Потрібно відмітити, що відношення $\text{Fe}^{3+}(B)/\text{Fe}^{3+}(A)$ зменшується у зв'язку з заміною катіонами Ni^{2+} катіонів Co^{2+} [212, 364].

Для визначення параметрів наноструктури часто застосовують метод аналізу інтегральної ширини дифракційних ліній, зважаючи на його простоту,

особливо якщо замість інтегральної ширини використовувати ширину на половині висоти максимуму дифракційних ліній. За допомогою цього методу можна розділяти ефекти розширення дифракційних ліній, які обумовлені малим розміром ОКР і мікрдеформаціями.

Для оцінки розмірів кристалітів було використано дифрактограми нікель-кобальтових порошків. Середні розміри ОКР досліджуваних зразків встановлено з використанням формули Дебая-Шеррера.

На рис. 6.6 зображено графік функції, де по осі ординат було взято $\cos \theta$, а по осі абсцис – $1/\beta_D$. Розмір кристалітів було визначено за нахилом прямої $y = Ax + B$, де перший доданок описує уширення лінії за рахунок розмірів ОКР, а другий – можливе уширення лінії за рахунок інших причин.

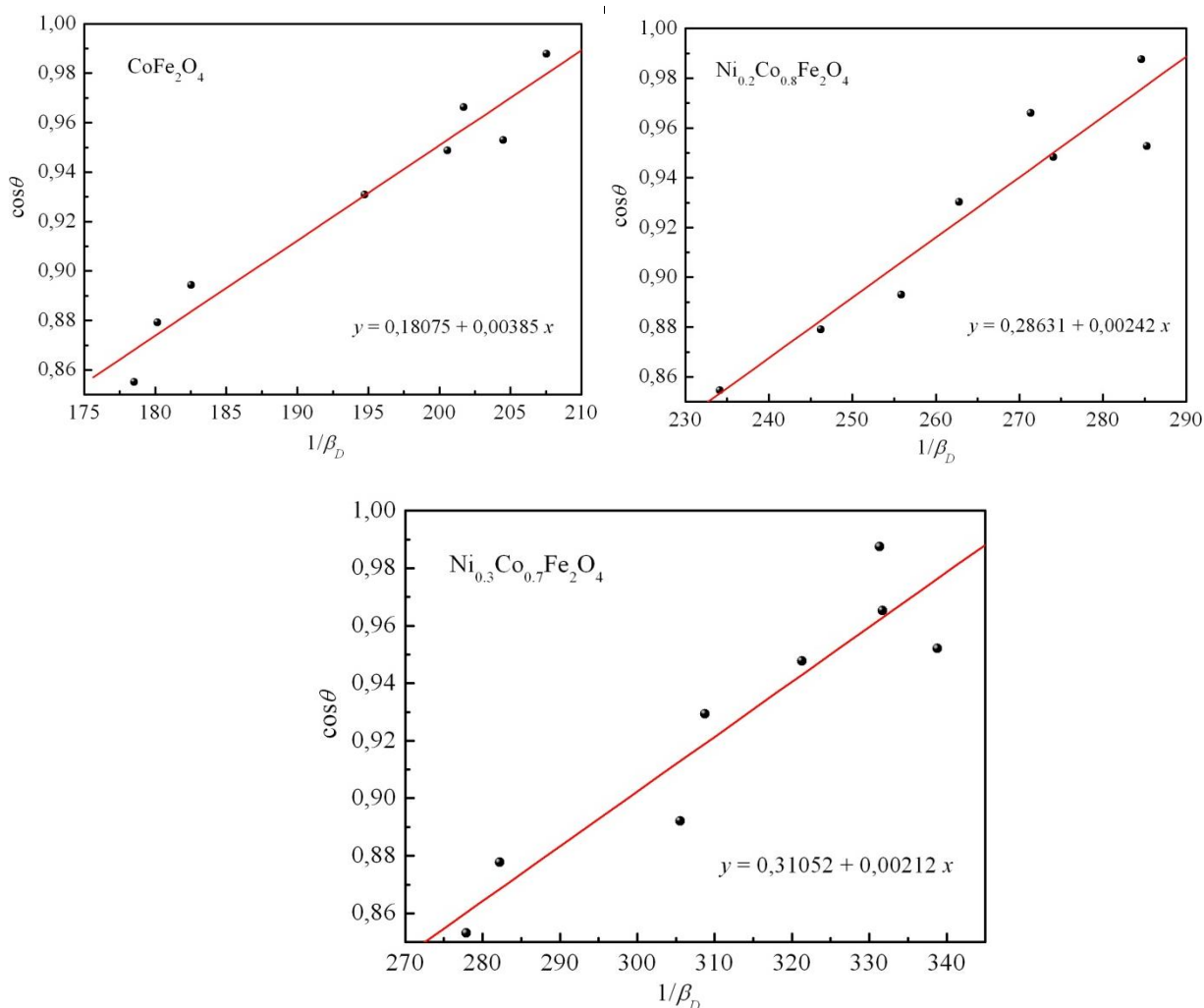


Рис. 6.6. Залежності Дебая-Шеррера: а – CoFe_2O_4 , б – $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, в – $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Обчислені таким чином середні розміри ОКР для нікель-кобальтових порошків різних складів становить 35 – 65 нм. Варто зауважити, що коефіцієнт A для всіх зразків відмінний від нуля, тобто причиною уширення рефлексів є не тільки блочність порошків. Тому є необхідність у використанні більш універсальних методів.

На рис. 6.6 наведено апроксимовану лінійною функцією $y = A + Bx$ залежність Вільямсона-Хола для нікель-кобальтових феритів у координатах $\beta_{hkl} \cos \theta (4 \sin \theta)$. З графічної залежності $\beta_{hkl} \cos \theta$ від $4 \sin \theta$, середній розмір ОКР визначено шляхом екстраполяції лінії $\beta_{hkl} \cos \theta (4 \sin \theta)$ на значення $\sin \theta = 0$. За нахилом залежності (3.12) знайдено величину мікродеформацій з використанням параметрів апроксимації.

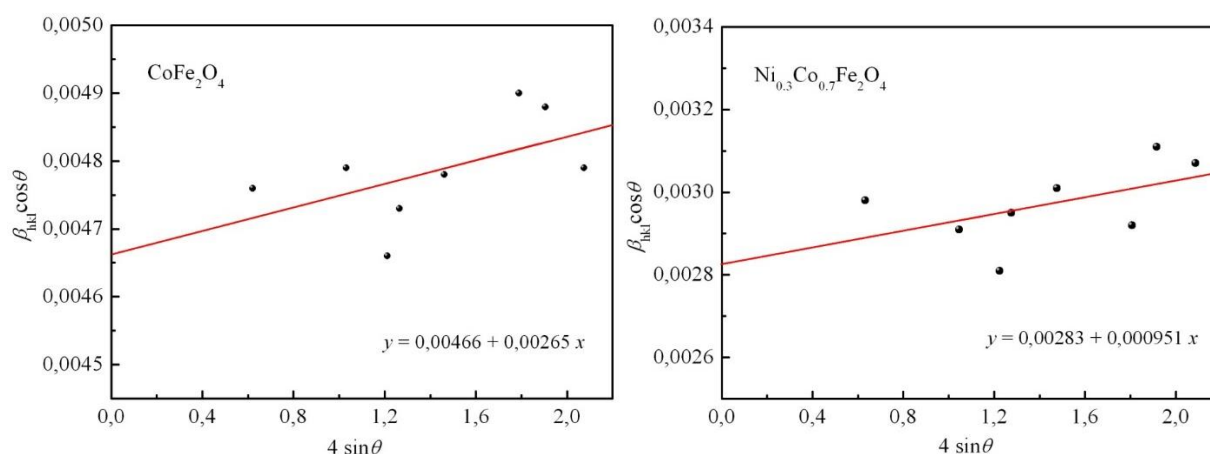


Рис. 6.7. Залежності Вільямсона-Холла: а – CoFe_2O_4 , б – $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$

З рис. 6.7 видно, що нахил апроксимуючих прямих є різним. Це відповідає різним величинам мікроспотворень кристалічної ґратки. В результаті проведених розрахунків виявлено, що розмір ОКР порошків знаходиться в межах 30 – 50 нм. Можна констатувати, що до $x = 0,3$ у фериті складу $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ розміри ОКР зростають. Розрахована величина мікродеформацій в зразках змінюється від 0,001 до 0,0027.

Однак, з рис. 6.7 видно, що точки відносно апроксимованої лінії мають великий розкид. Це є ознакою того, що у використаній моделі, очевидно, ще

не враховані деякі інші параметри досліджуваних порошків. Тому було використано SSP метод.

На рис. 6.8 наведено залежність $(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta/\lambda)^2$ від $(d_{hkl})^2\beta_{hkl}\cos\theta/\lambda$, яку апроксимовано лінійною функцією $y = A + Bx$. В даному випадку розмір ОКР нікель-кобальтових порошків феритів визначено за нахилом апроксимуючої прямої, а величину мікродеформацій – за формулою $\varepsilon = 0.5\sqrt{A}$.

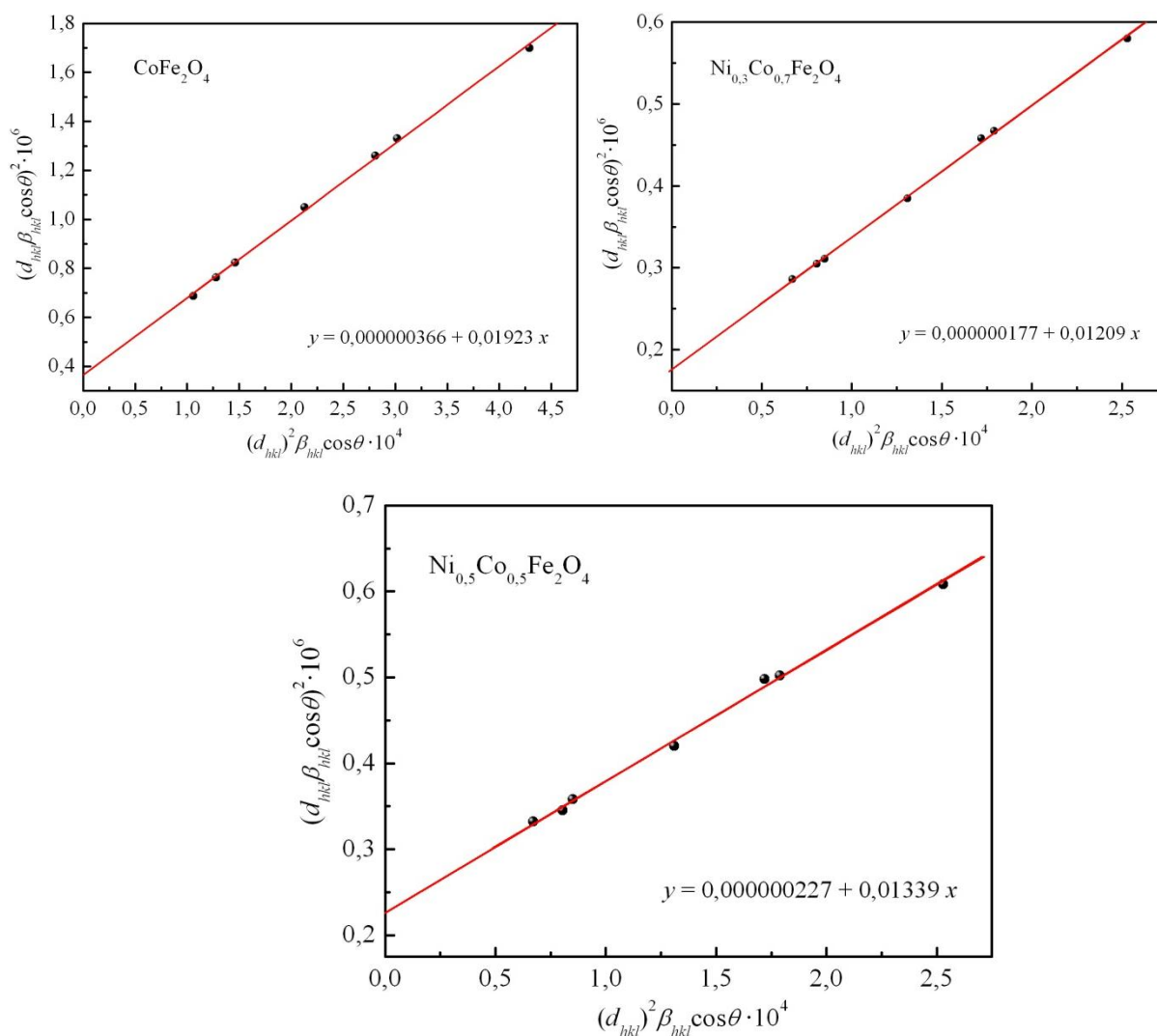


Рис. 6.8. SSP аналіз порошків феритів: а – CoFe₂O₄, б – Ni_{0.3}Co_{0.7}Fe₂O₄, в – Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄

Розміри частинок порошків, отримані з використанням методів Дабая-Шеррера і Вільямсона-Холла, а також SSP моделі, наведено в табл. 6.2, з якої видно, що середній розмір частинок суттєво не відрізняється між собою, що свідчить про те що на середній розмір частинок має незначний вплив наявність

різних деформацій. Слід зауважити, що під час аналізу середнього розміру частинок за методом Вільямсона-Холла, спостерігається більший розкид експериментальних точок, ніж за методом Дебая-Шеррера.

Таблиця 6.2

Геометричні параметри нікель-кобальтових феритів

Склад	Метод Дебая-Шеррера	Метод Вільямсона-Холла		SSP метод	
x	D , нм	D , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$	D , нм	$\varepsilon \cdot 10^4$
0,0	36	30	2,65	25	3,73
0,1	52	41	1,32	34	2,62
0,2	57	45	1,13	37	2,38
0,3	64	49	0,95	41	1,63
0,4	58	46	1,02	35	2,76
0,5	57	44	1,07	33	3,35
Δ	± 2	± 3	$\pm 2 \cdot 10^{-4}$	± 1	$\pm 4 \cdot 10^{-5}$

Що стосується мікродеформацій, то для всіх порошків нікель-кобальтових феритів значення ε , отримані з використанням SSP методу, є значно меншими за величини мікродеформацій, визначені за методом Вільямсона-Холла, і знаходяться в межах $1,6 \cdot 10^{-4} - 3,7 \cdot 10^{-4}$. Враховуючи розкид експериментальних точок від апроксимованих прямих за методом Вільямсона-Холла, одержані результати величин мікродеформацій, розраховані за SSP методом, є більш достовірними, оскільки всі експериментальні точки лежать на одній прямій. Аналогічна ситуація спостерігалася під час дослідження порошків нікель-хромових феритів.

6.2. Морфологія поверхні порошків Ni-Co феритів

За експериментально отриманими ізотермами адсорбції азоту розраховано значення площі питомої поверхні досліджуваної системи феритів з використанням багатоточкового методу БЕТ. У процесі згоряння сухого

гелю вивільняються газоподібні речовини, що призводить до формування мезопор в отриманих порошках. Залежність площі питомої поверхні феритових порошків наведено на рис. 6.9. Порошок складу CoFe_2O_4 має, як і очікувалося, найвищу площу поверхні, оскільки його частинки мають найменші розміри і пори між частинками стають важливим фактором при адсорбції N_2 [365].

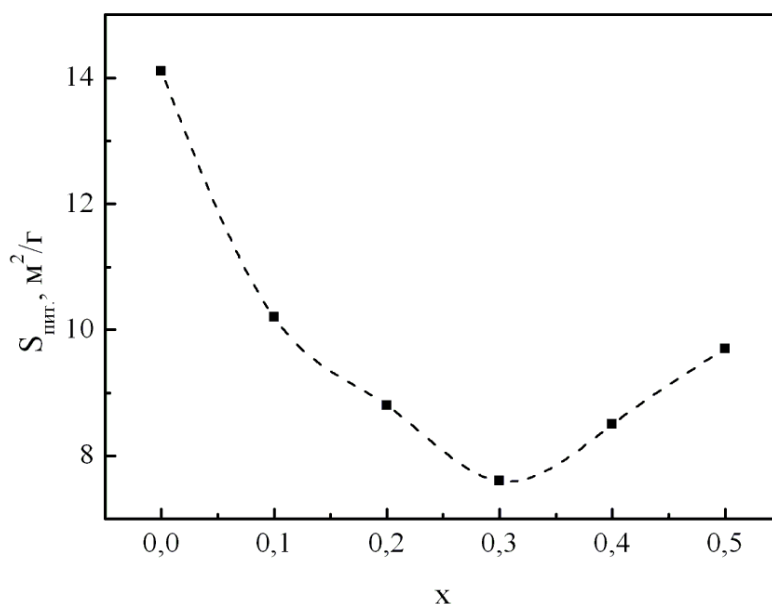


Рис. 6.9. Залежність питомої площі поверхні порошків від вмісту нікелю

Слід зазначити, що площа питомої поверхні порошків зменшується з додаванням катіонів Ni^{2+} в Ni-Co феритах до $x = 0,3$, завдяки збільшенню розміру ОКР та зростає внаслідок їх зменшення. Така залежність питомої площі поверхні від розміру частинок раніше вже спостерігалася у [366].

За допомогою теорії БЕТ можна оцінити розмір частинок. Оскільки питома площа поверхні описується формулою:

$$S_{шт} = \frac{S}{m}, \quad (6.2)$$

де m – маса порошку, то для випадку сферичних частинок:

$$S = 4\pi r^2, \quad (6.3)$$

де r – радіус.

З іншого боку:

$$m = \rho V, \quad (6.4)$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3. \quad (6.5)$$

Тоді питома площа поверхні порошку може бути виражена співвідношенням:

$$S_{num} = \frac{4\pi^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{r \cdot \rho} = \frac{6}{d_{BET} \rho}. \quad (6.6)$$

Звідки отримаємо [230]:

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho S_{num}}, \quad (6.7)$$

де ρ в кг/м³, S_{num} в м²/кг, а d_{cp} в м. Або:

$$d_{BET} = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho S_{num}}, \quad (6.8)$$

де ρ в г/см³, S_{num} в м²/г, а d_{BET} в нм.

Розраховані значення d_{BET} за наведеним вище співвідношенням приведено в табл. 6.3.

Таблиця 6.3

Залежність питомої площі поверхні та середнього розміру агломератів від параметра x нікель-кобальтових феритових порошків

Ступінь заміщення, x	S_{num} , м ² /г	d_{BET} , нм
0,0	14,1	80
0,1	10,2	111
0,2	8,8	128
0,3	7,6	148
0,4	8,5	132
0,5	9,7	116

Порівнюючи середні розміри частинок, розраховані за формулою Шеррера та за формулою (6.8), можна припустити, що отримані значення d_{BET} є середніми розмірами агломератів порошків нікель-кобальтових феритів.

На рис. 6.10 наведено СЕМ зображення нікель-кобальтових порошків, з якого видно, що форма порошків близька до сферичної, а самі порошки утворюють агломерати.

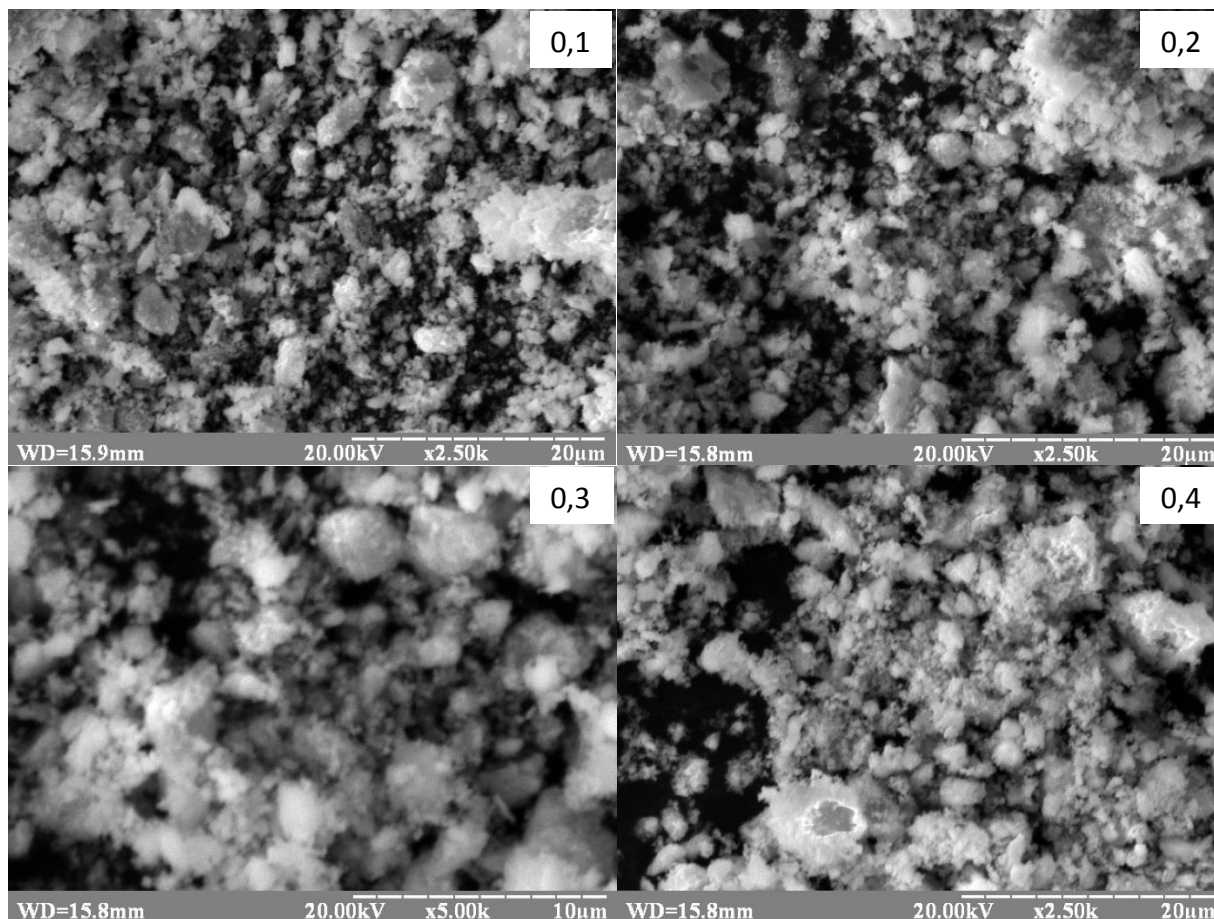


Рис. 6.10. СЕМ зображення порошків Ni-Co феритів

Для підтвердження хімічного складу зразків було проведено дослідження ЕДХ Ni-Co феритів. Аналіз отриманих ЕДХ даних порошків $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показано на рис. 6.11. Виявлено, що для фериту CoFe_2O_4 вміст становить 24,34 масових та 13,35 атомних відсотків. Як і очікувалося, концентрація йонів Co^{2+} є найвищою для нелегованого фериту. Зі збільшенням заміщення йонами Ni^{2+} фериту кобальту відсоток Co^{2+} зменшується. Як показав ЕДХ аналіз, вміст металів у отриманих феритах зі структурою шпінелі є близьким до теоретично очікуваних значень.

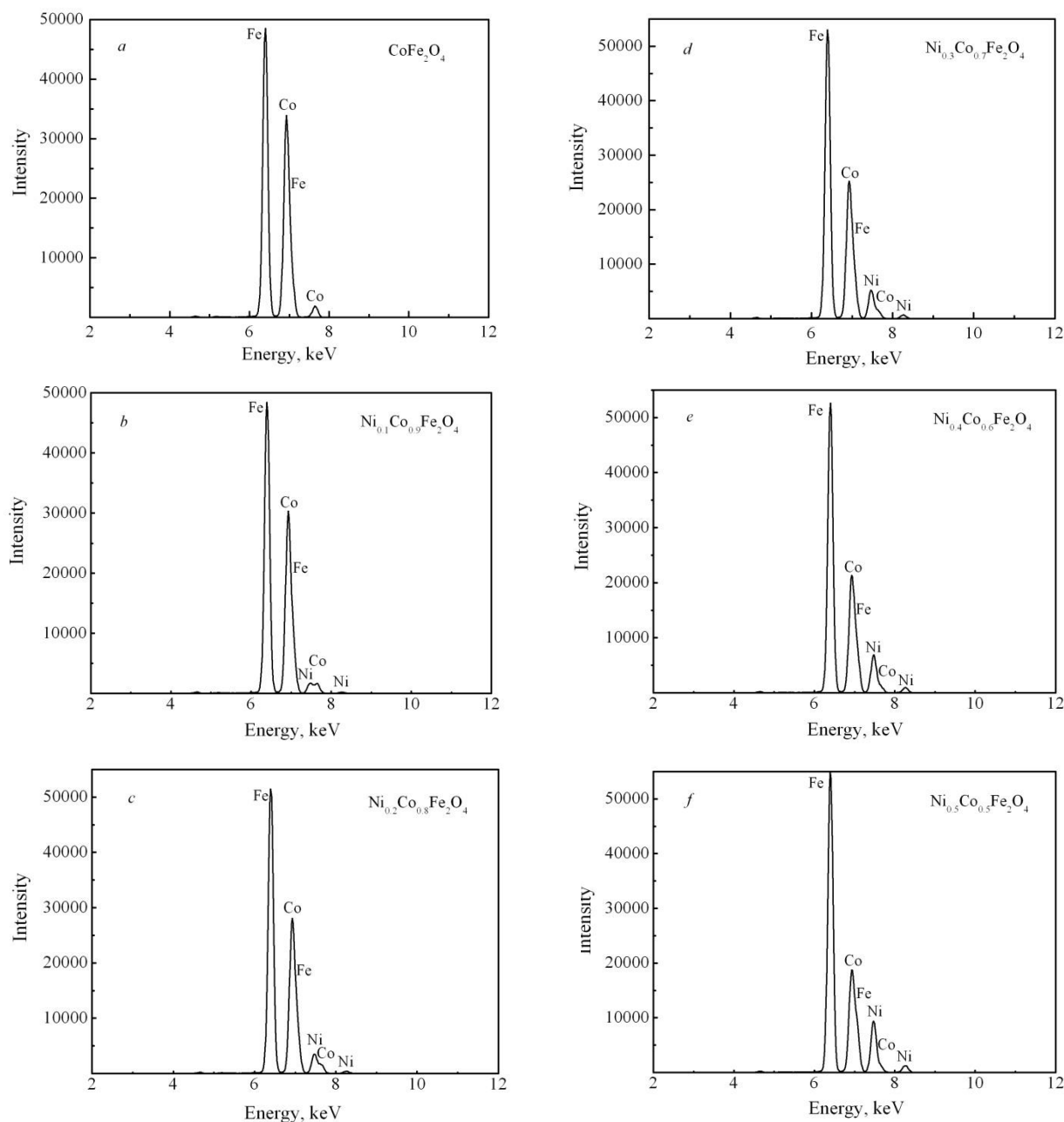


Рис. 6.11. ЕДХ спектри $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ зразків

Показано, що теоретично очікувані стехіометричні молярні співвідношення хімічних елементів, що входять до складу зразків, узгоджуються зі значеннями, отриманими за допомогою ЕДХ аналізу (табл. 6.4). В роботі [367] за допомогою ЕДХ спектроскопії досліджено хімічний склад прошків Ni-Co наноферитів, синтезованих за допомогою цитратного методу. Отримані результати в цій роботі дещо відхиляється від

очікуваних результатів у зв'язку з додатковим відпалом порошків за температури 500 °C (723 K) протягом 4 год.

Таблиця 6.4

Атомний та масовий вміст хімічних елементів феритів складу $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

x	Елемент	Теорія		Експеримент	
		Wt, %	At, %	Wt, %	At, %
0,0	O	27,28	57,14	29,71	60,04
	Fe	47,60	28,57	45,95	26,61
	Co	25,12	14,29	24,34	13,35
0,1	O	27,28	57,14	29,69	60,01
	Fe	47,61	28,57	45,92	26,60
	Co	22,61	12,86	21,76	11,94
	Ni	2,50	1,43	2,63	1,45
0,2	O	27,28	57,14	29,70	60,03
	Fe	47,61	28,57	45,50	26,35
	Co	20,10	11,43	19,42	10,66
	Ni	5,01	2,86	5,38	2,96
0,3	O	27,29	57,14	29,69	60,01
	Fe	47,62	28,57	45,30	26,24
	Co	17,59	10,00	17,00	9,33
	Ni	7,50	4,29	8,01	4,42
0,4	O	27,29	57,14	29,70	60,03
	Fe	47,62	28,57	44,95	26,03
	Co	15,08	8,57	14,54	7,98
	Ni	10,01	5,72	10,81	5,96
0,5	O	27,29	57,14	29,72	60,06
	Fe	47,63	28,57	44,37	25,69
	Co	12,57	7,15	11,97	6,57
	Ni	12,51	7,14	13,94	7,68

6.3. Оптичні властивості нанопорошків фериту кобальту, заміщеного йонами нікелю

З метою дослідження впливу заміщення катіонами нікелю кобальтового фериту на оптичні властивості цих феритів було проведено відповідні

дослідження методом абсорбційної спектрофотометрії. Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі випромінювання представлено на рис. 6.12.

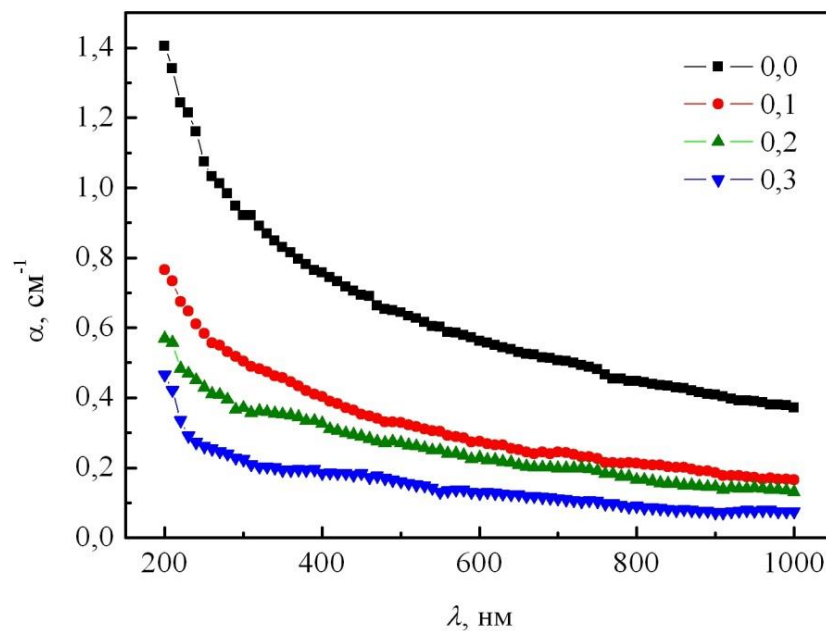


Рис. 6.12. Спектри поглинання для нікель-кобальтових порошків

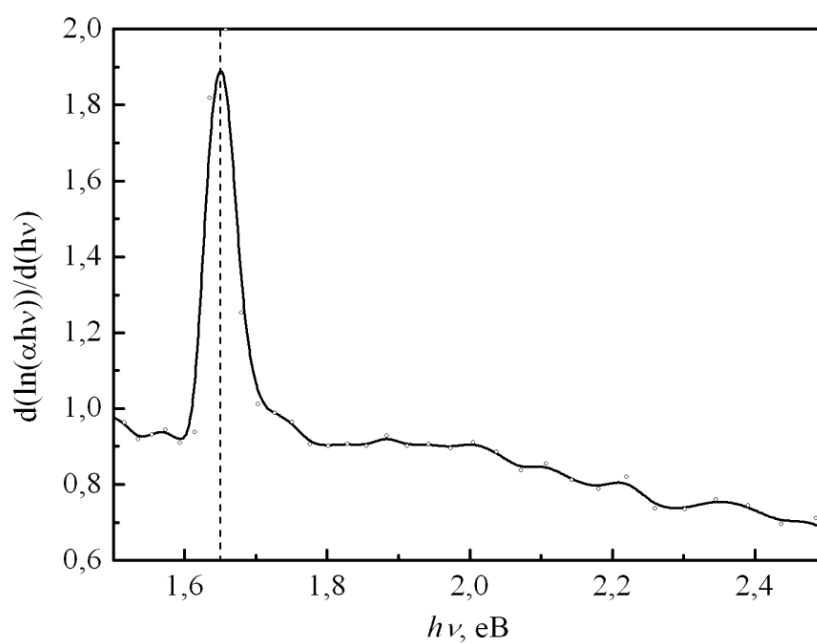


Рис. 6.13. Дані спектрофотометрії в ІЧ- та видимій областях для порошку складу CoFe_2O_4

На рис. 6.13 наведено спектри поглинання, які побудовані в координатах $d(\ln(\alpha h\nu))/d(h\nu)$ від $h\nu$. За розташуванням піка, що відповідає переходу електронів із валентної зони у зону провідності проведено оцінку величини забороненої зони. Для всіх порошків феритів величина енергії (E_0) становила близько 1,67 eV. Що стосується значення показника m_i , то його визначено за нахилом лінійної області спектрів поглинання в координатах $\ln(\alpha_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$.

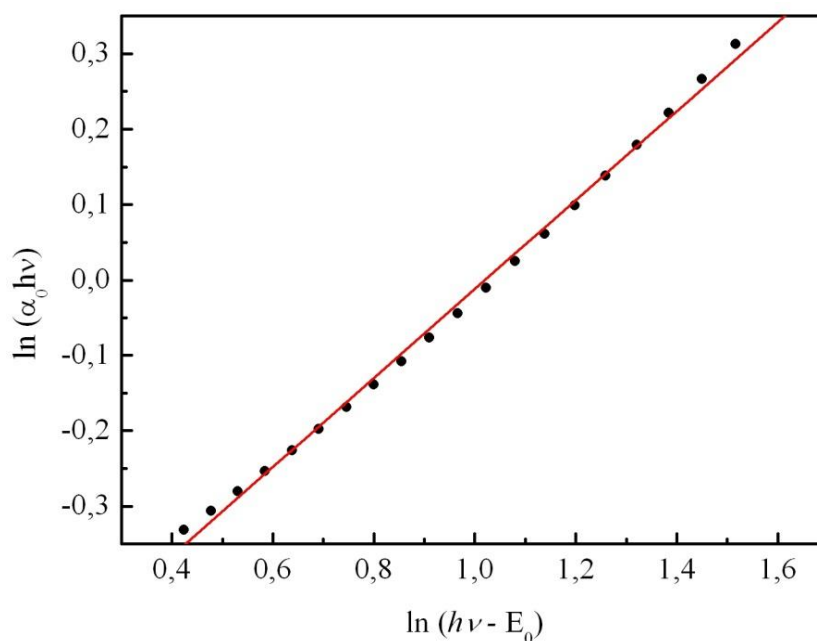


Рис. 6.14. Залежність $\ln(\alpha_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$ для порошку $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$

На рис. 6.14 наведено спектри поглинання для нікель-кобальтового фериту в координатах $\ln(\alpha_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$. Значення m для всіх складів досліджуваних порошків є близькими до $1/2$, що свідчить про наявність прямих дозволених переходів.

Таким чином, для всіх досліджуваних порошків феритів переходи є прямими дозволеними, при цьому природа переходу не залежить від ступеня заміщення катіонами Ni^{2+} фериту кобальту.

Спектри у координатах $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ для порошків феритів побудовано (рис. 6.15). Шляхом екстраполяції лінійної області графіків на вісь енергій визначено оптичну ширину забороненої зони.

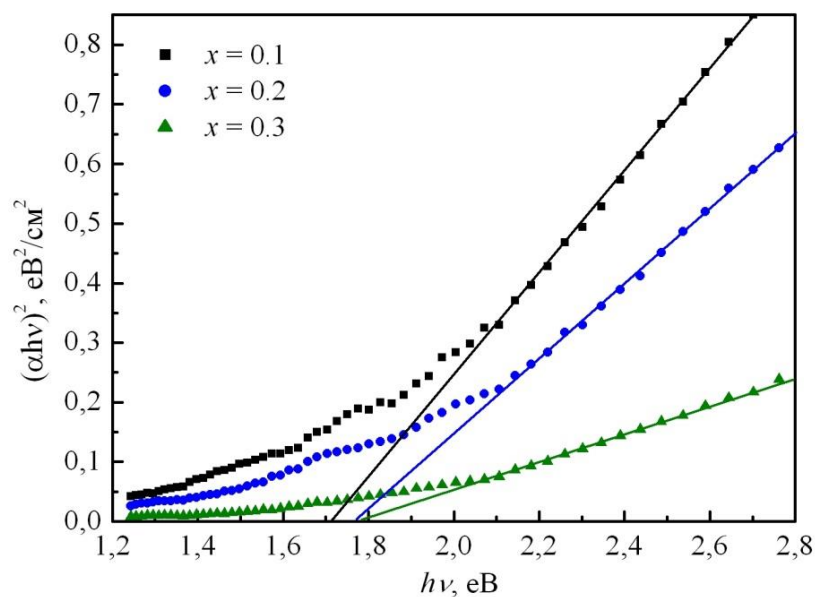


Рис. 6.15. Розрахунок енергій прямих дозволених переходів із валентної зони в зону провідності для порошків системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Отримані значення показника степеня m та значення енергії оптичного переходу в залежності від складу порошків нікель-кобальтових феритів приведено в табл. 6.5.

Відомо [368], що енергія оптичного переходу залежить від багатьох факторів: від розміру кристалітів, параметра ґратки, а також від присутності домішок. Значення для Ni-Co порошків феритів знаходиться в межах 1,67 – 1,82 еВ.

Таблиця 6.5

Оптичні характеристики нікель-кобальтових феритів

Склад, x	m	λ , нм	E_g , еВ	ε , еВ
0,0	0,50	740	1,67	1,75
0,1	0,54	720	1,72	1,32
0,2	0,49	700	1,77	1,23
0,3	0,51	700	1,78	1,41
0,4	0,52	690	1,81	0,94
0,5	0,50	680	1,82	1,10

Для об'ємного фериту кобальту величина енергії оптичного переходу дорівнює 1,45 еВ, в той час як для фериту нікелю – 2,2 еВ. У загальному випадку значення енергій характеризуються зсувом в сторону більших величин, що відповідає так званому «синьому» зсуву [231]. Це пов'язано з розмірним ефектом, так як частинки порошків феритів, отриманих ЗГА методом є набагато менші за частинки об'ємних зразків.

На рис. 6.16 наведено теоретичну та експериментальну залежність $\ln\alpha$ від $h\nu$ для порошку кобальтового фериту. Теоретичну залежність $\ln\alpha$ від $h\nu$ було отримано, використовуючи умову, що $m = 1/2$, а $E_g = 1,67$ еВ (табл. 6.6).

Аналізуючи рис. 6.16, варто відмітити, що експериментально отримана залежність коефіцієнта поглинання α добре узгоджується з теорією за $h\nu > 2,5$ еВ. Із зменшенням енергії фотона нижче енергії оптичного переходу, тобто при $E_g < 1,67$ еВ, на експериментальній залежності коефіцієнта поглинання спостерігається експоненціальний хвіст, який називається «хвостом Урбаха».

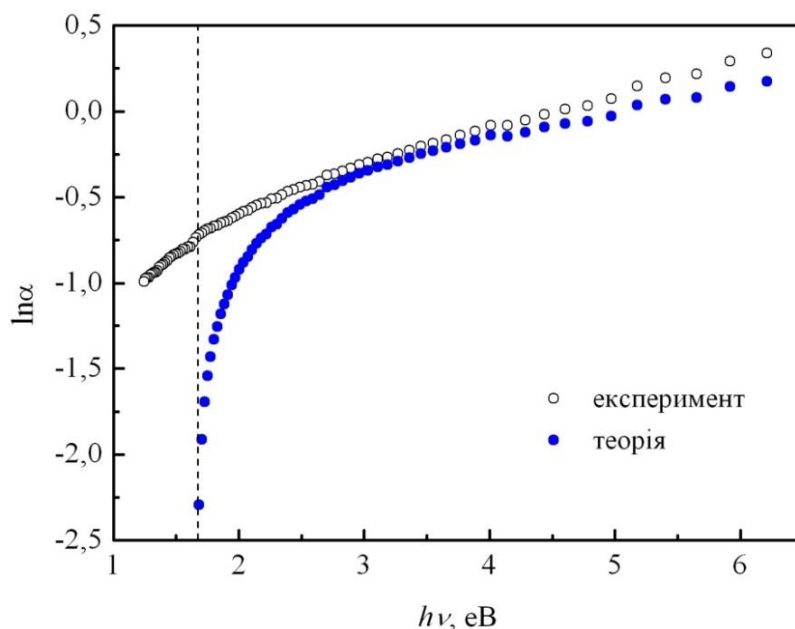


Рис. 6.16. Залежність $\ln\alpha$ від $h\nu$ для CoFe_2O_4

Ширину «хвоста Урбаха» (ε) можна оцінити за допомогою співвідношення:

$$\alpha = ke^{h\nu/\varepsilon}, \quad (6.9)$$

де k – стала величина. Прологарифмувавши це рівняння, отримаємо:

$$\ln \alpha = h\nu/\varepsilon. \quad (6.10)$$

Параметр ε визначався за нахилом залежності $\ln \alpha$ від $h\nu$ (рис. 6.17). Значення ширини «хвоста Урбаха» представлено в табл. 6.5.

Відомо, що ширина «хвоста Урбаха» відповідає за вміст дефектів у структурі матеріалу. У випадку кристалічних напівпровідників поява експоненціального хвоста є прямим наслідком індукованої температурної неоднорідності, крім того, параметр ε відображає теплове розташування фононних станів в кристалі [369].

Згідно моделі Коді [370] ширину «хвоста Урбаха» можна описати за допомогою виразу:

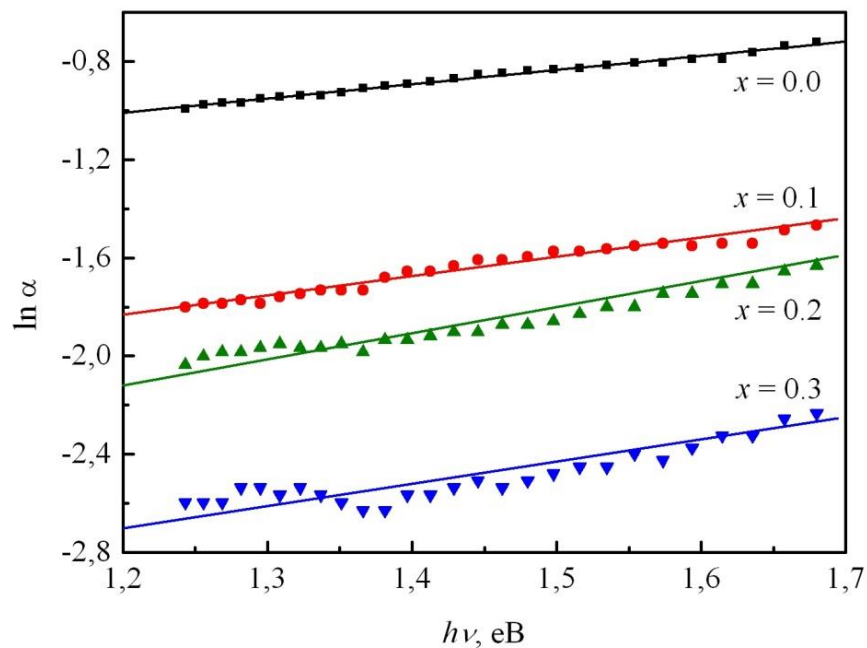


Рис. 6.17. Залежність $\ln \alpha$ від $h\nu$ для порошків феритів

$$\varepsilon(T, X) = \frac{k_B \theta}{2\sigma_0} \left(1 + \frac{2}{e^{(\theta/T)-1}} + X \right), \quad (6.11)$$

де k_B – стала Больцмана, θ – температура, пов'язана з температурою Дебая

співвідношенням $\theta_D \approx 4\theta/3$, σ_0 – крайовий параметр Урбаха, який дорівнює 1, X – безрозмірний параметр, який відповідає за структурний безпорядок. Другий доданок у виразі (6.11) відповідає за внесок електрон-фононних і екситон-фононних взаємодій, а третя складова даного рівняння містить інформацію про відхилення атомів від ідеальної структури ґратки внаслідок структурної неоднорідності.

Оптичні спектри поглинання для всіх досліджуваних порошків феритів були отримані за кімнатної температури, тому різні значення параметра ε для порошків системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ пов'язані зі структурним розупорядкуванням у феритових частинках. Крім того, як правило, ширина «хвоста Урбаха» збільшується зі зменшенням розміру частинок. Підтвердженням цього є найбільша величина параметра $\varepsilon = 1,75$ для порошку CoFe_2O_4 , середній розмір ОКР, що ототожнюється з розміром частинок, якого є найменшим.

Підсумовуючи, можна сказати, що ширина експоненційного хвоста, або ступінь неупорядкованості залежить як від складу, так і від розміру порошків нікель-кобальтових феритів.

6.4. Месбауерівські дослідження заміщених йонами нікелю кобальтових феритів

Типові месбауерівські спектри нікель-кобальтових порошків показані на рис. 6.18. Месбауерівський спектр порошку фериту CoFe_2O_4 складається з двох дублетів і двох секстетів, які слід віднести до тетраедричної та октаедричної підґраток структури шпінелі. Зафіксований дублет слід віднести до частини нанопорошку, що знаходиться у парамагнітному або суперпарамагнітному станах. Секстети, які слід віднести до А та В підґраток, були визначені на основі значень магнітного поля (H_{hf}) на ядрах та ізомерного зсуву (I_s).

Всі феритові зразки Ni-Co демонструють добре розділені асиметричні зєєманівські секстети, що пов'язано з присутністю йонів заліза як у

тетраедричних, так і у октаедричних підгратках та вказує на феримагнітну природу синтезованих матеріалів зі структурою змішаної шпінелі.

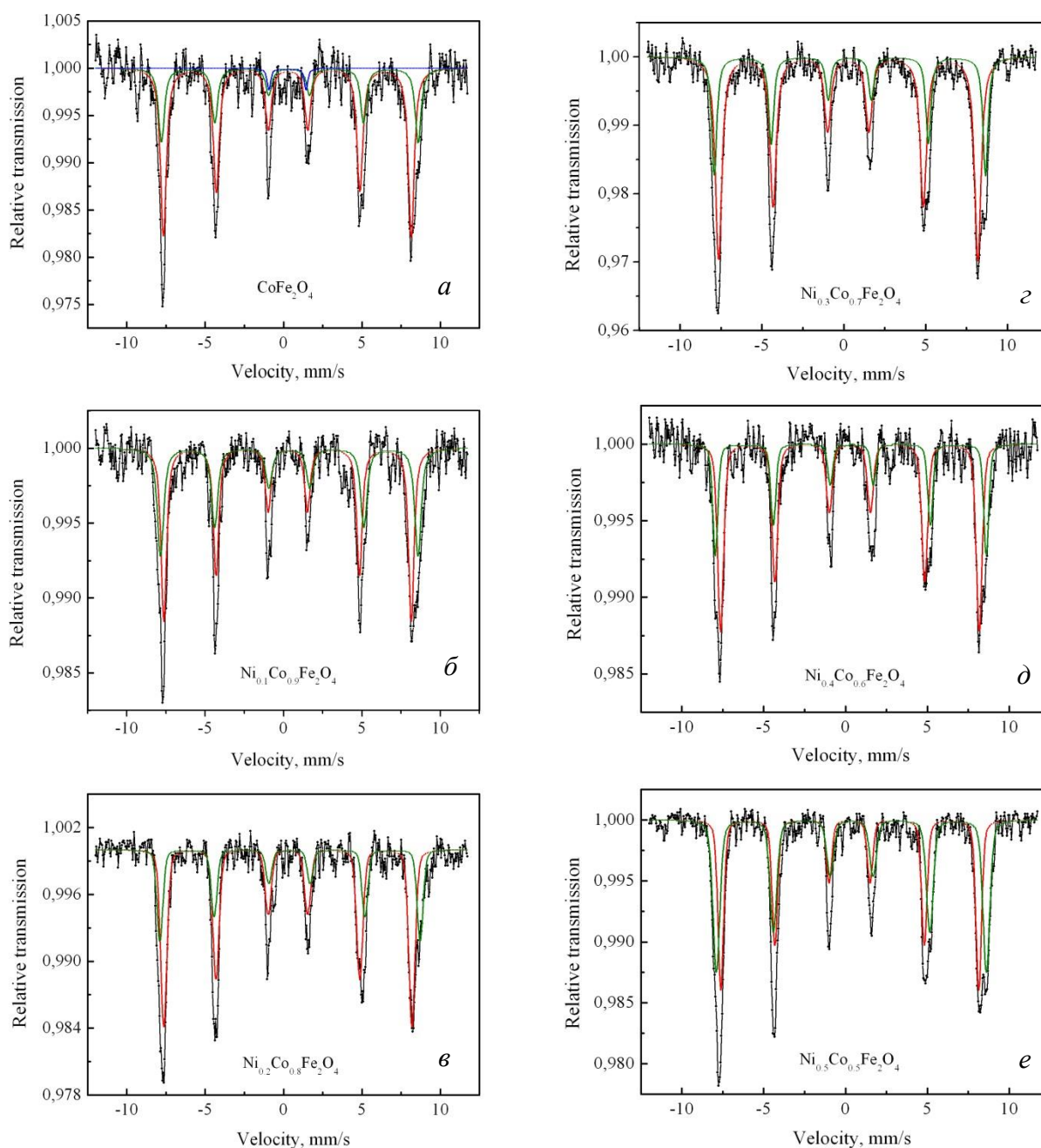


Рис. 6.18. Месбауерівські спектри прошків феритів $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за кімнатної температури

Разом з цим, месбауерівський спектр заміщених йонами Ni^{2+} порошоків феритів демонструє незначне уширення зеєманівських ліній. Уширення ліній можна пояснити незначними змінами в магнітному оточенні йонів Fe^{3+} . Такі зміни у оточенні йонів Fe^{3+} , як правило, призводять до зміни магнітного поля

і, як наслідок, – до деякого помітного уширення зееманівських ліній [371]. Крім того, зміни у магнітному оточенні мало впливають на значення зсуву ізомерів і, водночас, відіграють суттєву роль на зміщення секстетів по відношенню один до одного.

У табл. 6.6 наведено параметри надтонкої взаємодії для порошків системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Отримані результати тісно узгоджуються з даними досліджень феритів зі структурою шпінелі, що були опубліковані раніше в літературних джерелах [372, 373]. Зсув ізомерів є результатом електростатичної взаємодії між розподілом заряду ядра і s-електронами з кінцевою ймовірністю знаходження у області ядра. Дані табл. 6.6 показують, що зміщення ізомерів у А та В підгратках мають випадковий характер, який вказує на те, що розподіл заряду s-електронів Fe^{3+} не сильно впливає на заміщення йонами Ni^{2+} .

Таблиця 6.6

Месбауерівські параметри надтонкого поля за 300 К для $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

x	Підгратки	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	G, мм/с	H_{hf} , кА/м	A, %	Розподіл катіонів за підгратками шпінелі	$\delta_{\text{Möss.}}$	$\delta_{\text{X-ray}}$
0,0	Секстет 1	0,27	-0,05	0,45	39280	29	$(\text{Co}_{0,41}\text{Fe}_{0,59})$ $[\text{Co}_{0,59}\text{Fe}_{1,41}]\text{O}_4$	2,38	2,39
	Секстет 2	0,38	0,04	0,45	40720	69			
	Дублет	0,25	2,37	0,27	-	2			
0,1	Секстет 1	0,26	-0,01	0,42	39200	31	$(\text{Co}_{0,38}\text{Fe}_{0,62})$ $[\text{Ni}_{0,10}\text{Co}_{0,52}\text{Fe}_{1,38}]\text{O}_4$	2,22	2,18
	Секстет 2	0,36	0,00	0,50	40800	69			
0,2	Секстет 1	0,28	0,00	0,48	39360	33	$(\text{Co}_{0,34}\text{Fe}_{0,66})$ $[\text{Ni}_{0,20}\text{Co}_{0,46}\text{Fe}_{1,34}]\text{O}_4$	2,03	2,03
	Секстет 2	0,40	0,03	0,46	41280	67			
0,3	Секстет 1	0,27	0,00	0,48	39360	35	$(\text{Co}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})$ $[\text{Ni}_{0,30}\text{Co}_{0,40}\text{Fe}_{1,30}]\text{O}_4$	1,86	1,82
	Секстет 2	0,37	0,00	0,37	41200	65			
0,4	Секстет 1	0,27	0,01	0,44	39200	34	$(\text{Co}_{0,22}\text{Fe}_{0,78})$ $[\text{Ni}_{0,40}\text{Co}_{0,38}\text{Fe}_{1,22}]\text{O}_4$	1,56	1,67
	Секстет 2	0,35	-0,07	0,38	41120	66			
0,5	Секстет 1	0,25	0,01	0,41	39120	48	$(\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,83})$ $[\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,33}\text{Fe}_{1,17}]\text{O}_4$	1,40	1,53
	Секстет 2	0,37	-0,01	0,50	40900	52			

Як правило, більшість феритів мають більш високі значення надтонкого магнітного поля та ізомерного зсуву для октапозицій структури шпінелі, а

більш низькі значення цих параметрів відповідають тетрапозиціям. Аналогічно, для Ni-Co феритів більш високі значення надтонкого магнітного поля (40720 – 41280 А/м) та ізомерного зсуву (0,35 – 0,40 мм/с) відповідають В-секстету, а менші числові величини H_{hf} (39200 – 39360 А/м) і I_s (0,25 – 0,28 мм/с) відповідають А-секстету.

Таку ж поведінку вищевказаних параметрів зафіксовано авторами Singhal та іншими [362] у Ni-Co феритах, отриманих із використанням аерозольного способу синтезу. Отримані значення ізомерного зсуву для А та В підгруп узгоджуються з високим спіновим станом йонів Fe^{3+} у шпінелі, а значення надтонких полів є характерними для шпінельної структури фериту $CoFe_2O_4$. Для всіх досліджуваних складів системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ суттєвих змін у полі на ядрах йонів заліза не було зафіксовано.

Значення квадрупольного розщеплення Q_s (табл. 6.6) для надтонких спектрів всіх зразків виявилися незначними і можуть бути пов'язані з тим, що загальна кубічна симетрія між йонами Fe^{3+} та їх оточенням практично не змінюється під час заміщення йонами Ni^{2+} йонів Co^{2+} у фериті кобальту [374]. За відносною площею під підспектрами визначено катонний розподіл йонів Co, Ni та Fe за під ґратами шпінелі. З ростом заміщення йонами Ni^{2+} фериту кобальту відносна площа В підспектру зменшується. Тому співвідношення

$$\delta = \frac{Fe^{3+}[B]}{Fe^{3+}(A)} \quad (6.12)$$

зменшується від 2,38 до 1,44 під час збільшення концентрації нікелю у складі $CoFe_2O_4$.

Відомо [375], що наночастинки $CoFe_2O_4$ мають тільки змішану структуру шпінелі, яку можна представити у вигляді $(Co_\gamma Fe_{1-\gamma})[Co_{1-\gamma} Fe_{1+\gamma}]O_4$. Ступінь інверсії δ залежить від температури і способу приготування. Для зразка $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ секстети перекриваються, що не дозволяє обчислити ступінь інверсії з високою точністю, тому параметр δ , розрахований за даними мессбауерівської спектроскопії (1,44), є дещо нижчим за δ , отриманим за

результатами аналізу X-променевих досліджень (1,53).

Незначне зниження ступеня інверсії спостерігається за збільшення концентрації йонів Ni^{2+} , що добре узгоджується з опублікованими результатами інших авторів [362]. Цю тенденцію можна добре пояснити більш високою енергією стабілізації йонів Ni^{2+} в октаедричних підгратках, на відміну від йонів Co^{2+} . Розподіл катіонів обчислено, використовуючи коефіцієнт інтенсивності двох секстетів, та наведено у табл. 6.6. Розподіл катіонів, отриманий за даними X-променевої дифрактометрії, досить добре узгоджується із розподілом катіонів, отриманим за даними месбауерівської спектроскопії.

6.5. Структура та механічні властивості нікель-кобальтових феритів

Для створення котушок індуктивності та встановлення їх магнітних характеристик було сформовано та відпалено за температури 1573 К осердя.

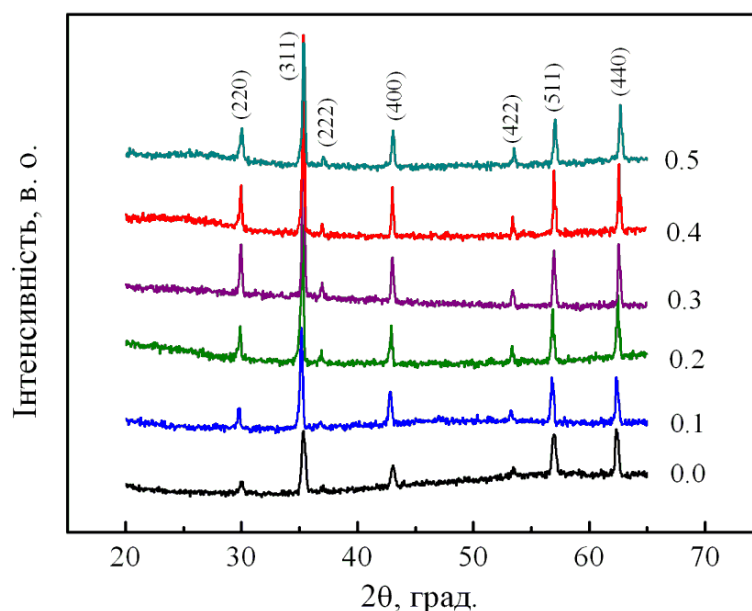


Рис. 6.19. Дифрактограми нікель-кобальтових кілець

На рис. 6.19 наведено X-променеві дифрактограми осердь феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Як для порошків феритів, так і для їх кілець, спечених за температури 1300 °С (1573 К) протягом 5 годин, піки дифрактограм

вказують на наявність тільки кубічної структури шпінелі просторової групи $Fd3m$. Це свідчить про те, що за такої температури шпінель не розкладається на відповідні оксиди. Результати аналізу відповідних дифрактограм за допомогою програми FullProf представлено на рис. 6.20.

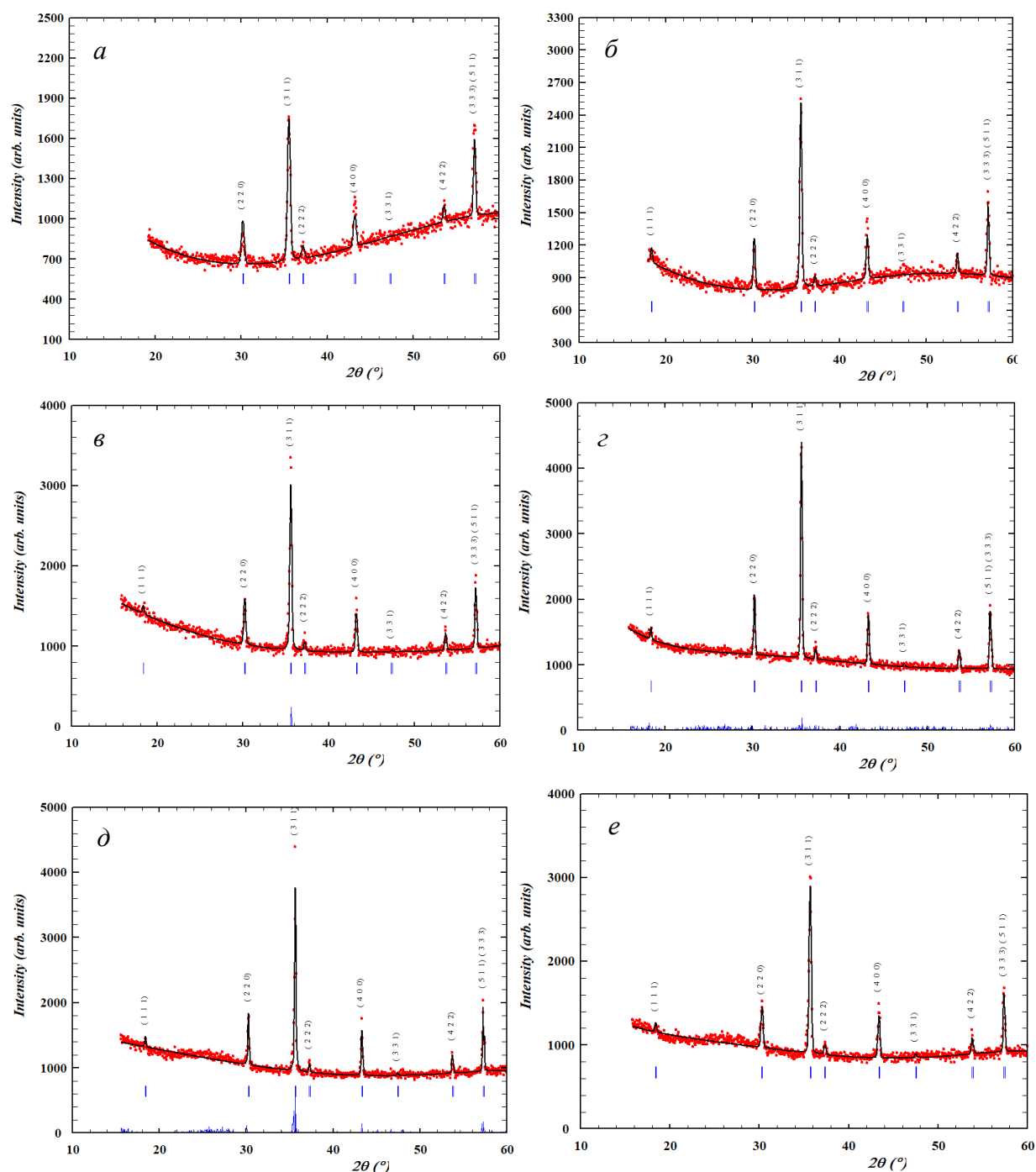


Рис. 6.20. Результати наближення експериментальних дифрактограм (точки) теоретичними (лінія) зразків системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$:

$a - e$ ($x = 0,0 - 0,5$)

На рис. 6.21 показано залежність середніх розмірів ОКР ЗГА-порошків та спечених кілець від вмісту катіонів Ni^{2+} в складі досліджуваних феритів. Результат розрахунків показав, що середній розмір ОКР кілець феритів знаходиться в діапазоні 42 – 94 нм.

Для кілець феритів значення параметра ґратки a та Х-променевої густини d_x та наведено на рис. 6.22, з якого видно, що зі збільшенням вмісту катіонів Ni^{2+} в складі системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ зменшується параметр ґратки кілець, при цьому Х-променева густина зростає.

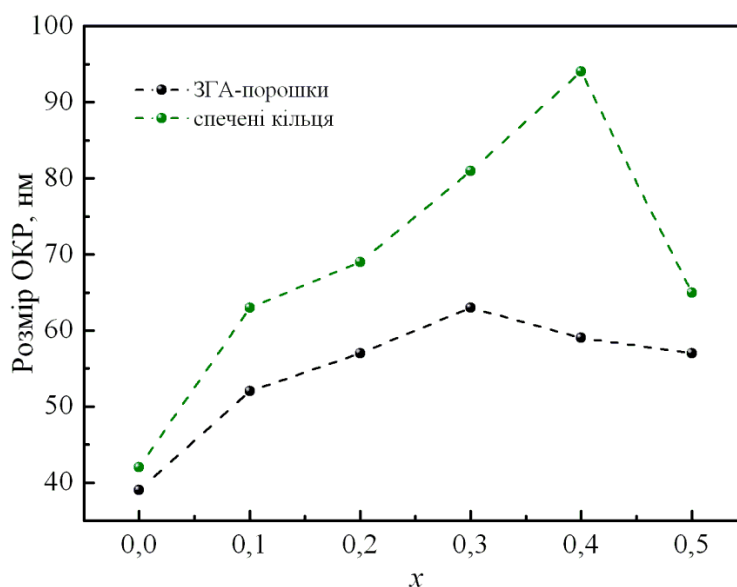


Рис. 6.21. Залежність розміру ОКР від складу x

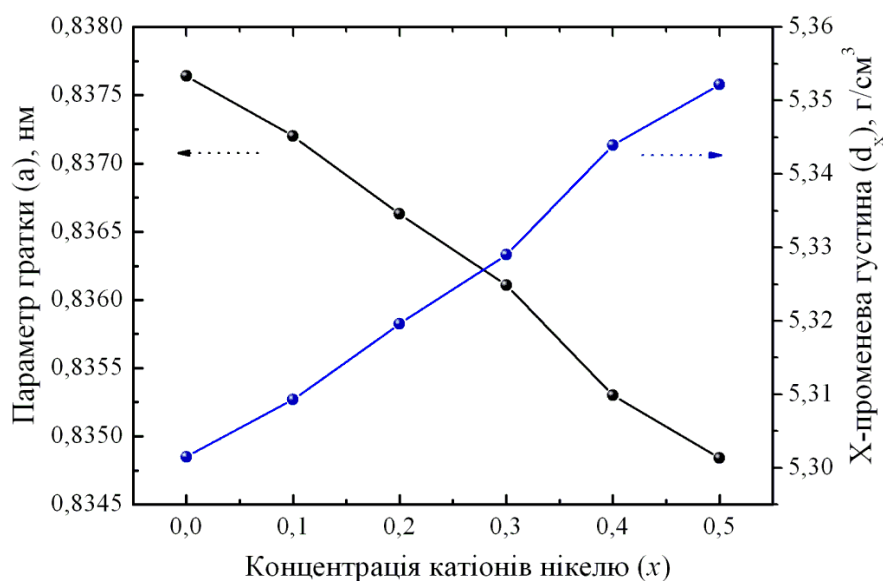


Рис. 6.22. Залежність параметра ґратки і густини d_x кілець від Ni^{2+}

Варто відмітити, що параметр ґратки кілець для кожного складу досліджуваних феритів є дещо менший за його значення для синтезованих ЗГА-порошків. Аналогічно зростає величина X-променевої густини кілець, в порівнянні з порошками феритів. Очевидно, ці зміни пов'язані зі збільшенням розміру кристалітів в кільцях, які відбулися внаслідок тривалого спікання.

В роботі [292] автори, досліджуючи вплив розміру частинок на властивості порошку CoFe_2O_4 , виявили, що для частинок з розміром 6 нм параметр ґратки дорівнює 0,8177 нм. В свою чергу для частинок з розміром 50 нм, отриманих в процесі додаткового спікання за температури 900 °С, вказаний вище параметр становить 0,8379 нм, що є дуже близьким до значення $a = 0,8376$ нм, розрахованого для кільця фериту цього ж складу з середнім розміром ОКР 42 нм.

Таблиця 6.7

Залежність об'ємної густини та пористості кілець від параметра x

Ступінь заміщення, x	d_m , г/см ³	P , %
0,0	4,18	21,1
0,1	4,25	19,9
0,2	4,41	17,1
0,3	4,49	15,7
0,4	4,57	14,4
0,5	4,56	14,8

Пористість P зразків у формі тороїда наведено у табл. 6.7. Табличні дані свідчать про те, що найбільшою пористістю володіє кільце складу CoFe_2O_4 , об'ємна густина якого є мінімальною, а найменшою – $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ з максимальним значенням d_m . Слід зауважити, що між розмірами ОКР кілець та їх об'ємною густиною існує чітка кореляція.

На рис. 6.23 наведено СЕМ зображення зламу відпаленого за температури 1300 °С (1573 К) фериту кобальту. Середні розміри зерен досліджуваного зразка становлять близько 1 мкм. З рис. 6.23 видно, що для фериту кобальту характерний міжграничний механізм руйнування.

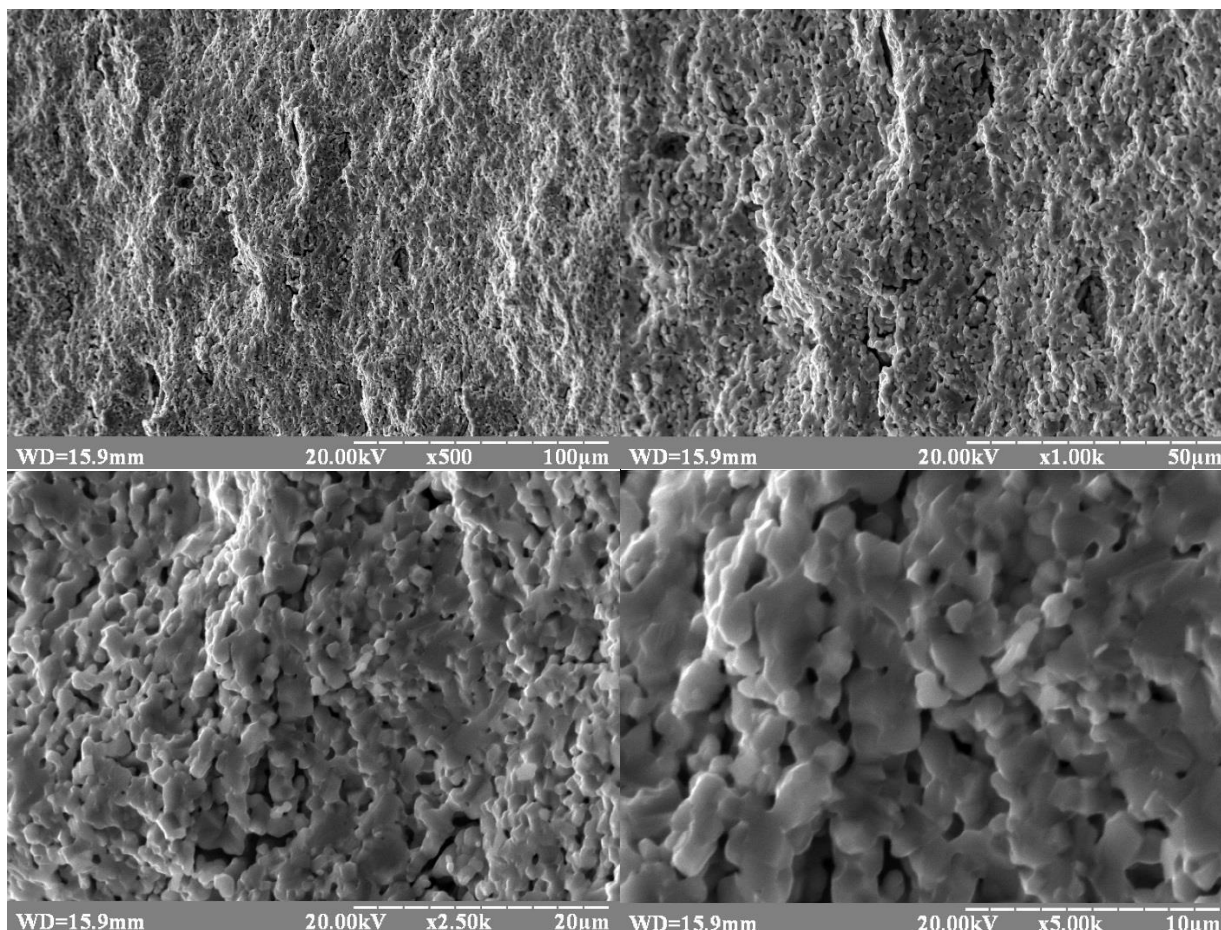


Рис. 6.23. СЕМ фотогафія відпаленого CoFe_2O_4

Мікроструктуру та композиційний аналіз всіх феритових зразків вивчали за допомогою оптичної мікроскопії. Зразки для оптичної мікроскопії готували шляхом полірування в три стадії 6, 3 і 1 мкм. Всі зразки протравлювали 2% розчином азотної кислоти протягом декількох секунд, щоб виявити їх мікроструктуру.

За даними аналізу Х-променевих дифрактограм $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ розмір кристалітів знаходиться у діапазоні від 42 нм до 94 нм. Для визначення розміру зерна були отримані оптичні мікрофотографії зі збільшенням ($\times 400$). Всі зразки $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ є однорідними і не мають макропористості (рис. 6.24).

З фотографій, отриманих за допомогою оптичного мікроскопу, видно, що пористість знижується зі збільшенням концентрації Ni^{2+} у нікель-кобальтових феритах. Розмір зерна феритових зразків становить близько 1 – 2 мкм. Слід зазначити, що для всіх складів досліджених феритів додавання йонів Ni^{2+} пригнічувало ріст зерен і призводило до зменшення його розміру.

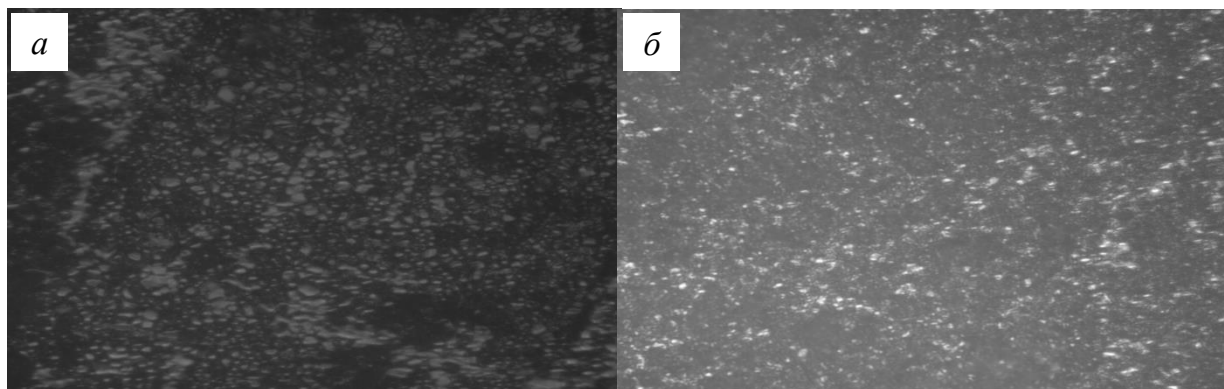


Рис. 6.24. Оптичні фотографії Ni-Co феритів: *a* – CoFe_2O_4 ,
б – $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Визначення мікротвердості всіх складів феритів проводили на тих же зразках, які були підготовлені для оптичної мікроскопії. Добре відомо, що мікроструктура значно впливає на мікротвердість матеріалу. Встановлено, що виміряна для всіх зразків Ni-Co феритів мікротвердість має значення у діапазоні 5,16 – 8,59 ГПа (рис. 6.25) і зростає зі збільшенням вмісту йонів Ni^{2+} .

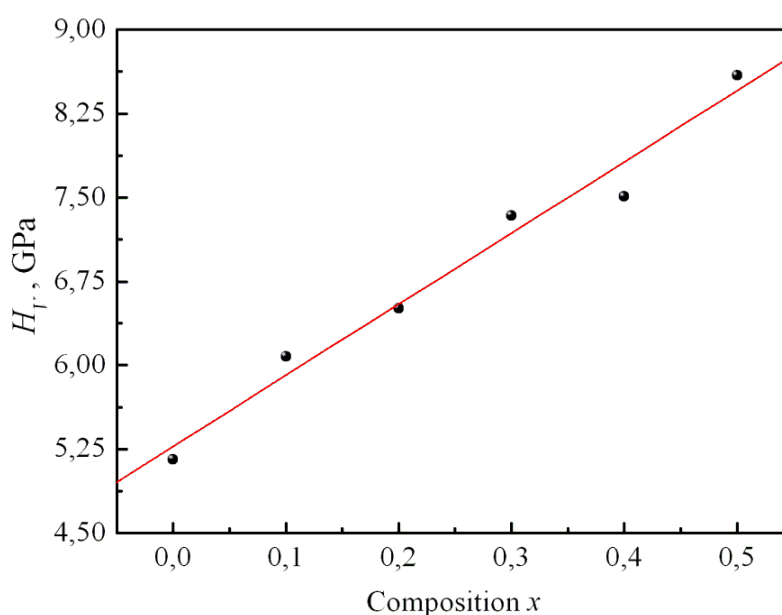


Рис. 6.25. Мікротвердість $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ феритів як функція вмісту Ni

Вплив додавання Ni на твердість різних складів феритів також вивчався іншими авторами [376, 377], результати досліджень яких свідчать про те, що мікротвердість феритів зі структурою шпінелі збільшується внаслідок додавання до їх складу йонів Ni^{2+} .

Отримані значення мікротвердості є вищими, ніж в літературі для різних складів феритів [378]. Крім того, на мікротвердість феритів впливає метод синтезу матеріалу. Так, наприклад, у роботі [379] були отримані феррити $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ двома способами. Спочатку феррит Mg-Zn був отриманий методом кульового розмелювання з оксидами MnO, ZnO і Fe_2O_3 . Зразок відпалювали при 973 K протягом 4 год. Другий спосіб полягав у приготуванні розчинів $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ з 65 % HNO_3 . Потім зразок висушували протягом 383 K і відпалювали при 973 K в аргоні протягом 4 год. У першому випадку значення мікротвердості становить 293,2 МПа, а в іншому – 758,3 МПа.

Таким чином, ЗГА-метод синтезу матеріалів призводить до підвищення мікротвердості та покращення їх механічних властивостей, що пов'язано з малим розміром зерен.

Зв'язок між межею текучості і розміром зерна математично описується рівнянням Холла-Петча:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K_y}{\sqrt{d}}, \quad (6.13)$$

де σ_y – межа текучості, σ_0 – стала, яка характеризує опір кристалічної ґратки руху дислокацій), K_y – константа, унікальна для кожного матеріалу, d – діаметр зерна.

Закон Холла-Петча дає кількісний опис збільшення межі текучості полікристалічного матеріалу, оскільки його розмір зерна зменшується. Цей зв'язок ґрунтується на дислокаційних механізмах пластичної деформації: межі зерна перешкоджають руху дислокацій. Важливо відзначити, що для наноматеріалів із розмірами зерен в декілька десятків нанометрів цей закон

певною мірою не спостерігається, поступаючись місцем так званому зворотному ефекту Холла-Петча, механізми якого ще недостатньо вивчені.

У роботі [380] було запропоновано, що залежність твердості від розміру зерна може впливати безпосередньо з співвідношення Холла-Петча (3.18), причому мікротвердість пропорційна $d^{-0,5}$.

На рис. 6.26 представлена мікротвердість за Вікерсом як обернено пропорційна функція до квадратного кореня від розміру зерна для Ni-Co феритів. Залежність апроксимується лінійною функцією $y = A + B \cdot x$:

$$H_V = 0,61856 + 5,50619 \cdot d^{-0,5}, \quad (6.14)$$

де $H_0 = A$, $K_H = B$.

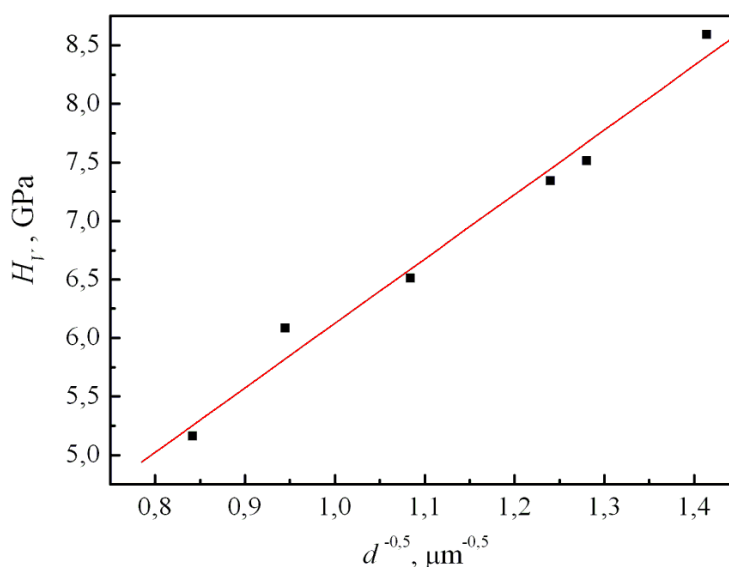


Рис. 6.26. Залежність Холла-Петча для Ni-Co феритів

Відповідно до співвідношення Холла-Петча, твердість зменшується лінійно для феритів, що спікаються за більш високих температур, оскільки збільшується розмір зерна. В роботі [381] було виявлено, що мікротвердість лінійно зростає з температурою спікання як для NiFe_2O_4 , так і для MgFe_2O_4 . Так, наприклад, для фериту NiFe_2O_4 , отриманого керамічним способом, за температури відпалу 1150°C (1423 K) мікротвердість становить $1,50\text{ ГПа}$, а за $T = 1290^\circ\text{C}$ (1563 K) $H_V = 4,50\text{ ГПа}$. Збільшення мікротвердості зі збільшенням температури спікання в цих феритах може бути зумовлено, головним чином,

зниженням пористості зразків. Оскільки величини мікротвердості сильно корелюють з відносною густиною і пористістю, зменшення кількості дефектів у зразку є способом підвищення його мікротвердості. Отже, відпалені ЗГА-порошки феритів за температури 1300 °С (1573 К) з дрібними кристалітами мають на порядок вищу мікротвердість за їх аналоги, отимані керамічним способом за цієї ж температури відпалу.

Таким чином, в даному розділі з'ясовано вплив вмісту йонів кобальту на фазовий склад та мікроструктуру нікель-кобальтових феритів $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $0,0 \leq x \leq 0,5$, а також вивчено їх магнітні та механічні властивості. Зокрема, встановлено, що середній розмір ОКР порошоків знаходиться у діапазоні 25 – 33 нм, причому для $x = 0,3$ розмір ОКР є найбільшим. Значення параметра ґратки зменшується зі збільшенням кількості катіонів Ni^{2+} в структурі нікель-кобальтових феритів, що пояснюється різницею в йонних радіусах, при цьому Х-променева густина зростає. З'ясовано, що значення ізомерних зсувів для А та В підґраток узгоджуються з високоспіновим станом йонів Fe^{3+} у шпінелі. Відношення кількості атомів Fe^{3+} в октапозиціях до їх кількості у тетрапозиціях зменшується від 2,38 до 1,40 під час збільшення концентрації нікелю у складі CoFe_2O_4 , що пояснюється вищою енергією стабілізації йонів Ni^{2+} в октаедричних підґратках, на відміну від йонів Co^{2+} . Встановлено, що середній розмір ОКР відпалених за температури 1573 К феритів знаходиться в діапазоні 42 – 94 нм. Х-променева густина зростає, а пористість знаходиться у межах 14,8 – 21,1 %, причому найбільшу пористість має ферит CoFe_2O_4 , а найменшу – $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Виявлено, що розміри зерен становлять близько 1 мкм, при цьому для нікель-кобальтових феритів характерний міжзеренний механізм руйнування. Виміряна для всіх зразків Ni-Co феритів мікротвердість має значення у діапазоні 5,16 – 8,59 ГПа, причому твердість зразків зменшується зі збільшенням вмісту йонів Co^{2+} .

Література до розділу

212, 230, 231, 292, 351 – 381.

РОЗДІЛ 7

ЕЛЕКТРИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НІКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВИХ ФЕРИТІВ

7.1. Вплив температури на електричні властивості фериту кобальту

7.1.1. Температурна характеристика кривих годографів імпедансу

Для імпедансних досліджень нікель-кобальтових феритів було виготовлено таблетки із діаметром 0,8 см та висотою 0,12 см. Порошки феритів пресувались при 30 кН з додаванням в'язучої речовини – 10 % розчину полівінілового спирту. Дані зразки спікалися за температури 1300 °С (1573 К) протягом 5 годин в атмосфері повітря з повільним охолодженням. Після спікання та шліфування, отримано таблетки нікель-кобальтових феритів з такими геометричними розмірами – діаметром близько 0,7 см та висотою 0,1 см.

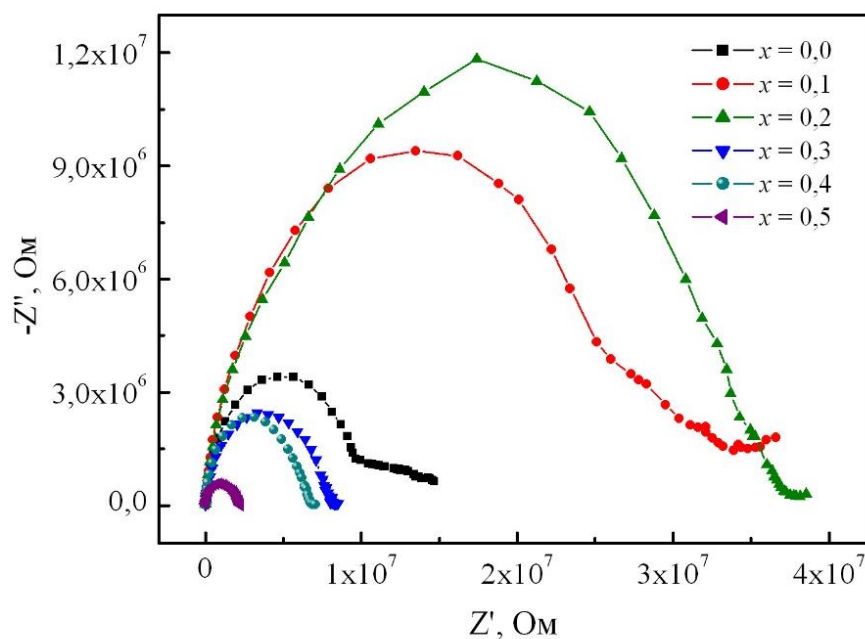


Рис. 7.1. Температурні залежності годографів імпедансу феритів $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

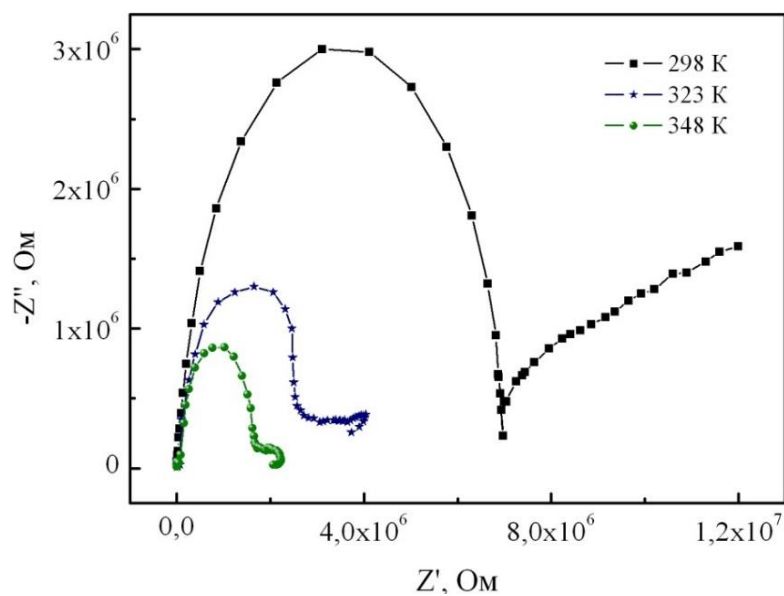


Рис. 7.2. Температурні залежності годографів імпедансу CoFe_2O_4

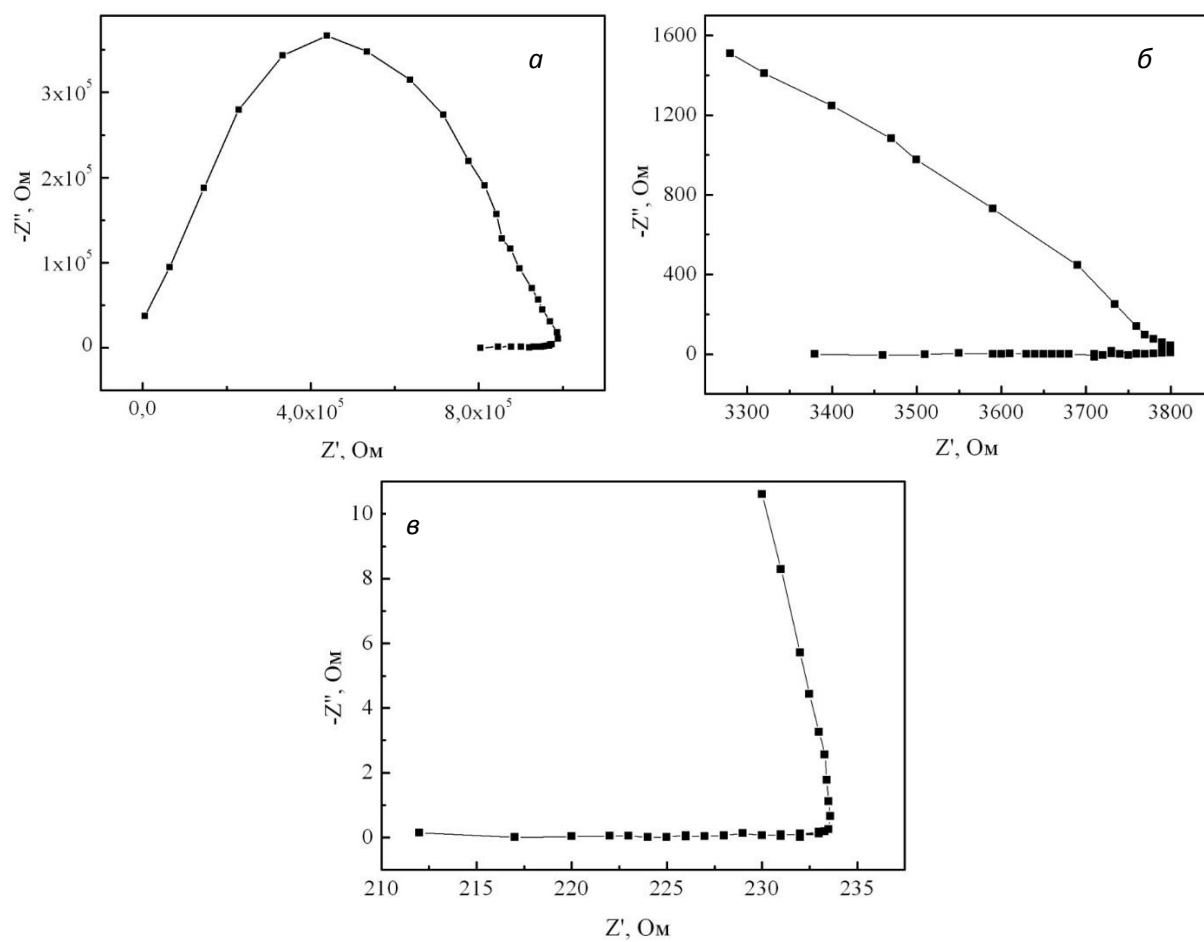


Рис. 7.3. Залежність $Z''(Z')$ для CoFe_2O_4 : *a* – за температури 398 К, *б* – 548 К, *в* – 698 К

На рис. 7.1 наведено годографи імпедансу для всіх досліджуваних Ni-Co феритів за кімнатної температури. Очевидно, що діаграми Коул-Коула мають складний характер. Судячи з рис. 7.1, серед досліджуваних зразків ефект міжзеренних границь для фериту складу CoFe_2O_4 є найбільшим. На діаграмах Коул-Коула для проаналізованого діапазону частот не ідентифікується жоден інший релаксаційний механізм, наприклад, електродний ефект.

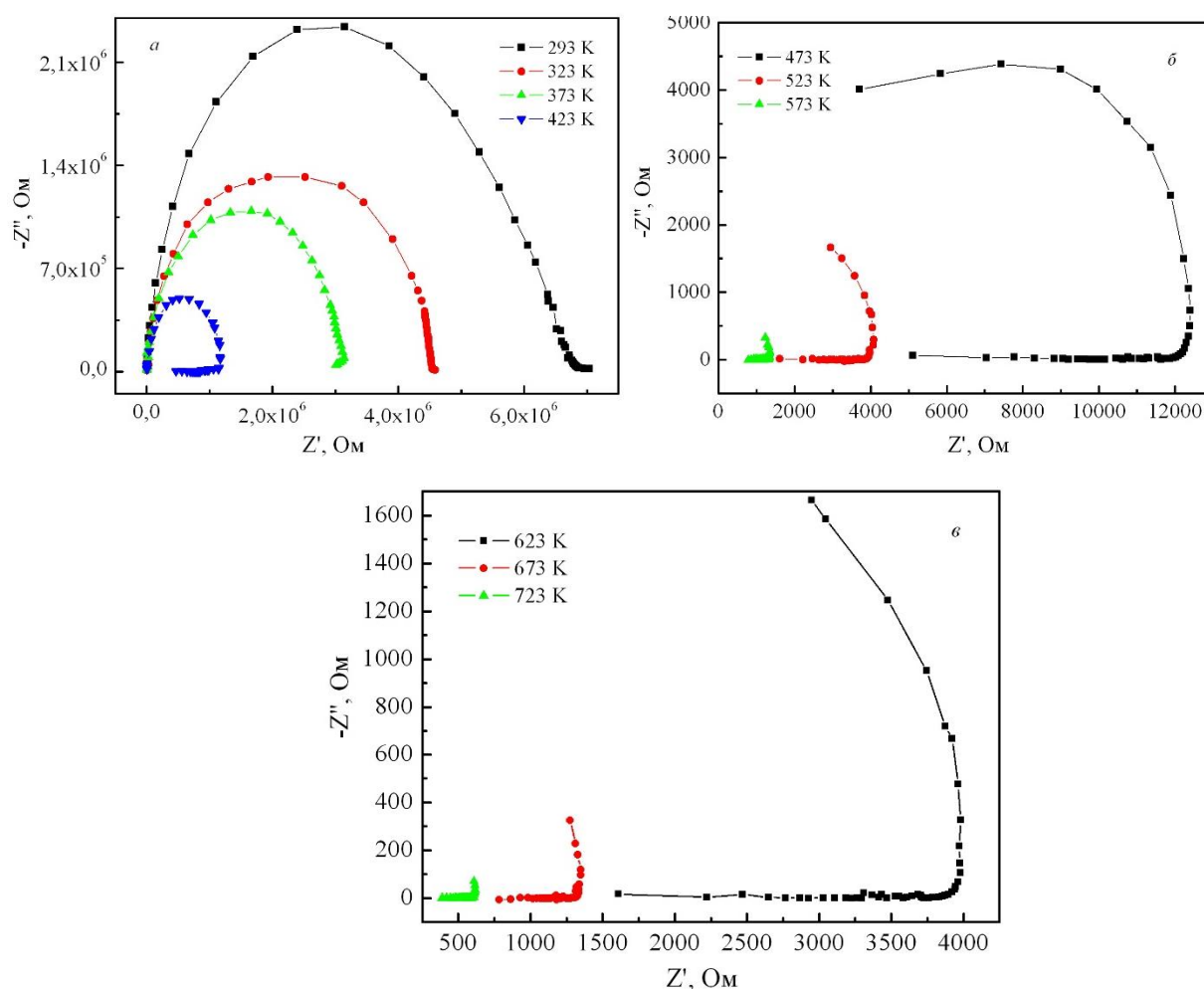


Рис. 7.4. Залежність $Z''(Z')$ для $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в інтервалі температур $298 \text{ K} \leq T \leq 723 \text{ K}$

На рис. 7.2 наведено годографи імпедансу $Z'' = f(Z')$ для фериту кобальту. Характер кривих, представлених в координатах Найквіста, залежать від температури. Наприклад, залежності $Z''(Z')$ у діапазоні температур 298 – 373 K мають вигляд петлі, що складається з двох півкіл. Перша область відповідає за вклад у діелектричний відгук об'єму зерен зразка. Наявність

другої області, що розташована правіше попередньої, може бути пов'язана з вкладом в діелектричний відгук границь зерен чи інших електричних бар'єрів.

Зі збільшенням температури друга область на діаграмі Найквіста звужується і за температури 398 К зовсім зникає (рис. 7.3 а). Подібний характер залежності $Z''(Z')$ спостерігається до $T = 448$ К включно. Вже за температури ≥ 473 К діаграма Найквіста (рис. 7.3 б) змінює свій вигляд і схожа на гострий кут, величина якого становить близько 45° , а за температури ≥ 673 К залежність $Z''(Z')$ має вигляд кривої, подібної до прямого кута (рис. 7.3 в).

Аналіз діаграм $Z''(Z')$ показав, що значення опору фериту кобальту значно зменшується з підвищенням температури, що, власне, і є характерним для напівпровідників.

Температурну залежність $Z''(Z')$ системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ наведено на рис. 7.4. Очевидно, що хід кривих, представлених в координатах Найквіста, залежить від температури. Більше того, з рис. 7.4 видно, що зі збільшенням температури радіус кривизни півкола зменшується. Це пов'язано з тим, що механізм електричної провідності Ni-Co феритів залежить від температури.

7.1.2. Діелектричні втрати та проникність фериту кобальту

На рис. 7.5 наведено частотні залежності дійсної ϵ' та уявної ϵ'' частин комплексної діелектричної проникності за температури 298 К. Основною тенденцією є те, що за всіх температур значення ϵ' та ϵ'' зменшуються з ростом частоти.

Такий характер поведінки дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності пояснюється за допомогою механізму поляризаційного процесу у феритах. Завдяки електронному обміну $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ виникає локальне зміщення електрона. Це зміщення впливає на поляризацію у фериті [382] у напрямку прикладеного електричного поля. Із збільшенням частоти поляризація зменшується внаслідок того, що за певної частоти електричного поля не відбувається електронний обмін між йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} .

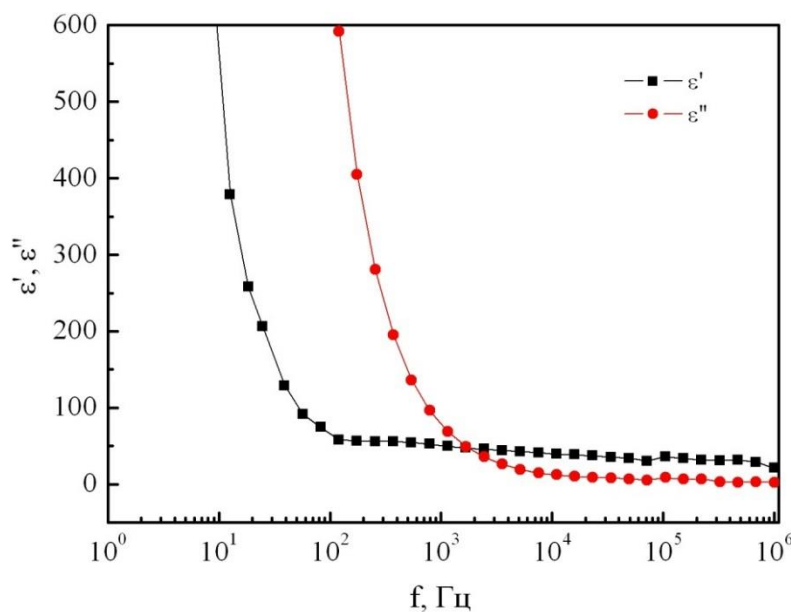


Рис. 7.5. Залежність дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності за різних частот

З рис. 7.5 чітко видно, що за частоти $> 1,67$ кГц тангенс кута діелектричних втрат $\tan \delta < 1$. Варто відмітити, що зі збільшенням температури вищевказана частота зростає. Так, наприклад, за температури 323 К ця частота становить 5,25 кГц, а за $T = 348$ К – 7,54 кГц. Тому ферит кобальту за величиною параметра $\tan \delta$ при частотах, вищих за 10^3 Гц, може конкурувати зі звичайними діелектриками.

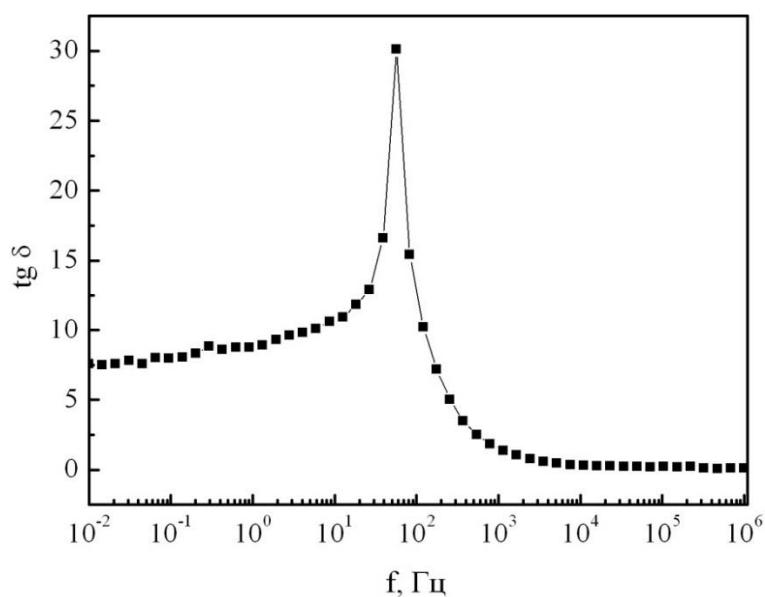


Рис. 7.6. Частотна залежність тангенса втрат

На рис. 7.6 зображено частотну залежність тангенса кута діелектричних втрат за температури 298 К. З даного рисунка видно, що при $f = 56$ Гц спостерігається різкий максимум, величина якого дорівнює 30.

На рис. 7.7 наведено залежність тангенса втрат від частоти для різних температур. З рисунка видно, для вказаних температур спостерігається загальна тенденція зменшення величини діелектричних втрат зі збільшенням частоти. При цьому, варто зауважити, що за температури 323 К при $f = 56$ Гц на графіку присутній пік, який слабший за інтенсивністю і дорівнює 26. Разом з цим за $T = 348$ К, окрім піку на вищевказаній частоті, спостерігається ще один пік при частоті 255 Гц, який за температури 373 К є значно інтенсивнішим.

Однак, за $T \geq 398$ К пік на частоті 56 Гц зовсім зникає, а інтенсивність другого піку зростає зі збільшенням температури дослідження зразка CoFe_2O_4 (рис. 7.8). Причиною такої залежності тангенса втрат може бути наступне: зі збільшенням температури максимум при частоті 255 Гц появляється внаслідок ймовірної активації руху дефектів на границях зерен в бік поверхні, що є проявом міжзеренної поляризації.

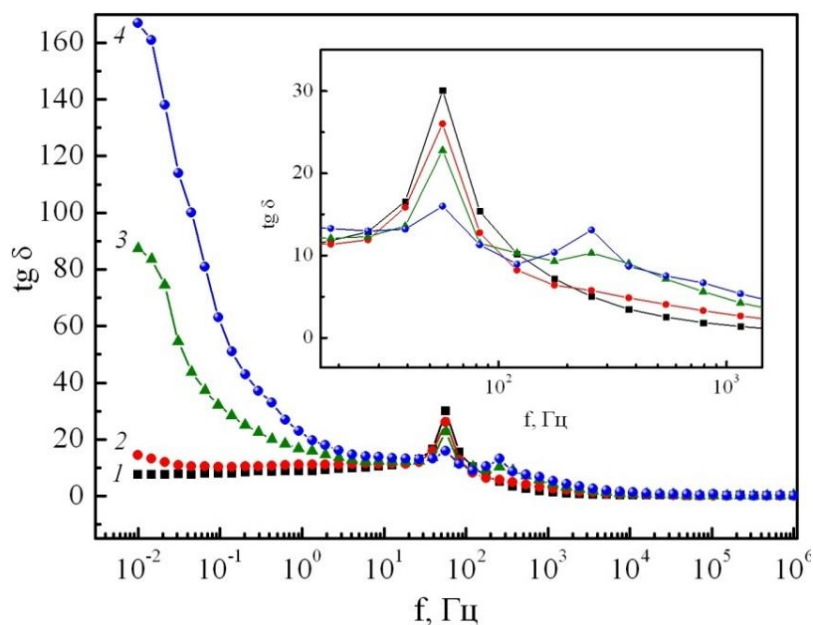


Рис. 7.7. Частотна залежність $\text{tg } \delta$: 1 – 298 К, 2 – 323 К, 3 – 348 К, 4 – 373 К

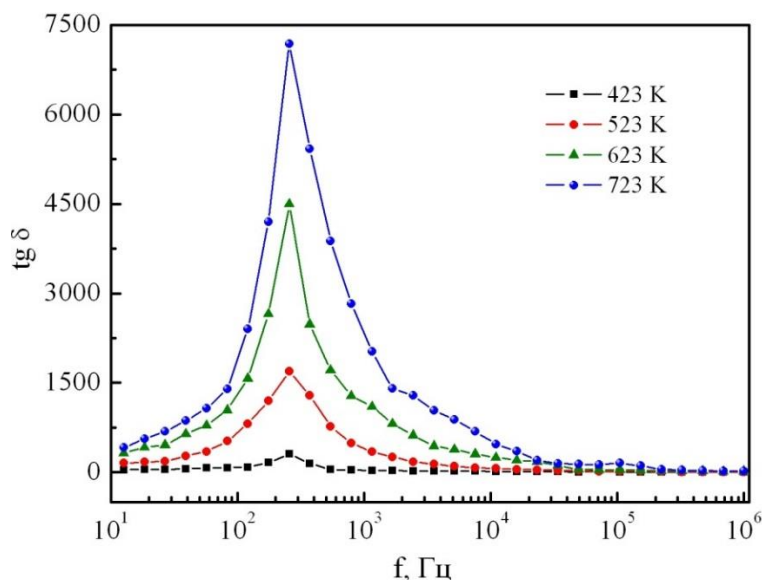


Рис. 7.8. Тангенс кута діелектричних втрат як функція частоти за різних температур

В роботі [383] автори для літій-магнієвих феритів також зафіксували пік в області 50 Гц за кімнатної температури. Відомо [384], що, в основному, максимум на частотній залежності тангенса втрат виникає в тому випадку, коли частота перескоку носіїв заряду співпадає з частотою прикладеного зовнішнього поля.

Для феритів характерна відносно велика діелектрична проникність, яка залежить від частоти, температури і, насамперед, від складу матеріалу. З підвищенням частоти, як правило, діелектрична проникність феритів падає. Так, наприклад, за кімнатної температури дійсна частина відносної діелектричної проникності фериту кобальту за частоти 10 Гц дорівнює 550, при $f = 10^2$ Гц становить 66, а за $f = 10^3$ Гц – 40.

Експериментальні дані зміни дійсної частини діелектричної проникності з температурою за різних частот наведено на рис. 7.9. Для всіх частот ε' в інтервалі температур 298 – 623 К монотонно зростає зі збільшенням температури, проте, в діапазоні температур 623 – 698 К спостерігається різке збільшення діелектричної проникності.

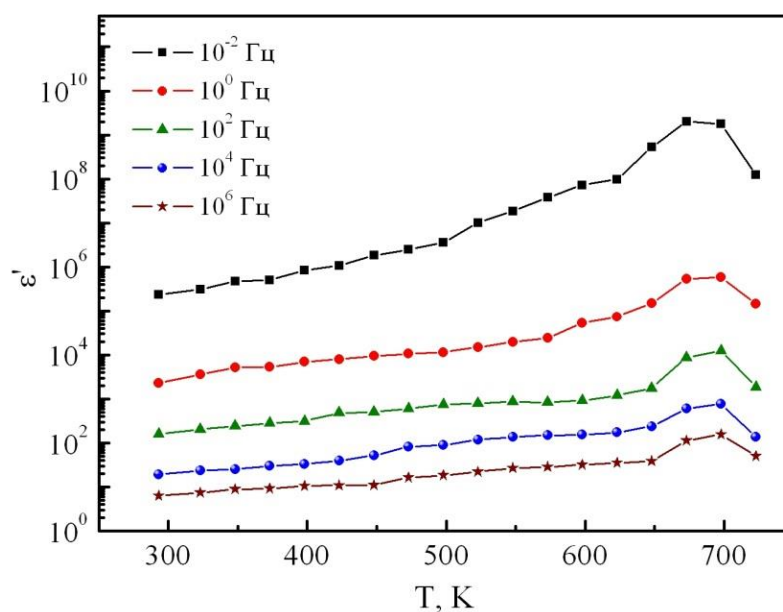


Рис. 7.9. Залежність дійсної частини діелектричної проникності від температури за різних частот

На частоті 10^{-2} Гц крива $\varepsilon'(T)$ має максимум за температури 673 К, а на частоті 10^6 Гц – за $T = 698$ К. Таким чином, зміна дійсної частини діелектричної проникності з температурою має максимум в області високих температур, який, зі збільшенням частоти, зсувається в область вищих температур. Великий вплив на поляризаційні властивості феритів надають йони змінної валентності. Зазвичай, зростання діелектричної проникності матеріалу спостерігається зі збільшенням їх концентрації.

Відомо [385], що в полікристалічних феритах діелектрична провідність, так само як і питома провідність, залежить від структури, наприклад, від розміру зерен зразка, яка, в свою чергу, залежить від способу синтезу та складу феритів. На відміну від зерен, їх межі мають підвищену концентрацію вакансій та інших неоднорідностей, що, значною мірою, впливає на електрофізичні властивості феритів. Чим більше є у феритах йонних вакансій і слабкозв'язаних електронів, тим більше число диполів ними утвориться, і тим вищою буде діелектрична проникність. Очевидно, оптимальною для утворення таких диполів на межах зерен є температура в діапазоні 673 – 698 К, що і призводить до різкого зростання значення дійсної частини діелектричної

проникності фериту кобальту.

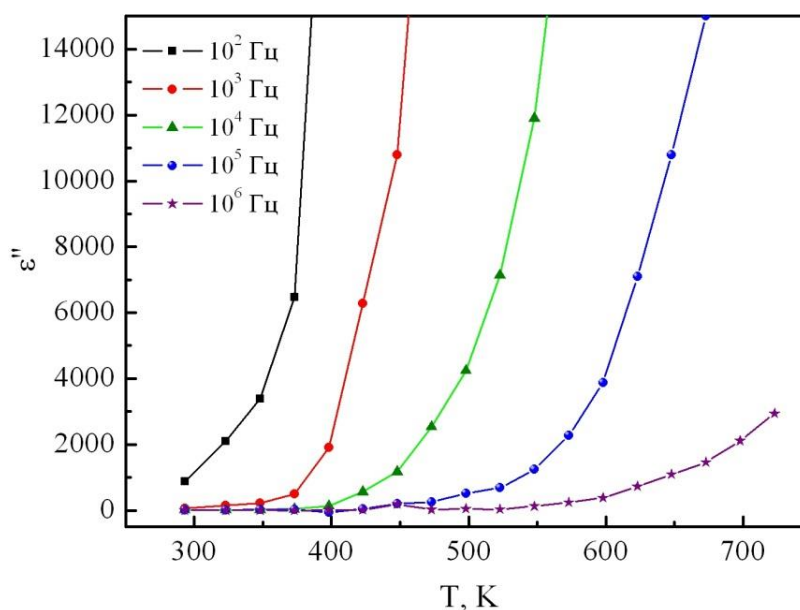


Рис. 7.10. Залежність уявної частини діелектричної проникності від температури за різних частот

На рис. 7.10 показано температурну залежність уявної частини діелектричної проникності. Видно, що вони описуються плавними кривими, хід яких залежить від частоти. За низьких частот спостерігається круте зростання ϵ'' . Така частотна залежність ϵ'' є наслідком поляризації меж зерен, яка виникає внаслідок структурної неоднорідності у феритах, і пояснюється двошаровою моделлю Максвелла-Вагнера

Завдяки існуванню вільних зарядів, електрони, які здійснюють перескоки за низької частоти, можуть бути захоплені неоднорідностями, які перешкоджають вільному перенесенню електричних зарядів у зразку, в результаті чого останні накопичуються в деяких визначених його ділянках. Збільшення ϵ'' з ростом температури є наслідком зменшення опору феритів. Внаслідок низького опору, що сприяє електронним перескокам, і спостерігається вища поляризованість, тобто збільшується величина ϵ'' .

7.1.3. Температурна залежність питомої провідності фериту кобальту

За електричними властивостями ферити відносяться до класу

напівпровідників. Їх електропровідність обумовлена процесами електронного обміну між йонами змінної валентності. Електрони, що беруть участь в обміні, можна розглядати як носії заряду, концентрація яких практично не залежить від температури. Разом з тим, при підвищенні температури експоненціально збільшується ймовірність перескоку електронів між йонами змінної валентності, тобто зростає рухливість носіїв заряду.

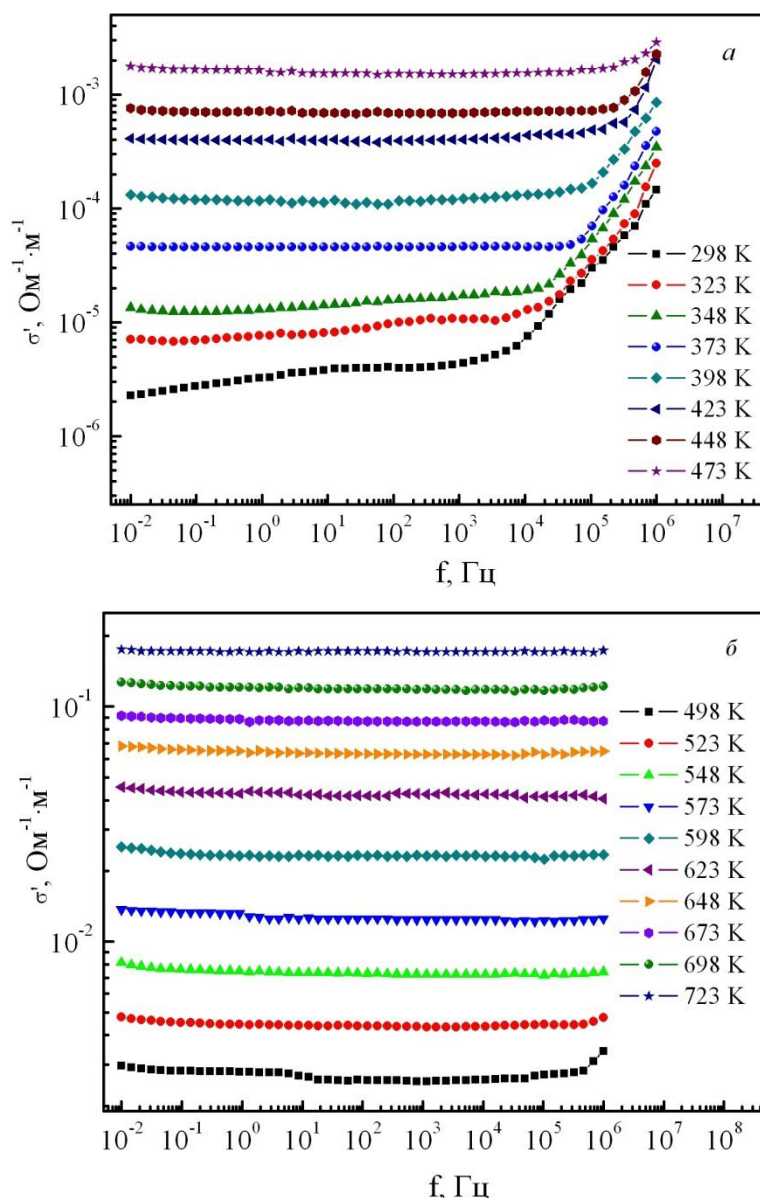


Рис. 7.11. Частотна залежність дійсної складової питомої провідності фериту кобальту за різних температур: *a* – $T \leq 473$ K, *б* – $T \geq 498$ K

На рис. 7.11 *a* представлено частотну залежність дійсної частини питомої провідності в логарифмічних координатах. За кімнатної температури при

$f > 10^3$ Гц залежність $\sigma'(f)$ починає зростати. Відхилення від лінійності частотної залежності дійсної частини електропровідності спостерігається для випадку, коли $T \leq 523$ К, причому частота, за якої відбувається відхилення від лінійності, збільшується з ростом температури. За $T \geq 548$ К (рис. 7.11 б) дійсна частина питомої провідності не залежить від частоти. Це свідчить про те, що в досліджуваному фериті має місце електропровідність на постійному струмі, вклад якої в діелектричний відгук зростає з температурою і стає домінуючим за $T \geq 548$ К.

Частотна залежність дійсної складової питомої електропровідності описується за допомогою релаксаційної формули Дебая:

$$\sigma = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (7.1)$$

де A і n – параметри, що залежать від температури та складу. За поляризаційну складову питомої електропровідності відповідає доданок $A\omega^n$. Коефіцієнт пропорційності A визначається формулою:

$$A = \frac{nq^2\delta^2\nu}{6k}, \quad (7.2)$$

де ν – частота коливань йонів у вузлах кристалічної ґратки, n , q і δ – відповідно концентрація, заряд і довжина вільного пробігу носіїв, k – стала Больцмана.

Величину σ_{dc} для CoFe_2O_4 за різних температурах оцінено з використанням діаграм $\sigma''(\sigma')$ шляхом екстраполяції співвідношень між σ'' і σ' , які в області низьких частот мають вигляд відрізків прямих, до перетину з віссю абсцис (рис. 7.12).

Серед багатьох факторів, що впливають на електричний опір феритів, основним є концентрація в них йонів двовалентного заліза Fe^{2+} . Під впливом теплового руху слабкозв'язані електрони перескакують від йонів заліза Fe^{2+} до йонів Fe^{3+} і знижують валентність останніх. Із збільшенням концентрації двовалентних йонів заліза лінійно зростає провідність матеріалу і одночасно зменшується енергія активації ΔE_A .

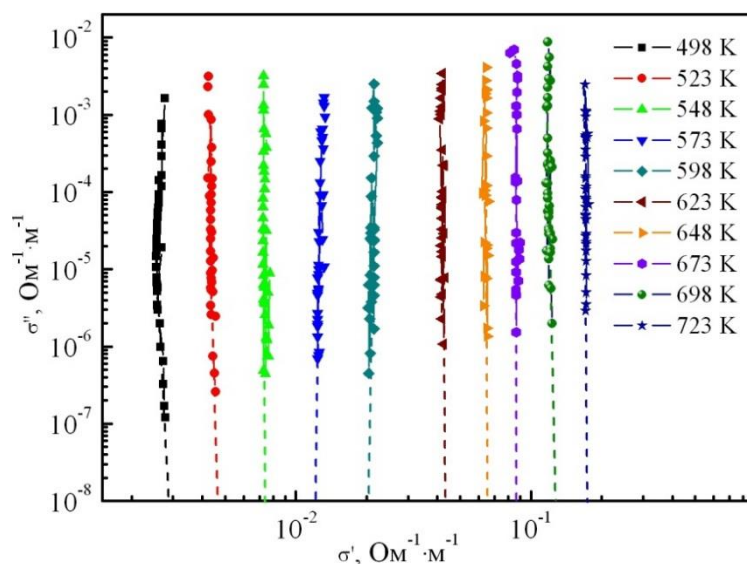


Рис. 7.12. Діаграми $\sigma''(\sigma')$ за $T \geq 498$ K

Для фериту кобальту також можливим є обмін дірок між йонами Co^{2+} та Co^{3+} [386]. Звідси випливає, що під час зближення йонів змінної валентності знижується висота енергетичних бар'єрів, які повинні долати електрони при переході від одного йона до сусіднього. Зазвичай у феритів-шпінелей енергія активації електропровідності лежить в межах від 0,1 до 0,5 еВ. Найбільшою концентрацією йонів двовалентного заліза і, відповідно, найменшим питомим опором володіє магнетит Fe_3O_4 , у якого $\rho = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ [167].

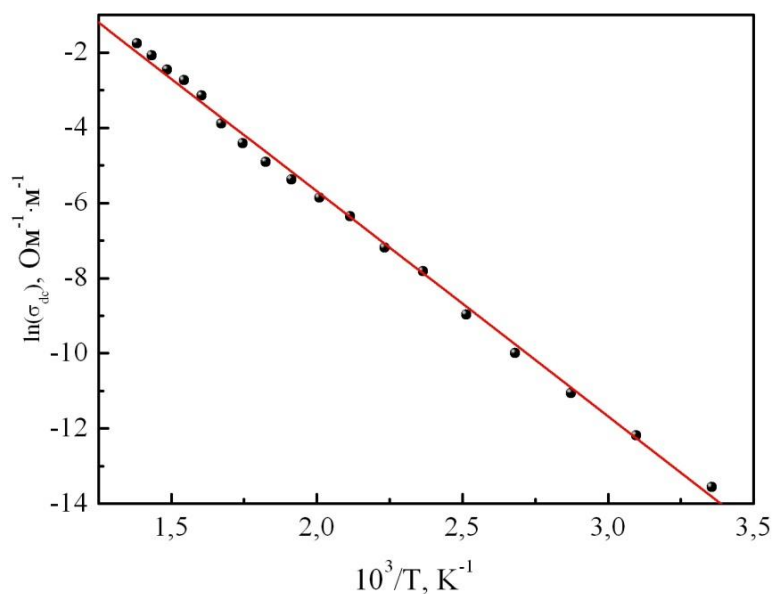


Рис. 7.13. Залежність логарифму питомої провідності постійного струму від оберненої температури

На рис. 7.13 представлено залежність $\ln(\sigma_{dc})$ від оберненої температури для нікель-кобальтових феритів. З рис. 7.13 видно, що вищевказана залежність у координатах Ареніуса є лінійною. Наявність прямолінійної ділянки на температурній залежності питомої провідності, представленої в координатах $\ln(\sigma_{dc})$ від $10^3/T$ свідчить про те, що в досліджуваному інтервалі температур механізм електропровідності не змінюється.

W. Chen у своїй роботі [387] зауважив, що в феритах кобальту транспортні властивості значно відрізняються від властивостей нормальних напівпровідників, оскільки носії заряду не можуть вільно рухатися по кристалічній ґратці, а переходять з одного йона до іншого. Подальші спостереження показали, що у матеріалах даного типу можлива зміна валентності значної частки йонів металів, а особливо йонів Fe. У стрибковому механізмі провідності енергія активації пов'язана зі зміною рухливості носіїв заряду, а не з їх утворенням. Таким чином, причиною температурної залежності провідності є тільки збільшення рухливості, а не зміна кількості носіїв заряду у зразку CoFe_2O_4 . Лінійна залежність $\ln \sigma_{dc}(10^3/T)$ є підтвердженням цього результату.

Величину енергії активації розраховано за формулою:

$$\Delta E_A = \frac{kT_1T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2}, \quad (7.3)$$

де для CoFe_2O_4 $T_1 = 723 \text{ K}$, $T_2 = 298 \text{ K}$, σ_1, σ_2 – питомі провідності на постійному струмі, що відповідають вказаним температурам. Розрахунки показали, що $\Delta E_A = 0,49 \text{ eV}$. Лінійний ріст dc – провідності з температурою зафіксували автори роботи [167], які досліджували ферит NiFe_2O_4 , отриманий за допомогою механохімічного методу синтезу, при цьому енергія активації носіїв заряду становила $0,45 \text{ eV}$.

Разом з цим, в роботі [336] було зафіксовано, що для цього ж складу фериту, отриманого золь-гель синтезом, $\Delta E_A = 0,58 \text{ eV}$. В роботі [387] автори для CoFe_2O_4 також зафіксували лінійне зростання питомої провідності на

постійному струмі з температурою, де $E_A = 0,68$ еВ. Наявність прямолінійної ділянки, представленої в координатах $\ln(\sigma_{dc})$ від $10^3/T$, є свідченням росту термоактивованої дрейфової рухливості відповідно до стрибкового механізму електропровідності [167].

7.2. Діелектрична проникність і тангенс кута діелектричних втрат нікель-кобальтових феритів

На рис. 7.14 наведено частотні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності ε' за температури 298 К. Основною тенденцією для нікель-кобальтових феритів є те, що за всіх температур значення ε' зменшується з ростом частоти, причому в діапазоні частот $10^{-2} - 10^2$ Гц це зменшення є досить різким.

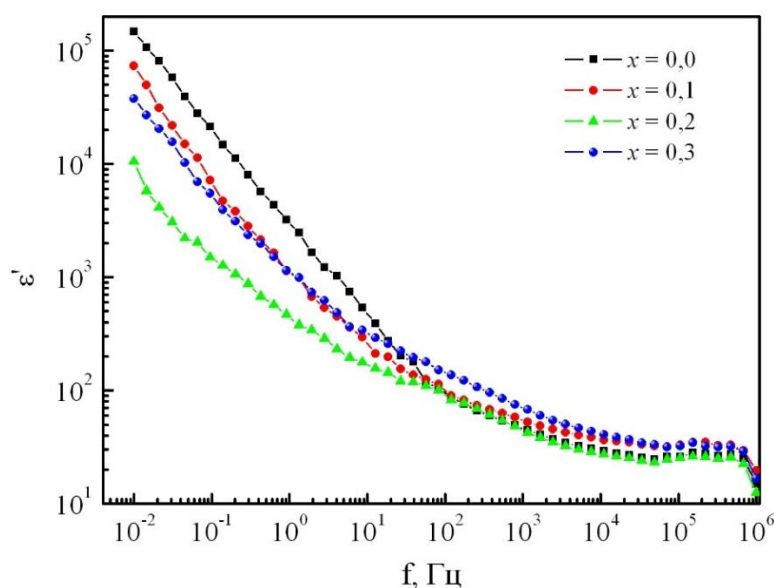


Рис. 7.14. Залежність дійсної частини комплексної діелектричної проникності феритів системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ від частоти

З рис. 7.14 видно, що за низьких частот ($f = 10^{-2}$ Гц) дійсна частина комплексної діелектричної проникності ε' фериту кобальту досягає значень порядку 10^5 , що є характерним для полікристалічних феритів. Разом з цим для феритів системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ значення ε' на низьких частотах є приблизно у $10^3 - 10^4$ разів більшим за це значення при частоті $f > 10^4$ Гц. Очевидно, що при $f > 10^4$ Гц поляризація не встигає за швидкою зміною електричного поля, що і

призводить до суттєвого зменшення дійсної частини комплексної діелектричної проникності.

Той факт, що діелектрична проникність чи, відповідно, її дійсна частина ε' більша за одиницю, пов'язаний зі здатністю феритів, в тому числі й нікель-кобальтових феритів, поляризуватися в електричному полі. На сьогодні розрізняють електронну, йонну і орієнтаційну поляризації. Електронна поляризація виникає внаслідок утворення під дією електричного поля диполів завдяки деформації електронної оболонки, а йонна – в результаті зміщення позитивних і негативних йонів в протилежних один одному напрямках. Під час орієнтаційної поляризації електричні диполі уже присутні в речовині і тільки орієнтуються під дією електричного поля.

Окрім цього, в гетерогенних речовинах, до яких в більшості випадків слід віднести ферити, виникає додаткова поляризація, зумовлена накопиченням електричних зарядів на межах включень, які представляють собою поверхневі шари на межах зерен, що відрізняються за властивостями від кристалітів. Дисперсія діелектричної проникності, судячи з рис. 7.14, має релаксаційний характер, оскільки криві залежностей $\varepsilon'(f)$ спадають монотонно. Таким чином, нікель-кобальтовим феритам, окрім поляризації, пов'язаної з неоднорідністю матеріалів, притаманна орієнтаційна поляризація.

З іншого боку, в ідеальних йонних кристалах, як правило, не існує постійних диполів, тому в них не повинна була б спостерігатися орієнтаційна поляризація. Проте, електричні диполі можуть виникати поблизу дефектів, наприклад, вакансій чи поляронів.

Отриману частотну залежність ε' можна наближено описати дисперсійною формулою:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (7.4)$$

де індекси 0 і ∞ відповідають граничним значенням $\omega = 0$ і $\omega \rightarrow \infty$, а τ – час релаксації, що залежить як від властивостей фериту, так і від конкретного геометричного розподілу неоднорідностей.

Таку поведінку ε' в залежності від частоти можна пояснити, використавши модель Купса, згідно якої окремі зерна фериту з питомим опором ρ_1 і діелектричною проникністю ε_1 покриті тонкими поверхневими шарами, які володіють зовсім іншими властивостями, що характеризуються відповідно величинами ρ_2 і ε_2 , причому $\rho_1 < \rho_2$. Внесок поляризації, зумовленої неоднорідністю матеріалу, в діелектричну провідність на низьких частотах описується співвідношенням:

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty \approx \frac{\varepsilon_2}{x} \approx \frac{\varepsilon_1}{x}, \quad (7.5)$$

де x – товщина поверхневого шару відносно розміру зерна ($x \ll 1$). Звідси випливає, що чим більшим є цей внесок, тим тоншим є поверхневий шар у порівнянні з лінійними розмірами зерна. Так, наприклад, для CoFe_2O_4 ($\varepsilon_0 = 10^5$, $\varepsilon_\infty = 10$ [31]) за умови, що $x = 10^{-3}$, діелектрична проникність $\varepsilon_2 = x \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) = 10^{-3} \cdot 10^4 = 10$.

Час релаксації можна визначити за формулою:

$$\tau = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2} + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 / x}{4\pi(\sigma_1 + \sigma_2 / x)} \approx \frac{\varepsilon_0}{4\pi\sigma_0}, \quad (7.6)$$

де σ_1 , σ_2 – питомі провідності зерен та поверхневих шарів відповідно, σ_0 – питома провідність (в абсолютних електростатичних одиницях) при $\omega = 0$. Таким чином, з виразу (7.6) випливає, що час релаксації зростає зі спаданням провідності зерен та зі зменшенням товщини шарів.

На рис. 7.15 зображено частотну залежність тангенса кута діелектричних втрат нікель-кобальтових феритів за температури 298 К. З даного рисунка видно, що з ростом йонів заміщення у фериті CoFe_2O_4 збільшується $\text{tg } \delta$. Разом з цим для заміщених йонами Ni^{2+} феритів в діапазоні частот $10^{-2} - 10^1$ Гц спостерігається різке спадання тангенса кута діелектричних втрат і за частоти $f = 10^3$ Гц $\text{tg } \delta \approx 1$.

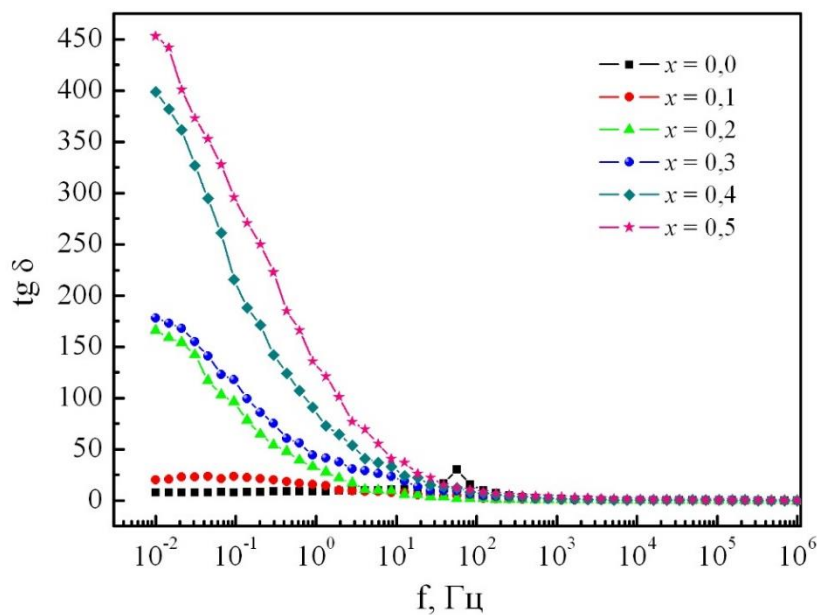


Рис. 7.15. Частотна залежність тангенсу втрат нікель-кобальтових феритів

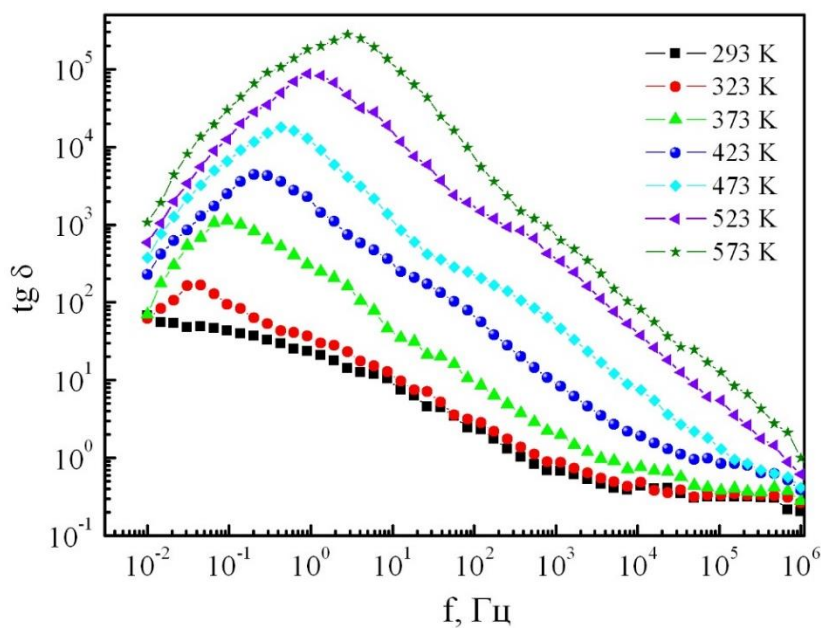


Рис. 7.16. Тангенс кута діелектричних втрат як функція частоти за різних температур

На рис. 7.16 зображено частотну залежність тангенса кута діелектричних втрат фериту $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$ для різних температур. За всіх температур, окрім кімнатної, на залежності $\text{tg } \delta(f)$ присутній пік, після якого спостерігається загальна тенденція зменшення величини діелектричних втрат зі збільшенням

частоти. При цьому, варто зауважити, що вищевказаний максимум з ростом температури збільшується і зсувається в область високих частот.

Так, наприклад, за температури 323 К пік на кривій залежності $\operatorname{tg} \delta(f)$ присутній при $f = 3,7 \cdot 10^{-2}$ Гц, при $T = 473$ К пік спостерігається на частоті $4,4 \cdot 10^{-1}$ Гц, а при $T = 573$ К – $f = 2,8$ Гц. Така поведінка частотної залежності тангенса кута діелектричних втрат вказує на наявність релаксаційних процесів у нікель-кобальтових феритах, які, ймовірно, пов'язані з осциляцією доменних стінок поблизу дефектів [388].

7.3. Частотна та температурна залежності питомої провідності феритів системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

На рис. 7.17 представлено частотну залежність дійсної частини питомої провідності фериту $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ у логарифмічних координатах. За кімнатної температури при $f > 10^3$ Гц залежність $\sigma'(f)$ починає зростати. Відхилення від лінійності частотної залежності дійсної частини електропровідності спостерігається для випадку, коли $T \leq 573$ К, причому частота, за якої відбувається відхилення від лінійності, збільшується з ростом температури, а за $T \geq 623$ К (рис. 7.17) вищевказана залежність є лінійною у досліджуваному діапазоні частот. Це свідчить про те, що в досліджуваних феритах має місце електропровідність на постійному струмі, внесок якої в діелектричний відгук зростає з температурою і стає домінуючим за $T \geq 623$ К. Варто відзначити, що для незаміщеного фериту кобальту внесок σ_{dc} в діелектричний відгук домінує вже при $T \geq 548$ К.

Величину σ_{dc} для нікель-кобальтових феритів за різних температур оцінено з використанням діаграм $\sigma''(\sigma')$ шляхом екстраполяції співвідношень між σ'' і σ' , які в області низьких частот мають вигляд відрізків прямих, до перетину з віссю абсцис (рис. 7.18 а для $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Для всіх зразків з ростом температури спостерігається збільшення σ_{dc} .

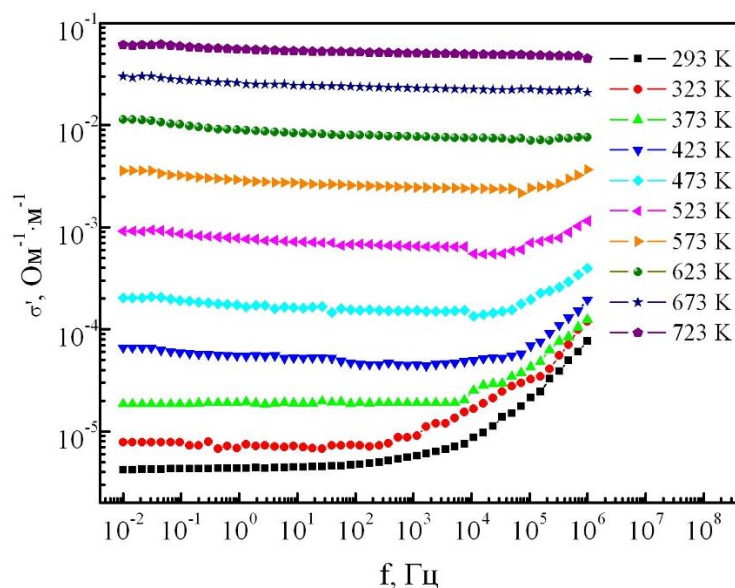


Рис. 7.17. Частотна залежність дійсної складової питомої провідності фериту $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за різних температур

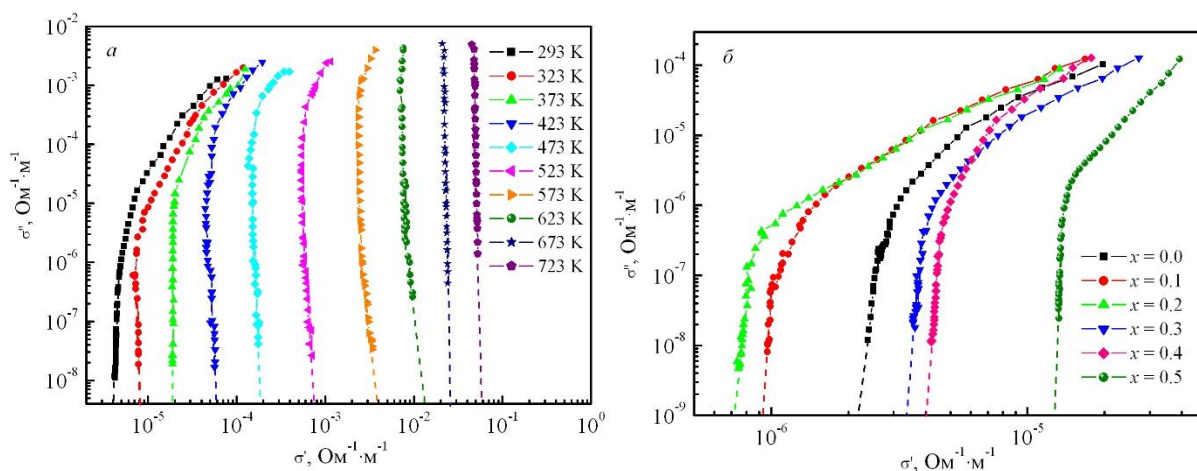


Рис. 7.18. Діаграми $\sigma''(\sigma')$: *a* – для $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за різних температур, *б* – для всіх складів феритів за $T = 298 \text{ K}$

Крім цього, на рис. 7.18 *б* наведено залежність $\sigma''(\sigma')$ для всіх досліджуваних складів феритів за температури 298 K. З рисунка видно, що до $x = 0,2$ питома електропровідність на постійному струмі спадає, після чого починає монотонно зростати. Значить, ймовірно, присутність певної кількості йонів Ni^{2+} у кобальтовому фериті перешкоджає утворенню йонів Fe^{2+} , які можуть появлятися внаслідок високотемпературного відпалу. Високий питомий опір зразків $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ свідчить, швидше за все,

про їх високу стехіометрію та присутність в октапідгратці незначної кількості, в порівнянні з іншими складами феритів, йонів Fe^{2+} .

Провідність феритів, як відомо, залежить від чистоти, хімічного складу матеріалів, температури і часу спікання, який впливає на мікроструктуру зразків [389]. Якщо не брати до уваги провідність, зумовлену дифузією заряджених йонів, яка для феритів є незначною і практично не відіграє важливої ролі, то єдиною причиною електричного струму залишається рух електронів. З точки зору зонної моделі електричний струм виникає внаслідок того, що електрони в частково заповнених зонах під дією електричного поля переходять у стани, що характеризуються більш високою енергією. В напівпровідниках в утворенні електричного струму можуть приймати участь як електрони, так і дірки. В зонній моделі електронні зіткнення характеризуються процесами релаксації, в результаті яких електрони, збуджені електричним полем в стани з більш високою енергією, повертаються в своє початкове положення.

Існують випадки, коли появу електричного струму можна описати за допомогою стрибкового механізму провідності Вервея. Якщо ферит відхиляється від стехіометричного складу, то провідність може бути зумовлена переходом електрона між різновалентними йонами одного ж елемента, при умові, що електрони, які приймають участь у створенні електричного струму, локалізовані головним чином в місцях розташування йонів. Експериментальною основою такого припущення є високий питомий опір і напівпровідникові властивості феритів.

З точки зору простої зонної моделі ці матеріали, скоріш за все, повинні були б володіти металічною провідністю, оскільки зона 3d-електронів заповнена лише частково. Якщо у фериті в октавузлах ґратки містяться йони одного й того ж елемента, валентності яких відрізняються на одиницю, то стан кристалу практично не зміниться в результаті процесу переносу електронів, а йони обмінюються тільки валентностями. В такому випадку стрибок електронів проходить досить просто. Електропровідність при достатньо

високій концентрації йонів зі змінною валентністю має високе значення і характеризується дуже низькою енергією активації.

Очевидно, що стрибки електронів між йонами з різною валентністю відбуваються також і за відсутності зовнішнього електричного поля. В такому випадку кристал знаходиться у стані динамічної рівноваги, при якому перенос заряду є статичним. Прикладення електричного поля впливає на статичний розподіл електронних стрибків, збільшуючи їх відносну частоту в деякому визначеному напрямку, внаслідок чого появляється електричний струм.

Енергія активації для активаційного механізму провідності, як правило, пов'язана з шириною забороненої зони або з відстанню донорного чи акцепторного рівня від дна зони провідності чи, відповідно, верху валентної зони. В такому випадку ріст провідності з температурою пов'язаний з ростом кількості носіїв заряду, в той час як рухливість з температурою змінюється несуттєво.

В стрибкоподібному механізмі енергія активації пов'язана зі зміною рухливості носіїв, а не з їх уворенням, тобто – це енергія, яка необхідна для подолання енергетичного бар'єру, який перешкоджає вільному переходу електронів від одного йона до другого. Тут під часом релаксації розуміють середній час, який електрон проводить поблизу будь-якого йону. Якщо τ можна описати рівнянням Арреніуса

$$\tau = \tau_{\infty} e^{-\frac{E_t}{kT}}, \quad (7.8)$$

то тоді для рухливості μ справедливе співвідношення:

$$\mu = AT^{-1} e^{-\frac{E_t}{kT}}. \quad (7.9)$$

На рис. 7.19 представлено залежності $\ln \sigma_{dc}$ від оберненої температури. Для нікель-кобальтових феритів за створення електричного струму можуть відповідати стрибки електронів між йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , а також стрибки дірок між такими йонами як Ni^{2+} і Ni^{3+} чи Co^{2+} і Co^{3+} [390].

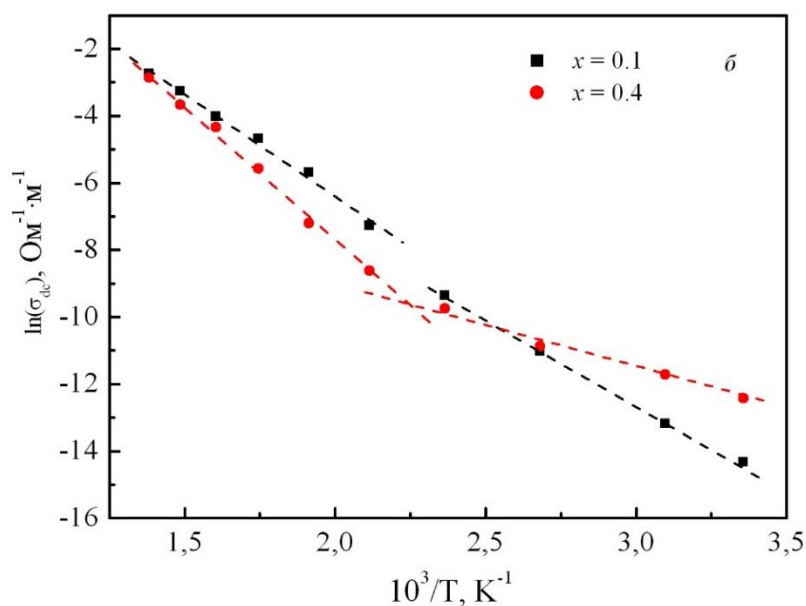


Рис. 7.19. Залежність логарифму питомої провідності постійного струму від оберненої температури для $Ni_{0,1}Co_{0,9}Fe_2O_4$ і $Ni_{0,4}Co_{0,6}Fe_2O_4$

З рис. 7.19 видно, що прямі лінії, які описують залежність $\ln(\sigma_{dc})$ від $10^3/T$, мають різний нахил в області низьких та високих температур. Більше того, явно виражений злам цієї залежності в області температур 425 – 445 К притаманний всім заміщеним йонами Ni^{2+} феритам, що пояснюється зміною механізму провідності.

Враховуючи формулу (7.7) та залежність $\ln \sigma_{dc}(T^{-1})$ встановлені в певних температурних областях енергії активації носіїв заряду постійного струму, які представлено у табл. 7.1. Варто зауважити, що за низьких температур енергія активації провідності зменшується зі збільшенням концентрації йонів Ni^{2+} та знаходиться у межах 0,17 – 0,49 еВ. Що стосується енергії активації провідності у високотемпературному інтервалі, то тут відсутня лінійна залежність її значень (0,49 – 0,63 еВ) з ростом вмісту йонів Ni^{2+} у складі системи $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$. Найбільшою величиною енергії активації володіє ферит складу $Ni_{0,2}Co_{0,8}Fe_2O_4$, причому E_A становить 0,63 еВ.

Зазвичай для феритів залежність $\ln \sigma_{dc}(T^{-1})$ не виражається однією прямою [292]. Наприклад, зміна енергії активації провідності, що спостерігаються за високих температур для марганцевого і мідного феритів,

пов'язана з точкою Кюрі, тобто з фазовим переходом, пов'язаним з характером магнітного впорядкування.

Таблиця 7.1

Провідні характеристики нікель-кобальтових феритів, де E_{A1} відповідає високим температурам, E_{A2} – низьким температурам

Склад, x	$\sigma_{dc} (T = 298 \text{ K}), \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$E_{A1}, \text{ eV}$	$E_{A2}, \text{ eV}$
0,0	$2,20 \cdot 10^{-6}$	0,49	0,49
0,1	$9,28 \cdot 10^{-7}$	0,52	0,45
0,2	$7,18 \cdot 10^{-7}$	0,63	0,27
0,3	$3,38 \cdot 10^{-6}$	0,56	0,25
0,4	$4,02 \cdot 10^{-6}$	0,51	0,21
0,5	$1,28 \cdot 10^{-5}$	0,50	0,17

Однак, для досліджуваних нікель-кобальтових феритів температура Кюрі є значно вищою за 445 К. З іншого боку в області температур від кімнатної до 360 – 400 К для всіх Ni-Co феритів енергія активації електропровідності постійного струму E_{A2} набагато менша в порівнянні з її значенням у високотемпературній області. Таким чином, в інтервалі температур 425 – 445 К має місце зміна механізму провідності.

Ефект Холла та термоелектричні властивості широко використовуються під час інтерпретації механізму провідності в напівпровідниках. Знак коефіцієнта Холла R_H дає важливу інформацію про тип провідності в напівпровідниках.

У напівпровідниках проводити електричний струм можуть як електрони, так і дірки. Що стосується феритів, то відповідно до механізму провідності Вервея, електропровідність зумовлена обміном електронів між катіонами в одній і тій же ж підґратці. У фериті кобальту провідність може бути пов'язана зі стрибками електронів (e^-) між йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} у октаедричних підґратках шпінелі. У тетраедричних підґратках дірка (e^+) втягується у процес перестрибування між йонами Co^{2+} і Co^{3+} [367].

Отже, у фериті нікелю провідність зумовлена стрибками електронів (e^-) між Fe^{2+} і Fe^{3+} , а дірки (e^+) беруть участь у процесі стрибків між йонами Ni^{2+} і

Ni^{3+} у октаедричних підґратках.

Таким чином, ймовірні механізми провідності у системі Ni-Co феритів складають $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ (n-тип) та $\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + e^+$ (р-тип) у В-підґратці, а $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + e^+$ (р-тип) у А-підґратці структури шпінелі. Перевага одного механізму провідності над іншим залежить від концентрації заміщених катіонів. Якщо у зразку домінує обмін дірок над електронним обміном, то ферит володіє n-типом провідності, або ж навпаки.

У табл. 7.2 наведені коефіцієнти Холла, тип провідності та концентрація носіїв заряду. З даної таблиці видно, що для зразків із $x < 0,4$ переважає електронний тип провідності, а для феритів складу $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ переважає дірковий тип провідності. Концентрація носіїв зменшується зі збільшенням вмісту Ni до $x = 0,2$ включно, після чого починає збільшуватися.

Таблиця 7.2

Параметри Холла для системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

x	$R_H, \text{см}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$	тип	$n, \text{см}^{-3}$
0,0	$- 2,34 \cdot 10^8$	n	$8,66 \cdot 10^{11}$
0,1	$- 5,48 \cdot 10^8$	n	$3,74 \cdot 10^{11}$
0,2	$- 6,05 \cdot 10^8$	n	$3,45 \cdot 10^{11}$
0,3	$- 4,10 \cdot 10^7$	n	$5,09 \cdot 10^{12}$
0,4	$+ 2,34 \cdot 10^7$	p	$8,93 \cdot 10^{12}$
0,5	$+ 6,47 \cdot 10^6$	p	$3,17 \cdot 10^{13}$

Механізм провідності у феритах $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ є стрибкоподібним переходом електронів між йонами Fe^{3+} і Fe^{2+} та домінуючим переходом дірок між йонами Ni^{2+} і Ni^{3+} . Число стрибків дірок між йонами Ni^{2+} і Ni^{3+} зростає при збільшенні концентрації йонів Ni^{2+} . Це пояснюється зменшенням кількості йонів Fe^{3+} в октаедричній підґратці та збільшенням їх кількості у тетраедричній підґратці.

Відомо, що в напівпровідникових матеріалах рухливість Холла знаходиться у межах від $10^{-5} \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ до $10^5 \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. У оксидах перехідних

елементів рухливість Холла невелика і знаходиться в діапазоні 10^{-5} $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ – 10^1 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [25]. Низькі значення рухливості характерні для механізму провідності цих речовин [289].

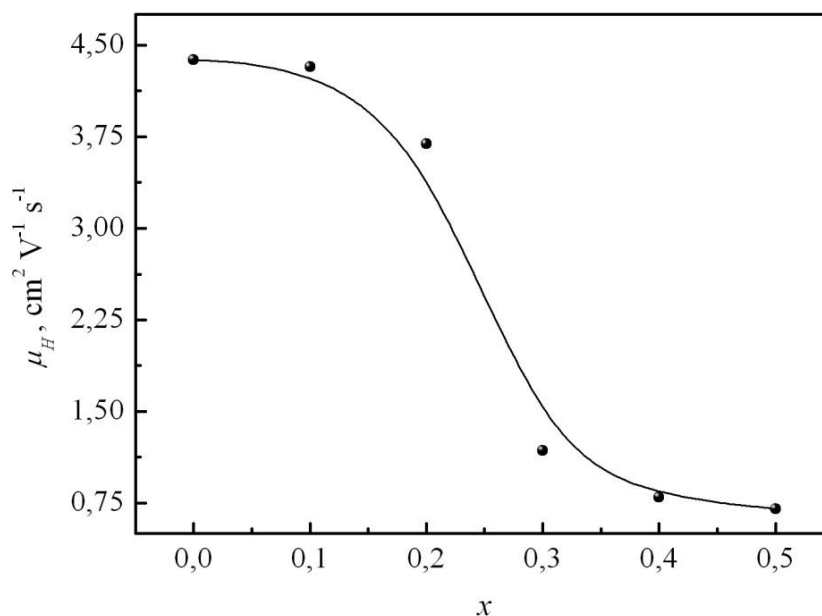


Рис. 7.20. Залежність холлівської рухливості від вмісту йонів Ni^{2+}

На рис. 7.20 показана залежність рухливості Холла від складу Ni-Co феритів. Різке зменшення рухливості Холла при збільшенні кількості йонів Ni^{2+} може бути пов'язане зі збільшенням концентрації носіїв заряду.

Таблиця 7.3

Температурна залежність параметрів Холла фериту кобальту

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	тип	$n, \text{см}^{-3}$	$\mu_H, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
20	293	n	$8,66 \cdot 10^{11}$	4,38
50	323	n	$8,69 \cdot 10^{11}$	8,45
80	353	n	$8,83 \cdot 10^{11}$	13,2
110	383	n	$8,85 \cdot 10^{11}$	64,5
140	413	n	$8,98 \cdot 10^{11}$	80,5
170	443	n	$9,05 \cdot 10^{11}$	98,4

В табл. 7.3 наведено параметри Холла для фериту CoFe_2O_4 . Слід відмітити, що з ростом температури концентрація носіїв заряду практично не змінюється ($8,66 \cdot 10^{11}$ – $9,05 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$), в той час як рухливість суттєво зростає

з температурою ($4,38 - 9,84 \cdot 10^1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), завдяки чому залежність логарифму питомої провідності постійного струму від оберненої температури є лінійною.

7.4. Температурна залежність початкової магнітної проникності нікель-кобальтових феритів

Початкова магнітна проникність μ_i є важливою магнітною характеристикою матеріалів. Як правило, величина μ_i залежить від двох факторів [391], а саме: вкладу обертання спінів та вкладу зміщення доменних стінок. Однак, вклад обертання спінів є набагато меншим за вклад зміщення доменних стінок [392], тому, зазвичай, початкова магнітна проникність описується виразом:

$$\mu_i - 1 = \frac{3\pi M_s^2 D}{4\gamma}, \quad (7.10)$$

де M_s – намагніченість насичення, D – середній розмір зерна, γ – енергія границі магнітних доменів, яка пропорційна константі кристалографічної анізотропії K_1 [393, 394].

Відомо, що намагніченість насичення і константа анізотропії зменшуються із збільшенням температури. Разом з цим K_1 спадає швидше за M_s . Початкова магнітна проникність набуде максимального значення при $K_1 \rightarrow 0$ [395] згідно з виразом:

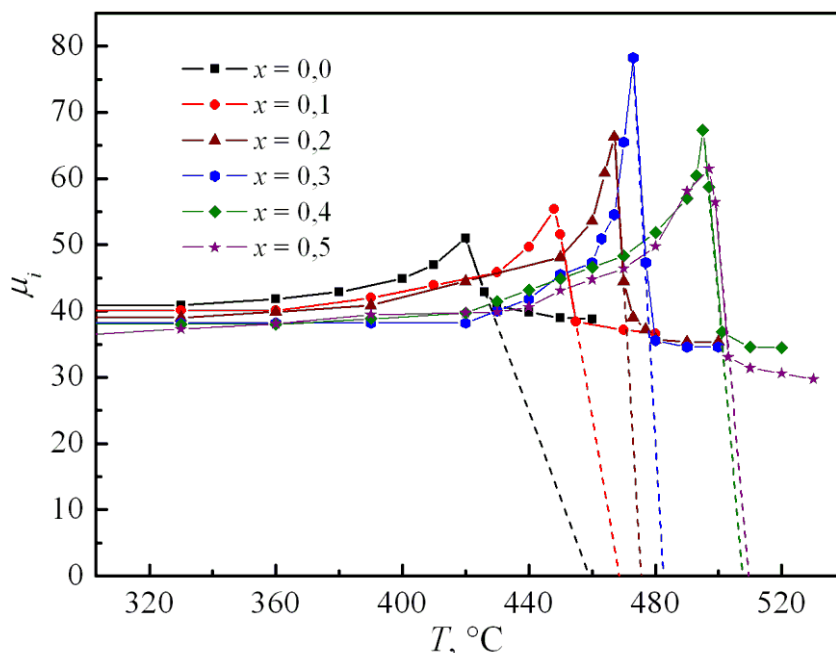
$$\mu_i \approx \frac{M_s^2 D}{\sqrt{K_1}}. \quad (7.11)$$

На рис. 7.21 наведено залежність початкової магнітної проникності феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ від температури. З рис. 6.21 видно, що за певної температури для кожного складу досліджуваної системи магнітна проникність досягає свого максимального значення, після чого різко знижується. Аналогічне явище вже спостерігалось у літературі в Li-Cu [396], Cu-Zn [397],

Mg-Cu-Zn [398] та інших феритах. Варто відзначити, що така поведінка залежності $\mu_i(T)$, відповідно до моделі Глобу, свідчить про високу однорідність всіх зразків [399]. Виходячи з цього, найбільш однорідним є зразок $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Відомо [309], що для початкової магнітної проникності спостерігається максимум при температурі дещо нижчій за точку Кюрі. Тому для визначення істинної температури Кюрі феритів було проведено лінійну екстраполяцію найбільш різкої ділянки залежності $\mu_i(T)$ до перетину з віссю абсцис.

Такий характер температурної залежності початкової магнітної проникності пояснюється підвищенням рухливості доменних стінок із зростанням температури, що сприяє росту намагніченості. Проте процес інтенсифікації руху меж доменів не може протікати безмежно. Дійсно, після досягнення температури Кюрі тепловий рух стає настільки інтенсивним, що його енергії досить для руйнації доменів. Це означає, що речовина втрачає свої феромагнітні властивості і переходить у парамагнітний стан.



7.21. Температурна залежність магнітної проникності
нікель-кобальтових феритів

З іншого боку, збільшення μ_i при підвищенні температури пояснюється

зменшенням констант магнітострикції і магнітної кристалографічної анізотропії, тобто при нагріванні ферримагнетика послаблюються сили, що протидіють зміщенню доменних границь і повороту магнітних моментів доменів. Високотемпературний спад магнітної проникності за $T > T_{max}$ пов'язаний з різким зменшенням намагніченості доменів.

В табл. 7.4 представлено значення температури Кюрі та магнітної проникності (за кімнатної температури) для всіх зразків. Аналізуючи табличні дані, варто відмітити, що зі збільшенням ступеня заміщення початкова магнітна проникність μ_i спадає, а температури Кюрі T_c – зростає.

Таблиця 7.4

Залежність початкової магнітної проникності та температури Кюрі від ступеня заміщення x

Ступінь заміщення, x	μ_i	$T_c, ^\circ\text{C}$	T_c, K
0,0	38,8	459	732
0,1	37,1	468	741
0,2	35,4	476	749
0,3	34,6	483	756
0,4	34,5	507	780
0,5	33,1	509	782

Температура Кюрі визначається найсильнішою обмінною взаємодією, тобто надобмінною $A-B$ взаємодією. В роботі [212] було встановлено, що заміщення в системі $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ катіонів Co^{2+} на катіони Ni^{2+} призводить до посилення надобмінної $A-B$ взаємодії, що виражається в монотонному зростанні температури Кюрі. Разом з цим, посилення обмінної взаємодії між катіонами A та B підґраток шпінелі при збільшенні параметра x призводить до збільшення констант кристалографічної анізотропії і магнітострикції. Завдяки цьому в слабких полях, як правило, спадає початкова магнітна проникність.

З літературних даних відомо [25], що для крупнокристалічного фериту CoFe_2O_4 , отриманого за допомогою керамічної технології, температура Кюрі

становить близько 520 °C (793 K). Однак, судячи за даними табл. 7.4, T_c для зразка цього ж складу є значно нижчою за вище вказану температуру. Більше того, така ж тенденція зберігається і для інших зразків системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Зниження температури Кюрі, в порівнянні з крупнокристалічними зразками, може бути пов'язане зі збільшенням відстані між магнітними моментами A і B підґраток досліджуваної системи, що підтверджується збільшенням параметра ґратки a .

Окрім цього, відомо, що чим менший розмір зерен, тим більш помітним є вплив різних факторів на стан поверхневих шарів, а відповідно, і на властивості зразка в цілому. Очевидно, чим більша частина атомів в складі цих дрібних частинок відноситься до поверхневого шару, тим більше обмінних зв'язків між атомами виявляться обірваними. Тому за даними точки Кюрі існує можливість отримання кількісної інформації про особливості будови поверхневого шару наночастинки.

Вважаючи частинки сферичними з однаковим радіусом r , можна припустити, що у поверхневих магнітно-активних атомів буде обірваною половина обмінних зв'язків, завдяки яким й існує магнітне впорядкування всередині частинки нижче її точки Кюрі. У випадку крупнокристалічної частинки число обмінних зв'язків на одиницю об'єму дорівнює n , тоді для поверхневих магнітно-активних атомів наночастинки це число становитиме $n/2$. Вважаючи, що температура Кюрі для наночастинки пропорційна середньому для неї числу обмінних зв'язків, то відношення температур Кюрі нано- та крупнокристалічної частинки можна виразити формулою:

$$\frac{T_c'}{T_c} = 1 - \frac{3\Delta r}{2r}, \quad (7.12)$$

де Δr – товщина шару з наполовину обірваними обмінними зв'язками. В даному випадку Δr – усереднений параметр, що характеризує особливості дефектної структури наночастинок. Тобто, чим менші частинки за розмірами, тим на більшу ефективну товщину Δr поширюються порушення їх магнітної

структури. З виразу (6.16) випливає, що при $T_c' \rightarrow T_c$ параметр $\Delta r \rightarrow 0$.

При дослідженні нікель-кобальтових феритів, синтезованих з використанням механохімічного процесу, автори роботи [400] отримали для фериту кобальту з розміром кристалітів близько 200 нм значення температури Кюрі, що дорівнює 789 К, в той час як для фериту того ж хімічного складу, одержаного за допомогою керамічної технології, $T_c = 793$ К. Провівши розрахунки, встановлено параметр дефектності для фериту CoFe_2O_4 , з розміром 200 нм, який становить 0,51 нм. Виходячи з аналогічних міркувань, для досліджуваного кільця при $x = 0,0$ ($\langle D \rangle = 42$ нм) отримано $\Delta r = 1,64$ нм. Очевидно, що отримані значення температури Кюрі для феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ можна пояснити проявом розмірних ефектів.

Підтвердженням цього є близькі за величиною експериментально отримані значення температури Кюрі для зразків з $x = 0,4$ та $x = 0,5$. З рис. 6.19 чітко видно, що розмір частинок спеченого зразка $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ є значно більшим за частинки $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Саме тому температура Кюрі кільця $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ відхиляється в сторону вищих температур від лінійної залежності $T_c(x)$.

7.4. Вплив заміщення йонами Ni^{2+} на магнітні характеристики феритів кобальту

На сьогодні, інтерес до ультрадисперсних магнітних матеріалів, які є однодоменними, має як теоретичний, так і практичний аспекти. Такі матеріали здатні зберігати остаточну намагніченість, що лежить в основі технології магнітного запису та зберігання інформації. Ця особливість визначається наступними факторами: геометричними і магнітними характеристиками кристалітів, їх хімічним складом, розподілом у немагнітній матриці, а також термодинамічним станом, в якому відбувається намагнічування системи.

В нанокристалічних феритах магнітний момент поблизу поверхні є неупорядкованим. В таких частинках через обмінну взаємодію між їх об'ємом

та поверхнею виникають різні розподіли намагніченості, тому теорія метастабільного стану остаточної намагніченості феритів потребує вивчення. Не дивлячись на деякі здобутки у цьому напрямку, в цілому проблема залишається актуальною, так як недостатні теоретичні та експериментальні дослідження обмежують можливість аналізу з єдиних позицій магнітних станів та властивостей феритів, зокрема процесів їх перемагнічування, параметрів петель гістерезису та питомої намагніченості насичення.

На рис. 7.22 наведено сімейство динамічних петель гістерезису для фериту кобальту за частоти 200 Гц. Відомо, що зі збільшенням напруженості магнітного поля зростає магнітна індукція i , відповідно, намагніченість зразка, а крива, створена вершинами сімейства петель перемагнічування, є основною кривою намагнічування. З рис. 7.22 видно, що у слабких полях форма петлі гістерезису є еліпсоподібною за рахунок високої коерцитивної сили, якою, як правило, володіють ферити кобальту.

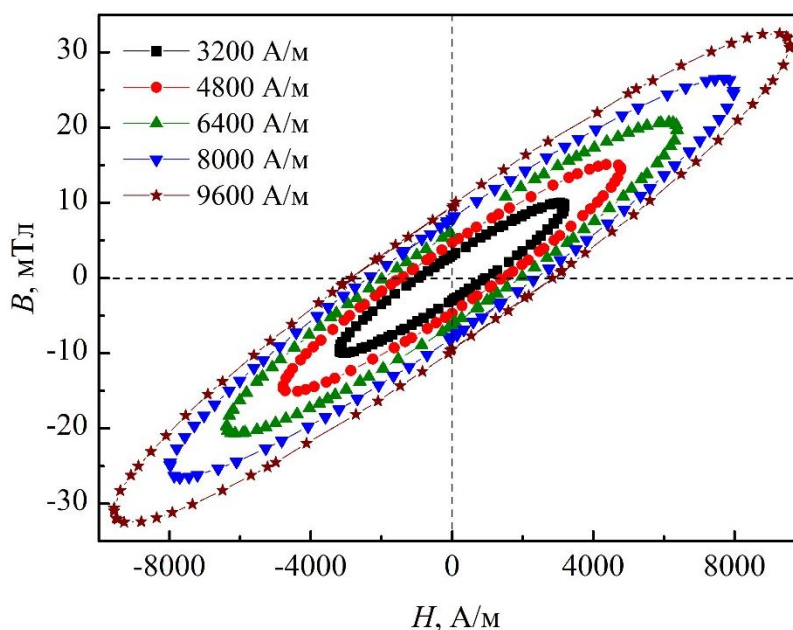


Рис. 7.22. Частинні петлі гістерезису фериту кобальту, отримані у слабких магнітних полях за частоти 200 Гц

На рис. 7.23 наведено петлі гістерезису фериту $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за різних частот. Слід відмітити, що для даного складу нікель-кобальтового фериту зі збільшенням частоти магнітних вимірювань площа петлі гістерезису

зменшується, що вказує на зниження втрат на перемагнічування зразка. Що стосується магнітної індукції, то її значення зростає за напруженості магнітного поля $H = 8000$ А/м з 22 мТл за частоти 50 Гц (рис. 7.23 а) до 30 мТл за частоти 200 Гц (рис. 7.23 б).

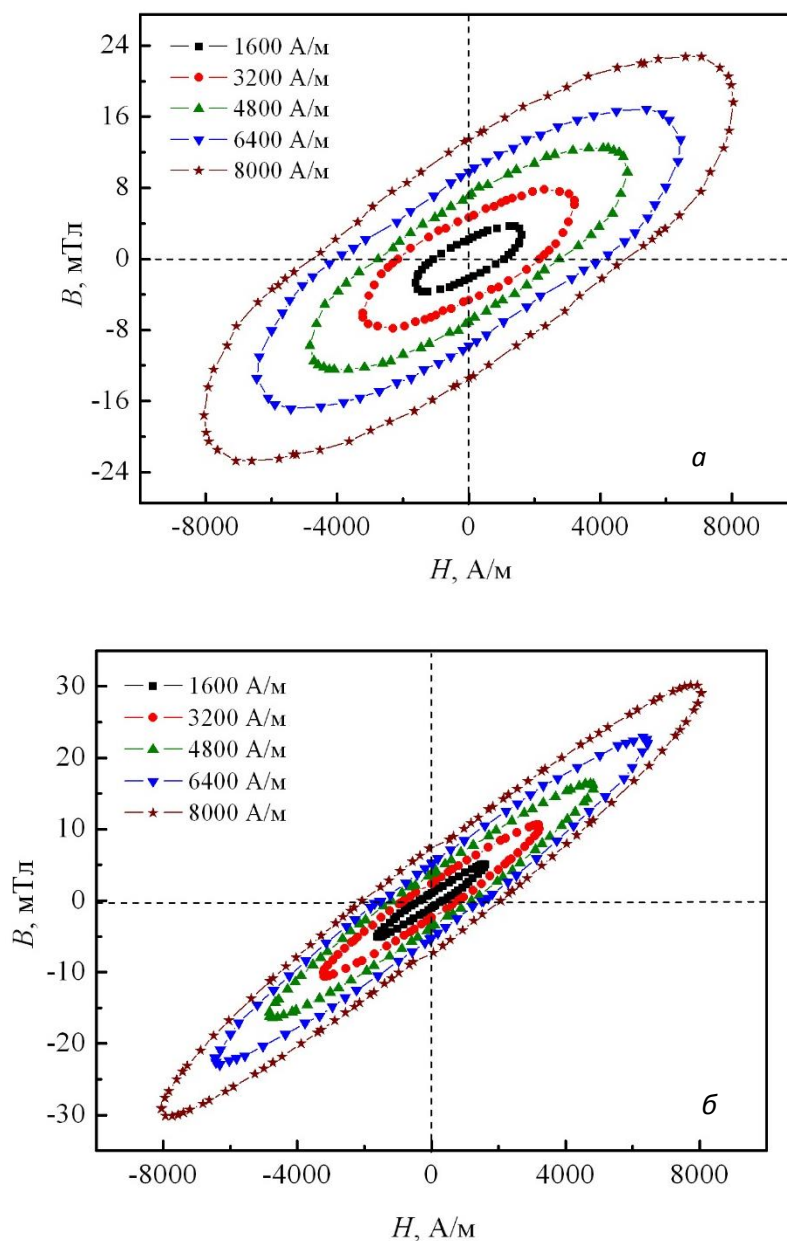


Рис. 7.23. Частинні петлі гістерезису фериту $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, отримані у слабких магнітних полях: а – за частоти 50 Гц, б – 200 Гц

Згідно квантової теорії, всі властивості феромагнетиків, зокрема і феритів, обумовлені доменною структурою їх кристалітів. Відомо, що розмір домену для феритів, створених за керамічною технологією, складає близько одного

мікрометра. Магнітні моменти атомів у домені орієнтовані паралельно до певного кристалографічного напрямку. За відсутності зовнішнього магнітного поля, кожен домен знаходиться у стані технічного насичення, так як магнітний момент домену у близько 10^{15} разів більший за магнітний момент окремого атома.

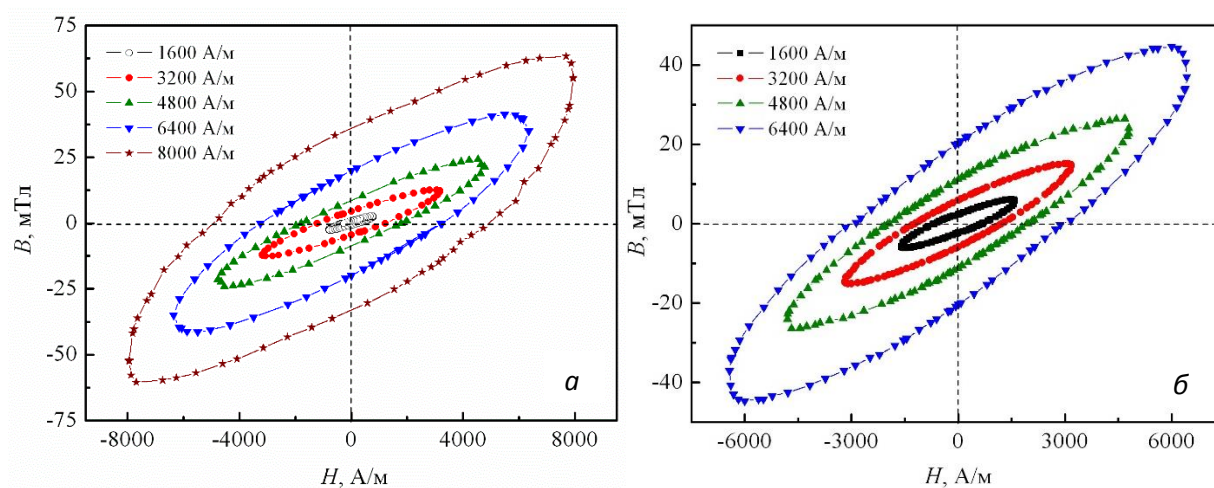


Рис. 7.24. Частинні петлі гістерезису за частоти 200 Гц:

a – $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, *б* – $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

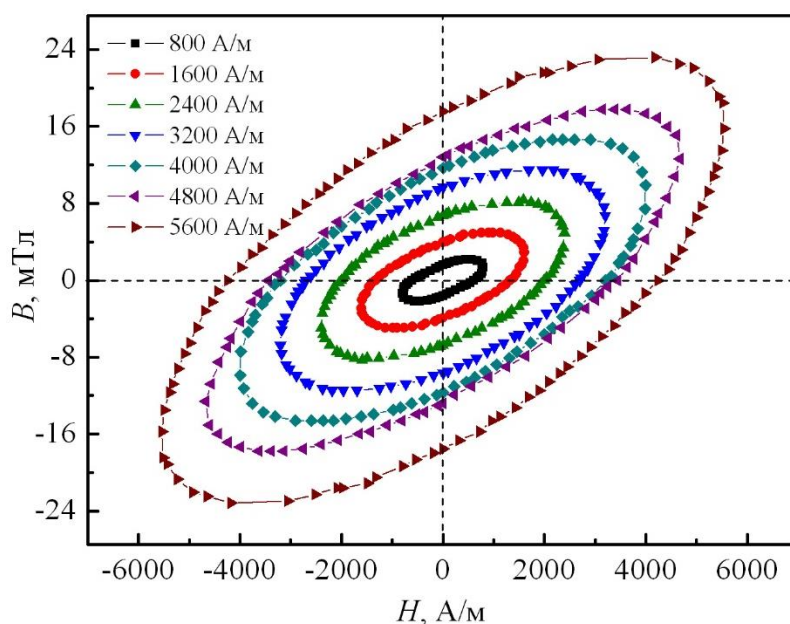


Рис. 7.25. Частинні петлі гістерезису фериту $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
за частоти 50 Гц

Що стосується магнітних моментів окремих доменів, то вони по-різному напрямлені, до того ж хаотично, внаслідок чого у матеріалі утворюються

замкнуті магнітні лінії, тому повний магнітний момент феритів дорівнює нулю. Поділ зразка на домени обмежується енергією, яку необхідно затратити на утворення границь між ними.

Залежність магнітної індукції від напруженості магнітного поля характеризує крива намагнічування, хід якої суттєво залежить від зовнішніх умов і передісторії магнітного стану.

На рис. 7.24 наведено петлі гістерезису для феритів складів $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, які аналогічно до фериту кобальту мають еліпсоподібний вигляд. Варто зауважити, що для заміщених йонами Ni^{2+} феритів кобальту також спостерігається зниження магнітних втрат з ростом частоти вимірювань. Так, наприклад, за частоти 50 Гц (рис. 7.25) форма петлі гістерезису є більш опуклою та має більшу площу, ніж петля гістерезису, виміряна за частоти 200 Гц (7.24 б).

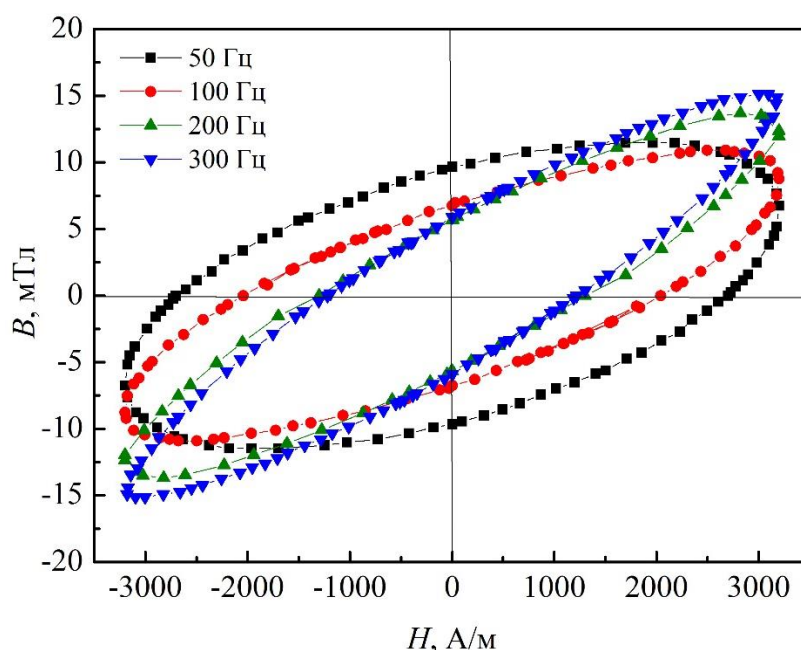


Рис. 7.26. Перемагнічування фериту $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за $H = 3200 \text{ А/м}$

На рис. 7.26 наведено петлі гістерезису для нікель-кобальтового фериту за $x = 0,5$, з якого видно, що зі збільшенням частоти вимірювань коерцитивна сила спадає, в той час як магнітна індукція збільшується з 10,7 мТл до 15,1 мТл. В табл. 7.5 наведено параметри петель гістерезису для зразка $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Як бачимо, зі збільшенням магнітного поля зростають такі

магнітні характеристики як коерцитивна сила H_C , залишкова індукція B_r та максимальне значення індукції B_{max} , виміряної за магнітного поля величиною 3200 А/м та 4800 А/м, відповідно.

Таблиця 7.5

Параметри петель гістерезису, отримані під час перемагнічування
фериту $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

3200 А/м				4800 А/м		
f , Гц	H_C , А/м	B_r , мТл	B_{max} , мТл	H_C , А/м	B_r , мТл	B_{max} , мТл
50	2686	9,6	10,7	3450	15,0	16,1
100	2042	6,7	11,2	2782	12,9	25,1
200	1307	6,0	13,5	2035	11,6	26,3
300	1187	5,9	15,1	1909	11,5	32,2

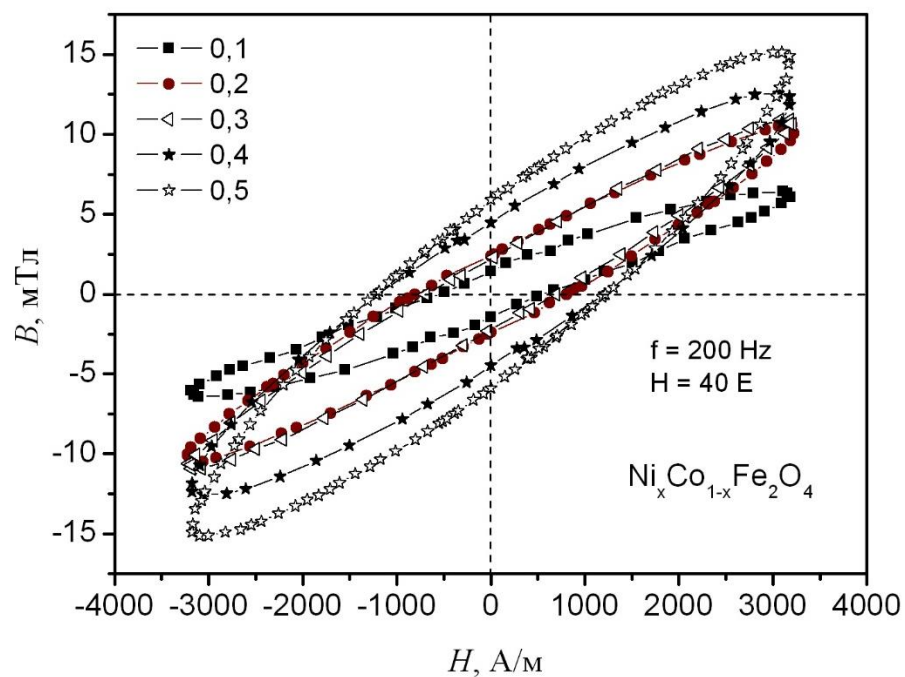


Рис. 7.27. Перемагнічування нікель-кобальтових феритів
за $H = 3200$ А/м

На рис. 7.27 наведено перемагнічування феритів складу $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за частоти 200 Гц у слабкому магнітному полі. Як бачимо, зі збільшенням вмісту іонів Ni^{2+} зростає B_{max} та залишкова індукція B_r , причому коерцитивна сила H_C зменшується монотонно.

В табл. 7.6 наведено параметри петель гістерезису Ni-Co феритів у магнітних полях 6400 А/м та 8000 А/м. Для зразків CoFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ з ростом заміщення спадає коерцитивна сила з 1961 А/м до 1288 А/м у магнітному полі 6400 А/м та з 2371 А/м до 1847 А/м у магнітному полі 8000 А/м, при цьому для складів $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ H_C суттєво зростає та досягає величин 4796 А/м та 6839 А/м у магнітному полі 8000 А/м. Зауважимо, що залишкова індукція B_r та максимальне значення індукції B_{max} зростають зі збільшенням вмісту йонів нікелю, причому для $x = 0,4$ та $x = 0,5$ значення вищевказаних параметрів суттєво збільшуються. Так, наприклад, для фериту $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $B_{max} = 63,1$ мТл, в той час як для $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ максимальне значення індукції становить 115,2 мТл у магнітному полі 8000 А/м.

Таблиця 7.6

Параметри петель гістерезису отриманих під час перемагнічування
феритів $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

6400 А/м				8000 А/м		
x	H_C , А/м	B_r , мТл	B_{max} , мТл	H_C , А/м	B_r , мТл	B_{max} , мТл
0,0	1961	4,2	19,4	2371	7,9	26,6
0,1	1803	4,8	20,9	2172	8,0	28,2
0,2	1636	5,5	22,0	2081	8,4	30,7
0,3	1288	10,1	28,3	1847	15,9	33,8
0,4	2722	20,2	39,8	4796	36,0	63,1
0,5	2940	20,4	45,4	6839	98,8	115,2

Властивості намагніченості суттєво залежать від магнітного стану кристалітів, причому однодоменні кристаліти є носіями найбільш стабільної намагніченості. Відомо [401], що петля гістерезису зразків, кристаліти яких знаходяться у однодоменному чи квазіоднодоменному станах, має прямокутну, або близьку до неї форму.

На рис. 7.28 наведено петлі гістерезису феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, виміряні у магнітному полі 8000 А/м. Зауважимо, що, залежно від кількості йонів заміщення, петлі відрізняються за формою та наближаються до

прямокутної, зокрема це суттєво стосується зразка $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Для фериту складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ розмір ОКР становить 65 нм, а для $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 94 нм. Для зразка із $x = 0,5$ різке зростання H_C відбувається у зв'язку з різким зменшенням розміру ОКР з 94 нм до 65 нм. Що стосується зразка $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, то збільшення коерцитивної сили пов'язане з порівняно великим розміром кристалітів, по відношенню до інших складів нікель-кобальтових феритів, причому розмір ОКР наближається до значення D_{crit} , за якого H_C є максимальною. Судячи з вищенаведеного та форми петлі гістерезису для фериту складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ критичний розмір, за якого кристаліти перебувають в однодоменому стані, є близьким до 65 нм.

В роботі [362] автори відмітили, що для фериту кобальту форма та параметри петель гістерезису також залежали від розмірів кристалітів, на величину яких впливає температура відпалу. Так, наприклад для кристалітів з розмірами близько 40 нм, отриманих у процесі відпалу за температури 600 °С (873 К), площа петлі гістерезису збільшується, в порівнянні з параметрами петлі переманічування для кристалітів з розмірами близько 20 нм, при цьому зростає значення коерцитивної сили (рис. 7.29).

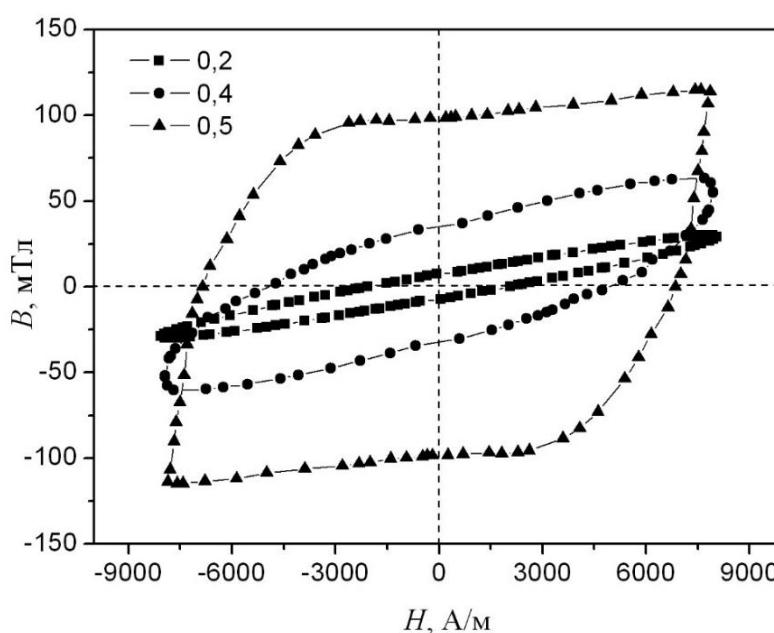


Рис. 7.28. Переманічування нікель-кобальтових феритів
за $H = 8000 \text{ A/m}$

Для зерен, що знаходяться у дводоменному чи у метастабільному квазіоднодоменному станах, процес намагнічування пов'язаний з переходом через проміжні дводоменні стани. Перемагнічування таких матеріалів відбувається практично оборотно, тому коерцитивна сила близька до нуля. Таким чином, процес намагнічування феритів з малими кристалітами суттєво відрізняється від крупнокристалічних матеріалів та залежить від їх магнітного стану за $H = 0$.

Крім цього, розмір кристалітів та їх опуклість суттєво впливають не тільки на форму петлі гістерезису, але і на розташування такої критичної точки, як коерцитивна сила. Зауважимо, що немонотонність зміни H_C залежить від опуклості кристалітів. Зростання коерцитивної сили визначається внеском анізотропії форми зерна.

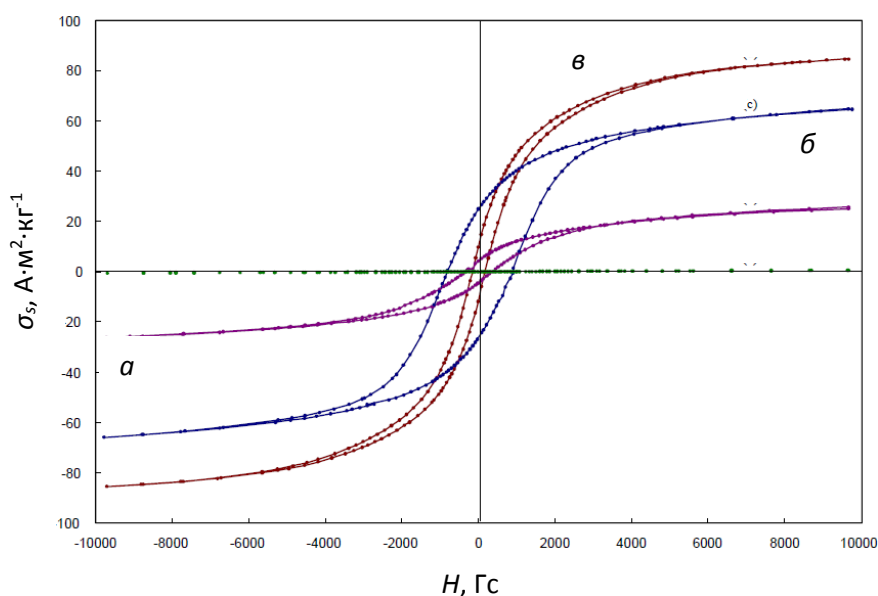


Рис. 7.29. Криві гістерезису для CoFe_2O_4 , виміряні за різних температур відпалу: *a* – 400 °C, *б* – 600 °C та *в* – 1200 °C [362]

Зменшення коерцитивної сили зі збільшенням розмірів кристалітів пов'язано з їх переходом в неоднорідний, тобто квазіоднодоменний чи дводоменний стан. Збільшення неоднорідності розподілу магнітного моменту зерна сприяє росту оборотної намагніченості, що веде до вказаної вище поведінки H_C . Варто відмітити, що зі зменшенням анізотропії намагніченість

неоднорідно розподіляється у зерні. Збільшення неоднорідності перешкоджає розвитку зворотних процесів намагнічування, які впливають на форму петлі гістерезису у області насичення.

Збільшення опуклості двухдоменних частинок може призвести до їх переходу у квазіоднодоменний або однорідний стан, при цьому ступінь однорідності магнітного моменту зерна зростає. Для частинок, що знаходяться за $H = 0$ в однодоменному (~ 70 нм) чи квазіоднодоменному (> 100 нм) станах [401], магнітне поле вимірювань, як правило, співпадає з коерцитивною силою, яка залежить від розміру та опуклості зерна. Що стосується зразків з кристалітами, розміри яких перевищують 160 нм, то вони перемагнічуються неоднорідно. Таким чином, значення коерцитивної сили зменшується з ростом розмірів кристалітів і може змінюватися немонотонно зі збільшенням їх опуклості.

Таблиця 7.7

Параметри остаточних петель гістерезису феритів $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

x	H_C , А/м	B_r , мТл	B_{max} , мТл
0,0	26237	387,5	470,2
0,1	24570	364,3	451,7
0,2	23758	350,1	437,5
0,3	21953	335,9	402,9
0,4	21869	331,6	374,7
0,5	19543	327,2	335,8

В табл. 7.7 наведено магнітні параметри остаточних петель гістерезису нікель-кобальтових феритів, виміряних у магнітному полі 40000 А/м за частоти 200 Гц. Індукція насичення для даних зразків із ростом заміщення йонами Ni^{2+} зменшується з 470,2 мТл до 335,8 мТл, так як магнітний момент $\text{Co}^{2+} = 3 \mu_B$, а для $\text{Ni}^{2+} = 2 \mu_B$. Крім цього, результуючий магнітний момент m системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ також зменшується із заміщенням йонів кобальту йонами нікелю. Відмітимо, що коерцитивна сила зменшується зі збільшенням x , причому така ж поведінка є характерна і для залишкової намагніченості

насичення. Це пов'язано з різним розміром кристалітів, що впливає на процеси перемагнічування та параметри петель гістерезису.

Згідно катіонного розподілу за підґратками структури шпінелі можна знайти магнітний момент m на формульну одиницю у магнетонах Бора. Залежність питомої намагніченості насичення та магнітного моменту описується співвідношенням [402]:

$$\sigma_{sth} = \frac{5585 \cdot m}{M}, \quad (7.13)$$

де M – молярна маса феритів.

Таблиця 7.8

Магнітні характеристики нікель-кобальтових феритів

x	M , г/моль	m_A , μ_B	m_B , μ_B	m , μ_B	σ_{sth} , $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	σ_s , $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$
0,0	234, 62	4,18	8,73	4,55	108,3	99,2
0,1	234, 60	4,26	8,64	4,38	104,3	93,5
0,2	234, 57	4,32	8,48	4,16	99,0	89,6
0,3	234, 55	4,33	8,23	3,90	92,9	86,1
0,4	234, 53	4,50	8,10	3,60	85,7	80,4
0,5	234, 50	4,58	7,83	3,25	77,4	70,2

В табл. 7.8 наведено розрахований магнітний момент та питому намагніченість насичення для нікель-кобальтових зразків. З таблиці видно, що питома намагніченість насичення зменшується із заміщенням йонами Ni^{2+} йонів Co^{2+} . Розраховані значення питомої намагніченості насичення з петель магнітного гістерезису є близькі за значенням до σ_{sth} , отриманих з катіонного розподілу нікель-кобальтових феритів.

В роботі [403] автори для фериту $CoFe_2O_4$ отримали значення питомої намагніченості насичення $56,8 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$, а в роботі [362] – $\sigma_s = 84,5 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$, що є дещо нижче за $99,2 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$. В роботі [404] для фериту складу $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$, спеченого за температури $1100^\circ C$ ($1327 K$) намагніченість насичення становила $70,0 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$, а за $T = 1200^\circ C$ ($1473 K$) $\sigma_s = 62,0 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$.

Таким чином, в даному розділі приведено результати електромагнітного дослідження нікель-кобальтових феритів ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $0,0 \leq x \leq 0,5$) у залежності від вмісту йонів заміщення. Встановлено, що спектри імпедансу феритів за кімнатної температури включають як зернові, так і міжзеренні ефекти, причому ефект міжзеренних границь для фериту CoFe_2O_4 є найбільшим. Основною тенденцією частотної залежності дійсної ε' та уявної ε'' частин комплексної діелектричної проникності є їх зменшення з ростом частоти, що пояснюється за допомогою механізму поляризаційного процесу у феритах. Виявлено, що за частоти $> 1,67$ кГц тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta < 1$, при цьому зі збільшенням температури вищевказана частота зростає.

Встановлено, що питома електропровідність на постійному струмі спадає до $x = 0,2$, після чого починає монотонно зростати. Для фериту CoFe_2O_4 температурна залежність провідності виникає лише за рахунок збільшення рухливості, а не за рахунок збільшення кількості носіїв заряду. Виявлено, що для феритів за $x < 0,4$ переважає електронний тип провідності, а для феритів складу $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – дірковий. Концентрація носіїв заряду зменшується зі збільшенням вмісту Ni до $x = 0,2$ включно. Встановлено, що заміщення в системі $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ катіонів Co^{2+} на катіони Ni^{2+} призводить до посилення надобмінної А-В взаємодії, що веде до спадання початкової магнітної проникності від 38,8 до 33,1 та до монотонного зростання температури Кюрі T_c від 732 К до 782 К. Встановлено, що нікель-кобальтові ферити володіють вищою питомою намагніченістю, в порівнянні з їх аналогами, отриманими керамічним методом. Це зумовлено дрібним розміром кристалітів, що впливає на величину коерцетивної сили та дозволяє без значних втрат намагнітити зразки до стану технічного насичення в достатньо низьких магнітних полях.

Література до розділу

25, 31, 167, 212, 289, 292, 309, 336, 362, 367, 382 – 404.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Вперше з єдиних позицій встановлені закономірності взаємозв'язку між умовами синтезу ЗГА-методом нанорозмірних феритів складів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$), $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,6$) і $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) та їх морфологією, структурою, магнітними, електричними і діелектричними властивостями. Показано вплив йонів заміщення Cr^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} нікелевих феритів на структуру, електромагнітні та механічні характеристики виготовлених з них осердь котушок індуктивності.

1. Встановлено вплив кислотності колоїдного розчину на процеси формування структури та морфології частинок феритів NiFe_2O_4 під час їх синтезу ЗГА-методом із використанням лимонної кислоти. Показано, що з ростом рН колоїдного розчину:

- пористість структури ксерогелю збільшується, що пов'язано із інтенсивнішим виділенням газу при розкладанні нітрату амонію;
- знижується температура початку автогоріння ксерогелю від 530 К за рН = 5 до 490 К за рН = 7;
- розмір синтезованих частинок фериту нікелю зменшується від 47 нм до 40 нм, причому незалежно від рН, порошки містять найбільшу кількість пор з радіусом близько 2 нм;
- енергія оптичного переходу спадає та знаходиться у межах 1,91 – 2,95 еВ, що зумовлено зменшенням розміру отриманих частинок фериту нікелю;
- питома провідність σ_{dc} синтезованих порошків NiFe_2O_4 лінійно зменшується від $1,49 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ до $4,48 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ зі зміною рН від 5 до 9, що зумовлено більшою питомою поверхнею та пористістю порошків.

2. Показано, що при застосуванні ЗГА-методу з використанням лимонної кислоти для синтезу феритів нікелю, заміщених йонами Cr^{3+} , Cd^{2+} та Co^{2+} , утворюються нанорозмірні частки, середній розмір яких співпадає з розміром їх областей когерентного розсіювання, при цьому:

– отримуються однофазні порошки заміщених йонами Cr^{3+} та Co^{2+} феритів нікелю. Виявлено, що для отримання однофазних заміщених йонами Cd^{2+} порошків феритів нікелю, у зв'язку з недостатньою температурою автогоріння за даних умов, другою стадією синтезу є їх відпал за температури $\approx 1170 \text{ K}$;

– утворюється фаза відповідної шпінелі з просторовою групою $\text{Fd}3\text{m}$, а стала ґратки феритів змінюється у відповідності до величини радіусів йонів заміщення;

– із ростом ступеня заміщення фериту нікелю розмір частинок зменшується, при цьому заміщення йонами Cr^{3+} і Cd^{2+} веде до утворення частинок розміром $20 - 40 \text{ нм}$, а заміщення йонами Co^{2+} – до $40 - 55 \text{ нм}$ відповідно.

3. Встановлено, що під час відпалу порошків, отриманих ЗГА-методом з використанням лимонної кислоти, у інтервалі температур $300 - 900 \text{ K}$ розмір часток збільшується на величину, що не перевищує 15% , в температурному інтервалі $900 - 1400 \text{ K}$ їх розмір зростає до 80 нм .

4. З'ясовано, що для незаміщених та заміщених йонами хрому, кадмію та кобальту порошків феритів нікелю, синтезованих ЗГА-методом з використанням лимонної кислоти, оптичні переходи в діапазоні довжин хвиль $200 - 1000 \text{ нм}$ є прямими дозволеними, а природа переходу не залежить від типу йонів та від ступеня заміщення. Енергія оптичного переходу синтезованих за даним методом феритів знаходиться у межах $1,67 - 2,56 \text{ eV}$ та є меншою за вказані значення для феритів цих же складів, отриманих за традиційною керамічною технологією.

5. Встановлено, що для відпалених за температури $\approx 1570 \text{ K}$ спресованих порошків феритів збільшення концентрації йонів заміщення веде до утворення зерен із розмірами $0,5 - 1,5 \text{ мкм}$. При цьому відпал феритів, на відміну від традиційної керамічної технології, не призводить до значного росту кристалітів ($< 80 \text{ нм}$), що пов'язано з наявністю у порошкових наночастинках поверхневого шару із відмінними від об'єму механічними властивостями та

хімічним складом. Даний поверхневий шар, утворений під час ЗГА-методу синтезу, перешкоджає коалесценції частинок під час відпалу феритів, і результатом термічної дії є тільки переорієнтація кристалографічних площин частинок та формування з них зерен. Показано, що для Ni-Cd зразків феритів за $x > 0,2$ характерний відкольний механізм руйнування, що свідчить про те, що міцність границі є більшою за міцність зерна. Для Ni-Co та Ni-Cr феритів притаманний міжзеренний механізм руйнування.

6. З'ясовано, що для відпалених заміщених феритів нікелю зменшення розміру зерен призводить до збільшення їх мікротвердості незалежно від досягнутої густини зразків під час їх відпалу. Встановлено, що синтезовані ЗГА-методом та відпалені за температури ≈ 1570 К ферити з дрібними зернами мають практично на порядок вищу мікротвердість за їх аналоги, отримані керамічним способом за цієї ж температури. Серед досліджуваних феритів найвищу мікротвердість 10,53 ГПа має ферит $\text{Ni}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за рахунок його високої густини $4,87 \text{ г/см}^3$ та малого розміру зерна 0,55 мкм.

7. Встановлено тип провідності для відпалених за температури ≈ 1570 К заміщених йонами Cr^{3+} , Cd^{2+} та Co^{2+} феритів нікелю, причому заміщення приводить до збільшення холлівської рухливості. Для феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ переважаючим є р-тип носіїв заряду, який реалізується за рахунок стрибків між дірками $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$. У свою чергу, завдяки домінуючим стрибкам електронів $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ у феритах систем $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (за $x \leq 0,3$) реалізується n-тип провідності. Для нікель-кобальтових феритів зменшення вмісту йонів Co^{2+} призводить до зміни типу провідності, що пов'язано зі зменшенням кількості йонів заліза у В підґратці, які беруть участь у перенесенні електричного заряду.

8. Виявлено, що для відпалених феритів на залежності дійсної частини діелектричної проникності від температури є максимум близько 450 К, який з ростом частоти зсувається у область високих температур. Встановлено, що дійсна частина діелектричної провідності феритів за кімнатної температури

знаходиться в межах $10^5 - 10^6$ та, завдяки процесам поляризації, з частотою спадає на 3 – 4 порядки, виходячи на плато за $f > 10^5$ Гц.

9. Встановлено, що для спресованих та відпалених феритів зі збільшенням частоти та температури до ≈ 720 К питома провідність за постійного струму зростає. У феритах нікелю заміщення йонами Cr^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} (за $x > 0,2$) приводить до збільшення питомої провідності за постійного струму. Встановлено наявність двох температурних інтервалів з різними механізмами провідності. В області температур від кімнатної до 360 – 400 К енергія активації електричної провідності знаходиться у діапазоні 0,06 – 0,23 еВ, зростає концентрація носіїв заряду, а холлівська рухливість практично не змінюється. За вищих температур інтервал енергії активації становить 0,45 – 0,63 еВ, зростає холлівська рухливість, а концентрація помітних змін не зазнає. Найбільше значення опору феритів спостерігається при заміщенні йонами Co^{2+} . Питома провідність є найменшою для зразка $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, причому вона більш як на порядок нижча за провідність незаміщеного фериту нікелю, і дорівнює $7,2 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

10. Встановлено, що синтезовані ЗГА-методом та відпалені за температури ≈ 1570 К ферити, у зв'язку з дрібнодисперсністю їх кристалітів, мають меншу на 15 – 20 К величину температури Кюрі, у порівнянні зі зразками, отриманими за керамічною технологією, що пов'язано з наявністю поверхневого шару товщиною до 2 нм з порушеною магнітною структурою. За вимірюваннями петель магнітного гістерезису встановлено зміну магнітних параметрів у залежності від концентрації та типу йонів заміщення, причому ферит кобальту має найменші середні розміри кристалітів (40 – 45 нм), які перебувають в однодоменому стані, та найвищу питому намагніченість насичення, що становить $99,2 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sugimoto M. The past, present, and future of ferrites. *J. Am. Cer. Soc.* – 1999. V 82. № 2. P. 269–280.
2. Pileni M.P. Magnetic fluids: Fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals. *Adv. Funct. Mater.* 2001. V. 11. P. 323–336.
3. Elmasry M.A. Preparation of nickel ferrite using the aerosolization technique: Part I: Aerosolization behaviour of individual raw material solutions. *Powd. Techn.* 1997. V. 90. № 2. P. 161–164.
4. Rahman I.Z., Ahmed T.T. A study on Cu substituted chemically processed Ni–Zn–Cu ferrites. *J. Magn. Magn. Mat.* – 2005. V. 290. № 2. P. 1576–1579.
5. Huang Y.H., Wang S.F., Tsai A.P., Kameoka S. Catalysts prepared from copper–nickel ferrites for the steam reforming of methanol. *J. Pow. Sourc.* 2015. V. 281. P. 138–145.
6. Divya S.N. Catalytic peroxide oxidation of persistent chlorinated organics over nickel-zinc ferrite nanocomposites. *J. Wat. Proc. Eng.* 2017. V. 16. P. 69–80.
7. Ahamed M., Akhtar M.J., Alhadlaq H.A., Khan M.A.M., Alrokayan S.A. Comparative cytotoxic response of nickel ferrite nanoparticles in human liver HepG2 and breast MFC-7 cancer cells. *Chemosph.* 2015. V. 135. P. 278–288.
8. Abhishek M. Kodam U., Anoop B.K.B., Venkatarao C., Mondal R.A., Markandeyulu G. Magnetostriction and Converse Magnetoelectric Effect in Dy Substituted Ni Ferrite. *Phys. Proc.* 2015. V. 75. P. 238–244.
9. Mohamed M.S. Morchenko A.T., Panina L.V., Kostishyn V.G., Andreev V.G., Bibikov S. B., Nikolaev A. N. Dielectric and magnetic properties of two-phase composite system: Mn-Zn or Ni-Zn ferrites in dielectric matrices. *Phys. Proc.* 2015. V. 75. P. 1360–1369.
10. Balavijayalakshmi J., Suriyanarayanan N., Jayaprakash R. Role of copper on structural, magnetic and dielectric properties of nickel ferrite nano particles. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 385. P. 302–307.

11. Pandya R.J. Joshi U.S., Caltun O.F. Microstructural and electrical properties of barium strontium titanate and nickel zinc ferrite composites. *Proc. Mater. Scien.* 2015. V. 10. P. 168–175.
12. Shekari H., Sayadi M.H., Rezaei M.R., Allahresani A. Synthesis of nickel ferrite/titanium oxide magnetic nanocomposite and its use to remove hexavalent chromium from aqueous solutions. *Surf. Int.* 2017. V. 8. P. 195–205.
13. Sun Y.J. Diao Y., Wang H.G., Chen G., Zhang M., Guo M. Synthesis, structure and magnetic properties of spinel ferrite (Ni, Cu, Co)Fe₂O₄ from low nickel matte. *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 18. P. 16474–16841.
14. Nivetha R., Chella S., Kollu P., Jeong S.K., A. Bhatnagar, N.G. Andrews Cobalt and nickel ferrites based graphene nanocomposites for electrochemical hydrogen evolution. *J. Magn. Magn. Mat.* 2018. V. 448. P. 165–171.
15. Suresh S., Rangarajan S., Santanu B., Krishnan R., Amirthapandian S., Sivakumar M., Velmurugan S. Evaluation of corrosion resistance of nano nickel ferrite and magnetite double layer coatings on carbon steel. *Thin Sol. Films.* 2018. V. 645. P. 77–86.
16. Song Q., Zhang Z.J. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt fer-rite nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 19. P. 6164–6168.
17. Боровик Е.С. Еременко В.В., Мильнер А.С. Лекции по магнетизму. Москва, 2005. 512 с.
18. Мишин Д.Д. Магнитные материалы. Москва, 1981. 335 с.
19. Белов К.П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках. Москва, 1957. 280 с.
20. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Москва, 1976. 354 с.
21. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты. Ленинград, 1968. 384 с.
22. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты. Екатеринбург, 2000. 398 с.

23. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. Москва, 1983. 304 с.
24. Рабкин Л.И. Высокочастотные ферромагнетики. Москва, 1960. 528 с.
25. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Москва, 1976. Т. 2. 504 с.
26. Смит Я. Ферриты. Физические свойства и практические применения. Москва, 1962. 504 с.
27. Преображенский А.А. Магнитные материалы и элементы. Москва, 1976. 336 с.
28. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. Москва, 1978. 472 с.
29. Рабкин Л. И., Соскин С. А, Эпштейн Б. Ш. Ферриты. Строение, свойства, технология производства. Ленинград, 1968. 384 с.
30. Боков В.А. Физика магнетиков. Санкт-Петербург, 2002. 256 с.
31. Ситидзе Ю., Сато Х. Ферриты Москва, 1964. 408 с.
32. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. Москва, 1979. 471 с.
33. Смоленский Г.А. Ферриты и их техническое применение. Ленинград, 1975. 219 с.
34. Жилияков С.М., Найденов Е.П. Магнитная структура диамагнитно-разбавленных кубических ферримагнетиков, Томск, 1990. 226 с.
35. Thakeray M.M., Picciotto L.A., Kock A., Johnson P.J., Nicholas V.A., Adendorf K.T. Spinel electrodes for lithium batteries. *J. of Power Sources*. 1987. V. 21, № 1. P. 1–8.
36. S. Ito, Nakaoka K., Kawamura M., Ui K., Fujimoto K., Koura N. Lithium battery having a large capacity using Fe_3O_4 as a cathode material. *J. of Power Sources*. 2005. V. 146. 319–322.
37. Han-Joo Kim, Tetsuya Osaka, Soo-Gil Park. Electrochemical Characteristics of Lithium Titanium Oxide as Anode Material for Energy Storage

Prepared by Novel Synthesis Method. *Applied Chemistry*. 2005. V. 9. № 1. P. 265–268.

38. Tang S.B., Lai M.O., Lu L. Study on Li^+ -ion diffusion in nano-crystalline LiMn_2O_4 thin film cathode grown by pulsed laser deposition using CV, EIs and PITT techniques. *Mat. Chem. Phys.* 2008. V. 111. P. 149–153.

39. Hongxiao Zhao, Zhi Zheng, Ka Wai Wong, Shumin Wang, Baojun Huang, Dapeng Li. Fabrication and electrochemical performance of nickel ferrite nanoparticles as anode material in lithium ion batteries. *Electrochem. Communications*. 2007. V. 9. № 10. P. 2606–2610.

40. Guiyu Zeng, Juan Zhang, Yuyong Fu, Fude Nie, and Xin Wang. Manganese ferrite-graphene nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *International Journal of Materials Research*. 2015. V. 106. № 8. P. 915–918.

41. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практические применения. Москва, 1962. 504 с.

42. Кораев А.В. Bushkova V.S. Application of the Electron Theory of Sintering to the Ferrite Systems. *Acta Physica Polonica A*. 2010. V. 117. № 1. P. 25–28.

43. Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов, Ленинград, 1970. 192 с.

44. Остафійчук Б.К., Копаєв О.В., Бушкова В.С. Фізика магнітних матеріалів і приладів. Івано-Франківськ, 2013. 40 с.

45. Katsushi Yasuhara. Technology Trends of Ferrite Cores and Their Applications. *Dempa Shimbun High-Technology*. 2010. V. 1. P. 1–4.

46. Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. Москва, 2005. 352 с.

47. Бушкова В.С. Електромагнітні властивості магнієвих і нікелевих наноферитів з діямагнітним заміщенням та їх композитів на основі титанату барію. *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія*. 2013. № 7. С. 4–13.

48. Hua-Lin Cai, Jing Zhan, Chen Yang, Xiao Chen, Yi Yang, Bao-Yong Chi, Albert Wang, Tian-Ling Ren. Application of Ferrite Nanomaterial in RF On-Chip Inductors. *J. of Nanomaterials*. 2013. V.13. 832401 (12 p.).
49. Zhang Huai-Wu, Li Jie, Su Hua, Zhou Ting-Chuan, Long Yang, Zheng Zong-Liang. Development and application of ferrite materials for low temperature co-fired ceramic technology. *Chinese Physics B*. 2013. V. 22. № 11. P. 7504–7510.
50. Бушкова В.С. Визначення комплексної магнітної проникності ферит-п'єзоелектричних композитів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 3. С. 648–652.
51. Гортер Е. В. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферри-магнитных окислов *Успехи физических наук*. 1955. Т. LVII, № 2. С. 279–346.
52. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. Москва, 1973. 202 с.
53. Смоленский Г.А., Леманов В.В. Ферриты и их техническое применение. Ленинград, 1975. 219 с.
54. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практические применения. Москва, 1962. 504 с.
55. Левин Б.Е. Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. Москва, 1979. 471 с.
56. Li D., Sun Y., Gao P., Zhang X., Ge H. Structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized via a template-assisted sol–gel method. *Ceram. Int.* 2014. № 40 (10 B). P. 16529–16534.
57. Venkatesh M., Suresh Kumar G., Viji S., Karthi S., Girija E.K. Microwave assisted combustion synthesis and characterization of nickel ferrite nanoplatelets. *Mod. Electr. Mater.* 2016. № 2 (3). P. 74–78.
58. Morr A.H., Haneda K. Magnetic Structure of Small NiFe_2O_4 Particles. *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52. № 3. P. 2496–2498.
59. Chinnasamy C.N., Narayanasamy A., Ponpandian N. Mixed Spinel Structure in Nanocrystalline NiFe_2O_4 . *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2001. V. 63. P. 108–113.

60. Suzuki T., Nakayama T., Suzuki T. Change in Electrical Resistivity of NiFe_2O_4 Porous Bulks Caused by Adsorption and Desorption of Alcohols. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. P. 661–663.
61. Gubin S.P., Spichkin Yu.I., Yurkov G.Yu., Tishin A.M., Nanomaterial for High Density Magnetic Data Storage. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2002. V. 47. № 1. P. 32–67.
62. Bhavikatti A.M., Kulkarni S., Lagashetty A. Electromagnetic Studies of Nickel Ferrite Synthesized by Microwave Route, *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 2011. V. 3. № 1. P. 687–695.
63. Ramalho M.A.F., Gama L., Antonio S.G. X-Ray Diffraction and Mossbauer Spectra of Nickel Ferrite Prepared by Combustion Reaction. *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 3603–3606.
64. Gopal Reddy C.V., Manorama S.V., Rao V.J. Semiconducting Gas Sensor for Chlorine Based on Inverse Spinel Nickel Ferrite. *Sens. Actuators B.* 1999. V. 55. № 1. P. 90–95.
65. Baruwati B., Guin D., Manorama S.V. Pd on Surface Modified NiFe_2O_4 Nanoparticles: A Magnetically Recoverable Catalyst for Suzuki and Heck Reactions. *Org. Lett.* 2007. V. 9. № 26. P. 5377–5380.
66. Латипова А.Ф., Калинин Ю.Е. Анализ перспективных радиопоглощающих материалов. *Вестник Воронежского государственного технического университета.* 2012. Т. 8. С. 70–76.
67. Краев И.Д., Шульдешов Е.М., Платонов М.М., Юрков Г.Ю. Обзор композиционных материалов, сочетающих звукозащитные и радиозащитные свойства. *Авиационные материалы и технологии.* 2016. Т. 45. № 4. С. 60–67.
68. Серебрянников С.В., Румянцев П.А., Черкасов А.П., Еремцова Л.Л. Магнитодиэлектрические поглотители СВЧ-излучения на основе ферримагнитных соединений. *Электричество.* 2013. № 11. С. 36–40.
69. Краев И.Д., Говоров В.А., Попков О.В., Филонова Е.В., Шульдешов Е.М., Юрков Г.Ю. Получение тонкодисперсных порошков феррита никеля NiFe_2O_4 методом высокоэнергетического помола на бисерной

мельнице замкнутого контура. *Авиационные материалы и технологии* 2017. Т. 47. № 2. С. 24–30.

70. D. Harikishore Kumar Reddy, Yeoung-Sang Yun. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification. *Coordination Chemistry Reviews*. 2016. V. 315. P. 90–111.

71. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Учебное пособие для студентов высших учебных заведений. Москва, 2005. 192 с.

72. Гусев А.И., Курлов А.С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен). *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008. Т. 30. № 5. С. 679–694.

73. Погосов В.В., Куницький Ю.А., Бабіч А.В., Коротун А.В. Элементы фізики поверхні, наноструктур і технологій. Запоріжжя, 2010. 366 с.

74. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури. Львів, 2009. 580 с.

75. Arancon R.A.D., Zhang Y.T., Luque R. Nanotechnology management for a safer work environment. *Pure Appl. Chem.* 2014. V. 86. № 7. P. 1159–1168.

76. Ковтун Г.П., Вережкин А.А. Наноматериалы: технологии и материаловедение. Харьков, 2010. 73 с.

77. Богуслаев В.А., Качан А.Я., Калинина Н.Е. Наноматериалы и нанотехнологии. Запорожье, 2014. 207 с.

78. Рагуля А.В., Скороход В.В. Консолидированные наноструктурные материалы. Киев, 2007. 376 с.

79. Присяжна О.В. Основи нанотехнологій функціональних та конструкційних матеріалів. Київ, 2014. 179 с.

80. Чекман І.С., Ульберг З.Р., Маланчук В.О. Нанонаука, нанобіологія, нанофармація. Київ, 2012. 327 с.

81. Kadengodlu P.A., Rai V.R. Role of nanotechnology in epigenetic reprogramming. *Stem Cells & Development*. 2015. V. 24. № 5. P. 535–549.

82. Hussein A.K. Applications of nanotechnology in renewable energies – a comprehensive overview and understanding. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 42. P. 460–476.

83. Абрамов Н.В., Багацкая А.Н., Барвинченко В.Н. Наноматериалы и нанокompозиты в медицине, биологии, экологии. Киев, 2011. 444 с.
84. Гардашук Т. В. Нанотехнології та підвалини медицини. *Інтегр. антропологія*. 2013. № 2. С. 15–20.
85. Гунчак В.М., Маслянюк Р.П., Сибель В.В. Нанотехнологія та перспективи її використання у виробництві фармакологічних препаратів. *Наук. вісн. Львів. нац. ун-ту вет. медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького*. 2012. № 3. С. 38–45.
86. Патон Б., Москаленко В., Чекман І., Мовчан Б. Нанонаука і нанотехнології: технічний, медичний та соціальний аспекти. *Вісн. нац. акад. наук України*. 2009. № 6. С. 18–26.
87. Подгайна М.В. Оцінка застосування нанотехнологій у профілактиці фотостаріння та дерматозів в Україні. *Управління, економіка та забезп. якості в фармації*. 2013. № 3. С. 49–52.
88. Полова Ж.М., Чекман І.С. Використання нанотехнологій у косметичних засобах – великий потенціал чи потенційний ризик? *Запорозж. мед. журнал*. 2013. № 5. С. 95–98.
89. Kubinov S., E. Sykov. Nanotechnologies in regenerative medicine. *Minim. Invasive Ther. Allied Technol.* 2010. V. 19. № 3. P. 144–156.
90. Ульберг З., Грузіна Т., Карпов О. Нанотехнології в медицині: роль колоїднохімічних процесів. *Вісн. Нац. акад. наук України*. 2008. № 8. С. 28–41.
91. Силаков К.И. Силакова Т.Т. Нанотехнологии в медицине. *Вісн. Нац. техн. ун-ту України “Київ. політехн. ін-т”. Сер. Радіотехніка. Радіоапаратобудування*. 2012. Вып. 49. С. 212–218.
92. Цимбалюк В.І., Кремець К.Г. Нанотехнології в нейрохірургії: стан проблеми і перспективи. *Укр. нейрохірург. журнал*. 2009. № 2. С. 10–15.
93. Шаповалов В.В. Організаційно-правові аспекти застосування нанотехнологій при обігу психоактивних лікарських засобів. *Укр. вісн. психоневрології*. 2013. Вып. 3. С. 102–104.

94. Faraji M., Yamini Y., Rezaee M. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *J. Iran. Chem. Soc.* 2010. V. 7. № 1. P. 1–37.
95. Calero M., Gutiérrez L., Salas G. Efficient and safe internalization of magnetic iron oxide nanoparticles: two fundamental requirements for biomedical applications. *Nanomedicine*. 2013. V. 10. № 4. P. 733–743.
96. Gajdosíková A., Gajdosík A., Koneracká M. Acute toxicity of magnetic nanoparticles in mice. *Neuro Endocrinol. Lett.* 2006. V. 27. № 2. P. 96–99.
97. Singh S.P., Rahman M.F., Murty U.S. Comparative study of genotoxicity and tissue distribution of nano and micron sized iron oxide in rats after acute oral treatment. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2013. V. 266. № 1. P. 56–66.
98. Чекман І.С., Дорошенко А.М. Клініко-фармакологічні властивості наночастинок заліза. *Укр. мед. часопис*. 2010. Т. 77. № 3. С. 44–50.
99. Чекман І.С., Дорошенко А.М. Взаємодія наночастинок оксиду заліза з клітиною та компонентами біомембрани. *Укр. мед. часопис*. 2012. Т. 87. № 1. С. 31–37.
100. Zhang Y.X., Das G.K., Xu R. Tb-doped iron oxide: bifunctional fluorescent and magnetic nanocrystals. *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. № 22. P. 3696–3703.
101. Nguyen T.K. Thanh. Magnetic Nanoparticles: From Fabrication to Clinical Applications. New York, 2012. 300 s.
102. Єленіч О.В., Солопан С.О., Білоус А.Г. Синтез наночастинок NiFe_2O_4 з неводних розчинів та їх властивості. *Укр. хім. журн.* 2013. Т. 79, № 7. С. 3–7.
103. Терехова О.Г., Магаєва А.А., Найдєн Е.П. Наноразмерные магнитные порошки на основе оксидов в медицине и биологии. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2013. Т. 21. С. 675–682.
104. Єфременко Д.С., Телегєєва П.Г., Яковенко А.В. та ін. Використання наночастинок CoFe_2O_4 для цільової доставки метотрексату в клітини остеосаркоми. *Доповіді НАН України*. 2013. № 6. С. 157 – 161.

105. Бальон Я.Г., Самсон О.Я., Сімуров О.В., Тронько М.Д. Ендокринологія: минуле й сьогодення пошуку нових лікарських засобів. *Міжнародний ендокринологічний журнал*. 2013. Т. 55. № 7. С. 109 – 117.
106. An K., Hyeon T. Synthesis and biomedical applications of hollow nanostructures. *Nano Today*. 2009. V. 4. № 4. P. 359–373.
107. Alexiou C., Arnold W., Klein R.J. Locoregional cancer treatment with magnetic drug targeting. *Cancer Res*. 2000. V. 60. № 23. P. 6641–6648.
108. Lubbe A.S., Bergemann C., Riess H. Clinical experiences with magnetic drug targeting: A phase I study with 4' – epidoxorubicin in 14 patients with advanced solid tumors. *Cancer Res*. 1996. V. 56. № 20. P. 4686–4693.
109. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Савельев Г.Г. Разработка магнитоуправляемой системы для доставки химиопрепаратов на основе наноразмерных частиц железа. *Сибир. онкол. журн*. 2008. Т. 27. С. 50–57.
110. Faraji M., Yamini Y., Rezaee M. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *J. Iran. Chem. Soc*. 2010. V. 7. № 1. P. 1–37.
111. Maier-Hauff K., Ulrich F., Nestler D. Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-oxide nanoparticles combined with external beam radiotherapy on patients with recurrent glioblastoma multiforme. *J. Neurooncol*. 2011. V. 103. № 2. P. 317–324.
112. Landeghem F.K., Maier-Hauff K., Jordan A. Post-mortem studies in glioblastoma patients treated with thermotherapy using magnetic nanoparticles. *Biomaterials*. 2009. V. 30. № 1. P. 52–57.
113. Gao J., Liang G., Cheung J. S. et al. Multifunctional yolk-shell nanoparticles: a potential MRI contrast and anticancer agent. *J. Am. Chem. Soc*. 2008. V. 130 № 35. P. 11828–11833.
114. Jun Y.W., Seo J.W., Cheon J. Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences. *Acc. Chem. Res*. 2008. V. 41. № 2. P. 179–189.

115. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V. 36. № 13. P. 167–181.
116. Kebede K. Kefeni, Bhekie B. Mamba, Titus A.M. Msagati. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. 2017. V. 188. P. 399–422.
117. Xiangyu Hou, Jing Feng, Xiaohan Liu, Yueming Ren, Zhuangjun Fan, Tong Wei, Jian Meng, Milin Zhang. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 362. № 2. P. 477–485.
118. Santi Maensiri, Chivalrat Masingboon, Banjong Boonchom, Supapan Seraphin. A Simple Route to Synthesize Nickel Ferrite (NiFe_2O_4) Nanoparticles Using Egg White. *Scripta Materialia*. 2007. V. 56. № 9. P. 797–800.
119. Liu S. Microwave-enhanced catalytic degradation of methylene blue by porous MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) nanocomposites: pathways and mechanisms. *Sep. Purif. Technol.* 2014. V.135. P. 35–41.
120. Mahmoodi N. Zinc ferrite nanoparticle as a magnetic catalyst: synthesis and dye degradation. *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. № 10. P. 4255–4260.
121. Liu Y.C., Lin C.M. Kinetic study of the 2,3,5-trimethyl-1,4-benzoquinone synthesis in the presence of CuFe_2O_4 nanopowder as the catalyst. *Adv. Sci. Lett.* 2012. V. 9. P. 120–125.
122. Kharisov Boris I., Dias Rasik H.V., Kharissova Oxana V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*. 2014. doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049.
123. Choon Woo Lim, In Su Lee. Magnetically recyclable nanocatalyst systems for the organic reactions. *Nano Today*. 2010. V. 5. P. 412–434.
124. Брусенцов Ю.А. Минаев А.М. Основы физики и технологии оксидных полупроводников. Тамбов, 2002. 80 с.
125. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Ленинград, 1983. 256 с.

126. Mulushoa S. Yonatan, Wegayehu M. Tulu, Aregai G. Tewodros, Murali N., M. Sushma Redid, Babu B. Vikram, Arunamani T., Samatha K. Synthesis of Spinel MgFe_2O_4 Ferrite Material and Studying its Structural and Morphological Properties Using Solid State Method. *Chem. Sci. Trans.* 2017. V. 6. № 3. P. 1–9.
127. Santi Maensiri, Montana Sangmanee, Amporn Wiengmoon. Magnesium Ferrite (MgFe_2O_4) Nanostructures Fabricated by Electrospinning. *Nanoscale Res. Lett.* 2009. V.4. № 3. P. 221–228.
128. M. Azam, S. Riaz, A. Akbar, S. Naseem. Structural, magnetic and dielectric properties of spinel MgFe_2O_4 by sol–gel route. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2015. V. 74. P. 340–351.
129. Mohamed I.M. Omer, Elbadawi A.A., Yassin O.A. Synthesis and Structural Properties of MgFe_2O_4 Ferrite Nano-particles. *J. Appl. and Indust. Sci.* 2013. V. 1. № 4. P. 20–23.
130. Deraz N.M., Omar H. Abd-Elkader. Investigation of Magnesium Ferrite Spinel Solid Solution with Iron-Rich Composition. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. P. 9071–9081.
131. Jeseentharani V., Mary George, Jeyaraj B., Dayalan A., Nagaraja K.S. Synthesis of metal ferrite (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) nanoparticles as humidity sensor materials. *J. Exper. Nanosci.* 2013. V. 8. №. 3. P. 358–370.
132. Sam Zhang, Dongliang Zhao. *Advances in Magnetic Materials: Processing, Properties, and Performance*. New York, 2017. 300 s.
133. Bowen Li, Jian Li, Shadia J. Ikhmayies, Mingming Zhang, Yunus Eren Kalay, John Stuart Carpenter, Jiann-Yang Hwang, Sergio Neves Monteiro, Chen-Guang Bai, Juan P. Escobedo-Diaz, Pasquale Russo Spena, Ramasis Goswami. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*. Switzerland, 2019. 804 s.
134. Hugh Sr. C. O'Neill, Alexandra Navrotsky. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. *American Mineralogist*. 1983. V. 68. P. 181–194.

135. Borisov S.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. Crystallographic Basis for the Stability of Abundant (Popular) Structure Types. *J. Struct. Chem.* V. 59. № 1. P. 114–119.
136. Raccach P.M., Bouchard R.J., Wold A. Crystallographic Study of Chromium Spinel. *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. P. 1436–1441.
137. Brasen D., Vandenberg J.M., Robbins M., Willens R.H., Reed W.A., Sherwood R.C., Pinder X.J. Magnetic and crystallographic properties of spinels of the type $A_xB_2S_4$ where $A = Al, Ga$, and $B = Mo, V, Cr$. *J. Solid State Chem.* 1975. V. 13. № 4. P. 298–303.
138. Sadia Khanam, Zakaria A.K.M., Ahsan M.H., Datta T.K., Aktar S., Liba S.I., Hossain S., Das A.K., Kamal I., Yunus S.M., Saha D.K., Eriksson S.G. Study of the Crystallographic and Magnetic Structure in the Nickel Substituted Cobalt Ferrites by Neutron Diffraction. *Mater. Sci. Appl.* 2015. V. 6. P. 332–342.
139. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. Москва, 1968. 184 с.
140. Летюк Л.М., Никольский А.П. Кристаллохимия ферритов. Москва, 1972. 25 с.
141. Новиков С.И., Лебедева Е.М., Штольц А.К., Юрченко Л.И., Цурин В.А., Басринов В.А. Распределение катионов в механосинтезированном магнетите. *Физика твердого тела*. 2002. Т. 44 № 1. С. 119–127.
142. By Barbara Pacakova, Simona Kubickova, Alice Reznickova, Daniel Niznansky, Jana Vejpravova. Spinel Ferrite Nanoparticles: Correlation of Structure and Magnetism. 2017. 29 s. <http://dx.doi.org/10.5772/66074>.
143. Резницкий Л.А. Энергии предпочтения катионов и образование твердых растворов шпинелей. *Неорганические материалы*. 1984. Т. 20, № 11. С. 1867–1869.
144. Жилияков С.М., Найден Е.П. Магнитная структура диамагнитно-разбавленных кубических ферримагнетиков. Томск, 1990. 226 с.
145. Брусенцов Ю.А., Минаев А.М. Основы физики и технологии оксидных полупроводников. Тамбов, 2002. 80 с.

146. Боровик Е.С., Еременко В.В., Мильнер А.С. Лекции по магнетизму. Москва. 2005. 512 с.
147. Случинський А. Основи матеріалознавства і технології напівпровідників. Москва, 2002. 235 с.
148. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. Москва, 1983. 304 с.
149. Дяченко С.С. Матеріалознавство. Харків, 2007. 440 с.
150. Мишин Д.Д. Магнитные материалы. Москва, 1981. 335 с.
151. Saburi O., Wakino E.W. Processing techniques and applications of positive temperature coefficient thermistors. *IEEE Transact. on Comp. Parts*. 1963. V. 10. № 2. P. 53–67.
152. Mirgorod Yu. A., Borshch N.A., Fedosyuk V.M., Yurkov. Magnetic Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared Using Flotation Extraction. *Inorg. Mater.* 2013. V. 49. № 1. P. 109–113.
153. Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu. Magnetic Nanoparticles: Preparation, Structure, and Properties, *Usp. Khim.* 2005. V. 74. P. 539–574.
154. Guskos N., Glenis S., Zolnierkiewicz G., Typek J., Berczynski P., Guskos A., Sibera, D., Narkiewicz U. Magnetic properties of ZnFe_2O_4 ferrite nanoparticles embedded in ZnO matrix. *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 122403.
155. Shultz M.D., Calvin S., Fatouros P.P. Enhanced Ferrite Nanoparticles as MRI Contrast Agents. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 311. № 1. P. 464–468.
156. Singhal S., Chandra K. Cation Distribution and Magnetic Properties in Chromium Substituted Nickel Ferrites Prepared Using Aerosol Route, *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. № 1. P. 296–300.
157. Liu Z.L., Lin Y.J., Yao K.L. Synthesis and Magnetic Properties of Fe_3O_4 Nanoparticles. *J. Mater. Synth. Proc.* 2002. V. 10. P. 83–87.
158. Zhao S.Y., Lee D.K., Kim C.W. Synthesis of Magnetic Nanoparticles of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 and Their Surface Modification by Surfactant Adsorption. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2006. V. 27. № 2. P. 237–242.

159. Patil M.R., Rendale M.K., Mathad S.N., Pujar. R.B. Electrical and magnetic properties of Cd^{+2} doped Ni-Zn ferrites. *J. Inorg. Nano-Metal Chem.* 2017. V. 47. № 8. P. 1145–1149.
160. Li J., Wei J.X., Hu J.N., Ring P., Meng J. Relativistic description of magnetic moments in nuclei with doubly closed shells plus or minus one nucleon. *Phys. Rev. C.* 2013. V. 88. № 6. P. 064307.
161. Talat Zeeshan, Safia Anjum, Hina Iqbal, Rehana Zia. Substitutional effect of copper on the cation distribution in cobalt chromium ferrites and their structural and magnetic properties. *Mater. Sci. Poland.* 2018. V. 36. № 2. P. 255–263.
162. Барьяхтар В.Т., Попов В.А. К теории доменной структуры ферромагнетиков. *ФММ.* 1972. Т. 34. № 1. С. 5–11.
163. Hernández-Gómez P., Muñoz J.M., Valente M.A., Torres C., C. de Francisco. Magnetoabsorption and magnetic hysteresis in Ni ferrite nanoparticles. *EPJ Web of Conf.* 2013. V. 40. P. 17003.
164. Nabiyouni G., Jafari Fesharaki M., Mozafari M., Amighian J. Characterization and Magnetic Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared by Ball Milling Technique. *Chin. Phys. Lett.* 2010. V. 27. № 12. P. 126401.
165. Raghavender A.T., Kulkarni R.G., Jadhav K.M. Magnetic Properties of Nanocrystalline Al Doped Nickel Ferrite Synthesized by the Sol-Gel Method. *Chinese J. Phys.* 2008. V. 46. № 3. P. 366–375.
166. Gunjekar J.L., More A.M., Gurav K.V., Lokhande C.D. Chemical synthesis of spinel nickel ferrite (NiFe_2O_4) nano-sheets. *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. № 18. P. 5844–5848.
167. Lazarević Z.Ž., Jovalekić Č., Sekulić D., Slankamenac M., Romčević M., Milutinović A., Romčević N.Ž. Characterization of Nanostructured Spinel NiFe_2O_4 Obtained by Soft Mechanochemical Synthesis. *Science of Sintering.* 2012. V. 44. P. 331–339.
168. Kale A., Gubbala S., Misra R.D.K. Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique. *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 277. P. 350–358.

169. Jie Tan, Wei Zhang, Ai-Lin Xia. Facile Synthesis of Inverse Spinel NiFe_2O_4 Nanocrystals and their Superparamagnetic Properties. *Mater. Research*. 2013. V. 16. № 1. P. 237–241.
170. El-Okr M.M., Ashery A., Zawrah M.F., Abou Hammad A.B. Structural and Magnetic Analysis on Spinel (NiFe_2O_4) Prepared By Sol Gel Process at Different Calcinations Temperatures. *IOSR-JAP*. 2016. V. 8. № 3. P. 15–19.
171. Yang J.M., Tsuo W.J., Yen F.S. Preparation of ultrafine nickel ferrite powders using mixed Ni and Fe tartrates. *J. Solid State Chem*. 1999. V. 145. P. 50–57.
172. Kinemuchi Y., Ishizaka K., Suematsu H., Jiang W., & Yatsui, K. Magnetic properties of nanosize NiFe_2O_4 particles synthesized by pulsed wire discharge. *Thin Solid Films*. 2002. V. 407. P. 109–113.
173. Gopal Reddy C.V.G., Manorama S.V., Rao V.J. Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite. *Sensors and Actuators B: Chem*. 1999. V. 55. P. 90–95.
174. Zhigang Zhang, Yihan Liu, Guangchun Yao, Guoyin Zu, Xiao Zhang, Junfei Ma. Solid-state reaction synthesis of NiFe_2O_4 nanoparticles by optimizing the synthetic conditions. *Phys. E: Low-dimen. Syst. Nanostr.* 2012. V. 45. P. 122–129.
175. Shi Y., Ding J., Liu X., Wang J. NiFe_2O_4 ultrafine particles prepared by co-precipitation/mechanical alloying. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 205. P. 249–254.
176. Suresh Sagadevan, Zaira Zaman Chowdhury, Rahman F. Rafique. Preparation and Characterization of Nickel ferrite Nanoparticles via Co-precipitation *Method. Mater. Research*. 2018. V. 21. № 2. P. 20160533.
177. Chen D.-H., He X.-R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Mater. Research Bull.* 2001. V. 36. P. 1369–1377.
178. Ravindra Sen, Pranat ain, Ravi Patidar, Sanjay Srivastava, Rana R.S., Nitish Gupta. Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite (NiFe_2O_4) Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method. *Mater. Today: Proceedings*. 2015. V. 2. № 4–5. P. 3750 –3757.

179. Sivakumar P., Ramesh R., Ramanand A., Ponnusamy S., Muthamizhchelvan C. Preparation and properties of nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles via sol–gel auto-combustion method. *Mater. Research Bull.* 2011. V. 46. № 12. P. 2204–2207.
180. Jun Zhou, Junfeng Ma, Chong Sun, Lijin Xie, Zhongqiang Zhao, Hua Tian, Yonggang Wang, Jiantao Tao, Xiaoyi Zhu. Low-Temperature Synthesis of NiFe_2O_4 by a Hydrothermal Method. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 88. № 12. P. 3535–3537.
181. Meskin P.E., Ivanov V.K., Barantchikov A.E., Churagulov B.R., Tretyakov Y.D. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2 , TiO_2 , NiFe_2O_4 and $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2006. V. 13. P. 47–53.
182. Lee B., Komarneni S. Chemical Processing of Ceramics. New York, 2005. 756 s.
183. Prasad S., Gajbhiye N.S. (1998). Magnetic studies of nanosized nickel ferrite particles synthesized by the citrate precursor technique. *J. Alloys and Comp.* V. 265. P. 87–92.
184. Liu Xian-ming, Wen-Liang Gao. Preparation and Magnetic Properties of NiFe_2O_4 Nanoparticles by Modified Pechini Method. *J. Mater. Manufacturing Proc.* 2012. V. 27. № 9. P. 905–909.
185. Misra R.D.K., Kale A., Srivastava R.S., Senkov O.N. Synthesis of nanocrystalline nickel and zinc ferrites by micro-emulsion technique. *Mater. Sci. Techn.* 2003. V. 19 № 6. P. 826–830.
186. Ramankutty C.G., Sugunan S. Surface properties and catalytic activity of ferros spinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods. *Applied Catalysis A: General.* 2001. V. 218. P. 39–51.
187. Dachao Hong, Yusuke Yamada, Margaret Sheehan, Shinya Shikano, Chun-Hong Kuo, Ming Tian, Chia-Kuang Tsung, Shunichi Fukuzumi. Mesoporous Nickel Ferrites with Spinel Structure Prepared by an Aerosol Spray Pyrolysis

Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014. V.2. № 11. P. 2588–2594.

188. Bensebaa F. Nanoparticle Technologies: From Lab to Market. Amsterdam, 2013. 538 s.

189. Shafi K.V.P.M., Koltypin Y., Gedanken A., Prozorov R., Balogh J., Lendvai J., Felner I. Sonochemical preparation of nano-sized amorphous NiFe_2O_4 particles. *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 6409–6414.

190. Emdadul S.K. Islam, Pankaj Sharma. Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite: Role of Sintering Temperature on Structural Parameters. *J. Nano- and Electr. Phys.* 2014. V. 6, № 1, P. 01008.

191. Agouriane E., Essoumhi A., Razouk A., Sahlaoui M., Sajieddine M. X-ray diffraction and Mössbauer studies of NiFe_2O_4 nanoparticles obtained by coprecipitation method. *J. Mater. Environ. Sci.* 2016. V. 7. № 12. P. 4614–4619.

192. Chandra Babu Naidu K., Madhuri W. Hydrothermal synthesis of NiFe_2O_4 nano-particles: structural, morphological, optical, electrical and magnetic properties. *Bull. Mater. Sci.* 2017. V. 40. № 2. P. 417–425.

193. Nermin Kasapoglu, Abdulhadi Baykal, Muhammet S. Toprak, Yuksel Koseoglu, Harun Bayrakdar. Synthesis and Characterization of NiFe_2O_4 Nano-Octahedrons by EDTA-Assisted Hydrothermal Method. *Turk. J. Chem.* 2007. V. 31. P. 659 – 665.

194. Гаврилова Л.Я. Методы синтеза и исследования перспективных материалов. Екатеринбург, 2008. 74 с.

195. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. Вінниця, 2007. 496 с.

196. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego, 1990. 908 p.

197. Sumio Sakka. Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications. New York, 2004. 791 p.

198. Yue Z., Guo W., Zhou J., Gui Z., Li L. Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol–gel combustion process: the influence of pH value of solution. *J. Magn. Mater.* 2004. V. 270. P. 216–223.

199. Čierniková M., Balážová P., Plško A. et al. Relation between chemical composition of sols and surface free energy of inorganic-organic films. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. V. 88. P. 497.
200. Ren Y., Zheng D., Liu L. et al. 3DOM-NiFe₂O₄ as an effective catalyst for turning CO₂ and H₂O into fuel (CH₄). *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. V. 88. P. 489–496.
201. Копав А., Бушкова В., Остафійчук Б. Золь-гель синтез и свойства магнитомягких наноферритов и композитов. Физика и технология наноферритов с титанатом бария. Saarbrücken, 2013. 154 с.
202. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К., Копасєв О.В. Особливості синтезу складних оксидних систем з використанням ЗГА-методу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 1. С. 182–185.
203. Geng Q., Zhao X., Gao X., Yang Sh., Liu G. Low-temperature combustion synthesis of CuCr₂O₄ spinel powder for spectrally selective paints. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2012. V. 61. № 1. P. 281–288.
204. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К., Тафійчук Ю.М., Яремій І.П. Синтез нанорозмірних порошків зі структурою перовскиту. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 1. С. 181–184.
205. Спосіб отримання нанорозмірних складних оксидних матеріалів шпінелевого типу: пат. 97877 Україна: МПК51: C01G 1/00. № u 201410967; заявл. 07.10.2014; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 7. 4 с.
206. Bushkova V.S. Obtaining of nanocrystalline ferrites and other complex oxides by sol-gel method with participation of auto-combustion. *Materials Science and Engineering: XIII International Conference ICMSE*. (Paris, France, 23–24 January 2015). Paris, 2015. P. 196–198.
207. Guo, X., Yin, P., Kanamori, K. et al. Sol–gel preparation of hierarchically porous magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel monoliths for dye adsorption. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. V. 88. № 1. P. 114–128.
208. Бушкова В.С. Физико-химические основы получения сложных оксидных материалов с помощью метода золь-гель с участием автогорения.

Физико-химия и технология неорганических материалов: X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. (Москва, Россия, 22–25 октября 2013). Москва, 2013. С. 236.

209. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K. Influence of pH values on synthesis of nanocrystalline ferrites by the method of sol-gel autocombustion. *Science and Education: VII International Scientific Conference.* (Dubai, UAE, 27 February – 6 March 2015). Dubai, 2015. P. 83–87.

210. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. Москва, 1981. 335 с.

211. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K. Low-temperature combustion synthesis and characterization of ferrite powders with spinel structure. *Nanomeeting 2015: International Conference.* (Minsk, Belarus, 26–29 May 2015). Minsk, 2015. P–57.

212. Бушкова В.С. Синтез и изучение свойств наноферритов, полученных методом золь-гель с участием автогорения. *Журнал нано- та електронної фізики.* 2015. Т. 7. № 1. 01023 (9 с.)

213. Martens W.N., Klopogge J.T., Frost R.L., Rintoul L. Single-crystal Raman study of erythrite, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *J. Raman Spectroscopy*, 2004. V. 35. № 3. P. 208–216.

214. Kopayev A.V., Mokljak V.V., Gasyuk I.M. and Bushkova V.S. Structure Ordering in Mg-Zn Ferrite Nanopowders Obtained by the Method of Sol-Gel Autocombustion. *Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application: International Conference OMEE-2014.* (Lviv, Ukraine, 26–30 May 2014). Lviv, 2014. P. 211, 212.

215. Лиопо В.А., Война В.В. Рентгеновская дифрактометрия. Гродно, 2003. 171 с.

216. Bushkova V.S. Obtaining of Nanocrystalline Ferrites and Other Complex Oxides by Sol–Gel Method with Participation of Auto–Combustion. *International J. Chem., Nuclear, Mater. Metall. Engin.* 2015. V. 9. № 2. P. 357–360.

217. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Москва, 1972. 384 с.

218. Lee S.H., Yoon S.J., Lee G.J., Kim H.S., Yo Ch.H., Ahn K., Lee D.H., Kim K.H. Electrical and magnetic properties of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ($0 \leq x \leq 0.6$). *Mater. Chem. Phys.* 1999. V. 61. P. 147–152.
219. Lippens B.C., de Boer J.H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *J. of Catalysis.* 1965. V. 4. P. 319–323.
220. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Сальник В.Г., Сікорський О.О., Дорогань Н.О. Інструментальні методи хімічного аналізу силікатних систем. Київ, 2017. 169 с.
221. Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов Л.В. Рентгеновский фазовый анализ. Екатеринбург, 2005. 24 с.
222. Mundada O.G., Modi K., Jadhav K.M., Bichile G.K. Magnetic properties of nickel ferrite aluminates. *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 1997. V. 35. № 9. P. 554–559.
223. Перекрестов В.І. Практичні методи електронної мікроскопії. Суми, 2014. 241 с.
224. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. American Chem. Society.* 1938. V. 60. P. 309–319.
225. Остафійчук Б.К., Бушкова В.С., Копаєв О.В., Яремій І.П. Рентгеноструктурні та електронно-мікроскопічні дослідження діамагнітно заміщених феритових систем. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2013. Т. 14. № 3. С. 508–512.
226. Barret E.P., Joyner L.C., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. American Chem. Soc.* 1951. V. 73. №1. P. 373–380.
227. Мельничук Д.О., Мельничук С.Д., Войціцький В.М. Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу: теоретичні основи і методики. Київ, 2016. 289 с.
228. Бушкова В.С. Оптичні властивості порошків феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2015. Т. 16. № 3. С. 511–515.

229. Chakrabarti S., Ganguli D., Chaudhuri S. Optical properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles dispersed on sol–gel silica spheres. *Physica E*. 2004. V. 24. № 3–4. P. 333–342.

230. Бушкова В.С. Структура та оптичні властивості нікель-кобальтових феритів, отриманих методом золь-гель за участі автогоріння. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7. № 3. 03021 (7 с.)

231. Kislov N., Srinivasan S.S., Emirov Yu., Stefanakos E.K. Optical Absorption Red and Blue Shifts in ZnFe₂O₄ Nanoparticles. *Mater. Scien. Engin. B*. 2008. V. 153. P. 70–77.

232. Гонзер У. Мессбауэровская спектроскопия. Необычные применения метода. Москва, 1984. 242 с.

233. Серегин П.П. Физика. Физические основы мессбауэровской спектроскопии. Санкт-Петербург, 2002. 168 с.

234. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. Принципы и применения. Москва, 1966. 172 с.

235. Ushakov M.V., Senthilkumar B., Kalai Selvan R., Felnerd I., Oshtrakh M.I. Mössbauer spectroscopy of NiFe₂O₄ nanoparticles: The effect of Ni²⁺ in the Fe³⁺ local microenvironment in both tetrahedral and octahedral sites. *Mater. Chem. Phys.* 2017. V. 202. P. 159–168.

236. Oshtrakh M.I., Ushakov M.V., Senthilkumar B., Kalai Selvan R., Sanjeeviraja C., Felner I., Semionkin V.A. Study of NiFe₂O₄ nanoparticles using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution. *Hyperfine Interact.* 2013. V. 219. № 1–3. P. 7–12.

237. Григорчак І.І., Понеділок Г.В. Імпедансна спектроскопія. Львів, 2011. 352 с.

238. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy: theory, experiment and application. New York, 2005. 595 p.

239. Bushkova V. Structural, Magnetic and Dielectric Study of 0.3Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄–0.7BaTiO₃ Composites. *Materials for Electronic Applications:*

International Meeting IMMEA-2015. (Marrakech, Morocco, 09–12 September 2015). Marrakech, 2015. P. 61.

240. Спосіб покращення електричного контакту шляхом нанесення срібла на неметалічні поверхні: пат. 99554 Україна: МПК51: С23С 18/42. № u 201414078; заявл. 29.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. 4 с.

241. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К., Семко Т.О. Вплив температури на діелектричні властивості фериту CoFe_2O_4 . *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8. № 4(2). 04069 (7 с.).

242. Бушкова В.С. Температурні імпедансні дослідження нікель-кобальтових феритів. *Фізика і хімія твердого тіла: Стан, досягнення і перспективи: IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів*. (Луцьк, Україна 28–29 жовтня 2016). Луцьк, 2016. С. 101.

243. Marco Grossi, Bruno Riccò. Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review. *J. Sens. Sens. Syst.* 2017. V. 6. P. 303–325.

244. Bushkova V.S., Kopayev A.V. Influence of temperature on the electrical properties of $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4-x\text{BaTiO}_3$ composites. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: XIV International Conference*. (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20–25 May 2013). Ivano-Frankivsk, 2013. P. 243.

245. Bushkova V.S. Synthesis and studies of magnetostrictive-piezoelectric composites. *Materials for Electronic Applications: International Meeting IMMEA–2013*. (Sousse, Tunisia, 14–17 November 2013). Sousse, 2013. P. 22.

246. Бушкова В.С., Копаев А.В. Влияние состава на развитие пористой структуры магний-цинковых образцов. *Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии: IV Международная научная конференция*. (Киев, Украина, 19–22 ноября 2013). Киев, 2013. С. 231.

247. Бушкова В.С. Влияние состава и температуры спекания на плотность и электрические свойства композитов. *Инновации в материаловедении: Всероссийская молодежная научная конференция*. (Москва, Россия, 3–5 июня 2013). Москва, 2013. С. 56.

248. Rice R.W. Microstructure dependence of mechanical behavior of ceramics. *Treatise on Mater. Science and Technology*. 1977. V. 11. P. 199–381.
249. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids. *Trans. Roy. Soc. (London)*. 1921. A 221. P. 163–198.
250. Knudsen F.P. Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1959. V. 42. № 8. P. 376–388.
251. Рагуля А.В., Скороход В.В. Консолидированные наноструктурные материалы. Москва, 2007. 374 с.
252. Дяченко С.С., Дощечкіна І.В., Мовлян А.О., Плешаков Е.І. Матеріалознавство. Харків, 2007. 440 с.
253. Бричевський М.М., Васильєв О.Д., Бродніковський Є.М., Фірстов С.О., Самелюк А.В. Вплив температури спікання на структуру та міцність кераміки $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$. *Електронна мікроскопія і прочність матеріалів. Сер.: Фізическе матеріаловедення, структура і свойства матеріалів*. 2013. Т. 19. С. 169–183.
254. Бушкова В.С. Вплив складу об'ємних композитів $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4-x\text{BaTiO}_3$ на величину магнітоелектричного ефекту. *Теоретична та експериментальна фізика: Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців «ЕВРИКА – 2013»*. (Львів, Україна, 15–17 травня 2013). Львів, 2013. С 6.
255. Abbasher M. Gismelseed, Ali A. Yousif. Mossbauer study of chromium-substituted nickel ferrites. *Physica B*. 2005. V. 370. P. 215–222.
256. E.H. El-Ghazzawy, S.N. Alamri. $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrite nanoparticles and their composites with polypyrrole: Synthesis, characterization and magnetic properties. *Bull. Mater. Sci.* 2015. V. 38. P. 915–924.
257. Rais A., Gismelseed A.M., Al-Omari I.A. Cation distribution and magnetic properties of nickel-chromium ferrites $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1,4$). *Phys. Stat. Sol. B*. 2005. V. 242. P. 1497–1503.

258. Cunningham C.H., Arai T., Yang P.C., Connell M.V., Pauly J.M., Connolly S.M. Positive contrast magnetic resonance imaging of cells labeled with magnetic nanoparticles. *Magn. Reson. Med.* 2005. V. 53. C. 999–1005.
259. El-Ghazzawy E.H., Alamri S.N. $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrite nanoparticles and their composites with polypyrrole: Synthesis, characterization and magnetic properties. *Bull. Mater. Sci.* 2015. V. 38, 915–924.
260. Baykal A., Elmal A.Z., Sertkol M., Ozeri H.S., Structural and magnetic properties of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ nanoparticles synthesized via microwave method, *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. V. 28. P. 3405–3410.
261. Mitra S., Bidyananda M., Kumar Samanta A. Cation distribution in Cr-spinels from the Sittampundi layered complex and their intracrystalline thermodynamics. *Current Sci.* 2006. V. 90. P. 435–439.
262. Patange S.M., Shirsath S.E., Jadhav S.S., Jadhav K.M. Cation distribution study of nanocrystalline $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ferrite by XRD, magnetization and Mossbauer spectroscopy. *Phys. Status Solidi A.* 2012. V. 209. P. 347–352.
263. Patange M., Shirsath S.E., Jadhav S.S., Lohar K.S., Mane D.R., Jadhav K.M. Rietveld refinement and switching properties of Cr^{3+} substituted NiFe_2O_4 ferrites. *Mater. Lett.* 2010. V. 64. P. 722–724.
264. M.A. Gabal, Y.M. Al Angari Effect of chromium ion substitution on the electromagnetic properties of nickel ferrite. *Materials Chem. and Phys.* 2009. V. 118. P. 153–160.
265. Pawar D.B., Rathod S.M. Synthesis of nano sized chromium (Cr^{3+}) substituted nickel ferrite and their magnetic properties by sol-gel pethnique. *Bionano Frontiervol.* 2015V. 8. P. 123 – 126.
266. Gabal M.A., Kosa S., El-Muttairi T.S.. Magnetic dilution effect of nanocrystalline NiFe_2O_4 synthesized via sucroseassisted combustion route. *Ceramics International.* 2014. V. 40. P. 675 – 681.
267. Sattar A.A. Physical, Magnetic and Electrical Properties of Ga Substituted Mn Ferrites. *Egypt. J. Sol.* 2004. V. 7. P. 99 –110.

268. Maaz K., Khalid W., Mumtaz A., Hasanain S.K., Liu J., Duan J.L. Low-dimensional Systems and Nanostructures. *Physica E*. 2009. V. 41. P. 593–599.
269. Gismelseed A.M., Yousif A.A. Mossbauer study of chromium-substituted nickel ferrites. *Physica B*. 2005. V. 370. 215–222.
270. Ziman Z.Z.. Osnovi strukturnoyi kristalografii. Harkiv, 2008. 212 p.
271. El-Sayed A.M. Effect of chromium substitutions on some properties of Ni-Zn ferrites. *Ceram. Int*. 2002. V. 28. 651–655.
272. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Москва, 1994. 328 с.
273. Ziemniak S.E., Gaddipati A.R., Sander P.C. Immiscibility in the NiFe_2O_4 – NiCr_2O_4 spinel binary. *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. V. 66. P. 1112–1121.
274. El-Ghazzawy E.H., Alamri S.N. $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrite nanoparticles and their composites with polypyrrole: synthesis, characterization and magnetic properties *Bull. Mater. Sci*. 2015. V. 38. P. 915–924.
275. Бушкова В.С., Мудрий С.І., Яремій І.П., Кравець В.І. Х-променеви́й аналі́з наночастинок нікель-кобальтових феритів з використанням Дебая-Шеррера, Вільямсона-Холла та SSP-методів. *Журнал фізичних досліджень*. 2016. Т. 20. № 1/2. 1702 (7 с.).
276. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Appl. Chem*. 1985. V. 57. P. 603–619.
277. Бушкова В.С., Яремій І.П., Лісовський Р.П., Карпик Б.В. Структура та сорбційні характеристики порошків феритів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2017. Т. 9. № 2. 02011 (7 с.).
278. Thakur P., Thakur A., Yadav K., Optical properties of $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}/(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x$ (where $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5) nanocomposites. *Recent Trends in Materials and Devices*. 2017. V. 178. P. 145–155.
279. Kombaiah K., JudithVijaya J., John Kennedy L., Bououdina M. Optical, magnetic and structural properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles synthesized by

conventional and microwave assisted combustion method: A comparative investigation. *Optik*. 2017. V. 129. P. 57–68.

280. Polezhaeva O.S., Yaroshinskaya N.V., and Ivanov V.K. Synthesis of nanosized ceria with controlled particle sizes and bandgap widths, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2007. V. 52. P. 1184–1188.

281. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K., Yaremij I.P., Mokhnatskyi M.L. Effect of nickel-ions' substitution with nonmagnetic cadmium ions on the structural and optical properties of nickel ferrite, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2016. V. 38. P. 601–616.

282. Остафійчук Б.К., Бушкова В.С., Мокляк В.В., Ільницький Р.В. Синтез та магнітна мікроструктура наночастинок магнієвих феритів, заміщених цинком. *Укр. фіз. журнал*. 2015. Т. 60. № 12. С. 1236–1244.

283. Fayek M.K. and Ata-Allah S.S. ^{57}Fe Mossbauer and electrical studies of the $(\text{NiO})-(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x-(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{2-x}$ system, *Phys. Stat. Sol. A*. 2003. V. 198. P. 457–464.

284. Bellad S.S., Watawe S.C., Chougule B.K., Microstructure and permeability studies of mixed Li-Cd ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 195. P. 57–64.

285. Taha A.S., Hammad F.H. Application of the Hall-Petch Relation to Microhardness Measurements on Al, Cu, Al-MD 105, and Al-Cu Alloys. *Phys. Status Solidi A*. 1990. V. 119. P. 455–462.

286. Dias A., Moreira R.L. Magnetic and structural properties of nickel-zinc ferrite nanoparticles synthesized at room temperature. *Mater. Lett.* 1999. V. 39. P. 6392–6395.

287. Bushkova V.S., Yaremij I.P., Ilitsky R.V., Dzundza B.S., Matkivsky O.M. Mechanical and Electric Properties of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrites. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. V. 10. № 2. 02007 (6 p.).

288. Chaudhari S.C. and Ghatage A.K. Electrical and dielectric behaviour of chromium substituted nickel ferrite. *Der Chemica Sinica*. 2013. V. 4. P. 47–51.

289. Бушкова В.С., Мудрий С.І., Остафійчук Б.К., Штаблавий І.І. Імпедансна спектроскопія полікристалічних феритів складу $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. *Журнал фізичних досліджень*. 2017. Т. 21. № 1/2. 1701 (9 с.).
290. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K., Yaremiy I.P. Structure and electrical properties of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites. *Functional and Nanostructured Materials: 14th International Conference FNMA'17*. (Lviv, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 25–29 September 2017). Lviv, Ivano-Frankivsk, 2017. P. 24.
291. Mangalaraja R.V., Manohar P., Gnanam F.D. Electrical and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /silica composite prepared by sol-gel method. *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 2037–2042.
292. Vasundhara K., Achary S.N., Deshpande S.K., Babu P.D., Meena S.S. Size dependent magnetic and dielectric properties of nano CoFe_2O_4 prepared by a salt assisted gel-combustion method. 2013. *J. Appl. Phys.* V. 113. P. 194101.
293. Бушкова В.С. Комплексні імпедансні діелектричні властивості нікель-кобальтових феритів. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016. Т. 14. № 3. С. 387–402.
294. Skomski R. Nanomagnetism. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2003. V. 15. P. 841–896.
295. Елисеєв А.А., Лукашин А.В., Физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии. Москва, 2007. 61 с.
296. Sun L., Hao Y., Chien C.L., and Searson P.C. Tuning the properties of magnetic nanowires, *IBM J. Res. & Dev.* 2005. V. 49, P. 79–102.
297. Суздалев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов, Москва. 2006. 592 с.
298. Ostafiychuk B.K., Kopayev A.V., Bushkova V.S., Moklyak V.V. Magnetic ordering in ferrite powders obtained by the method of sol-gel autocombustion. *Nanoscaled Magnetism and Applications: Donostia International Conference*. (Donostia-San Sebastian, Spain, 19–13 September 2013). Donostia-San Sebastian, 2013. P2–37.

299. Bushkova V.S. Magnetic properties of Cr^{3+} Substituted Nickel Ferrites. *Nanoscience and Nanoengineering: International Conference ICNSNE'18*. (Las Vegas, USA, 18–19 April 2018). Las Vegas, 2018. P. 25.
300. Alam F., Rahman M.L., Khan M.H.R., and Akther A.K.M. Hossain. Magnetic Hysteresis and Complex Initial Permeability of Cr^{3+} Substituted Mn-Zn Ferrites. *J. Modern Phys.* 2014. V. 5. P. 1223–1233.
301. Бушкова В.С. Магнітний гістерезис і температура Кюрі нікелевих феритів, заміщених йонами Cr^{3+} . *Український фізичний журнал*. 2017. Т. 62. № 11. С. 986–993.
302. Bushkova V.S. Low-temperature magnetic properties of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites. *Low temperature physics*. 2017. V. 43, № 12. P. 1375–1381.
303. Губин С.П.. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. *Успехи химии*. 2005. Т. 74. С. 539–574.
304. Комлев А.А., Семенова А.С.. Магнитные характеристики MgFe_2O_4 -содержащих нанопорошков, полученных гидротермальным методом, *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012. V. 3. P. 105–111.
305. Hakim M.A., Nath S.K., Sikder S.S., Maria K.H. Cation distribution and electromagnetic properties of spinel type Ni–Cd ferrites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2013. V. 74. P. 1316–1321.
306. Patange S.M., Shirsath S.E., Toksha B.G., Jadhav S.S., Jadhav K.M. Electrical and magnetic properties of Cr^{3+} substituted nanocrystalline nickel ferrite. *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. P. 023914.
307. Yafet Y., Kittel C. Antiferromagnetic arrangements in ferrites. *Phys. Rev.* 1952. V. 87. P. 290–294.
308. Rangolia M.K., Chhandbar M.C., Tanna A.R., Modi K.B., Baldha G.J., Joshi H.H.. Magnetic behaviour of nano-sized and coarse powders of Cd–Ni ferrites synthesized by wetchemical route. *Indian J. of Pure and Appl. Phys.* 2008. V. 46. № 1. P. 60–67.
309. Nesa F., Zakaria A.K.M., Saeed M.A. Khan, Yunus S.M., Das A.K., Eriksson S.G., Khan M.N.I., Saha D.K., Hakim M.A. Structural and magnetic

properties of Cr^{3+} doped Mg ferrites. *World J. Condens. Matt. Phys.* 2012. V. 2. P. 27–35.

310. Бушкова В.С. Вплив температури на структурні та магнітні властивості наночастинок феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8. № 1. 01002 (6 с.).

311. Rais A., Addou A., Ameri M., Bouhadouza N., Merine A. On the magnetic compensation of magnesium doped Ni-Cr ferrites. *Appl. Phys. A*. 2013. V. 111. P. 665–669.

312. Bushkova Vira S., Yaremiy Ivan P. Magnetic, Electric, Mechanical and Optical Properties of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ Ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 461. P. 37–47.

313. Nabiyouni G., Fesharaki M.J., Mozafari M., Amighian J. Characterization and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles prepared by ball milling technique. *Chin. Phys. Lett.* 2010. V. 27. P. 126401.

314. Nikumbh A.K., Nagawade A.V., Gugale G.S., Chaskar M.G., Bakare P.P. The formation, structural, electrical, magnetic and Mossbauer properties of ferrispinel, $\text{Cd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. *J. Mater. Sci.* 2002. V. 37. P. 637–647.

315. Jadhav S.P., Toksha B.G., Jadhav K.M., Shinde N.D. Effect of cadmium substitution on structural and magnetic properties of nano sized nickel ferrite. *Chin. J. Chem. Phys.* 2010. V. 23. P. 459–464.

316. Бушкова В.С. Визначення початкової магнітної проникності композитів системи $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4 - x\text{BaTiO}_3$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. № 3. С. 645–648.

317. Reddy M.P., Kim I. Gon, Yoo D.S., Madhuri W., Reddy N.R., Kumar K.V.S., Reddy R.R. Characterization and Electromagnetic Studies on NiZn and NiCuZn Ferrites Prepared by Microwave Sintering Technique. *Mater. Sci. Appl.* 2012. V. 3. P. 628–632.

318. Greneche J.M., Teillet J., and Pascard H. A mixed nickel-cadmium ferrite investigated by Mössbauer spectrometry. *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V. 140. P. 2087–2088.

319. Shelar M.B., Jadhav P.A., Chougule S.S., Mallapur M.M., and Chougule B.K. Structural and electrical properties of nickel cadmium ferrites prepared through self-propagating auto combustion method. *J. Alloys Compd.* 2009. V. 476. № 1-2. P. 760–764.

320. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K. Low-temperature combustion synthesis and characterization of ferrite powders with spinel structure. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 2016. V. 54. № 9–10. P. 509–516.

321. Xiangdong Lou, Shuping Liu, Dongyang Shi, and Wenfei Chu. Ethanol-sensing characteristics of CdFe_2O_4 sensor prepared by sol-gel method. *Mater. Chem. Phys.* 2007. V. 105. № 1. 67–70.

322. Sutka A., Mezinskis G., Jakovlevs D., and Korsaks V. Sol-gel combustion synthesis of CdFe_2O_4 ferrite by using various reducing agents. *J. Australian Ceramic Society.* 2013. V. 49. № 2. 136–140.

323. Karanjkar M.M., Tarwal N.L., Vaigankar A.S., and Patil P.S. Structural, Mossbauer and electrical properties of nickel cadmium ferrites. *Ceramics International.* 2013. V. 39. № 2. P. 1757–1764.

324. Uvarov V., Popov I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Materials Characterization.* 2013. V. 85. P. 111–123.

325. Hosokawa Masuo, Nogi Kiyoshi, Naito Mario, Yokogama Togokazu. Nanoparticle technology handbook. Elsevier, 2012. 272 p.

326. Ch. Upadhyay and H.C. Verma. Cation distribution in nanosized Ni–Zn ferrites. *J. Appl. Physics.* 2004. V. 95. № 10. P. 5746–5751.

327. Бушкова В., Яремій І., Ільницький Р., Штаблавий І. Золь-гель синтез та структура нанорозмірних нікель-кадмієвих феритів. *Теоретична та експериментальна фізика: Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців.* (Львів, Україна, 13–15 травня 2015). Львів, 2015. С. 67.

328. Bushkova V.S., Yaremiy I.P., Ilnitsky R.V., Mokhnatskyi M.L. Sol-gel autocombustion synthesis and X-ray studies of $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite systems.

Science and Education: VIII International Scientific Conference. (Bergen, Norway, 27 June – 6 July 2015). Bergen, 2015. P. 44, 45.

329. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K., Ilnitsky R.V. Preparation and crystal structure of nanosize nickel-substituted cobalt ferrites. *Nanotechnology and nanomaterials: 3rd International research and practice conference NANO–2015.* (Lviv, Ukraine, 26–29 August 2015). Lviv, 2015. P. 42.

330. Bushkova V.S. Structural, optical, electric and magnetic properties of nickel cadmium ferrites. *Nanoscience and Technology: International Conference ICNST'18.* (New York, USA, 21–22 May 2018). New York, 2018. P. 97.

331. Sultan M. and Singh R. Structural and optical properties of RF-sputtered ZnFe_2O_4 thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. P. 115306.

332. Cheng C. Long-range antiferromagnetic interactions in ZnFe_2O_4 and CdFe_2O_4 : Density functional theory calculations. *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. P. 132403.

333. Cheng C. and Liu C.S. Effects of cation distribution in ZnFe_2O_4 and CdFe_2O_4 : ab initio studies. *J. Phys. Conf. Ser.* 2009. V. 145. P. 012028.

334. Ломанова Н.А., Гусаров В.В., Импедансная спектроскопия поликристаллических материалов на основе фаз ауривиллиуса системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 . *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2012. Т. 3. С. 112–122.

335. Suresh R., Moganavally P., Deepa M.. Structural and Magnetic Properties of NiCd Ferrites, *IOSR-JAC.* 2015. V. 8. P. 1–5.

336. Balaji S., Kalai Selvan R., John Berchmans L., Angappanb S., Subramanian K., Augustin C.O. Combustion synthesis and characterization of Sn^{4+} substituted nanocrystalline NiFe_2O_4 . *Mater. Sci. Eng. B.* 2005. V. 119. P. 119–124.

337. Choudhury Sh., Bhuiyan M.A., Hoque Sh.M. Effect of Sintering Temperature on Apparent Density and Transport Properties of NiFe_2O_4 : Synthesized from Nano Size Powder of NiO and Fe_2O_3 . *Int. Nano Lett.* 2011. V. 1. P. 111–116.

338. Aldar B.A., Pinjari R.K., and Burange N.M. Electric and dielectric behavior of Ni-Co-Cd ferrite. *IOSR Journal of Applied Physics*. 2014. V. 6. P. 23–26.

339. Kharabe R.G., Devan R.S., Kanamadi C.M., Chougule B.K.. Dielectric properties of mixed Li–Ni–Cd ferrites. *Smart Materials and Structures*. 2006. V. 15. P. 36–41.

340. Karanjkar M.M., Tarwal N.L., Vaigankar A.S., Patil P.S. Structural, Mössbauer and electrical properties of nickel cadmium ferrites. *Ceramics International*. 2013. V. 39. P. 1757–1764.

341. Бушкова В.С., Остафийчук Б.К. Электронные явления переноса электрического заряда в полупроводниках $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2017. Т. 16. № 4. С. 687–701.

342. B.H. Devmunde, M.B. Solunke, D.R. Shengule. Electrical and Frequency Dependent Dielectric Behavior of Cadmium Substituted Nickel Ferrites. *Bionano Frontier*. 2015. V. 8. P. 1–3.

343. Копаев А.В., Мокляк В.В., Бушкова В.С. Магнитная и электронно-ионная структура MnZn-ферритов в приповерхностных слоях, обедненных и обогащенных цинком. *International Scientific Journal «ScienceRise»*. 2015. Т. 6. № 2. С. 89–94.

344. Kopayev A.V., Bushkova V.S., Zadnipyanny D.L., Tafijchuk Yu.N. Synthesis and Magnetic Structure Nanoferrites with Diamagnetic Substitutions. *Nanotechnology, Nanomaterials & Thin Films for Energy Applications: International Conference NANOENERGY*. (London, United Kingdom, 19–21 February 2014). London, 2014. P. 159.

345. Bushkova V.S. Influence of Cd^{2+} Ions Substitution on the Magnetic Properties of Ni-Cd Ferrites. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9. № 5. 05029 (5 p.).

346. Devmunde B.H., Raut A.V., Birajdar S.D., Shukla S.J., Shengule D.R., and Jadhav K.M. Structural, Electrical, Dielectric, and Magnetic Properties of Cd^{2+}

Substituted Nickel Ferrite Nanoparticles. *Journal of Nanoparticles*. 2016. (<http://dx.doi.org/10.1155/2016/4709687>).

347. Shivanand Masti, Ashok K. Sharma, Pramod N. Vasambekar. DC electrical resistivity and cation distribution in Zn^{2+} substituted copper ferrites. *Advances in Applied Science Research*. 2013. V. 4. № 3. P. 163–166.

348. Tung L.D., Kolesnichenko V., Caruntu D., Chou N.H., O'Connor C.J., Spinu L., Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles. *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 7486.

349. Бушкова В.С. Синтез и исследование магнитных характеристик $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ наноферритов. *Физико-химия и технология неорганических материалов*: XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. (Москва, Россия, 13–16 октября 2015). Москва, 2015. С. 196.

350. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М., Литовченко С.В., Иванов О.Н. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности. Сумы, 2012. 682 с.

351. Bushkova V., Ostafiychuk B., Yaremij I. Sol-Gel Synthesis and Characterisation of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanocrystals. XVIII International Sol-Gel Conference. (Kyoto, Japan, 6–11 September 2015). Kyoto, 2015. P2–37.

352. Cheng Y., Zheng Yu., Wang Yu., Bao F., Qin, Synthesis and magnetic properties of nickel ferrite nanooctahedra. *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 2394–2397.

353. Mahboubeh Houshiar, Fatemeh Zebhi, Zahra Jafari Razi, Ali Alidoust, Zohreh Askari. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.* 2014. V. 371. P. 43–48.

354. Herrera A.P., Corrales L., Chavez E., Bolivar J., Uwakweh O.N.C., Rinaldi C. Influence of aging time of oleate precursor on the magnetic relaxation of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by the thermal decomposition method. *J. Magn. Magn. Mater.* 2013. V. 328. P. 41–52.

355. Xiaobo Wu, Wei Cai, Yi Kan, Pan Yang, Yunfei Liu, Huifeng Bo, Xiaomei Lu, Jinsong Zhu, Multiferroic Properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ Composite Ceramics. *Ferroelectrics*. 2009 V. 380. P. 48–55.
356. Bulte J.W.M., M. de Cuyper, Despres D., Frank. Preparation, relaxometry, and biokinetics of PEGylated magnetoliposomes as MR contrast agent. *J. Magn. Mater.* 1999. V. 194. P. 204–210.
357. Song Q., Zhang Z.J. Correlation between Spin–Orbital Coupling and the Superparamagnetic Properties in Magnetite and Cobalt Ferrite Spinel Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 11205–11209.
358. Chinnasamy C.N., Senoue M., Jeyadevan B., Perales-Perez O., Shinoda K., Tohji K., Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. *J. Colloid Interf. Sci.* 2003. V. 263. P. 80–83.
359. Lelis M.F.F., Porto A.O., Goncalves C.M., Fabris J.D.. Cation occupancy sites in synthetic Co-doped magnetites as determined with X-ray absorption (XAS) and Mössbauer spectroscopies. *J. Magn. Mater.* 2004. V. 278. P. 263–269.
360. Ostafiychuk B.K., Bushkova V.S., Yaremij I.P. Synthesis and Structure of Nanosize $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Particles. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: XV International Conference*. (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 11–16 May 2015). Ivano-Frankivsk, 2015. P. 197.
361. Остафійчук Б.К., Мохнацький М.Л., Яремій І.П., Мохнацька Л.В., Бушкова В.С., Луцась А.В. Синтез, структура та електрохімічні властивості нанорозмірного порошку LaCrO_3 . *Науковий вісник Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Серія: фізика, електроніка*. 2015. Т. 4. вип. 1. С. 67–71.
362. Singhal S., Singha J., Barthwal S.K., Chandra K. Preparation and characterization of nanosize nickel-substituted cobalt ferrites ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$). *J. State Chem.* 2005. V. 178. P. 3183.
363. Goodenough J.B., Loeb A.L. Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion, and Magnetic Exchange Due to Covalent Forces in Spinel. *Phys. Rev.* 1953. V. 98. P. 391–397.

364. Бушкова В.С., Яремій І.П., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П., Мохнацький М.Л. Отримання та X-променевий аналіз порошків кобальтових феритів, заміщених катіонами нікелю. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 2. С. 351–354.

365. Бушкова В.С. Вплив діамагнітного заміщення на розвиток пористої структури та питому поверхню наноферитів. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2015. Т. 13. № 2. С. 313–324.

366. Križan J., Možina J., Bajsić I., Mazaj M. Synthesis and Fluorescent Properties of Chromium-Doped Aluminate Nanopowders. *Acta. Chim. Slov.* 2012. V. 59. № 1. P. 163–168.

367. Gaffoor A., Kumar D. Ravi, Aravind G., Lincoln Ch. Abraham, Ravinder D. Thermoelectric Power Studies of Ni-Co Nano Ferrites Synthesized By Citrate-Gel Auto Combustion Method. *IOSR Journal of Applied Physics*. 2015. V. 7. № 1. P. 1–9.

368. Wang Y.S., Thomas P.J., O'Brien P. Optical Properties of ZnO Nanocrystals Doped with Cd, Mg, Mn, and Fe Ions. *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 21412–21415.

369. Sumi H., Toyozawa Y., Urbach-Martienseen Rule and Exciton Trapped Momentarily by Lattice Vibrations. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1971. V. 31. P. 342–358.

370. Cody G.D., Tiedje T., Abeles B., Brooks B., Goldstein Y. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon. *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 47. P. 1480.

371. Bushkova V.S., Yaremiy I.P., Ostafiychuk B.K., Moklyak V.V., Hrubciak A.B. Mössbauer Study of Nickel-Substituted Cobalt Ferrites. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. V. 10. № 3. 03013 (5 p.).

372. Soibam I., Phanjoubam S., Prakash C. Mössbauer and magnetic studies of cobalt substituted lithium zinc ferrites prepared by citrate precursor method. *J. Alloys Compd.* 2009. V. 475. P. 328–334.

373. Wang L., Zhou Q., Li F. Ionic disorder and Yaffet-Kittel angle in nanoparticles of ZnFe_2O_4 prepared by sol-gel method. *Phys. Stat. Sol. (B)*. 2004. V. 241. P. 377–382.

374. Bushkova V.S., Moklyak V.V., Kravets V.I. Microstructural and mössbauer spectroscopy studies of nickel-cobalt ferrites nanoparticles. *Electronics and Applied Physics: XI International Scientific Conference*. (Kyiv, Ukraine, 21–24 October 2015). Kyiv, 2015. P. 42.

375. Rao K.S., Choudary G.S.V.R.K., Rao K.H., Sujatha Ch. Structural and Magnetic Properties of Ultrafine CoFe_2O_4 Nanoparticles. *Procedia Materials Science*. 2015. V. 10. P. 19–27.

376. Uzma G. Microstructural and Microhardness Study of Ni-Zn ferrite using Si additive. *J. Sci. Res.* 2013. V. 5. № 3. P. 415–420.

377. Langchao Li, Jiang J., Xu F. Synthesis and ferrimagnetic properties of novel Sm-substituted LiNi ferrite–polyaniline nanocomposite. *Mater. Lett.* 2007. V. 61. P. 1091–1096.

378. Chyad F.A., Hamsa M.S., Dhary S.I. Physical and Mechanical Properties of Synthesized Doped Nanoferrite. *Al-Khwarizmi Eng. J.* 2016. V. 12. № 2. P. 10–17.

379. Puspitasari P., Yahya N., Zabidi N.A.M., Ahmad N.A. Comparison of Mechanical Properties and Magnetic Properties of $\text{Mg}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Synthesized by Conventional Ball Milling and Self Combustion Method. *J. Appl. Sci.* 2011. V. 11. № 7. P. 1199–1205.

380. Taha A.S., Hammad F.H. Application of the Hall-Petch to Microhardness Measurements on Al, Cu, Al-MD 105, and Al-Cu Alloys. *Phys. Status Solidi A*. 1990. V. 119. P. 455–462.

381. Sattar A.A., Wafik A.H., Kandil K.M. The effect of sintering temperature on microhardness and Barkhausen jumps of Ni and Mg ferrites. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996. V. 29. P. 25–28.

382. Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Угорчук В.В., Якубовський П.П., Цап В.А., Кайкан Ю.С. *Металлофиз. новейшие технол.* 2014. Т. 36. С. 89.

383. Abdullah M.N. and Yusoff A.N. Frequency Dependence of the Complex Impedances and Dielectric Behaviour of Some Mg–Zn Ferrites. *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32. P. 5817–5823.

384. Малышев А.В., Пешев В.В., Притулов А.М. Диэлектрические свойства литий-титановой ферритовой керамики. *Изв. вузов. Физика.* 2003. № 7. С. 48–53.

385. Abdullah M.N. and Yusoff A.N. Frequency dependence of the complex impedances and dielectric behaviour of some Mg-Zn ferrites. *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32. P. 5817.

386. Hasan Mehmood Khan, Misbah-ul-Islam, Irshad Ali, Mazhar-ud-din Rana. Electrical Transport Properties of Bi_2O_3 doped CoFe_2O_4 and $\text{CoHo}_{0.02}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$ Ferrites. *Mater. Sci. Appl.* 2011. V. 2. P. 1083–1089.

387. W. Chen and W. Zhu. Deposition of CoFe_2O_4 Composite Thick Films and Their Magnetic, Electrical Properties Characterizations, *Ferroelectrics: Material Aspects*. Rijeka, 2011. 128 p.

388. Бушкова В.С., Копаєв О.В. Температурна імпеданс-спектроскопія композитів системи $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4 - x\text{BaTiO}_3$. *Фізична інженерія поверхні.* 2012. Т. 10. № 4. – С. 308–313.

389. Mahajan P.R., Patankar K.K., Kothale M.B., Chaudhari S.C., Mathe V.L., and Patil S.A. ME effect in cobalt ferrite–barium titanate composites and their electric properties. *Pramana J. Phys.* 2002. V. 58. P. 1115 –1124.

390. Rahman Md.T., Vargas M., and Ramana C.V. Structural Characteristics, Electrical Conduction and Dielectric Properties of Gadolinium Substituted Cobalt Ferrite. *J. Alloys and Compounds.* 2014. V. 617. P. 547–562.

391. Caltun O.F., Spinu L., Stancu A.L., Thung L.D., Zhou W. Study of the microstructure and of the permeability spectra of Ni–Zn–Cu ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. V. 242. P. 160–162.

392. Baca G., Valenzuela R., Escobar M.A., Magaña L.F. Temperature dependence of the critical magnetic field in polycrystalline ferrites. *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. P. 4183–4185.
393. Byun T.Y., Bycon S.C., Hong K.S. Factors affecting initial permeability of Co-substituted Ni-Zn-Cu ferrites. *IEEE T. Magn.* 1999. V. 35, 3445–3447.
394. Guyot M., Globus A. Wall displacement and bulging in magnetization mechanisms of the hysteresis loop. *Phys. Status Solidi B.* 1972. V. 52. P. 427–431.
395. Loaec J. Thermal hysteresis of the initial permeability of soft ferrites at transition temperatures. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1993. V. 26. P. 963–969.
396. Hoque S.M., Ullah M.S., Khan F.A., Hakim M.A., Saha D.K. Structural and Magnetic Properties of Li-Cu Mixed Spinel Ferrites. *Physica B: Condens. Matt.* 2011. V. 406. P. 1799–1804.
397. Sattar A.A., Samy M.A. Effect of Sm substitution on the magnetic and electrical properties of Cu-Zn ferrite. *J. Mater. Sci.* 2002. V. 37. P. 4499–4502.
398. Haque M.M., Huq M., Hakim M.A. Influence of CuO and sintering temperature on the microstructure and magnetic properties of Mg–Cu–Zn ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. V. 320. 2792–2799.
399. Globus A., Duplex P., and Guyot M. Determination of initial magnetization curve from crystallites size and effective anisotropy field. *IEEE Transactions on Magnetism.* 1971. V. 7. № 3. P. 617–622.
400. Liu B., Ding J., Yi J., Yin J. Magnetic Anisotropies in Cobalt-Nickel Ferrites ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$). *J. Korean Phys. Soc.* 2008. V. 52. P. 1483–1486.
401. Афремов А.А., Панов А.В. Остаточная намагниченность ультрадисперсных магнетиков. Владивосток, 2004. 192 с.
402. Kumar G.R., Kumar K.V., Venudhar Ya.Ch. Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Copper Substituted Nickel Ferrites bu Sol-Gel Method. *Mater. Sci. Appl.* 2012. V. 3. P. 87–91.
403. Pazhanivelu V. and Murugaraj R. Effect of Ni^{2+} ion on the Structural, Magnetic and Electrical Properties of Cobalt Ferrites. *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1447. P. 1199.

404. Bahgat M., Min-Kyu Paek and Jong-Jin Pak. The Effect of Temperature on Microstructure, Magnetic Properties and Reaction Kinetics of $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Reduction in Hydrogen Atmosphere. *Materials Transactions*. 2008. V. 49. № 4. P. 860–868.

ДОДАТКИ

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Bushkova Vira S., Yaremiy Ivan P. Magnetic, Electric, Mechanical and Optical Properties of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ Ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. V. 461. P. 37–47.
2. Bushkova V.S. Low-temperature magnetic properties of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites. *Low temperature physics*. 2017. V. 43, № 12. P. 1375–1381.
3. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K. Low-temperature combustion synthesis and characterization of ferrite powders with spinel structure. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2016. V. 54. № 9–10. P. 509–516.
4. Бушкова В.С. Синтез и изучение свойств наноферритов, полученных методом золь-гель с участием автогорения. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7. № 1. 01023 (9 с.)
5. Бушкова В.С. Влияние диамагнитного замещения на развитие пористой структуры та питому поверхню наноферритів. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2015. Т. 13. № 2. С. 313–324.
6. Бушкова В.С. Структура та оптичні властивості нікель-кобальтових феритів, отриманих методом золь-гель за участі автогоріння. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7. № 3. 03021 (7 с.)
7. Остафійчук Б.К., Бушкова В.С., Мокляк В.В., Ільницький Р.В. Синтез та магнітна мікроструктура наночастинок магнієвих феритів, заміщених цинком. *Український фізичний журнал*. 2015. Т. 60. № 12. С. 1236–1244.
8. Бушкова В.С. Влияние температуры на структурные та магнітні властивості наночастинок феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8. № 1. 01002 (6 с.).
9. Бушкова В.С., Мудрий С.І., Яремій І.П., Кравець В.І. Х-променевий аналіз наночастинок нікель-кобальтових феритів з використанням Дебая-Шеррера, Вільямсона-Холла та SSP-методів. *Журнал фізичних досліджень*. 2016. Т. 20. № 1/2. 1702 (7 с.).
10. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К., Яремій І.П., Мохнацький М.Л. Влияние замещения немагнітними йонами кадмію на структурні і оптичні властивості фериту нікелю. *Металофізика і новітні технології*. 2016. Т. 38. № 5. С. 601–616.
11. Бушкова В.С. Комплексні імпедансні діелектричні властивості нікель-кобальтових феритів. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016. Т. 14. № 3. С. 387–402.
12. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К., Семко Т.О. Влияние температуры на діелектричні властивості фериту CoFe_2O_4 . *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8. № 4(2). 04069 (7 с.).
13. Бушкова В.С., Мудрий С.І., Остафійчук Б.К., Штаблавий І.І. Імпедансна спектроскопія полікристалічних феритів складу $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. *Журнал фізичних досліджень*. 2017. Т. 21. № 1/2. 1701 (9 с.).

14. Бушкова В.С., Яремій І.П., Лісовський Р.П., Карпик Б.В. Структура та сорбційні характеристики порошків феритів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2017. Т. 9. № 2. 02011 (7 с.).
15. Бушкова В.С. Магнітний гістерезис і температура Кюрі нікелевих феритів, заміщених йонами Cr^{3+} . *Український фізичний журнал*. 2017. Т. 62. № 11. С. 986–993.
16. Bushkova V.S. Influence of Cd^{2+} Ions Substitution on the Magnetic Properties of Ni-Cd Ferrites. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9. № 5. 05029 (5 p.).
17. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К. Електронні явлення переноса електричного заряду в напівпровідниках $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т. 16. № 4. С. 687–701.
18. Bushkova V.S., Yaremiy I.P., Ilnitsky R.V., Dzundza B.S., Matkivsky O.M. Mechanical and Electric Properties of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrites. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. V. 10. № 2. 02007 (6 p.).
19. Bushkova V.S., Yaremiy I.P., Ostafiychuk B.K., Moklyak V.V., Hrubciak A.B. Mössbauer Study of Nickel-Substituted Cobalt Ferrites. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. V. 10. № 3. 03013 (5 p.).
20. Kopayev A.V., Mokljak V.V., Gasyuk I.M. and Bushkova V.S. Structure Ordering in Mg-Zn Ferrite Nanopowders Obtained by the Method of Sol-Gel Autocombustion. *Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application: International Conference OMEE-2014*. (Lviv, Ukraine, 26–30 May 2014). Lviv, 2014. P. 211, 212.
21. Bushkova V.S. Obtaining of Nanocrystalline Ferrites and Other Complex Oxides by Sol–Gel Method with Participation of Auto–Combustion. *International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 2015. V. 9. № 2. P. 357–360.
22. Остафійчук Б.К., Бушкова В.С., Копаєв О.В., Яремій І.П. Рентгеноструктурні та електронно-мікроскопічні дослідження діаманітно заміщених феритових систем. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. № 3. С. 508–512.
23. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К., Копаєв О.В. Особливості синтезу складних оксидних систем з використанням ЗГА-методу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 1. С. 182–185.
24. Бушкова В.С. Визначення комплексної магнітної проникності ферит-п'єзоелектричних композитів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 3. С. 648–652.
25. Бушкова В.С., Остафійчук Б.К., Тафійчук Ю.М., Яремій І.П. Синтез нанорозмірних порошків зі структурою перовскиту. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 1. С. 181–184.
26. Бушкова В.С. Оптичні властивості порошків феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 3. С. 511–515.
27. Бушкова В.С., Яремій І.П., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П., Мохнацький М.Л. Отримання та Х-променевий аналіз порошків кобальтових

феритів, заміщених катіонами нікелю. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 2. С. 351–354.

28. Бушкова В.С., Копаєв О.В., Бушков Н.І., Карпик Б.В., Матківський О.М. Температурна залежність початкової магнітної проникності феритів системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 4. С. 695–699.

29. Копаев А., Бушкова В., Остафийчук Б. Золь-гель синтез и свойства магнитомягких наноферритов и композитов. Физика и технология наноферритов с титанатом бария: монография. – Saarbrücken (Deutschland): Lap Lambert Academic Publishing, 2013. – 154 с.

30. Остафійчук Б.К., Мохнацький М.Л., Яремій І.П., Мохнацька Л.В., Бушкова В.С., Луцась А.В. Синтез структура та електрохімічні властивості нанорозмірного порошку LaCrO_3 . *Науковий вісник Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Серія: фізика, електроніка*. 2015. Т. 4. вип. 1. С. 67–71.

31. Копаев А.В., Мокляк В.В., Бушкова В.С. Магнитная и электронно-ионная структура MnZn -ферритов в приповерхностных слоях, обедненных и обогащенных цинком. *International Scientific Journal «ScienceRise»*. 2015. Т. 6. № 2. С. 89–94.

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

1. Спосіб отримання нанорозмірних складних оксидних матеріалів шпінелевого типу: пат. 97877 Україна: МПК51: C01G 1/00/ Бушкова В.С. – № у 201410967; заявл. 07.10.2014; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 7. 4 с.

2. Спосіб покращення електричного контакту шляхом нанесення срібла на неметалічні поверхні: пат. 99554 Україна: МПК51: C23C 18/42/ Бушкова В.С., Остафійчук Б.К. – № у 201414078; заявл. 29.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. 4 с.

3. Bushkova V.S. Obtaining of nanocrystalline ferrites and other complex oxides by sol-gel method with participation of auto-combustion. *Materials Science and Engineering: XIII International Conference ICMSE*. (Paris, France, 23–24 January 2015). Paris, 2015. P. 196–198.

4. Bushkova V.S., Yaremiy I.P., Ilnitsky R.V., Mokhnatskyi M.L. Sol-gel auto-combustion synthesis and X-ray studies of $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite systems. *Science and Education: VIII International Scientific Conference*. (Bergen, Norway, 27 June – 6 July 2015). Bergen, 2015. P. 44, 45.

5. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K., Yaremiy I.P. Structure and electrical properties of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites. *Functional and Nanostructured Materials: 14th International Conference FNMA'17*. (Lviv, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 25–29 September 2017). Lviv, Ivano-Frankivsk, 2017. P. 24.

6. Bushkova V.S. Structural, optical, electric and magnetic properties of nickel cadmium ferrites. *Nanoscience and Technology: International Conference ICNST'18*. (New York, USA, 21–22 May 2018). New York, 2018. P. 97.

7. Bushkova V.S. Magnetic properties of Cr^{3+} Substituted Nickel Ferrites. *Nanoscience and Nanoengineering: International Conference ICNSNE'18*. (Las Vegas, USA, 18–19 April 2018). Las Vegas, 2018. P. 25.

8. Бушкова В.С. Вплив складу об'ємних композитів $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4-x\text{BaTiO}_3$ на величину магнітоелектричного ефекту. *Теоретична та експериментальна фізика: Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців «ЄВРИКА – 2013»*. (Львів, Україна, 15–17 травня 2013). Львів, 2013. С 6.

9. Bushkova V.S., Kopayev A.V. Influence of temperature on the electrical properties of $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4-x\text{BaTiO}_3$ composites. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: XIV International Conference*. (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20–25 May 2013). Ivano-Frankivsk, 2013. P. 243.

10. Бушкова В.С. Влияние состава и температуры спекания на плотность и электрические свойства композитов. *Инновации в материаловедении: Всероссийская молодежная научная конференция*. (Москва, Россия, 3–5 июня 2013). Москва, 2013. С. 56.

11. Ostafiychuk B.K., Kopayev A.V., Bushkova V.S., Moklyak V.V. Magnetic ordering in ferrite powders obtained by the method of sol-gel autocombustion. *Nanoscaled Magnetism and Applications: Donostia International Conference*. (Donostia-San Sebastian, Spain, 19–13 September 2013). Donostia-San Sebastian, 2013. P2–37.

12. Бушкова В.С. Физико-химические основы получения сложных оксидных материалов с помощью метода золь-гель с участием автогорения. *Физико-химия и технология неорганических материалов: X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов*. (Москва, Россия, 22–25 октября 2013). Москва, 2013. С. 236.

13. Bushkova V.S. Synthesis and studies of magnetostrictive-piezoelectric composites. *Materials for Electronic Applications: International Meeting IMMEA–2013*. (Sousse, Tunisia, 14–17 November 2013). Sousse, 2013. P. 22.

14. Бушкова В.С., Копаев А.В. Влияние состава на развитие пористой структуры магний-цинковых образцов. *Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии: IV Международная научная конференция*. (Киев, Украина, 19–22 ноября 2013). Киев, 2013. С. 231.

15. Kopayev A.V., Bushkova V.S., Zadnipyanny D.L., Tafijchuk Yu.N. Synthesis and Magnetic Structure Nanoferrites with Diamagnetic Substitutions. *Nanotechnology, Nanomaterials & Thin Films for Energy Applications: International Conference NANOENERGY*. (London, United Kingdom, 19–21 February 2014). London, 2014. P. 159.

16. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K. Influence of pH values on synthesis of nanocrystalline ferrites by the method of sol-gel autocombustion. *Science and Education: VII International Scientific Conference*. (Dubai, UAE, 27 February – 6 March 2015). Dubai, 2015. P. 83–87.

17. Ostafiychuk B.K., Bushkova V.S., Yaremij I.P. Synthesis and Structure of Nanosize $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Particles. *Physics and Technology of Thin Films and*

Nanosystems: XV International Conference. (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 11–16 May 2015). Ivano-Frankivsk, 2015. P. 197.

18. Бушкова В., Яремій І., Ільницький Р., Штаблавий І. Золь-гель синтез та структура нанорозмірних нікель-кадмієвих феритів. *Теоретична та експериментальна фізика: Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців*. (Львів, Україна, 13–15 травня 2015). Львів, 2015. С. 67.

19. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K. Low-temperature combustion synthesis and characterization of ferrite powders with spinel structure. *Nanomeeting 2015: International Conference*. (Minsk, Belarus, 26–29 May 2015). Minsk, 2015. P–57.

20. Bushkova V.S., Ostafiychuk B.K., Ilnitsky R.V. Preparation and crystal structure of nanosize nickel-substituted cobalt ferrites. *Nanotechnology and nanomaterials: 3rd International research and practice conference NANO–2015*. (Lviv, Ukraine, 26–29 August 2015). Lviv, 2015. P. 42.

21. Bushkova V., Ostafiychuk B., Yaremij I. Sol-Gel Synthesis and Characterisation of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanocrystals. XVIII International Sol-Gel Conference. (Kyoto, Japan, 6–11 September 2015). Kyoto, 2015. P2–37.

22. Bushkova V. Structural, Magnetic and Dielectric Study of $0.3\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4-0.7\text{BaTiO}_3$ Composites. *Materials for Electronic Applications: International Meeting IMMEA-2015*. (Marrakech, Morocco, 09–12 September 2015). Marrakech, 2015. P. 61.

23. Бушкова В.С. Синтез и исследование магнитных характеристик $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ наноферритов. *Физико-химия и технология неорганических материалов: XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов*. (Москва, Россия, 13–16 октября 2015). Москва, 2015. С. 196.

24. Bushkova V.S., Moklyak V.V., Kravets V.I. Microstructural and mössbauer spectroscopy studies of nickel-cobalt ferrites nanoparticles. *Electronics and Applied Physics: XI International Scientific Conference*. (Kyiv, Ukraine, 21–24 October 2015). Kyiv, 2015. P. 42.

25. Бушкова В.С. Температурні імпедансні дослідження нікель-кобальтових феритів. *Фізика і хімія твердого тіла: Стан, досягнення і перспективи: IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів*. (Луцьк, Україна 28–29 жовтня 2016). Луцьк, 2016. С. 101.

Відомості про апробацію результатів дисертації

- International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE) (Lviv, Ukraine, 2014);
- XIII International Conference Materials Science and Engineering (ICMSE) (Paris, France, 2015);
- VIII International Scientific Conference. Science and Education. (Bergen, Norway, 2015);
- 14th International Conference Functional and Nanostructured Materials (FNMA'17) (Lviv, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017);

- International Conference Nanoscience and Technology (ICNST'18) (New York, USA, 2018);
- International Conference Nanoscience and Nanoengineering (ICNSNE'18). (Las Vegas, USA, 2018);
- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців «ЕВРИКА – 2013» (Львів, Україна, 2013);
- XIV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013);
- Всероссийская молодежная научная конференция «Инновации в материаловедении» (Москва, Россия, 2013);
- Donostia International Conference Nanoscaled Magnetism and Applications (Donostia-San Sebastian, Spain, 2013);
- X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, Россия, 2013);
- International Meeting Materials for Electronic Applications (IMMEA) (Sousse, Tunisia, 2013);
- IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (Киев, Украина, 2013);
- International Conference Nanotechnology, Nanomaterials & Thin Films for Energy Applications (London, United Kingdom, 2014);
- VII International Scientific Conference Science and Education (Dubai, UAE, 2015);
- XV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015);
- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців. Теоретична та експериментальна фізика (Львів, Україна, 2015);
- International Conference «Nanomeeting 2015» (Minsk, Belarus, 2015);
- 3rd International research and practice conference (NANO–2015) (Lviv, Ukraine, 2015);
- XVIII International Sol-Gel Conference (Kyoto, Japan, 2015); International Meeting Materials for Electronic Applications (IMMEA) (Marrakech, Morocco, 2015);
- XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, Россия, 2015);
- XI International Scientific Conference Electronics and Applied Physics (Kyiv, Ukraine, 2015);
- IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів (Луцьк, Україна, 2016).