

PACS numbers: 72.20.-i, 75.50.Gg, 77.22.-d, 81.16.Be, 81.20.Fw, 81.20.Ka, 84.37.+q

## Электронные явления переноса электрического заряда в полупроводниках $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

В. С. Бушкова, Б. К. Остафийчук

*Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника,  
ул. Шевченко, 57,  
76025, Ивано-Франковск, Украина*

В данной работе никель-кадмиевые ферриты с общей формулой  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6$ ) были получены с помощью низкотемпературной технологии золь-гель с участием автосогорания. Исследованы их электрические и диэлектрические свойства, такие как постоянное удельное сопротивление  $\rho_{dc}$ , удельная проводимость постоянного тока  $\sigma_{dc}$ , диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  и диэлектрические потери  $\text{tg}\delta$  в зависимости от концентрации  $\text{Cd}^{2+}$  в составе ферритов в интервале температур 298–723 К и в диапазоне частот  $10^{-2}$ – $10^6$  Гц. Обнаружено, что ход кривых, представленных в координатах Найквиста, зависит от температуры. Показано, что при повышении температуры увеличивается проводимость никель-кадмиевых ферритов. Энергия активации  $E_A$  постоянного тока проводимости при высоких температурах значительно возрастает. Высокотемпературная  $E_A$  находится в пределах 0,32–0,54 эВ. Это связано с изменением механизма проводимости в диапазоне температур 340–360 К для образцов, содержащих ионы  $\text{Cd}^{2+}$ . Зависимости  $\varepsilon$  и  $\text{tg}\delta$  от частоты приложенного переменного электрического поля согласуются с моделью Максвелла-Вагнера.

У даній роботі нікель-кадмійові ферити із загальною формулою  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6$ ) було одержано за допомогою низькотемпературної технології золь-гель за участю автогоріння. Досліджено їхні електричні та діелектричні властивості, такі як постійний питомий опір  $\rho_{dc}$ , питома провідність постійного струму  $\sigma_{dc}$ , діелектрична проникність  $\varepsilon$  і діелектричні втрати  $\text{tg}\delta$  в залежності від концентрації  $\text{Cd}^{2+}$  у складі феритів в інтервалі температур 298–723 К і в діапазоні частот  $10^{-2}$ – $10^6$  Гц. Виявлено, що хід кривих, яких представлено в Найквістових координатах, залежить від температури. Показано, що при підвищенні температури збільшується провідність нікель-кадмійових феритів. Виявлено, що енергія активації  $E_A$  постійного струму провідності при високих температурах значно зростає. Високотемпературна  $E_A$  знаходиться в межах 0,32–0,54 еВ. Це пов'язане зі

зміною механізму провідності в діапазоні температур 340–360 К для зразків, що містять йони  $\text{Cd}^{2+}$ . Залежності  $\varepsilon$  і  $\text{tg}\delta$  від частоти прикладеного змінного електричного поля узгоджуються з моделлю Максвелла–Вагнера.

In the present work, cadmium-substituted nickel ferrite with a general formula  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ ) have been prepared by means of the low-temperature sol-gel technology with participation of autocombustion and are investigated for their electrical and dielectric properties such as  $dc$  resistivity  $\rho_{dc}$ ,  $dc$  conductivity  $\sigma_{dc}$ , dielectric permeability  $\varepsilon$ , and dielectric loss  $\text{tg}\delta$  as functions of  $\text{Cd}^{2+}$  concentration. The results for studied properties of the  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites are given in the temperature range 298–723 K and in the frequency range  $10^{-2}$ – $10^6$  Hz. As detected, the course of curves represented in Nyquist coordinates depends on temperature. As shown, with increasing temperature, conductivity of nickel-cadmium ferrites increases too. As determined, the activation energy  $E_A$  of  $dc$  conductivity at high temperatures increases significantly. High-temperature  $E_A$  is equal to 0.32–0.54 eV. This is due to a change in mechanism of conductivity in the temperature range 340–360 K for samples, which contain  $\text{Cd}^{2+}$  ions. The dependences of  $\varepsilon$  and  $\text{tg}\delta$  on the frequency of the alternating applied electric field are in accordance with the Maxwell–Wagner model.

**Ключевые слова:** золь–гель-технология, никель-кадмиевый феррит, диэлектрическая проницаемость, удельная проводимость, энергия активации.

**Ключові слова:** золь–гель-технологія, нікель-кадмійовий ферит, діелектрична проникність, питома провідність, енергія активації.

**Key words:** sol-gel technology, nickel-cadmium ferrite, dielectric permeability, specific conductivity, activation energy.

*(Получено 26 января 2017 г.; после доработки — 18 сентября 2017 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ферриты, из-за своей универсальности, до сих пор продолжают оставаться объектами интенсивных исследований. Эти материалы находят большое количество приложений в широком диапазоне частот из-за их низкой стоимости и высокой электромагнитной производительности [1]. Ферриты могут использоваться для различных применений, таких как датчики влажности [2], микроволновые устройства [3], устройства магнитной записи информации [4], агента гипертермии в медицине [5].

Феррит никеля  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  является одним из наиболее важных магнитных материалов, который находит широкое применение при высоких частотах из-за высокого удельного сопротивления и

низких потерь на вихревые токи [6].  $NiFe_2O_4$  — это феррит со структурой обращённой шпинели, где тетраэдрические (A) и октаэдрические [B] узлы заняты ионами  $Fe^{3+}$ . В соответствии с требованиями в конкретных областях применения, свойства феррита могут быть улучшены с помощью надлежащей замены отдельных ионов и технологии получения материалов.

Магнитные свойства ферритов могут быть соответствующим образом подобраны изменением состава катионов. Легирование феррита с небольшим количеством немагнитных ионов, таких как ионы  $Zn^{2+}$  или  $Cd^{2+}$  приводит к увеличению намагниченности насыщения [7]. Разнообразные методы синтеза, такие как химическое соосаждение, золь-гель, конденсация газа, аэрозольные реакции, были использованы при получении наноразмерных материалов [8]. Каждый из этих методов имеет уникальные преимущества, однако низкотемпературная технология золь-гель с участием автогорения (ЗГА) даёт больший контроль над размером и формой наночастиц, а также приводит к высокой однородности. Ni-Cd-ферриты представляют собой мягкие магнитные материалы с кристаллической структурой шпинели с широким применением в качестве записывающих головок, антенн, нагрузочных катушек, СВЧ-приборов, основного материала для силовых трансформаторов из-за их высокого удельного сопротивления.

Целью данной работы является синтез низкотемпературным химическим ЗГА-методом наночастиц ферритов  $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ , где  $x = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$  и  $0,6$ , а также изучение их электрических свойств и механизма диэлектрической поляризации.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошки ферритов системы  $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$  были получены с помощью ЗГА-метода [9] и отожжённые при температуре 1173 К в течение 3 часов [10]. Фазовый состав контролировался с помощью X-лучевого анализа, который проводился с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения в диапазоне углов сканирования  $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$  с шагом  $0,05^{\circ}$ . Согласно проведённому анализу пики дифрактограм указывают на наличие кубической структуры шпинели пространственной группы  $Fd\bar{3}m$ . Средний размер порошков ферритов  $\langle D \rangle$  составляет 42–61 нм.

Ферритовые брикеты с диаметром 0,8 см и высотой 0,12 см получено путём прессования синтезированного порошка при силе 30 кН с добавлением вяжущего вещества — 10% раствора поливинилового спирта. Данные образцы подвергались отжигу при температуре 1573 К в течение 5 часов в атмосфере воздуха с медленным охлаждением. После отжига и шлифовки, получено брикеты никель-кадмиевых ферритов со следующими геометриче-

скими размерами — диаметром около 0,7 см и высотой 0,1 см. Средний размер кристаллитов отожжённых ферритов составляет 49–103 нм.

Для выполнения импедансных исследований были изготовлены конденсаторные системы — графитовый электрод/ферритовый брикет/графитовый электрод. Диэлектрические и проводящие характеристики исследуемых ферритовых образцов определялись по параметрам комплексного импеданса:

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

где  $Z'$ ,  $Z''$  — действительная и мнимая части комплексного импеданса;  $j$  — мнимая единица, измерения которого проводилось с использованием спектрометра Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в диапазоне частот  $10^{-2}$ – $10^6$  Гц. Температурные измерения осуществлено в интервале от 298 К до 723 К с шагом 50 К с помощью электрической печи SNOL 7.2/1100. С учётом геометрических параметров образцов были рассчитаны удельные значения сопротивлений и частотные зависимости электрических параметров.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Зависимость годографов импеданса от состава и температуры ферритов

На рисунке 1 показаны годографы импеданса ферритов  $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ , характеризующие частотный отклик системы при различных составах. Форма траектории вектора импеданса на комплексной плоскости ( $Z''$ ,  $Z'$ ) может быть представлена в виде двух полуокружностей в областях высоких и низких частот, поз-

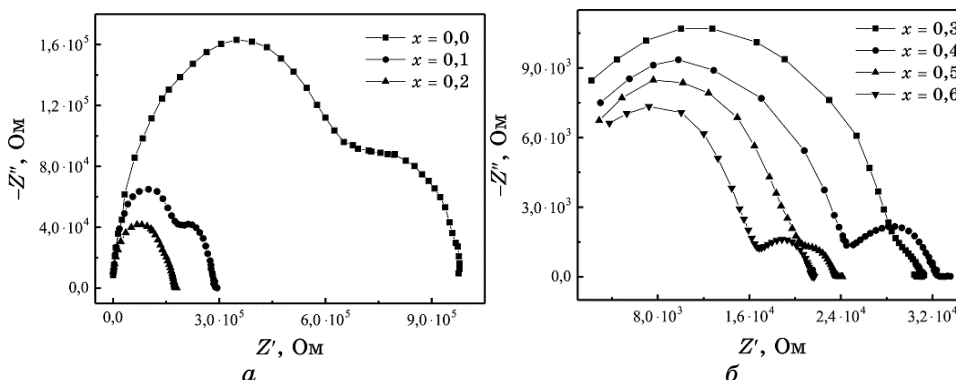


Рис. 1. Диаграммы Найквиста при температуре 298 К.<sup>1</sup>

воляющих разделить частотный отклик в объёме зерна и на границах зёрен.

Температурные зависимости  $Z''(Z')$  для  $NiFe_2O_4$  показано на рис. 2. Из рисунка чётко видно, что с повышением температуры сопротивление феррита никеля уменьшается, при этом изменяется форма траектории вектора импеданса, а именно, полукруг в области низких частот становится менее заметным, а при  $T = 423$  К совсем исчезает. Это указывает на то, что с ростом температуры вклад в диэлектрический отклик границ зёрен уменьшается и вполне нивелируется при температуре 423 К. Что касается остальных образцов, то здесь наблюдается диаметрально противоположное поведение: участок цепи (рис. 3, а), отвечающий за вклад в диэлектрический отклик объёма зёрен, значительно сокращается, а при температуре 473 К от него не остаётся и следа (рис. 3, б). Таким образом, для данных образцов с повышением температуры эффект межзёрненных границ увеличивается и при

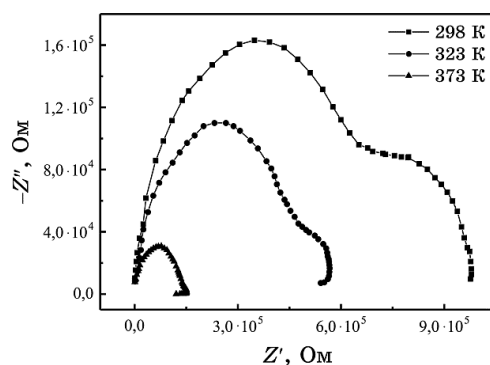


Рис. 2. Годографы импеданса феррита  $NiFe_2O_4$  при  $298\text{ К} \leq T \leq 373\text{ К}$ .<sup>2</sup>

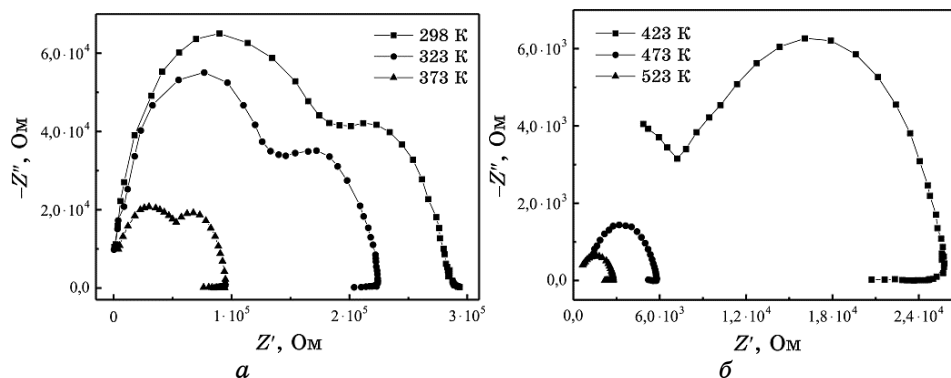


Рис. 3. Температурные зависимости  $Z''(Z')$  для  $Ni_{0.9}Cd_{0.1}Fe_2O_4$ .<sup>3</sup>

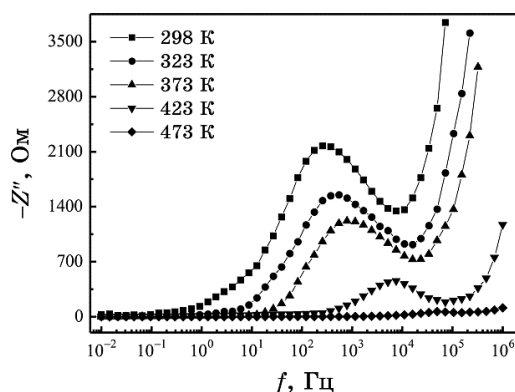
$T \geq 473$  К становится доминирующим.

Причиной такого отличия в поведении температурной зависимости диаграмм Найквиста для разных составов образцов является, в основном, уменьшение среднего размера кристаллитов ферритов [10] с ростом концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$ .

Частотный отклик импеданса поликристаллов характеризует процессы релаксации внутри и на границах зёрен с различными временами релаксации и может быть описан как сумма выражений Коула–Коула [11]:

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

где  $\tau_b = R_b C_b$ ,  $\tau_{gb} = R_{gb} C_{gb}$  — время релаксации носителей заряда в объеме и на границах зёрен.



**Рис. 4.** Зависимости мнимой части импеданса  $Z''$  феррита  $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  от частоты переменного тока.<sup>4</sup>

**ТАБЛИЦА.** Электрические характеристики Ni–Cd-ферритов, где  $E_{A1}$  — соответствует высоким температурам,  $E_{A2}$  — низким;  $T^*$  — температура излома зависимости  $\ln\sigma_{dc}(T^{-1})$ .<sup>5</sup>

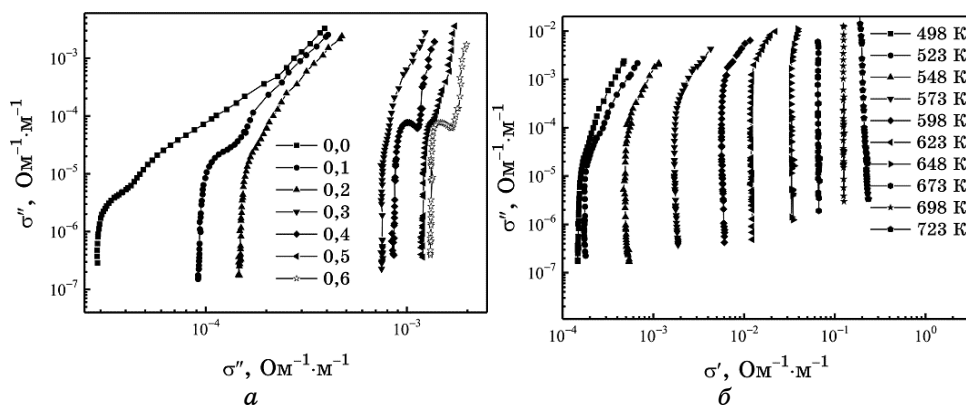
Состав, $x$	$\tau_{gb}$ , с	$\sigma_{dc}(T = 298 \text{ К}), \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$\rho_{dc}$ , Ом·м	$E_{A1}$ , эВ	$E_{A2}$ , эВ	$T^*$ , К
0,0	$1,68 \cdot 10^{-1}$	$2,86 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^4$	0,540	0,230	401
0,1	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$9,16 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^4$	0,414	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

На рисунке 4 представлена частотная зависимость действительной части импеданса  $Z''(f)$  при  $298\text{ K} \leq T \leq 473\text{ K}$  для феррита состава  $Ni_{0,6}Cd_{0,4}Fe_2O_4$ . Для указанного образца в данном частотном диапазоне максимум на кривых  $Z''(f)$  присутствует при температурах ниже  $523\text{ K}$ , а при более высоких температурах находится за пределами измерений. При увеличении температуры максимумы на кривых  $Z''(f)$  смещаются в высокочастотную область, что указывает на зависимость зарядов на границах зёрен от температуры и частоты. Время релаксации диэлектрической поляризации с повышением температуры и с ростом параметра  $x$  уменьшается (табл.).

### 3.2. Электрические свойства Ni–Cd-ферритов

Величины удельной проводимости на постоянном токе  $\sigma_{dc}$  для никель-кадмиевых ферритов при различных составах и температурах оценены с использованием диаграмм  $\sigma''(\sigma')$  путём экстраполяции соотношений между  $\sigma''$  и  $\sigma'$ , которые в области низких частот имеют вид отрезков прямых, до пересечения с осью абсцисс. Для всех образцов как с ростом ионов  $Cd^{2+}$  в составе ферритов (рис. 5, а), так и с увеличением температуры (рис. 5, б) наблюдается увеличение  $\sigma_{dc}$ .

Возрастание  $\sigma_{dc}$  ферритов с увеличением содержания ионов кадмия в составе ферритов можно объяснить с помощью прыжкового механизма Вервея [12]. Согласно гипотезе Вервея, электронная проводимость в ферритах, в первую очередь, осуществляется из-за перескоков электронов между ионами того же элемента, присутствующего в более чем одном валентном состоянии.



**Рис. 5.** Зависимость  $\sigma''(\sigma')$ : а — для всех составов ферритов при температуре  $298\text{ K}$ ; б — для  $Ni_{0,8}Cd_{0,2}Fe_2O_4$  при различных температурах.<sup>6</sup>

Известно, что в ферритах со структурой шпинели ионы кислорода образуют кубическую решётку плотной упаковки, в которой имеются междуузлия двух типов: тетраэдрические ( $A$ ) и октаэдрические [ $B$ ], где упорядоченно расположено определённое количество ионов металлов. Расстояние между двумя ионами металла в октаэдрических позициях меньше, чем расстояние между ионами металла в  $A$ - и  $B$ -положениях. Поэтому перескок электронов между  $A$ - и  $B$ -позициями при нормальных условиях имеет очень малую вероятность по сравнению с таковым в  $B$ -положениях. Прыжков  $A$ – $A$  не существует по той простой причине, что в тетраэдрических позициях присутствуют только ионы  $Fe^{3+}$ , а ионы  $Fe^{2+}$ , образующиеся в процессе термической обработки, предпочитают занимать только октаэдрические положения. Ионы  $Cd^{2+}$  предпочитают занимать  $A$ -позиции [13], в то время как ионы  $Fe^{3+}$  одновременно занимают  $A$ - и  $B$ -положения.

Таким образом, с ростом параметра  $x$ , когда количество ионов  $Cd^{2+}$  увеличивается в  $A$ -узлах, некоторые из  $Fe^{3+}$ -ионов будут вынуждены мигрировать из  $A$ - в  $B$ -узлы, в результате чего число  $B$ – $B$ -прыжков между разновалентными ионами железа, которые отвечают за электрическую проводимость ферритов, будет увеличиваться. Это будет повышать степень проводимости ферритов путём содействия прыжковому механизму Вервея. Заметим, что за создание электрического тока в исследуемых ферритах могут отвечать также  $B$ – $B$ -прыжки дыр между ионами  $Ni^{2+}$  и  $Ni^{3+}$  [14].

Кроме этого, росту  $\sigma_{dc}$  также содействует увеличение объёмной усадки  $\Delta V/V$  и, соответственно, плотности ферритов  $d_m$  с ростом концентрации ионов  $Cd^{2+}$  в системе  $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$  (рис. 6). Увеличение  $d_m$  наблюдалось и раньше в никелевых ферритах, замещённых ионами  $Cd^{2+}$  либо  $Zn^{2+}$ . Так, например, в работе [15] соотношение объёмных плотностей ферритов  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  и  $NiFe_2O_4$ , полученных керамическим способом, составляет 1,16. Что касается непосредственно  $Ni$ – $Cd$ -ферритов, то в работе [16]

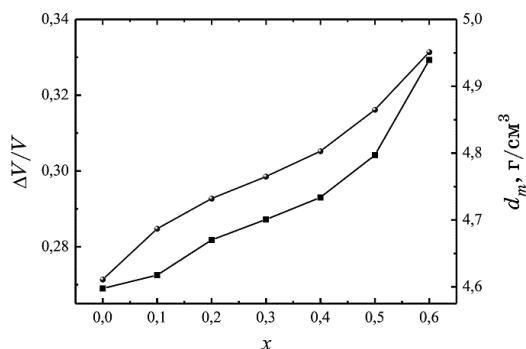


Рис. 6. Зависимость объёмных усадки и плотности от состава ферритов.<sup>7</sup>



для образцов, полученных обычным керамическим способом с двойным спеканием, соотношение  $d_m(\text{Ni}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4)/d_m(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$  равно 1,10, в то время как для никель-кадмиевых ферритов, синтезированных ЗГА-методом, вышеуказанное соотношение составляет 1,07.

Согласно теории Вервея, переходам электронов от одного иона к другому способствуют тепловые колебания узлов кристаллической решётки. Температурная зависимость удельной электропроводности ферритов обычно описывается формулой:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_A/kT}, \quad (3)$$

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный множитель, который слабо зависит от температуры;  $E_A$  — энергия активации носителей заряда постоянного тока;  $k$  — постоянная Больцмана.

На рисунке 7 приведены зависимости  $\ln\sigma_{dc}$  от обратной температуры. Из рисунка видно, что прямые линии, которые описывают зависимость  $\ln\sigma_{dc}(T^{-1})$  от  $10^3/T$ , имеют разный наклон в области низких и высоких температур. Энергии активации  $E_A$ , установлены в определённых температурных областях, представлены в табл. В работе [17] учёные, исследуя феррит  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , также наблюдали излом в зависимость  $\ln\sigma_{dc}(T^{-1})$  и установили, что  $E_A$  в низкотемпературной области составляет 0,235 эВ, что практически совпадает с полученной величиной  $E_A$  в представленной работе, которая равна 0,230 эВ. В высокотемпературной области энергия активации носителей заряда является выше за  $E_A$  в низкотемпературном интервале и находится в пределах 0,318–0,540 эВ. Кроме этого, с увеличением концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$   $E_{A1}$  понижается. По этому поводу ряд исследователей отметили [18, 19], что снижение значения энергии активации можно

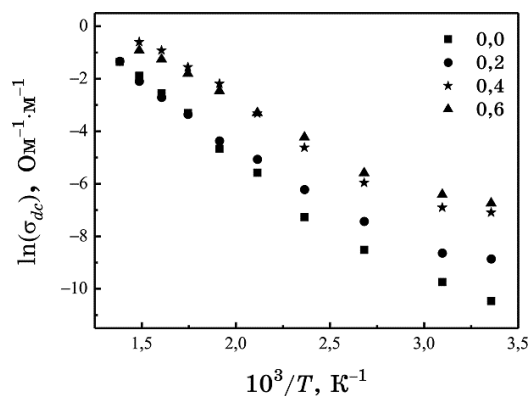


Рис. 7. Зависимость логарифма  $\sigma_{dc}$  от обратной температуры.<sup>8</sup>

отнести к созданию большего количества кислородных вакансий с ростом легирования ионами  $\text{Cd}^{2+}$  феррита никеля.

Таким образом, объяснение механизма проводимости ферритов при низких температурах основано на использовании процесса обмена валентностями, который заключается в том, что электроны локализованы главным образом в местах расположения ионов. Волновые функции таких электронов имеют характер атомных волновых функций и существенно отличаются от используемых в зонной модели кристаллических волновых функций. С точки зрения зонной модели окислы переходных элементов должны бы обладать металлической проводимостью, поскольку зона  $3d$ -электронов заполнена лишь частично. Локализация носителей заряда возникает, если межатомные расстояния большие. В этом случае, в результате процесса переноса электронов или дыр, состояние кристалла практически не меняется, перескок электронов проходит очень легко и характеризуется очень низкой энергией активации. Однако, если межатомные расстояния малы, то вследствие перекрытия атомных волновых функций возникает зона и внешние электроны могут свободно перемещаться по кристаллу. При этом существенно, что переход от локализованных к коллективным (делокализованным) электронам происходит в области некоторого определённого межатомного расстояния  $R_c$ .

Поляризация, которую следует рассматривать как проявление взаимодействия между электроном и колебаниями решётки (фононами), вызывается избыточным электрическим зарядом. Тогда полярон (электрон, связанный с созданной им областью поляризации) представляет собой квазичастицу в кристалле, имеющую определённую эффективную массу, которая значительно больше эффективной массы свободного электрона. Когда электрон оказывает сильное поляризующее влияние на окружающие ионы, что соответствует сильному электрон-фононному взаимодействию, полярон локализуется. В этом случае говорят о поляроне малого радиуса. Если, наоборот, взаимодействие слабое, то полярон может относительно свободно двигаться по кристаллу, тогда имеет место полярон большого радиуса. Очевидно, что эффективная масса полярона малого радиуса существенно больше эффективной массы полярона большого радиуса.

Минимальную эффективную массу, которой должен обладать полярон, чтобы он был локализованным, можно оценить следующим образом. Средняя критическая энергия частицы с эффективной массой  $m^*$  и импульсом  $p$  равна:

$$\frac{p^2}{2m^*} = \frac{(h/\lambda)^2}{2m^*} \approx kT, \quad (4)$$

и для размера  $\lambda$  частицы имеем:

$$\lambda = \frac{h}{(2m^*kT)^{1/2}}. \quad (5)$$

Для выполнения условия  $\lambda \approx a$ , где  $a$  — межатомное расстояние, необходимо, чтобы при  $T \approx 300$  К и  $m^* \approx 10^{-25}$  г величина  $m^*/m$  имела порядок  $10^2$ .

Известно, что размер полярона определяется соотношением между размером возмущённой области кристалла (радиусом полярона  $r_p$ ) и постоянной решётки  $a$ . В случае, если  $r_p < a$ , то полярон имеет малый радиус и наоборот, если  $r_p > a$  — большой. Разумеется, что при высоких температурах увеличивается число фононов, то есть размер возмущённой области кристалла. Тогда выполняется неравенство  $r_p > a$  и, в таком случае, полярон свободно двигаться по кристаллу, а электропроводность описывается зонной моделью. Таким образом, излом, который наблюдается на зависимости  $\ln \sigma_{dc}(T^{-1})$ , связан с изменением механизма проводимости.

### 3.3. Диэлектрические характеристики системы $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

На рисунке 8 показано частотное изменение действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  при комнатной температуре в диапазоне частот  $10^{-2}$ – $10^6$  Гц. Для каждого образца величина  $\epsilon'$  уменьшается с увеличением частоты и становится постоянной при  $f > 10^5$  Гц. Наблюдаемое поведение диэлектрической проницаемости с ростом частоты является нормальным для ферритов-шпинелей [20] и его можно объяснить

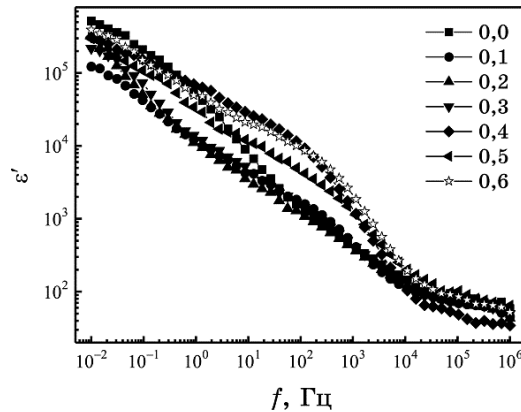


Рис. 8. Зависимость  $\epsilon'$  при различных частотах.<sup>9</sup>

феноменом дипольной (ориентационной) поляризации. При ориентационной поляризации электрические диполи, которые возникают вблизи дефектов, например, вакансий или поляронов, присутствуют в веществе и только ориентируются под действием электрического поля. Кроме этого, в гетерогенных веществах, к которым в большинстве случаев следует отнести ферриты, возникает дополнительная поляризация Максвелла–Вагнера [21], обусловленная накоплением электрических зарядов на границах зёрен, которые отличаются свойствами от кристаллитов, поскольку зерна, в отличие от их границ, хорошо проводят электрический ток. При этом электроны, благодаря прыжковому механизму проводимости Вервея, достигают границы зерна и, если сопротивление границы зерна достаточно высокое, накапливаются на границах зёрен и, таким образом, возникает поляризация. Тем не менее, поскольку частота приложенного поля возрастает, электроны чаще меняют своё направление движения. Это уменьшает вероятность электронов достичь к границе зерна [22], в результате чего поляризация уменьшается с увеличением частоты приложенного поля. Подобное поведение диэлектрической поляризации также наблюдали Kharabe и др. [23] для Li–Ni–Cd-ферритов и Karanjkar с соавторами [24] для Ni–Cd-ферритов, полученных керамическим способом.

Известно, что диэлектрические потери возникают, если поляризация отстаёт от приложенного переменного поля и обусловлена наличием примесей и структурных неоднородностей. На рисунке 9, а изображена частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь никель-кадмиевых ферритов при температуре 298 К. Как и диэлектрическая проницаемость, коэффициент диэлектрических потерь уменьшаются с увеличением частоты в

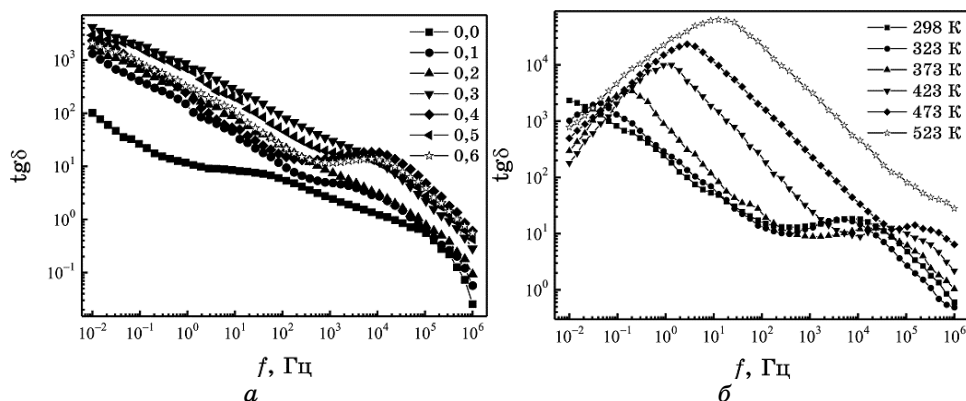


Рис. 9. Частотная зависимость  $\text{tg}\delta$ : а — для всех  $x$  при  $T = 298$  К; б — для  $x = 0,4$  при  $298 \text{ К} \leq T \leq 523 \text{ К}$ .<sup>10</sup>

соответствии с феноменологической моделью Купса. Для всех образцов, кроме складов  $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , наблюдается практически монотонное падение зависимости  $\text{tg}\delta(f)$ , причём уменьшение  $\text{tg}\delta$  является быстрым на низких частотах, и становится медленным при более высоких частотах ( $f > 10^4$  Гц).

Что касается ферритов  $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , то тангенс угла диэлектрических потерь сначала уменьшается до частоты  $10^3$  Гц, затем увеличивается с частотой до  $10^4$  Гц, и снова уменьшается по мере дальнейшего её увеличения. В основном, максимум на частотной зависимости тангенса потерь возникает в том случае, когда частота перескока носителей заряда совпадает с частотой приложенного внешнего поля. Уменьшение  $\text{tg}\delta$  с ростом частоты происходит в том случае, когда частота прыжков электрических носителей заряда не успевает следовать за изменением приложенного электрического поля [25].

На рисунке 9, б изображена частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь феррита  $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  для различных температур. На низких частотах для всех температур, кроме комнатной, на зависимости  $\text{tg}\delta(f)$  присутствует пик, после которого наблюдается общая тенденция уменьшения величины диэлектрических потерь с увеличением частоты. При этом стоит отметить, что вышеуказанный максимум с ростом температуры увеличивается и сдвигается в область высоких частот. Температурное увеличение зависимости  $\text{tg}\delta(f)$  для Ni–Cd-ферритов, полученных керамическим методом при  $T = 1000^\circ\text{C}$ , также наблюдали авторы работы [26]. Вместе с этим пиком, для систем  $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ni}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , зафиксирован второй максимум на кривой зависимости  $\text{tg}\delta(f)$ , положение которого с увеличением температуры также сдвигается в направлении высоких частот. Такое поведение частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь указывает на наличие релаксационных процессов в Ni–Cd-ферритах.

#### 4. ВЫВОДЫ

Никель-кадмиевые нанопорошки ферритов получено с помощью низкотемпературной ЗГА-технологии. Наличие двух полукругов на диаграмме  $Z''(Z')$  указывает на существование двух релаксационных явлений в никель-кадмиевых ферритах, причём при увеличении температуры эффект межзёренных границ становится менее заметным и нивелируется при температуре 423 К.

Из диаграмм  $\sigma''(\sigma')$  оценено величину удельной проводимости на постоянном токе как функцию от температуры, поведение которой хорошо описывается уравнением Аррениуса. Для всех ферритов с увеличением температуры  $\sigma_{dc}$  возрастает, что является

подтверждением полупроводниковой природы образцов. С увеличением концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в системе  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  электропроводность  $\sigma_{dc}$  возрастает, а удельное сопротивление, соответственно, уменьшается. На зависимости  $\ln\sigma_{dc}(T^{-1})$  для Ni–Cd-ферритов наблюдается излом в диапазоне 340–360 К, который связан с изменением механизма проводимости. Вышеуказанный излом зависимости  $\ln\sigma_{dc}(T^{-1})$  при температуре 401 К является менее выраженным для состава  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . При низких температурах проводимость описывается с помощью скачкообразного механизма электропроводности Вервея, а в высокотемпературном интервале — с использованием зонной модели.

Установлено, что, в соответствии с поляризацией Максвелла–Вагнера, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь уменьшаются с увеличением частоты. По сравнению с остальными составами, феррит никеля обладает самым низким значением  $\text{tg}\delta$ . Величина тангенса диэлектрических потерь растёт с увеличением температуры для всех образцов.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА–REFERENCES

1. A. Goldman, *Modern Ferrite Technology* (New York: Springer: 2006).
2. N. Bagum, M. A. Gafur, A. H. Bhuiyan, and D. K. Saha, *phys. status solidi (a)*, **207**: 986 (2010).
3. D. Vladikova, L. Ilkov, and S. Karbanov, *phys. status solidi (a)*, **121**: 249 (1990).
4. H. Ji, Z. Lan, Z. Yu, and Z. Xu, *IEEE Trans. Magn.*, **46**: 974 (2010).
5. B. Seongtae, L. Sang Won, A. Hirukawa, Y. Takemura, J. Youn Haeng, and L. Sang Geun, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, **8**: 86 (2009).
6. S. E. Shirsath, B. G. Toksha, and K. M. Jadhav, *Mater. Chem. Phys.*, **117**: 163 (2009).
7. S. C. Watawe, U. A. Bamne, S. P. Gonbare, and R. B. Tangsali, *Mater. Chem. Phys.*, **103**: 323 (2007).
8. I. H. Gul, W. Ahmed, and A. Maqsood, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**: 270 (2008).
9. V. S. Bushkova, *J. Nano- and Electronic Physics*, **8**: 01002 (2016).
10. V. S. Bushkova, B. K. Ostafiychuk, I. P. Yaremij, M. L. Mokhnatskyi, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**: 601 (2016); В. С. Бушкова, Б. К. Остафійчук, І. П. Яремій, М. Л. Мохнацький, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**: 601 (2016).
11. N. A. Lomanova and V. V. Gusarov, *Nanosistemy: Fizika, Khimiya, Matematika*, **3**: 112 (2012); Н. А. Ломанова, В. В. Гусаров, *Наносистемы: физика, химия, математика*, **3**: 112 (2012).
12. M. J. Iqbal, R. A. Khan, Sh. Mizukami, and T. Miyazaki, *J. Magn. Magn. Mater.*, **323**: 2137 (2011).
13. R. Suresh, P. Moganavally, and M. Deepa, *IOSR-JAC*, **8**: 1 (2015).
14. Z. Ž. Lazarević, Č. Jovalekić, D. Sekulić, M. Slankamenac, M. Romčević, A. Milutinović, and N. Ž. Romčević, *Science of Sintering*, **44**: 331 (2012).

15. Yu. Sitidze and H. Sato, *Ferrites* (Moscow: Mir: 1964) (Russian translation); Ю. Ситидзе, Х. Саго, *Ферриты* (Москва: Мир: 1964) (пер. с япон.).
16. M. A. Hakim, S. K. Nath, S. S. Sikder, and K. H. Maria, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **74**: 1316 (2013).
17. Sh. Choudhury, M. A. Bhuiyan, and Sh. M. Hoque, *Int. Nano Lett.*, **1**: 111 (2011).
18. K. V. Kumar, R. Sridhar, D. Ravinder, and K. R. Krishna, *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, **4**: 113 (2014).
19. B. A. Aldar, R. K. Pinjari, and N. M. Burange, *IOSR Journal of Applied Physics*, **6**: 23 (2014).
20. S. S. Jadhav, S. E. Shrisath, B. G. Toksha, D. R. Shengule, and K. M. Jadhav, *J. Opto. Adv. Mater.*, **10**: 2644 (2008).
21. R. S. Deven, Y. D. Kolekar, and B. K. Chougule, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**: 9809 (2006).
22. A. D. Sheikh and V. L. Mathe, *Journal of Materials Science*, **43**: 2018 (2008).
23. R. G. Kharabe, R. S. Devan, C. M. Kanamadi, and B. K. Chougule, *Smart Materials and Structures*, **15**: 36 (2006).
24. M. M. Karanjkar, N. L. Tarwal, A. S. Vaigankar, and P. S. Patil, *Ceramics International*, **39**: 1757 (2013).
25. A. M. Abdeen, *J. Magn. Magn. Mater.*, **192**: 121 (1999).
26. B. H. Devmunde, M. B. Solunke, and D. R. Shengule, *Bionano Frontier*, **8**: 10 (2015).

---

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

<sup>1</sup> Fig. 1. Nyquist diagrams at a temperature of 298 K.

<sup>2</sup> Fig. 2. Impedance hodographs of the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ferrite at  $298 \text{ K} \leq T \leq 373 \text{ K}$ .

<sup>3</sup> Fig. 3. Temperature dependences of  $Z''(Z')$  for  $\text{Ni}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

<sup>4</sup> Fig. 4. Dependence of the imaginary part of impedance  $Z''$  for the  $\text{Ni}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite on the AC-frequency.

<sup>5</sup> TABLE. Electrical characteristics of Ni–Cd ferrites, where  $E_{A1}$  corresponds to high temperatures, and  $E_{A2}$  to low temperatures;  $T^*$ —break point temperature;  $\ln\sigma_{dc}(T^{-1})$ .

<sup>6</sup> Fig. 5. Dependence  $\sigma''(\sigma')$ : (a) for all ferrite compounds at a temperature of 298 K; (b) for  $\text{Ni}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  at different temperatures.

<sup>7</sup> Fig. 6. Dependence of volume shrinkage and density on the ferrite compounds.

<sup>8</sup> Fig. 7. Dependence of logarithm of  $\sigma_{dc}$  on the reciprocal temperature.

<sup>9</sup> Fig. 8. Dependence  $\epsilon'$  at different frequencies.

<sup>10</sup> Fig. 9. Frequency-dependence of  $\text{tg}\delta$ : (a) for all  $x$  at  $T = 298 \text{ K}$ ; (b) for  $x = 0.4$  at  $298 \text{ K} \leq T \leq 523 \text{ K}$ .