

PACS numbers: 72.20.-i, 72.80.Sk, 75.50.Gg, 75.50.Tt, 77.22.-d, 77.84.Bw, 85.70.Ge

Комплексні імпедансні діелектричні властивості нікель-кобальтових феритів

В. С. Бушкова

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,
76025 Івано-Франківськ, Україна

Наведено результати дослідження діелектричних властивостей феритів складу $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ в інтервалі температур 298–723 К у частотному діапазоні 10^{-2} – 10^6 Гц. Встановлено, що з ростом частоти дійсна ϵ' та уявна ϵ'' складові діелектричної проникності зменшуються завдяки механізму поляризаційного процесу, що є характерним для феритів. Показано, що зі зростанням температури збільшується питома провідність нікель-кобальтових феритів. Виявлено, що енергія активації електропровідності σ_{dc} в області високих температур ($T > 445$ К) значно збільшується для всіх зразків, що містять йони Ni^{2+} . Це зумовлено зміною механізму провідності в інтервалі температур 425–445 К.

In a work, the frequency–temperature dependence of the dielectric properties of nickel–cobalt ferrites fabricated by sol–gel processing with auto-combustion synthesis is studied by means of the impedance-spectroscopy method. The results of study of the dielectric properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites in the temperature range 298–723 K are given for the frequency range 10^{-2} – 10^6 Hz. As detected, the course of curves represented in Nyquist coordinates depends on temperature. As found, with increasing frequency, the real (ϵ') and imaginary (ϵ'') components of the dielectric permeability decrease due to the polarization-process mechanism that is characteristic for the ferrites. The dependence $\sigma'(f)$ indicates the presence of direct current conductivity in the sample that influences on the significantly increasing dielectric response with increasing temperature. As shown, with increasing temperature, conductivity of nickel–cobalt ferrites increases too. As detected, the activation energy of conductivity, σ_{dc} , at high temperatures ($T > 445$ K) increases significantly for all samples, which contain the Ni^{2+} ions. This is due to a change in mechanism of conductivity in the temperature range 425–445 K.

Приведены результаты исследования диэлектрических свойств ферритов состава $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ в интервале температур 298–723 К в частот-

ном діапазоні 10^{-2} – 10^6 Гц. Установлено, що з ростом частоти дійсильна ϵ' и мнимальна ϵ'' составляющие діелектрической проникності уменшаються благодаря механізму поляризаційного процесу, характерного для ферритів. Показано, що з ростом температури збільшується удельна провідність нікель-кобальтових ферритів. Обнаружено, що енергія активації електропровідності σ_{dc} в області високих температур ($T > 445$ К) значительно збільшується для всіх образців, содержащих іони Ni^{2+} . Это обусловлено изменением механізму провідності в інтервалі температур 425–445 К.

Ключові слова: золь-гель-технологія, нікель-кобальтовий ферит, імпедансна спектроскопія, діелектрична проникність, питома провідність, енергія активації.

Key words: sol-gel technology, nickel-cobalt ferrite, impedance spectroscopy, dielectric permeability, specific conductivity, activation energy.

Ключевые слова: золь-гель-технологія, нікель-кобальтовий феррит, імпедансна спектроскопія, діелектрическая проникність, удельна провідність, енергія активації.

(Отримано 9 вересня 2016 р.)

1. ВСТУП

Завдяки своїм унікальним властивостям наноструктурні матеріали займають провідне місце в сучасному матеріалознавстві [1, 2]. Основною задачею при дослідженні наноматеріалів є пошук оптимальних наноструктур зі встановлення зв'язку між властивостями та їх структурою, що є тісно пов'язано з технологією виготовлення і наступною експлуатацією цих матеріалів. Нині методи нанотехнології уможливають одержати принципово нові матеріали і прилади з характеристиками, які мають значну перевагу над крупнокристалічними матеріалами, що є дуже важливим для інтенсивного розвитку багатьох областей техніки, медицини, біотехнології, охорони навколишнього середовища, оборони [3].

Розвиток обчислювальної техніки і радіоелектроніки був би неможливим без використання феритів, які також є основою багатьох пристроїв НВЧ-техніки [4–10]. Тому синтез нанокристалічних феритових порошоків відкрила нові горизонти в області матеріалознавства і технологій. Важливою характеристикою феритів є високий питомий опір, значення якого лежить в інтервалі 10^{-3} – 10^{10} Ом·см [11] в залежності від їх хемічного складу. Серед феритів зі структурою шпінелі особливої уваги заслуговує ферит кобальту $CoFe_2O_4$ завдяки високій кристалографічній анізотропії та коерцитивній силі, великому магнетострикційному коефіцієнту, хемічній стабільності і механічній міцності [12]. Структура та

діелектричні властивості фериту кобальту відіграють ключову роль у проектуванні магнетних, електронних та НВЧ-пристроїв. Проте, властивості феритів залежать від методу їх створення [13–15]. Як правило, точний хемічний склад та високі температури відпалу впливають на концентрацію носіїв заряду, і, значить, відповідають безпосередньо за діелектричні властивості зразків [16]. Часткове заміщення йонів Fe^{3+} у феритах значно змінює їх діелектричні властивості [17]. Так, наприклад, відомо [13, 16], що такі йони як Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} збільшують провідність феритів.

Діелектричні властивості феритів, на відміну від магнетних властивостей, не є в достатній мірі вивченими. Тому в даній роботі досліджено вплив заміщення йонів Co^{2+} йонами Ni^{2+} на діелектричні властивості фериту $CoFe_2O_4$, одержаного методом золь-гель за участю автогоріння (ЗГА).

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Порошки феритів системи $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$, де $x = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, і 0,5$ було одержано за допомогою ЗГА-методи [18, 19]. Фазовий склад контролювався за допомогою X-променевої аналізи, яку проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з використанням CuK_{α} -випромінення в діапазоні кутів сканування $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ з кроком у $0,02^{\circ}$. Згідно з проведеною аналізою піки дифрактограм вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи $Fd3m$ [20].

Феритові брикети із діаметром у 0,8 см та висотою у 0,12 см одержано шляхом пресування синтезованого порошку при 30 кН з додаванням в'язучої речовини — 10% розчину полівінілового спирту. Дані зразки піддавалися спіканню за температури у $1300^{\circ}C$ протягом 5 годин в атмосфері повітря з повільним охолодженням. Після спікання та шліфування, одержано брикети нікель-кобальтових феритів з наступними геометричними розмірами: діаметром близько 0,7 см і висотою у 0,1 см.

Для виконання імпедансних досліджень було виготовлено конденсаторні системи — графітова електрода/феритовий брикет/графітова електрода. Діелектричні та провідні характеристики досліджуваних феритових зразків визначалися за параметрами комплексного імпедансу:

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

де Z' , Z'' — дійсна й уявна частини комплексного імпедансу (j — уявна одиниця), міряння якого проводилося з використанням спектрометра Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 10^{-2} – 10^6 Гц. Температурні міряння здійснювали в інтервалі від 298 К

до 723 К з кроком у 50 К за допомогою електричної печі SNOL 7.2/1100.

З урахуванням геометричних параметрів зразків було розраховано питомі значення опорів і частотні залежності електричних параметрів:

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

$$\rho' = \frac{S}{h} Z', \quad \rho'' = \frac{S}{h} Z'', \quad (3)$$

де S і h — площа основи і висота зразків відповідно.

Комплексну питому провідність було визначено із наступного співвідношення:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma' + j\sigma'', \quad (4)$$

$$\sigma' = \frac{\rho'}{M}, \quad \sigma'' = \frac{\rho''}{M}, \quad (5)$$

$$M = \left(\frac{S}{h}\right)^2 |Z|^2. \quad (6)$$

Аналогічно, за вимірними значеннями Z' і Z'' визначалися дійсна й уявна складові комплексної діелектричної проникності за допомогою співвідношень:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (7)$$

$$\varepsilon' = \frac{\rho''}{M\omega\varepsilon_0} = \frac{h}{S|Z|^2\omega\varepsilon_0} Z'', \quad (8)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\rho'}{M\omega\varepsilon_0} = \frac{h}{S|Z|^2\omega\varepsilon_0} Z', \quad (9)$$

де $\omega = 2\pi f$, ε_0 — діелектрична проникність вакууму.

Діелектричні втрати розраховано за формулою:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (10)$$

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для з'ясування механізму електричної провідності синтезованих феритових зразків було використано комплексну імпедансну спе-

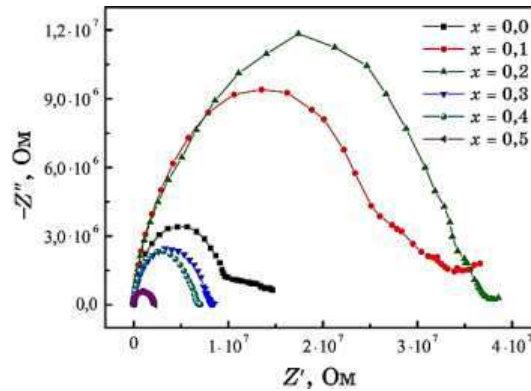


Рис. 1. Температурні залежності годографів імпедансу феритів $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.¹

ктроскопію. На рисунку 1 наведено годографи імпедансу $Z'' = f(Z')$ для всіх досліджуваних складів зразків за кімнатної температури. Очевидно, що діаграми Коул–Коула мають складний характер. Якщо проаналізувати залежності $Z''(Z')$, то помітно, що спектр імпедансу включає в себе як зернові, так і міжзеренні ефекти. Залежно від діелектричних властивостей нікель-кобальтових феритів перше півколо в області високих частот відповідає за об'ємні характеристики матеріялу, наприклад, властивості зерен, а друге в низькочастотній області — за властивості їх меж. Таким чином, судячи з рис. 1, серед досліджуваних зразків ефект міжзеренних меж для фериту складу CoFe_2O_4 є найбільшим. Для проаналізованого діапазону частот на діаграмах Коул–Коула не ідентифікується жоден інший релаксаційний механізм, наприклад, такий як електродний ефект.

Повний комплексний опір можна описати за допомогою ідеалізованої модельної схеми з дискретними електричними компонентами [21]. Якщо кожен складову еквівалентної схеми представити у вигляді паралельного RC-елемента, то загальний комплексний імпеданс можна описати співвідношенням:

$$Z(\omega) = \left(\frac{1}{R_1} + j\omega C_1 \right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_2} + j\omega C_2 \right)^{-1}, \quad (11)$$

де R_1, R_2 — паралельні опори неоднорідного матеріялу, властивості якого порівнюються з властивостями конденсатора Максвелла–Вагнера; C_1, C_2 — ємності конденсаторів.

Температурну залежність $Z''(Z')$ представлено на рис. 2. Очевидно, що хід кривих, представлених у Найквістових координатах, залежить від температури. Більше того, з рис. 2 видно, що раді-

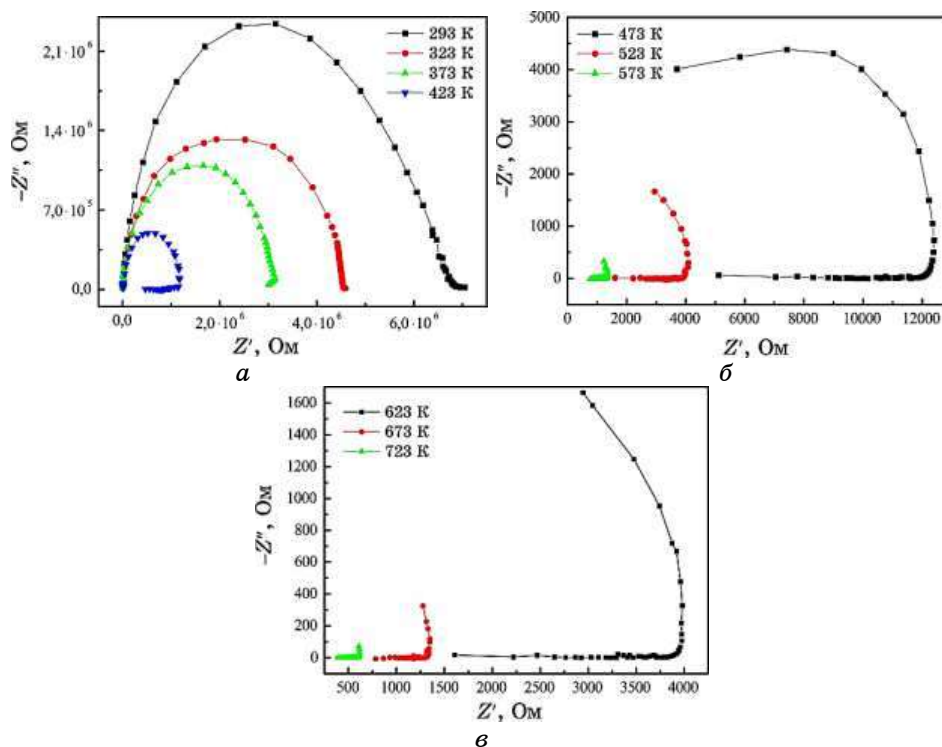


Рис. 2. Залежність $Z''(Z')$ для $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в інтервалі температур $298 \text{ K} \leq T \leq 723 \text{ K}$.²

юс кривини півкола зменшується зі збільшенням температури. Це наводить на думку, що механізм електричної провідності залежить від температури.

На рисунку 3 наведено частотні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності ϵ' за температури 298 K . 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. З рисунка видно, що при низькій частоті ($f = 10^{-2}$ 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 істотного зменшення дійсної частини комплексної діелектричної проникності.

Той факт, що діелектрична проникність чи, відповідно, її дійс-

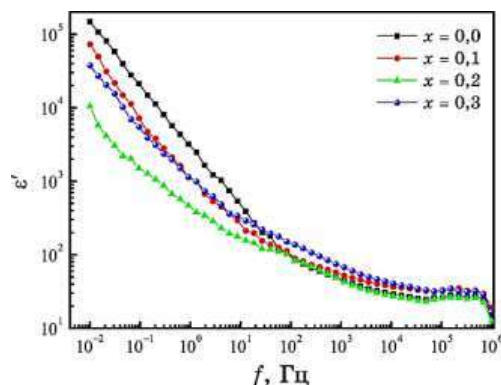


Рис. 3. Залежність дійсної частини комплексної діелектричної проникності при різних частотах.³

на частина ϵ' більша за одиницю пов'язаний зі здатністю феритів, в тому числі й нікель-кобальтових феритів, поляризуватися в електричному полі. Нині розрізняють електронну, йонну й орієнтаційну поляризацію. Електронна поляризація виникає внаслідок утворення під дією електричного поля диполів завдяки деформації електронної оболонки, а йонна — через зміщення позитивних і негативних йонів у протилежних один одному напрямках; при орієнтаційній 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 [22]. Останні ж (поверхневі шари) відрізняються за властивостями від кристалітів. Дисперсія діелектричної проникності, судячи з рис. 3, має релаксаційний характер, оскільки криві залежностей $\epsilon'(f)$ спадають монотонно. Таким чином, нікель-кобальтовим феритам, окрім поляризації, пов'язаної з неоднорідністю матеріялів, притаманна орієнтаційна поляризація.

З іншого боку, в ідеальних йонних кристалах, як правило, немає постійних диполів; тому в них не мала б спостерігатися орієнтаційна поляризація. Проте, електричні диполі можуть виникати поблизу дефектів, наприклад, вакансій чи поляронів.

Одержану частотну залежність ϵ' можна наближено описати дисперсійною формулою:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (12)$$

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 Купсів модель, згідно з яким окремі зерна фериту з питомим опором ρ_1 і діелектричною проникністю ε' 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:

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty \approx \frac{\varepsilon_2}{x} \approx \frac{\varepsilon_1}{x}, \quad (13)$$

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, для CoFe_2O_4 ($\varepsilon_0 = 10^5$, $\varepsilon_\infty = 10$ [23]) за умови, що $x = 10^{-3}$, діелектрична проникність $\varepsilon_2 = x(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) = 10^{-3} \cdot 10^4 = 10$.

Час релаксації можна визначити за формулою:

$$\tau = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2} + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2/x}{4\pi(\sigma_1 + \sigma_2/x)} \approx \frac{\varepsilon_0}{4\pi\sigma_0}, \quad (14)$$

де σ_1 , σ_2 — питомі провідності зерен і поверхневих шарів відповідно; σ_0 — питома провідність (в абсолютних електростатичних одиницях) при $\omega = 0$. Таким чином, з виразу (13) випливає, що час релаксації зростає зі спаданням провідності зерен та зі зменшенням товщини шарів.

На рисунку 4 зображено частотну залежність тангенса кута ді-

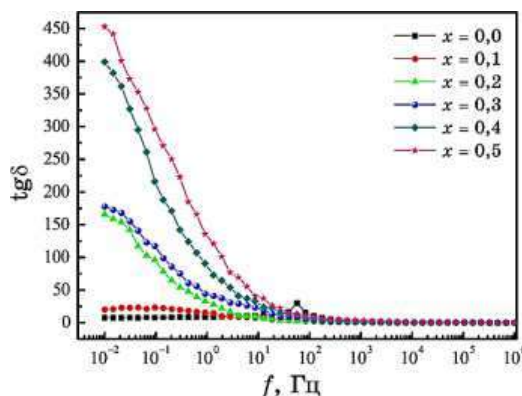


Рис. 4. Частотна залежність тангенса втрат нікель-кобальтових феритів.⁴

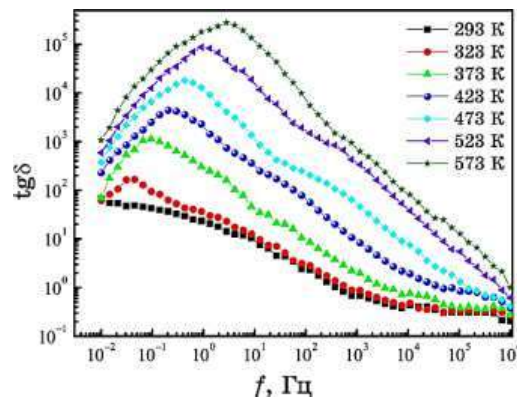


Рис. 5. Тангенс кута діелектричних втрат як функція частоти за різних температур.⁵

електричних 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 $\text{tg}\delta \approx 1$. Що стосується самого фериту кобальту, то частотна залежність тангенса кута діелектричних втрат демонструє дещо іншу поведінку, а саме, в діапазоні частот 10^{-2} – 10^1 Гц $\text{tg}\delta$ монотонно зростає від 7,5 до 10, в той час як при $f = 56$ Гц спостерігається різкий максимум, величина якого дорівнює 30, після чого починає спадати і вже за частоти 1,6 кГц $\text{tg}\delta = 1$. В основному, максимум на частотній залежності тангенса втрат виникає в тому випадку, коли частота перескоку носіїв заряду співпадає з частотою прикладеного зовнішнього поля.

На рисунку 5 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 $\text{tg}\delta(f)$ 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 в нікель-кобальтових феритах, які, ймовірно, пов'язані з осциляцією доменних стінок поблизу дефектів [24].

На рисунку 6 представлено частотну залежність дійсної части-

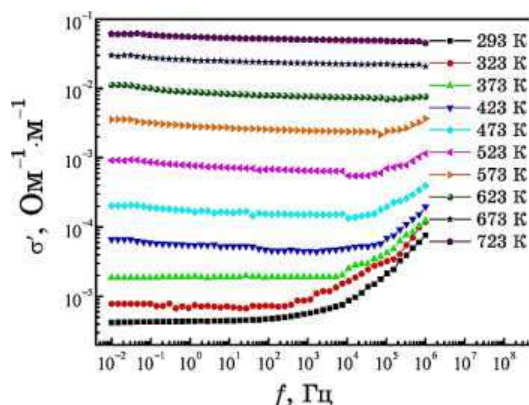


Рис. 6. Частотна залежність дійсної складової питомої провідності фериту $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за різних температур.⁶

ни питомої провідності фериту $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в логаритмічних координатах. За кімнатної температури при $f > 10^3$ Гц залежність $\sigma'(f)$ починає зростати. Відхил від лінійності частотної залежності дійсної частини електропровідності спостерігається для випадку, коли $T \leq 573$ К, причому частота відхилення від лінійності збільшується з ростом температури, а за $T \geq 623$ К (рис. 6) вищевказана залежність виходить на плато. 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 відмітити, 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, 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} . Окрім цього, на рис. 7, б наведено залежність $\sigma''(\sigma')$ для всіх досліджуваних складів феритів за температури 298 К. Очевидно, що до $x = 0,2$ питома електропровідність на постійному струмі спадає, після чого починає монотонно зростати. Значить, ймовірно, присутність деякої визначеної кількості йонів Ni^{2+} в 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 октапідгратниці незначної, в порівнянні з іншими складами феритів, кількості йонів Fe^{2+} .

Провідність феритів, як відомо, залежить від чистоти, хеміч-

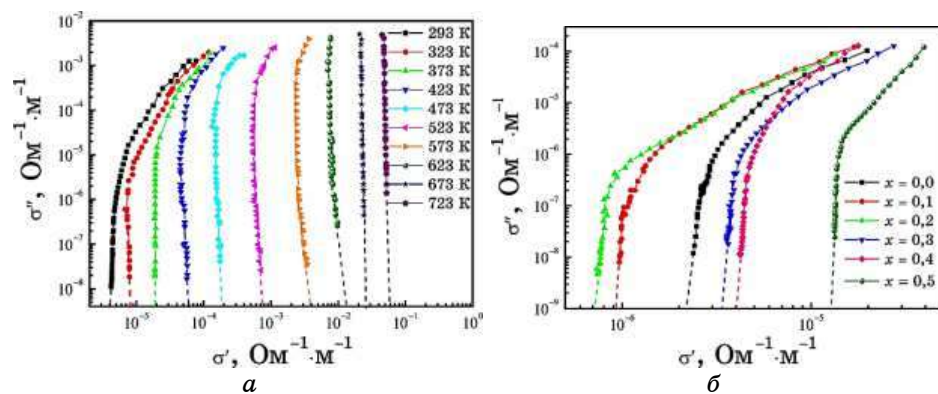


Рис. 7. Діаграми $\sigma''(\sigma')$: *a* — для $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ за різних температур; *б* — для всіх складів феритів за $T = 298 \text{ K}$.

ного складу матеріалів, температури і часу спікання, який впливає на мікроструктуру зразків [25]. 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 зонного моделю 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 брати участь як електрони, так і дірки. В зонному моделі електронні зіткнення характеризуються процесами релаксації, в результаті яких електрони, збуджені електричним полем в стани з більш високою енергією, повертаються в своє початкове положення.

Є випадки, коли появу електричного струму можна описати за допомогою стрибкового механізму провідності Вервея. Якщо ферит відхиляється від стехіометричного складу, то провідність може бути зумовленою переходом електрона між різновалентними йонами одного й того ж елемента при умові, що електрони, які беруть 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 простого зонного моделю ці матеріали, скоріш за все, мали б володіти металічною провідністю, оскільки зону $3d$ -електронів заповнено лише частково. Якщо у фериті в октаедричних вузлах ґратниці 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 ва-

лентностями. 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.

Що стосується температурної залежності питомої провідності, то зазвичай для феритів $\sigma(T)$ описується співвідношенням:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_A}{kT}}, \quad (15)$$

де коефіцієнт σ_0 слабо залежить від температури, тому в певному температурному інтервалі його можна розглядати як сталу величину; E_A — енергія активації провідності, яка для напівпровідників, що описуються зонним моделлю, як правило, пов'язана з шириною забороненої зони або з відстанню донорного чи акцепторного рівня від дна зони провідності чи то відповідно стелі валентної зони. В такому випадку ріст провідності з температурою пов'язаний з ростом числа 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 утворенням, тобто це енергія, яка потрібна для подолання енергетичного бар'єру, який перешкоджає вільному переходу електронів з одного йона до другого. Тут під часом релаксації розуміють середній час, який електрон проводить близько будь-якого йона. Якщо τ можна описати Арреніусовим рівнянням

$$\tau = \tau_\infty e^{-\frac{E_t}{kT}}, \quad (16)$$

то тоді для рухливості μ справедливе співвідношення:

$$\mu = AT^{-1} e^{-\frac{E_t}{kT}}. \quad (17)$$

На рисунку 8 представлено залежності $\ln\sigma_{dc}$ від оберненої температури. Для фериту кобальту (рис. 8, *a*) спостерігається лінійна залежність $\ln\sigma_{dc} - T^{-1}$; при цьому енергія активації носіїв заряду становить 0,49 еВ. В роботі [26] автори для CoFe_2O_4 також зафіксували лінійне зростання питомої провідності на постійному

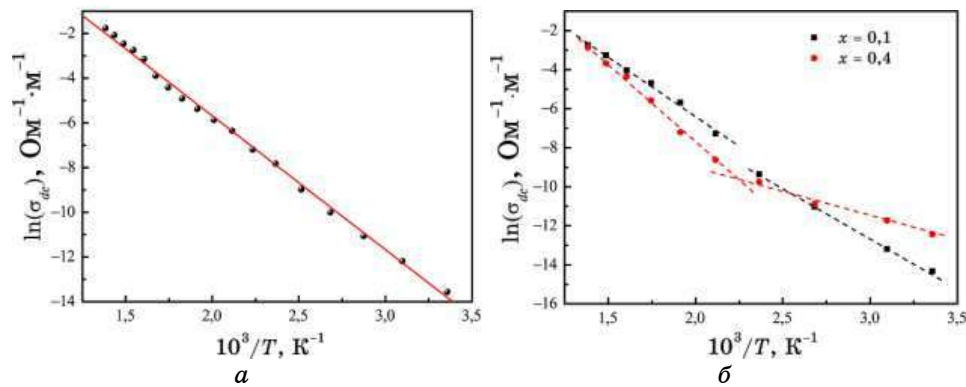


Рис. 8. Залежність логаритму питомої провідності постійного струму від оберненої температури: *a* — для CoFe_2O_4 ; *б* — для $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.⁸

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 [21]. Що стосується нікель-кобальтових феритів, то 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+} [21, 27]. З рисунку 8, б 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. Враховуючи формулу (15) та залежність $\ln\sigma_{dc}-T^{-1}$, в певних температурних областях встановлено енергії активації носіїв заряду постійного струму, яких представлено в табл.

Зазвичай для феритів залежність $\ln\sigma_{dc}-T^{-1}$ не виражається однією прямою [28]. Наприклад, зміна енергії активації провідності, що спостерігаються за високих температур для манганового і мідного феритів, пов'язана з точкою Кюрі, тобто з фазовим переходом, пов'язаним з характером магнетного впорядкування. Однак, раніше було встановлено [19], що для досліджуваних нікель-кобальтових феритів, температура Кюрі є значно вищою за 445 К. З іншого боку, в низькотемпературній області для всіх Ni-Co-феритів енергія активації електропровідності постійного струму E_{A2} набагато менша в порівнянні з її значенням у високотемпературній області; тому можна припустити, що в інтервалі температур 425–445 К має місце зміна механізму електропровідності.

4. ВИСНОВКИ

Отже, в даній роботі на основі аналізу імпедансних спектрів, досліджено діелектричні характеристики феритів системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, які уможливили виявити закономірності їх зміни в залежності від частоти, температури і складу.

Наявність двох півкіл на діаграмі $Z''(Z')$ вказує на існування двох релаксаційних явищ у нікель-кобальтових феритах, причому при збільшенні йонів Ni^{2+} в складі фериту кобальту ефект міззеренних меж стає менш помітним. Існування поверхневих шарів навколо зерен у феритах відповідає за високі значення діелектричної проникності на більш низьких частотах. Частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності і провідності змінного струму добре узгоджуються з феноменологічною Купсовою теорією діелектричної дисперсії. За частоти $f < 10^4$ Гц діелектричні втрати збільшуються з ростом концентрації йонів Ni^{2+} в складі феритів, разом з цим, для кожного зразка збільшується $\text{tg}\delta$ з ростом температури.

З діаграм $\sigma''(\sigma')$ оцінено величину σ_{dc} як функцію від температури, поведінка якої добре описується Арреніусовим рівнянням. Для фериту кобальту спостерігається лінійна залежність логаритму провідності від оберненої температури, при цьому енергія активації носіїв заряду становить 0,49 еВ. Що стосується нікель-кобальтових феритів, то вже при $x = 0,1$ залежність $\ln\sigma_{dc}-T^{-1}$ відхиляється від прямолінійної. Злам вищевказаної залежності в області температур 425–445 К є більш помітним для зразків з вищою концентрацією йонів Ni^{2+} . У високотемпературній області ($T > 445$ К) енергія активації носіїв заряду дещо вища за E_A в низько температурному інтервалі і знаходиться в межах 0,50–0,63 еВ.

Таким чином, при низьких температурах домінує стрибкоподібний механізм електропровідності Вервея. Зі збільшенням температури від кімнатної до $\cong 445$ К зростає рухливість носіїв заряду, тому електропровідність на постійному струмі теж збільшується. При подальшому нагріванні зразків феритів, внаслідок порушення стехіометрії за киснем, зростає вже концентрація носіїв заряду, тому σ_{dc} продовжує рости. Судячи з усього, провідність у високотемпературній області описується за допомогою зонного моделю.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application* (New York: Wiley Interscience: 2004).
2. Ce-Wen Nan, M. I. Bichurin, D. Shuxiang, D. Viehland, and G. Srinivasan,

- J. Appl. Phys.*, **103**: 031101 (2008).
3. R. A. Andrievskiy and A. V. Ragulya, *Nanostrukturnyye Materialy* [Nanostructured Materials] (Moscow: Akademiya: 2005) (in Russian); Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля, *Наноструктурные материалы* (Москва: Академия: 2005).
 4. Q. Song and Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 6164 (2004).
 5. M. A. Ahmed, N. Okasha, and L. Salah, *J. Magn. Magn. Mater.*, **264**: 241 (2003).
 6. X. Cao and L. Gu, *Nanotechnology*, **16**: 180 (2005).
 7. R. Alcantra, M. Jaraba, P. Lavela, J. L. Tirado, J. C. Jumas, and J. Olivier-Fourcade, *Electrochemistry Communications*, **5**: 16 (2003).
 8. L. Satyanarayana, K. M. Reddy, and S. V. Manorama, *Materials Chemistry and Physics*, **82**: 21 (2003).
 9. B. S. Randhawa, H. S. Dosanjh, and M. Kaur, *Ceramics International*, **35**: 1045 (2009).
 10. A. M. Ghozza and H. G. El-Shobaky, *Mater. Sci. Eng. B*, **127**: 233 (2006).
 11. E. S. Borovik, V. V. Eremenko, and A. S. Mil'ner, *Lektsii po Magnetizmu* [Lectures on Magnetism] (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian); Е. С. Боровик, В. В. Еременко, А. С. Мильнер, *Лекции по магнетизму* (Москва: Физматлит: 2005).
 12. P. D. Thang, G. Rijnders, and D. H. A. Blank, *J. Magn. Magn. Mater.*, **295**: 251 (2005).
 13. S. J. Lee, C. C. H. Lo, P.N. Matlage, S. H. Song, Y. Melikhov, J. E. Snyder, and D. C. Jiles, *J. Appl. Phys.*, **102**: 073910 (2007).
 14. Y. Melikhov, J. E. Snyder, C. C. H. Lo, P. N. Matlage, S. H. Song, K. W. Dennis, and D. C. Jiles, *IEEE Trans. Magn.*, **42**: 2861 (2006).
 15. S. Amiri and H. Shokrollahi, *Mater. Sci. Eng. C*, **33**: 1 (2013).
 16. K. Kamala Bharathi and C. V. Ramana, *J. Mater. Res.*, **26**: 584 (2011).
 17. Zhijun Gu, Xu Xiang, Guoli Fan, and Feng Li, *J. Phys. Chem. C*, **112**, Iss. 47: 18459 (2008).
 18. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization, and Applications* (Eds. Sumio Sakka) (New York: Kluwer Academic Publishers: 2004).
 19. V. S. Bushkova, *J. Nano- and Electronic Physics*, **8**, No. 1: 01002 (2016).
 20. V. S. Bushkova, *J. Nano- and Electronic Physics*, **7**, No. 3: 03021 (2015).
 21. Z. Ž. Lazarević, Č. Jovalekić, D. Sekulić, M. Slankamenac, M. Romčević, A. Milutinović, N. Ž. Romčević, *Science of Sintering*, **44**: 331 (2012).
 22. S. Krupichka, *Fizika Ferritov i Rodstvennykh Im Magnitnykh Okislov* [Physics of Ferrites and Related Magnetic Oxides] (Moscow: Mir: 1976) (Russian translation); С. Крупичка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов* (Москва: Мир: 1976) (пер. с нем.).
 23. Y. Sitidze and H. Sato, *Ferrites* (Moscow: Mir: 1960) (Russian translation); Ю. Ситидзе, Х. Саго, *Ферриты* (Москва: Мир: 1964) (пер. с япон.).
 24. V. S. Bushkova and O. V. Koraiev, *FIP*, **10**, No. 4: 360 (2012); В. С. Бушкова, О. В. Кораев, *ФИП*, **10**, № 4: 360 (2012).
 25. P. R. Mahajan, K. K. Patankar, M. B. Kothale, S. C. Chaudhari, V. L. Mathe, and S. A. Patil, *Pramana J. Phys.*, **58**: 1115 (2002).
 26. W. Chen and W. Zhu, *Deposition of CoFe₂O₄ Composite Thick Films and Their Magnetic, Electrical Properties Characterizations, Ferroelectrics:*

Material Aspects (Rijeka: InTech: 2011).

27. Md. T. Rahman, M. Vargas, and C. V. Ramana, *J. Alloys and Compounds*, **617**: 547 (2014).
28. K. Vasundhara, S. N. Achary, S. K. Deshpande, P. D. Babu, and S. S. Meena, *J. Appl. Phys.*, **113**: 194101 (2013).

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

- ¹ Fig. 1. Temperature dependence of impedance hodographs of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites.
- ² Fig. 2. Dependence $Z''(Z')$ for $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ in the temperature range $298 \text{ K} \leq T \leq 723 \text{ K}$.
- ³ Fig. 3. The dependence of the real part of the complex dielectric constant at different frequencies.
- ⁴ Fig. 4. Frequency dependence of loss tangent of nickel-cobalt ferrite.
- ⁵ Fig. 5. The dielectric loss tangent as a function of frequency at different temperatures.
- ⁶ Fig. 6. Frequency dependence of the real component of the $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite conductivity at different temperatures.
- ⁷ Fig. 7. Diagrams $\sigma''(\sigma')$: *a*—for $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ at different temperatures; *b*—for all compositions of ferrites at $T = 298 \text{ K}$.
- ⁸ Fig. 8. Dependence of the dc-conductivity logarithm from converse temperature: *a*—for CoFe_2O_4 ; *b*—for $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.