

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

Кваліфікаційна наукова  
Праця на правах рукопису

КАЙКАН ЛАРИСА СТЕПАНІВНА

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

ДИСЕРТАЦІЯ

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
НАНОРОЗМІРНИХ ЗАМІЩЕНИХ  
ЛІТІЄВИХ ФЕРИТІВ**

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

\_\_\_\_\_ Л.С.Кайкан

Науковий консультант:  
член-кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук, професор  
**Остафійчук Богдан Костянтинович**

Івано-Франківськ - 2020

## АНОТАЦІЯ

*Кайкан Л.С.* Синтез, структура та фізичні властивості нанорозмірних заміщених літєвих феритів. – 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, 2020.

У дисертації реалізовано цілісне експериментальне вивчення встановлення взаємозв’язку умов синтезу, заміщення гомо- і гетеровалентних іонів і структури, морфології та фізичні властивості нанорозмірних чистих і заміщених літій-залізних феритів.

Здійснено порівняльний аналіз впливу способу синтезу – традиційний твердофазний і метод золь-гель авто спалювання на морфологію і основні характеристики отриманого матеріалу. Зокрема показано, що у випадку застосування методу золь-гель авто спалювання синтезований ферит характеризується високою чистотою, однорідністю, малим розміром частинок і високою повторюваністю результату. Також було встановлено, що важливу роль у формуванні морфології феритового порошку відіграє рН реакційного середовища. Так, при використанні методу золь-гель авто спалювання оптимальним для перебігу реакції є дотримання рН реакційного середовища близького 7, вибір відношення метал-хелатуючий агент 1:1.75, а також використання в якості палива лимонної кислоти. Матеріал, отриманий методом золь-гель авто спалювання не потребує додаткової термообробки і відзначається високодосконалою структурою, високою дисперсністю та значною питомою площею поверхні.

Показано, що у випадку заміщення іонами кобальту при збільшенні вмісту останніх спостерігається трансформація структури від впорядкованої шпінелі  $R_4Z_3O_{10}$  до її розвпорядкованого аналогу  $Fd_3m$ . Розміри кристалітів знаходяться в межах 36-43 нм. Виявлено, що при збільшенні вмісту кобальту до  $x \leq 0.8$  ефективний магнітний

момент на формульну одиницю збільшується до значення 2.81, а потім зменшується. При збільшенні вмісту кобальту, матеріал перетворюється з магнітом якого в магнітожорсткий.

Заміщення іонів  $Ni^{2+}$  у базовий літієвий ферит змінює його діелектричні властивості за рахунок зміни значень сталої ґратки, оскільки збільшення сталої ґратки зумовлює зростання довжини стрибка електрона, викликане зростанням відстані між сусідніми октаедричними позиціями. Синтезовані зразки мають розміри частинок в околі 25-45 нм, що дозволяє віднести їх до нанокристалічної структури. Мессбауерівські спектри показали три магнітовпорядковані компоненти і парамагнітний дублет, параметри яких змінюються при зміні вмісту іонів нікелю.

Напівпровідникова природа феритів проявляється у зменшенні значень діелектричної сталої та діелектричних втрат при зростанні частоти. Збільшення АС провідності зразків при збільшенні частоти пояснено на основі стрибкового механізму. Таким чином структурно-морфологічні, мессбауерівські параметри та провідні і діелектричні властивості є чутливими до вмісту іонів нікелю, що дає можливість цілеспрямовано модифікувати матеріал у відповідності до технологічних потреб.

Показано, що впровадження іонів  $Ni^{2+}$  замість  $Fe^{3+}$  призводить до важливих модифікацій електричних властивостей зразків, а саме механізм провідності і типу провідності (від n- до p-типу).

Зміна електричної провідності в Li-Ni феритах з температурою може бути обґрунтована на основі вузькозонного механізму провідності і формування малих поляронів.

У розділі «Заміщення іонами алюмінію» представлено приготування  $Li_{0.5}Al_xFe_{2.5-x}O_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) фериту методом цитрат-гель авто спалювання, в якому рН розчину рівний семи. Порошки досліджувалися методом рентгенівської дифракції (XRD) та мессбауерівської спектроскопії. Електричні властивості полікристалічних матеріалів вивчалися як функції частоти і складу при кімнатній температурі з використанням

діелектричної та імпедансної спектроскопії а також були ретельно проаналізовані температурні залежності провідності та основних діелектричних параметрів.

X-променеві дані показують, що всі склади, отримані методом золь-гель автоспалювання виявляють однофазну кубічну шпінельну структуру просторової групи  $Fd\bar{3}m$  і підтверджують відсутність будь-яких інших фаз. Експериментальні результати показують, що середній розмір кристалітів змінюється від 38 до 41 нм. Із заміщенням  $Al^{3+}$  інтенсивність центрального максимуму збільшується а інтенсивність інших піків зменшується. Це є наслідком зменшення розмірів кристалітів феритових частинок. Розміри кристалітів зразків визначалися з вимірювання FWHM найбільш інтенсивного піка (311). Можна відмітити, що розміри кристалітів зменшуються із збільшенням вмісту Al, однак це зменшення не перевищує 30% ваг., тим не менше, зменшення відбувається швидше із збільшенням концентрації домішки. Зразки, отримані керамічним методом виявили складну фазову структуру. Так, X-променевий аналіз показав крім шпінельної фази присутність  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при  $x \leq 0.8$  і фази  $\sigma\text{-Al}_{2.667}\text{O}_4$  при  $x \geq 0.8$ . Порівнюючи структуру і морфологію зразків, синтезованих традиційним твердофазним способом і методом золь-гель автоспалювання видно, що зразки, отримані хімічним способом володіють вищою однорідністю розподілу елементів за об'ємом, хорошою повторюваністю результату, високою кристалічністю, малим розміром кристалітів та досконалою стехіометрією. З точки зору економічності отримання, метод золь-гель автоспалювання не вимагає високотемпературної тривалої термічної обробки в процесі синтезу на відміну від твердофазного методу, що дає можливість отримати високоякісні ферити з хорошими характеристиками при малих затратах.

Нанорозмірний ферит складу  $Li_{0.5}Al_xFe_{2.5-x}O_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) був синтезований методом цитрат гель авто спалюванням при  $pH=7$ . Середній розмір кристалітів складав від 38 до 41 нм. Параметр ґратки, розмір кристалітів і густина зменшуються з вмістом Al що пояснюється на основі іонного радіуса і густини фонів  $Al^{3+}$ . Частотні залежності діелектричних властивостей пояснюється на основі теорії Купса з

врахуванням моделі Максвелла-Вагнера. Ас провідність спочатку зростає до  $x=0,1$ , потім зменшується із зростанням вмісту Al Намагніченість насичення зменшується з вмістом  $Al^{3+}$  в літєвому фериті. Вимірювання комплексного імпедансу показали наявність двох півкіл для всіх зразків, що свідчить про те, що ємність і опір зразків пов'язані з властивостями зерен і границь зерен. Температурна залежність провідності і дійсної частини діелектричної проникності в області температур 350 – 400К носить аномальний характер, що дає підставу стверджувати про прояв сегнетоелектричних властивостей в даному околі температур. З вимірювань і отриманих даних можна зробити висновок, що заміщення  $Al^{3+}$  відіграє важливу роль в модифікації магнітних і електричних властивостей літєвих феритів.

У випадку заміщення іонами магнію показано, що основними механізмами які визначають діелектричну дисперсію досліджуваних систем є дипольно-орієнтаційна і міжгранична поляризації. При низьких частотах значення діелектричної проникності досягає високих значень порядку  $10^5 - 10^7$  що пояснюється переважаючим впливом міжграничної поляризації, яка внаслідок малого розміру частинок може набувати великих значень. Значний вклад у поляризацію при низьких частотах вносить дипольно-орієнтаційна поляризація, що виникає в результаті електронного обміну  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ , викликана локальним зміщенням електронів в напрямку прикладеного електричного поля.

Температурна залежність провідності при постійному струмі є свідченням напівпровідникового характеру провідності. Однак у феритах підвищення температури збільшується рухливість носіїв. При цьому їх концентрація змінюється слабо. У випадку магній-заміщених систем виділено два механізми провідності активаційний, що проявляється для високих температур і стрибковий – в області кімнатних температур. Розраховані значення енергії активації обох механізмів набувають значень 2,46 еВ для активаційного і 1,42 еВ для стрибкового. Стрибок електронів при низьких температурах реалізується по октапозиціях, причому довжиною стрибка складає  $\sim 2,950 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

**Ключові слова:** золь-гель автоспалювання метод, літій-залізний ферит, літій-кобальтовий ферит, літій-нікелевий ферит, наночастинки, питома провідність, петля магнітного гістерезису.

## ABSTRACT

*Kaykan L.S.* Synthesis, structure and physical properties of nanosized substituted lithium ferrites. - Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of the Physical and Mathematical Science in specialty 01.04.18 - Physics and Chemistry of a Surface. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2020.

The complete experimental study of establishing the relationship of synthesis conditions, substitution of homo- and heterovalent ions, structure, morphology and physical properties of nanosized pure and substituted lithium-iron ferrites has been realized.

A comparative analysis of the influence of the synthesis method - the traditional solid-phase and sol-gel auto-combustion method on the morphology and main characteristics of the obtained material has been made. In particular, it revealed that in terms of the sol-gel auto combustion method, the synthesized ferrite is characterized by high purity, homogeneity, small particle size and high repeatability of the result. It has further been found that the pH of the reaction medium plays a significant role in the formation of the morphology of the ferrite powder. Thus, when using the method of sol-gel auto combustion, the optimal for the reaction is to maintain pH of the reaction medium close to seven, the choice of the ratio of metal-chelating agent 1:1.75, as well as the use of citric acid as fuel. The material obtained by the method of sol-gel auto combustion does not require additional annealing and is characterized by highly advanced structure, high dispersion and a significant specific surface area.

It is shown that in the case of substitution of cobalt ions, a transformation of the structure from an ordered spinel  $P4_332$  to disordered  $Fd3m$  is observed. The size of the crystallites is in the range of 36-43 nm. It was found that when the cobalt content increases

to  $x \leq 0.8$ , the effective magnetic moment per formula unit increases to a value of 2.81, and then decreases. With increasing cobalt content, the material turns from magnetically soft to magnetically hard.

Substitution of  $\text{Ni}^{2+}$  ions in basic lithium ferrite affects its structural and dielectric properties. The size of the crystallites of the synthesized samples is in the range of 25-45 nm, which allows them to be attributed to the nanocrystalline structure. Increasing the Ni concentration leads to an increase in the lattice parameter and the jump length between the A- and B positions. Mössbauer spectra showed three magnetically ordered components and a paramagnetic doublet, the parameters of which change when the content of Nickel ions changes.

The dielectric constant and the dielectric loss tangent decrease with increasing frequency, which indicates the semiconductor nature of ferrites. AC conductivity of the synthesized samples increases with increasing frequency. Thus, the structural-morphological, Mössbauer parameters and conductive and dielectric properties are sensitive to the content of Nickel ions, which makes it possible to purposefully modify the material in accordance with technological needs.

It is shown that the introduction of  $\text{Ni}^{2+}$  ions instead of  $\text{Fe}^{3+}$  leads to important modifications of the electrical properties of the samples, namely the mechanism of conductivity and the type of conductivity (from n- to p-type).

The change in electrical conductivity in Li-Ni ferrites with temperature can be justified based on the narrow-band conductivity mechanism and the formation of small polarons.

The section "Substitution of aluminum ions" presents synthesis of  $\text{Li}_{0.5}\text{Al}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) ferrite by the method of citrate-gel auto combustion, with pH of the solution equal to seven. Powders were investigated by X-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectroscopy. The electrical properties of polycrystalline materials were studied as functions of frequency and composition at room temperature (293K) using dielectric and impedance spectroscopy, temperature dependences of conductivity and basic dielectric parameters were carefully analyzed.

X-ray data show that all compositions obtained by the method of sol-gel auto-combustion show a single-phase cubic spinel structure of the spatial group  $Fd3m$  and confirm the absence of any other phases. Experimental results show that the average crystallite size varies from 38 to 41 nm. With the substitution of  $Al^{3+}$ , the intensity of the central maximum increases and the intensity of other peaks decreases. This is due to the reduction in the size of the crystallites of ferrite particles. The size of the crystallites of the samples was determined from the measurement of the FWHM of the most intense peak (311). It can be noted that the size of the crystallites decreases with increasing Al content, but this decrease does not exceed 30% weight; however, the decrease occurs faster with increasing impurity concentration. Samples obtained by the ceramic method revealed a complex phase structure. Thus, X-ray analysis showed the presence of the  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  spinel phase at  $x \leq 0.8$  and  $\sigma$ - $Al_{2.667}O_4$  phase at  $x \geq 0.8$ . Comparing the structure and morphology of the samples synthesized by the traditional solid-phase method and the method of sol-gel auto-combustion, it is seen that the samples, obtained by chemical methods have a higher homogeneity of the distribution of elements by volume, good repeatability of the result, high crystallinity, small crystallite size and perfect stoichiometry. In terms of cost-effectiveness, sol-gel auto-combustion method does not require high-temperature long-term heat treatment in the synthesis process in contrast to the solid-phase method, which makes it possible to obtain high-quality ferrites with good characteristics at low cost.

Nanosized ferrite of  $Li_{0.5}Al_xFe_{2.5-x}O_4$ , ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) composition was synthesized by the method of citrate gel auto combustion at pH equal to seven. The average size of the crystallites ranged from 38 to 41 nm. The lattice parameter, the size of the crystallites and the density decrease with the Al content, which is explained based on the ionic radius and the background density of  $Al^{3+}$ . Dielectric properties showed a normal dependence on frequency, which is explained based on Coops' theory and Maxwell-Wagner model. AC conductivity first increases to  $x = 0.1$ , then decreases with increasing Al content. The saturation magnetization decreases with the  $Al^{3+}$  content in lithium ferrite. Measurements of the complex impedance showed the presence of two semicircles for all samples, which



indicates that the capacity and resistance of the samples are related to the properties of the grains and grain boundaries. The temperature dependence of the conductivity and the actual part of the dielectric constant in the temperature range 350 - 400K is anomalous, which gives grounds to assert the manifestation of ferroelectric properties in this temperature range. From measurements and the received data it is possible to draw a conclusion that substitution of  $\text{Al}^{3+}$  plays an important role in modification of magnetic and electric properties of lithium ferrites.

In the case of substitution of magnesium ions, it is established that essential contribution to the dielectric dispersion is done by dipole and intergranular polarization. At low frequencies, the value of the dielectric constant reaches high values of the order of  $10^5 - 10^7$ , which is explained by the predominant influence of intergranular polarization. Due to the small particle size this value can acquire large values. A significant contribution to the polarization at low frequencies is made by the dipole-orientation polarization that occurs as a result of  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  electronic exchange, caused by the local displacement of electrons in the direction of the applied electric field.

The conductivity of the synthesized systems is semiconductor. They are characterized by two mechanisms of conductivity activation - in the field of high temperatures and jumping - in the field of room temperatures. The activation energies of both mechanisms differ significantly and are 2.46 eV for the activation mechanism and 1.42 eV for the jumping mechanism. Migration of electrons at the jumping mechanism of conductivity is carried out on octapositions with length of jump  $\sim 2,950 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

**Keywords:** sol-gel auto-combustion method, lithium-iron ferrite, lithium-cobalt ferrite, lithium-nickel ferrite, nanoparticles, specific conductivity, magnetic hysteresis loop.

## Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. **Kaykan, L. S.**, Mazurenko, J. S., Ostapovych, N. V., Sijo, A. K., & Ivanichok, N. Ya. (2020). Effect of pH on Structural Morphology and Magnetic Properties of Ordered Phase of Cobalt Doped Lithium Ferrite Nanoparticles Synthesized by Sol-gel Auto-combustion Method. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 12(4), 04008-1-04008–7. [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(4\).04008](https://doi.org/10.21272/jnep.12(4).04008)
2. **Kaykan, L. S.**, Mazurenko, J. S., Sijo, A. K., & Makovysyn, V. I. (2020). Structural properties of magnesium-substituted lithium ferrites. *Applied Nanoscience*, 10(8), 2739–2747. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01259-4>
3. Sijo, A. K., Jha, V. K., **Kaykan, L. S.**, & Dutta, D. P. (2020). Structure and cation distribution in superparamagnetic NiCrFeO<sub>4</sub> nanoparticles using Mössbauer study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 497, 166047. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166047>
4. **Kaykan, L.**, Sijo, A. K., Żywczak, A., Mazurenko, J., & Bandura, K. (2020). Tailoring of structural and magnetic properties of nanosized lithium ferrites synthesized by sol–gel self-combustion method. *Applied Nanoscience*. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01413-y> (дата звернення: 11.11.2020).
5. **Kaykan, L. S.**, & Mazurenko, J. S. (2019, April). Influence of Cobalt Substitution on Structural and Morphological Properties of Nanosized Lithium Ferrites, Obtained by Sol-Gel Auto-Ignition Method. *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. <https://doi.org/10.1109/elnano.2019.8783221>.
6. **Kaykan, L. S.**, Mazurenko, J. S., Yaremiy, I. P., Bandura, Kh. V., & Ostapovych, N. V. (2019). Effect of Nickel Ions Substitution on the Structural and Electrical Properties of a Nanosized Lithium-iron Ferrite Obtained by the Sol-gel Auto-combustion Method. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 11(5), 05041-1-05041–05047. [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(5\).05041](https://doi.org/10.21272/jnep.11(5).05041).
7. Ostafiychuk, B. K., **Kaykan, L. S.**, Mazurenko, J. S., Deputat, B. Ya., & Koren, S. V. (2017). Effect of substitution on the mechanism of conductivity of ultra dispersed lithium

- iron spinel, substituted with magnesium ions. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9(5), 05018-1-05018–6. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05018](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05018).

8. Ostafiychuk, B. K., **Kaykan, L. S.**, Kaykan, J. S., Deputat, B. Ya., & Shevchuk, O. V. (2017). Composition, Microstructure, and Electrical Properties Control of the Powders Synthesized by Sol–Gel Auto-Combustion Method Using Citric Acid as the Fuel. *Nanoscale Research Letters*, 12(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1976-1>.

9. **Kaykan, L. S.**, Kaykan, J. S., Yaremiy, I. P., Ugorchuk, O. M., Deputat, B. Y., & Nykoliuk, M. O. (2016). Synthesis, Structure and Dielectric Properties of Magnesium-substituted Lithium Ferrite. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 8(4(2)), 04066-1-04066–6. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(4\(2\)\).04066](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(2)).04066).

10. Ostafiychuk, B. K., Gasyuk, I. M., **Kaykan, L. S.**, Uhorchuk, V. V., Yakubovskiy, P. P., Tsap, V. A., & Kaykan, Yu. S. (2016). Temperature—Frequency Dependences of Dielectric Constants of Magnesium-Substituted Lithium Ferrite. *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii*, 36(1), 89–102. <https://doi.org/10.15407/mfint.36.01.0089>.

11. Ostafiychuk, B. K., **Kaykan, L. S.**, Hrubbyak, A. B., Kaykan, Y. S., & Nykoliuk, M. O. (2016). Effect of pH of the Reaction Medium on the Structure and Properties of Spinel-Type Ferrite Nanopowder. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*, 17(1), 70–75. <https://doi.org/10.15330/pcss.17.1.70-75>.

12. Ostafiychuk, B. K., **Kaykan, L. S.**, Kaykan, Y. S., Hrubbyak, A. B., & Nykoliuk, M. O. (2017). Magnetic and Dielectric Properties of Mg Substituted Nanocrystalline Li Ferrite Obtained by the Method Auto-Ignition Sol-Gel. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*, 18(1), 102–110. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.102-110>.

13. Угорчук О.М., Угорчук В.В., Карпець М.В., **Кайкан Л.С.** (2015). Літієвий ферит у ролі катоду хімічних джерел струму: перспективи застосування золь-гель методу синтезу. *Журнал нано- та електронної фізики*. 7(2), 02012-1-02012-7.

14. Ostafiychuk, B., Deputat, B., **Kaykan, L.**, Pylypiv, V., & Ugorchuk, O. (2014). Electrochemical properties of lithium power sources with cathodes by mixed spinel oxides

LI2O-FE2O3-AL2O3. International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - Fabrication, Properties and Applications (OMEE-2014). *2014 IEEE International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE)*. <https://doi.org/10.1109/omee.2014.6912366>

15. Gasyuk, I. M., Boychuk, A. M., Uhorchuk, V. V., **Кайкан, Л. С.**, Tsap, V. A., & Boychuk, T. Ya. (2016). X-Ray and Mössbauer Studies of Iron-Containing Lithium—Manganese Spinel. *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii*, 36(1), 77–88. <https://doi.org/10.15407/mfint.36.01.0077>

16. Гасюк, І., Бойчук, А., Бойчук, Т., Яремій, І., **Кайкан, Л.**, & Угорчук, В. (2015). Вплив умов синтезу на структуру Fe-заміщеної літій-марганцевої шпінелі. *Журнал фізики та інженерії поверхні*, 12(4), 535-541. Retrieved from <https://periodicals.karazin.ua/pse/article/view/1483>.

17. Гасюк, І.М. Січка, М.Я. Угорчук, В.В. **Кайкан, Л.С.** Бойчук, А.М. (2012). Зміна електрохімічних параметрів та провідних властивостей комірки з катодом на основі MgF<sub>2</sub> у процесі циклювання. *Журнал нано- та електронної фізики*. 4(2), 02018(6сс).

18. Гасюк І.М., Січка М.Я., Войтків С.В., **Кайкан Л.С.** (2012). Метод виділення катодної складової імпедансних спектрів електрохімічних елементів струму. *Фізика і хімія твердого тіла*. 13(4). 1052-1057.

19. Гасюк, І. М., Угорчук, В. В., Угорчук, О. М., **Кайкан, Л. С.**, Січка, М. Я., & Депутат, Б. Я. (2011). Визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в катодному матеріалі на основі Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 1 (8 (49)), 4-12.

20. Гасюк І.М., Січка М.Я., Угорчук В.В., **Кайкан Л.С.** (2011). Вплив густини струму на розрядні характеристики літійових джерел струму з катодом на основі MgF<sub>2</sub>. *Фізика і хімія твердого тіла*. 12(4). 1092-1096

21. Гасюк І.М., Угорчук В.В., Угорчук О.М., **Кайкан Л.С.** (2011). Визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  методами циклічної вольтамперометрії та спектроскопії електродного імпедансу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 12(1). 244-252.
22. Гасюк І.М., Депутат Б.Я., **Кайкан Л.С.**, Мазур М.П., Угорчук В.В. (2011). Вплив заміщення іонами алюмінію та режимів термообробки на діелектричні властивості керамік складу  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *Фізика і хімія твердого тіла*. 12(4). 894-899.
23. Остафійчук, Б. К., Гасюк, И. М., **Кайкан, Л. С.**, Угорчук, В. В., & Сулым, П. О. (2011). Диэлектрические свойства магний-замещённой литий-железной шпинели на основе температурных импедансных исследований. *Электрохимическая энергетика*, 11 (1), 18-25.
24. Гасюк І.М., Угорчук В.В., **Кайкан Л.С.**, Депутат Б.Я. (2010). Структурне моделювання процесу розряду в літій-іонних джерелах живлення. *Фізика і хімія твердого тіла*. 11(2). 493-498
25. Гасюк І.М., **Кайкан Л.С.**, Угорчук В.В., Якубовський П.П. (2010). Вплив частоти і складу на провідні і діелектричні властивості нестехіометричних шпінелей складу  $\text{Li}_0.5\text{Fe}_2,5\text{-yMgyO}_4$ . *Фізика і хімія твердого тіла*. 11(1). 77-82.
26. Остафійчук, Б.К., Гасюк І.М., Кайкан Л.С., et al. (2010). Стрибкова провідність в магній-заміщених літій-залізних шпінелях. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 6(5). 18-22. doi:10.15587/1729-4061.2010.3308..

### Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

1. Спосіб підвищення електропровідності катодного матеріалу на основі  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : патент № 84493 UA (Україна), С25С5/00. Гасюк І.М., Бойчук А.М., **Кайкан Л. С.**, Бойчук Т.Я. u201304536. Заявка 11.04.2013; опубл. 25.10.2013; бюл. № 20. 2013. С. 264.

2. Високоємнісне джерело електричного струму: патент № 32111 UA (Україна), H01M4/24, H01M4/52, C01G49/02. Гасюк І.М., **Кайкан Л.С.**, Угорчук В.В. u200711939. Заявка 29.10.2007; опубл. 12.05.2008; бюл. № 17 2008. С. 183.

3. Гасюк І.М., **Кайкан Л.С.**, Угорчук В.В. Влияние частоты и состава на проводимость и диэлектрические свойства нестехиометрических шпинелей состава  $\text{Li}(0.5)\text{Fe}(2.5-y)\text{Mg}(y)\text{O}(4)$  XI Международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» 13-17 сентября 2010 г. Новочеркасск, Россия, с.16

4. В. Ostafiychuk, В. Deputat, **L.Kaykan**, О. Ugorchuk and Т. Mazur, Electrochemical Properties of Lithium Current Sources with Cathodes Based on Compound Spinel Oxides  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ . 2014 IEEE International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE 2014), 26-30 May 2014, Lviv, Ukraine, P.115

5. Kaykan J.S., **Kaykan L.S.** Controlling the composition, microstructure and electrical properties of  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.7}\text{Mg}_{0.8}\text{O}_4$  powders synthesized by sol gel auto-combustion method using citric acid as a fuel. International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016). – Львів, 2016, P. 100.

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

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

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

9. **Л.С. Кайкан**, В.В. Мокляк. А.Б. Груб'як. Ю.С. Мазуренко. А.І. Качмар Мессбауэровские исследования кобальтзамещенных литиевых ферритов, полученных методом золь-гель автогорения. XXIII международная конференция Новое в магнетизме и магнитных материалах. 30 июня – 5 июня 2018. Москва MIREA – Российский технологический университет. С.103.

10. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S., Hrubciak A.B. Structural and Mossbauer studies of nanoscale cobalt substituted lithium iron spinel. International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018)” 27-30 August 2018 Kyiv. С. 149.

11. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S. Influence of cobalt substitution on structural and morphological properties of nanosized lithium ferrites, obtained by sol-gel auto-ignition method. Proceedings of the 2019 IEEE 39<sup>th</sup> International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) 16-18 April 2019, Kyiv. p. 97-101.

12. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S. Crystal structure and morphology of the obtained pure and Al, Ni, Co-substituted lithium ferrites. XIV Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków. 6-7 June 2019, Rzeszów, Poland, p. 4.

13. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S. Effect of nickel substitution on the structure and conductivity of nanoscale lithium iron spinels VIII Ukrainian Scientific Conference On Physics Of Semiconductors (USCPS-8) Uzhhorod, Ukraine October 2-4, 2018. p.333.

14. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S. Optymizatsiia umov syntezy nanorozmirnykh ferytiv. Materials of II Ukrainian Scientific-Practical Internet Conference with International Participation. Nano Technology In Pharmacy And Medicine. (April 19-20. 2018) Kharkiv 2018. p. 37.

15. **L.S. Kaykan**, J.S. Mazurenko, V.S. Bushkova, A.I. Kachmar Effect of substitution of magnesium ions on the structure and morphology of nanoscale lithium ferrite Ukrainian Conference with International participation. Chemistry, Physics And Technology Of Surface. 23-24 May 2018. Kyiv Ukraine p.79.

16. **Л.С. Кайкан**, Ю.С. Мазуренко. Кристалічна структура і морфологія нанорозмірних Со-заміщених літієвих феритів «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики – ФМІЕ-2019» присвячена 70-річчю від дня народження академіка Анатолія Петровича Шпака. 13-15 травня 2019, м. Київ, с. 26.

17. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S., Crystal structure and morphology of Ni-substituted lithium ferrites. 7<sup>th</sup> International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)” 27-30 August 2019 Lviv. P. 20.

18. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S., Electrical transport properties of nanocrystalline nickel-substituted lithium ferrites. Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2019), 4–6 грудня 2019 р., м. Київ, с. 77

19. **Л.С. Кайкан**, Ю.С. Мазуренко. Вплив заміщення іонів кобальту в літій-залізні нанорозмірні ферити на їх магнітні характеристики. II Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики - ФМІЕ-2020». 9-11 червня 2020. м. Київ с. 4.

20. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S., Influence of aluminum ion substitution on dielectric properties of nanosized lithium ferrite. 8<sup>th</sup> International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020)” 26-29 August 2020 Lviv. P. 145.

21. **Kaykan L.S.**, **Mazurenko J.S.**, Sijo A.K., Ostapovych N.V., Manifestation of ferroelectric properties of aluminum-substituted nanosized lithium-iron spinels. International conference Clusters and Nanostructured Materials (CNM-6) Uzhgorod, Ukraine, 5-9 October 2020. P. 86-88.



## ЗМІСТ

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1. ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ФЕРИТІВ. ВПЛИВ РОЗМІРНОГО ФАКТОРУ НА ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕРИТІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ .....	27
1.1 Синтез самоспалюванням як ефективний спосіб отримання наноматеріалів ....	27
1.1.1. Традиційний метод SHS: спалювання конденсованої фази.....	29
1.1.2. Синтез спалюванням розчинів .....	33
1.2. Умови, що впливають на процес золь-гель автогоріння для синтезу шпінельних феритів .....	41
1.2.1. Вибір комплексанта і його вплив на перебіг реакції .....	44
1.2.2. Забезпечення кисневого балансу .....	50
1.2.3. Вплив атмосфери.....	51
1.2.4. Механізм нагрівання .....	52
1.3. Вплив розмірного фактору на властивості нанодисперсних феритів .....	53
1.4 Вплив розмірного фактору на електричні і магнітні властивості феритів .....	57
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	62
2.1. Особливості структури феритів-шпінелей.....	62
2.2. Методика синтезу нанорозмірних заміщених літєвих феритів методом золь-гель автоспалювання. ....	69
2.3. Дослідження нанорозмірних феритів методом дифракції X-променів.....	71
2.4. $\gamma$ -резонансна спектроскопія заміщеної літій-залізної шпінелі.....	80
2.5. Методика дослідження діелектричних і провідних властивостей заміщеного літій-залізного фериту методом імпедансної спектроскопії. ....	83
2.6. Магнітні характеристики заміщеного літій-залізного фериту, синтезованого методом золь-гель автоспалювання. ....	85
РОЗДІЛ 3. ОПТИМІЗАЦІЯ СПОСОБІВ ОТРИМАННЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ ЛІТЄВИХ ФЕРИТ-ШПІНЕЛЕЙ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ АВТОГОРІННЯ.....	87
3.1. Порівняльний аналіз фериту $\text{Li}_{10.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ отриманого керамічним методом подвійного спікання і методом золь-гель автоспалювання.....	87
3.2. Літєвий ферит $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ і його магнітні та діелектричні властивості. ....	100
РОЗДІЛ 4. ЗАМІЩЕННЯ ЛІТІЮ ТА ЗАЛІЗА ІОНАМИ КОБАЛЬТУ У ЛІТІЙ-ЗАЛІЗНИХ ФЕРИТАХ .....	111

4.1. Оптимізація структури і магнітних властивостей нанорозмірних літєвих феритів, отриманих методом золь-гель автогоріння шляхом заміщення літію та заліза іонами кобальту.....	111
4.2. Провідні та діелектричні властивості Со-заміщених літій-залізних феритів..	127
4.2.1. Вплив заміщення іонами кобальту на частотні залежності діелектричної сталості.....	127
4.2.2. Тангенс діелектричних втрат .....	132
4.2.3. АС провідність.....	133
4.3. Імпедансні вимірювання .....	134
4.4. Магнітні вимірювання.....	138
4.5. Вплив рН реакційного середовища на морфологію і фізичні властивості кобальт-заміщеного нанорозмірного літєвого фериту .....	149
4.5.1. Вплив рН реакційного середовища на структуру і морфологію кобальт-заміщених нанорозмірних літій-залізних феритів, отриманих методом золь-гель автоспалювання. ....	149
4.5.2. Залежність магнітних властивостей від рН реакційного середовища.....	164
<b>РОЗДІЛ 5. ЗАМІЩЕННЯ ЛІТІЮ ТА ЗАЛІЗА ІОНАМИ НІКЕЛЮ У ЛІТІЙ-ЗАЛІЗНИХ ФЕРИТАХ .....</b>	<b>169</b>
5.1. Структура, мессбауерівські та діелектричні властивості літєвих феритів типу шпінелі, заміщених іонами нікелю. ....	169
5.2. Провідні властивості нікель-заміщених нанорозмірних феритів та їх температурні залежності .....	191
5.3 Магнітні властивості літєвих феритів, заміщених іонами нікелю .....	209
<b>РОЗДІЛ 6. ЗАМІЩЕННЯ ЗАЛІЗА ІОНАМИ АЛЮМІНІЮ У ЛІТІЙ-ЗАЛІЗНИХ ФЕРИТАХ .....</b>	<b>214</b>
6.1. Вплив способу приготування і заміщення іонами алюмінію на морфологію і структуру нанорозмірних літій-залізних феритів.....	216
6.1.1. Рентгенодифракційні дослідження.....	217
6.1.2. Електричні вимірювання .....	218
6.1.3. Імпедансний аналіз.....	219
6.1.4. Магнітні вимірювання. ....	219
6.1.5. Х-променевий аналіз.....	220
6.2. Мессбауерівські дослідження.....	225
6.3. Електричні властивості .....	230
6.3.1. Діелектрична константа.....	230

6.3.2. Діелектричні втрати .....	234
6.3.3. АС провідність .....	235
6.4. Дослідження алюміній-заміщених літій-залізних феритів методом імпедансної спектроскопії .....	245
6.5. Температурні імпедансні дослідження .....	254
6.6. Магнітні властивості .....	257
<b>РОЗДІЛ 7. ЗАМІЩЕННЯ ЗАЛІЗА ІОНАМИ МАГНІЮ У ЛІТІЙ-ЗАЛІЗНИХ ФЕРИТАХ .....</b>	<b>265</b>
7.1 Вплив заміщення магнієм на структуру і фізичні властивості літійового фериту .....	265
7.1.1. Структура і морфологія магній-заміщеного літійового фериту .....	265
7.1.2. Вплив заміщення іонів магнію на магнітну мікроструктуру дрібнорозмірних феритів. Аналіз мессбауерівських спектрів.....	280
7.1.3. Вплив рН реакційного середовища і температури відпалу на структуру, морфологію і властивості феритів, заміщених іонами магнію.....	288
7.2. Електричні та магнітні властивості нанодисперсного магній-заміщеного літійового фериту .....	297
7.2.1. Встановлення механізму провідності у магній-заміщених літій-залізних шпінелях. ....	297
7.2.2. Діелектрична дисперсія магній-заміщених літійових феритів .....	308
7.2.3. Температурна залежність діелектричної проникності системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$ .....	319
7.2.4. АС провідність.....	324
7.3. Магнітні властивості .....	340
<b>ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ .....</b>	<b>346</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>349</b>
<b>ДОДАТКИ .....</b>	<b>394</b>
Перелік публікацій за темою дисертації.....	394
Відомості про апробацію результатів дисертації.....	401

## СПИСОК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

НВЧ – надвисока частота

CS – синтез самоспалюванням

SHC - самопоширюючий високотемпературний синтез

MA – механічна активація

CCSO – метод вуглецевого згоряння оксидів

SOFS - тверді оксидні паливні комірки

DMFS – метанолові паливні комірки напрямленої дії

GNP – гліцин-нітратний процес

SEM – скануюча електронна мікроскопія

TGA – термічний гравіметричний аналіз

DCCA – добавки для контролю хімічного висушування

XRD – X-променева дифракція

EDAX – енергодисперсійний X-променевий аналіз

FTIR - Fourier-transform infrared spectroscopy

ОКР – області когерентного розсіювання

## ВСТУП

### Актуальність теми.

За останні роки ферити-шпінелі загальної формули  $(Me, Fe)_3O_4$ , де М – двовалентний катіон, привертають до себе значну увагу. Це викликано не тільки їх чудовими фізичними і хімічними властивостями, а також їх численними технологічними застосуваннями, включаючи магнітні запам'ятовуючі пристрої, магнітну діагностику, магнітопроводи, електрозв'язок, мікрохвильові пристрої, датчики газу і таке інше. Кожна сфера застосувань вимагає від звичайних феритів особливих властивостей, яких можна досягти, змінюючи умови синтезу. Властивості таких матеріалів залежать від кількох факторів, таких як метод приготування, заміщення одним чи кількома катіонами структурою зерен і їх розміром. Серед численних методів отримання нанорозмірних феритів шпінелем особливу увагу привертає метод золь-гель автоспалювання, який поряд з простотою методики і доступністю вихідних прекурсорів забезпечує високу однорідність та хімічну досконалість отриманого продукту. Крім цього модифікація умов синтезу таких як вибір хелатуючого агенту, регулювання рН реакційного середовища а також вибору оптимального співвідношення металічний іон/паливо дає можливість здійснювати керування морфологією отриманого продукту.

Серед сімейства феритів-шпінелей особливої уваги заслуговує літєвий ферит  $(Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4)$  зі структурою оберненої шпінелі який є добре відомою феромагнітною сполукою, що має цікаві магнітні та діелектричні властивості, особливо у випадку заміщення магнітними чи діамагнітними добавками.

Таким чином, отримання чистого і заміщеного іонами  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  і  $Mg^{2+}$  методом золь-гель автоспалювання нанорозмірного літєвого фериту, вивчення їх структури, морфології, електричних та магнітних властивостей, вибору оптимальних умов синтезу з метою покращення їх характеристик, а також встановлення взаємозв'язків між структурно-морфологічними параметрами та електричними та

магнітними властивостями досліджуваних порошків є важливим як науковим так і прикладним завданням, що 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), в рамках виконання наукової роботи №:ІІІ-24-12Ц 0112U002567 Синтез, методи дослідження, структура та властивості металовмісних систем в сильнокорельованному та наноструктурному станах 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 впливу умов синтезу і заміщення іонів  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  на структуру, морфологію, електричні та магнітні властивості нанорозмірних чистих і заміщених літій-залізних феритів.

Для досягнення вказаної мети необхідно вирішити **наступні завдання:**

- синтезувати методом золь-гель авто спалюванням чисті і заміщені іонами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  нанорозмірні літій-залізні ферити;
- встановити оптимальні умови перебігу реакції автоспалювання в залежності від кількості і типу хелатуючого агенту та рівня рН реакційного середовища;
- провести комплексні дослідження для встановлення впливу умов синтезу на морфологію, структуру і фізичні властивості синтезованих порошків;
- встановити вплив концентрації іонів  $\text{Co}^{2+}$  на магнітні характеристики синтезованого продукту;

- дослідити динаміку зміни механізму провідності літієвого фериту при заміщенні іонами нікелю;
- встановити температурно-концентраційні діапазони аномальної поведінки провідності та діелектричної проникності літієвого фериту, заміщеного іонами алюмінію;
- визначити тип і характер зміни електричних і магнітних властивостей літієвого фериту при заміщенні іонами магнію.

**Об’єкт дослідження** - процеси формування кристалічної і магнітної структури літієвих феритів та електромагнітні явища у системах  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{0.5-x/2}\text{Fe}_{2.5-x/2}\text{Co}_x\text{O}_4$ ;  $\text{Li}_{0.5-x/2}\text{Fe}_{2.5-x/2}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ;  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ;  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ .

**Предметом дослідження** є взаємозв’язки між структурою, морфологією, електричними і магнітними властивостями нанорозмірних заміщених літієвих феритів.

**Методи дослідження.** X-променевий дифракційний структурно-фазовий аналіз, месбауерівська спектроскопія, оптична спектроскопія видимого та інфрачервоного діапазонів, скануюча електронна мікроскопія, елементний аналіз, імпедансна спектроскопія. Під час вивчення магнітних властивостей заміщених феритів нікелю застосовано загальноприйняті експериментальні методи вимірювання магнітних характеристик за допомогою вібраційного магнетометра зразків. 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.**

В процесі виконання роботи завдяки застосуванню комплексу експериментальних методів дослідження і використання сучасних теоретичних розробок для інтерпретації експериментальних результатів було встановлено узагальнюючі результати про залежність електричних і магнітних характеристик нанорозмірного літієвого фериту від умов синтезу, типу і кількості заміщуючи іонів,

pH реакційного середовища, структури і морфології синтезованого методом золь-гель автоспалювання матеріалу. Зокрема:

1. Вперше встановлено, що збільшення вмісту хелатуючого агента в розчині вихідних прекурсорів з 1:1 до 1:1,75 (співвідношення метал,паливо) призводить до швидкого, інтенсивного і повного перебігу реакції само спалювання, в результаті чого отримується дрібнодисперсний, добре скристалізований слабо агломерований однофазний ферит.

2. Вперше встановлено, що при синтезі методом ЗГА чистих і заміщених літєвих феритів найбільш оптимальним є досягнення pH реакційного середовища рівного сім, що призводить до формування високо пористої сітчастої структури ксерогелю, більш повного та інтенсивного процесу авто спалювання, який активізується при температурах 200 – 250<sup>0</sup>С.

3. Показано, що постсинтезний відпал отриманого продукту до температури 500<sup>0</sup>С слабо впливає на розміри частинок та їх агломерацію.

4. Вперше показано, що структура синтезованого матеріалу є чутливою до вмісту кобальту. Спостерігається трансформація структури від впорядкованої шпінелі R<sub>43</sub>32 до розвпорядкованої Fd3m, що зумовлене локалізацією частини іонів кобальту в октапідгратці. Розміри кристалітів отриманих систем знаходяться в межах 36-43 нм.

5. Вперше встановлено, що заміщення літєвого фериту іонами кобальту призводить до трансформації магнітних властивостей фериту від магнітомякого до магнітожорсткого.

6. Вперше показано, що впровадження іонів Ni<sup>2+</sup> замість Fe<sup>3+</sup> призводить до модифікацій електричних властивостей зразків, а саме механізму провідності і типу провідності (від n- до p-типу).

7. Вперше встановлено, що літєвий ферит, заміщений іонами алюмінію проявляє аномальну поведінку провідності і діелектричної проникності в околі температур 350-400К, зумовлену проявом сегнетоелектричних властивостей.



**Практичне значення отриманих результатів.** Результати проведених досліджень дозволяють поглибити розуміння процесів, що мають місце в процесі формування структури і морфології синтезованих систем а також враховувати їх вплив на процеси електропровідності і магнітні властивості нанорозмірних феритів. Оскільки сфера застосувань нанорозмірних феритів дуже широка, кожна галузь їх застосування вимагає особливих підходів до формування необхідних властивостей. Результати, отримані в даній роботі дозволяють модифікувати синтезований матеріал в необхідному напрямку, забезпечуючи бажані вимоги. Встановлені в даній роботі взаємозв'язки між способом отримання, структурою і властивостями дозволяють цілеспрямовано формувати оптимальні функціональні параметри, залежно від напрямку їх подальшого застосування.

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, плануванні методів їх вирішення, проведення, аналізу та інтерпретації отриманих результатів та формулюванні основних положень та висновків [169, 174, 176, 177, 181, 186, 189, 191, 216, 217, 220, 225, 228, 244, 261, 305, 315, 354, 360, 361, 362, 364, 370, 384, 385, 390, 395, 397 (список використаних джерел)]. 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,

Здобувачем проведено синтез нанорозмірних порошків феритів [261, 361, 364, 385], досліджено вплив умов синтезу на структуру і морфологію синтезованих матеріалів [181, 225, 261, 354, 364, 370, 385], представлено механізм формування мезопористої структури [169, 181, 395, 397], досліджено магнітну мікроструктуру [225, 228, 395] нанокристалічних порошків феритів. В роботах [174, 176, 177, 186, 189, 191, 216, 244, 305, 315, 384, 385, 390] проведено аналіз температурно-частотних імпедансних досліджень зразків феритів та встановлено залежність діелектричної проникності та питомої провідності від їх складу, у [225, 228, 360, 364] вивчено магнітні властивості синтезованих порошків шляхом побудови петель гістерезису. Обговорення та кінцевий аналіз результатів роботи здійснено спільно з науковим консультантом, член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Б.К. Остафійчуком.

**Апробація результатів дисертації.** Результати роботи обговорювалися на міжнародних і всеукраїнських конференціях: XI Международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» 13-17 сентября 2010 г. Новочеркасск, Россия, 2014 IEEE International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE 2014), 26-30 May 2014, Lviv, Ukraine, науково-технічній конференції «Фізика. Електроніка. Електротехніка» ФЕЕ:2016 (Суми 18-22 квітня 2016 р.), науково-навчальній сесії та конференції «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», присвячених 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г.В.Курдюмова НАН України (Київ, 25-27 травня 2016р.), International research and practice conference: «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2016) (24-27 серпня, Львів 2016), International research and practice conference: «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2017) (23-26 серпня, Чернівці 2017), XXIII международная конференция Новое в магнетизме и магнитных материалах 30 июня – 5 июня 2018. Москва MIREA – Российский технологический университет, International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018)” 27-30 August 2018 Kyiv, 2019 IEEE 39<sup>th</sup> International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)

16-18 April 2019, Kyiv, XIV Rzeszowsks Konferencja Młodych Fizyków. 6-7 June 2019, Rzeszów, Poland, VIII Ukrainian Scientific Conference On Physics Of Semiconductors (USCPS-8) Uzhhorod, Ukraine October 2-4, 2018, II Ukrainian Scientific-Practical Internet Conference with International Participation. Nano Technology In Pharmacy And Medicine. (April 19-20. 2018) Kharkiv 2018, Ukrainian Conference with International participation. Chemistry, Physics And Technology Of Surface. 23-24 May 2018. Kyiv Ukraine, «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики – ФМІЕ-2019» присвячена 70-річчю від дня народження академіка Анатолія Петровича Шпака. 13-15 травня 2019, м. Київ, International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)” 27-30 August 2019 Lviv, Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2019), 4–6 грудня 2019 р., м. Київ, II Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики - ФМІЕ-2020». 9-11 червня 2020. м. Київ, International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020)” 26-29 August 2020 Lviv, International conference Clusters and nanostructured materials (CNM-6’2020) Uzhgorod, Ukraine, 5-9 October 2020. на об’єднаних наукових семінарах кафедр матеріалознавства і новітніх технологій та фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

**Публікації.** Матеріали дисертації викладені в 26 статтях у фахових журналах (з них 13 статей, що індексуються в Scopus та 3 – у Web of Science), 2 патентах та 18 матеріалах конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Робота складається із вступу, семи розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 401 сторінці друкованого тексту, містить 154 рисунків, 67 таблиць та 408 бібліографічних джерел.

# **РОЗДІЛ 1. ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ФЕРИТІВ. ВПЛИВ РОЗМІРНОГО ФАКТОРУ НА ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕРИТІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ**

Літєві ферити – важливі матеріали для різноманітних областей НВЧ техніки. Характерною особливістю феритів є поєднання високої намагніченості з напівпровідниковими чи діелектричними властивостями, що є корисним при їх використанні в радіоелектроніці та обчислювальній техніці. Літєвим феритам властива висока термостабільність, низькі НВЧ втрати, прямокутна петля гістерезису. Для покращення властивостей феритів використовують заміщення деяких елементів в кристалічній структурі. Таким чином, отримати необхідні для експлуатації властивості можна кількома шляхами, а саме: шляхом вибору відповідного методу синтезу і оптимізації його умов і шляхом заміщення одного чи кількох елементів іншими, змінюючи заселеність підґраток і, таким чином, впливати на основні фізико-хімічні властивості матеріалу.

## **1.1 Синтез самоспалюванням як ефективний спосіб отримання наноматеріалів**

Синтез спалюванням (CS) або високотемпературний синтез, що самопоширюється (SHS), є ефективним і дешевим методом для отримання матеріалів, що використовуються в промисловості. Сьогодні CS стає дуже популярним методом для отримання наноматеріалів і використовується в багатьох країнах світу. Нещодавно було здійснено ряд важливих досягнень в цій сфері, зокрема, для отримання високоефективних каталізаторів нового типу і засобів для спрямованого перенесення лікарських засобів всередині організму. Інтенсивні дослідження, що проводяться за останні десять років спрямовані на покращення властивостей SHS матеріалів і розширення меж їх застосування, зменшення енергозатрат і забезпечення екологічної безпеки. Також ведуться роботи по адаптації даного методу для промислового використання. Ці аспекти також піднімалися і обговорювалися значно

раніше, на міжнародній конференції, присвяченій 40 річниці SHS, що проводилась при ISMAN (Чорноголовка, Росія) в жовтні 2007 року.

За останні роки опубліковано кілька книг [1-4] і оглядів [5-11], присвячених даній проблемі. Книга з хімії нанокристалічних оксидних матеріалів дає рекомендації щодо отримання різних нанорозмірних оксидних матеріалів [6]. В монографії [2] автор обговорює межі застосувань і придатність фундаментальних розробок для діагностики і механізмів *CS* процесів. Кілька розділів авторів [3] присвячені синтезу наноматеріалів з використанням *SHS* методу. Нетрадиційні напрямки *SHS* синтезу наноматеріалів були розглянуті в огляді Мержанова та ін. [8]. В огляді [9] запропоновано критерії для встановлення гомогенності і дискретності хвиль горіння, які ґрунтуються на основі аналізу локальних і глобальних залежностей реакційної системи. У вищевказаному огляді аналізуються теоретичні моделі, що пояснюють дискретну природу процесу горіння, а також здійснюється їх порівняння з експериментальними результатами. В роботі [10] проведено аналіз механізмів впливу внутрішніх електромагнітних полів, що генеруються в процесі горіння в гетерогенних системах, а також показано вплив зовнішніх електромагнітних полів на процес *SHS*. Особливості методу спалювання розчинів (*SC*) для синтезу світних фосфоровмісних матеріалів обговорюється в роботі [11]. Аналіз параметрів спалювання для різних *SC* реакційних моделей коротко представлені в [12].

В огляді [7] присвяченому розвитку *CS* матеріалів обговорюються досягнення синтезу наноматеріалів методом спалювання і особливо наголошується на приготуванні каталізаторів у твердому стані шляхом спалювання розчинів. Було зроблено висновок, що традиційний твердотільний спосіб отримання дає в результаті частинки значно більших розмірів, порівняно з методом спалювання розчинів. Одним з напрямків даного огляду є обговорення можливості здійснення різних модифікацій, які покращують властивості матеріалів, отриманих традиційним твердотільним методом. Іншим важливим напрямком розвитку технології синтезу спалюванням є синтез наноматеріалів методом рідинного спалювання. В цьому огляді результати по

CS наноматеріалах обговорювались із застосуванням класифікації, що ґрунтується на фізичній природі вихідного реакційного середовища:

- Традиційний SHS нанорозмірних матеріалів, тобто вихідні реагенти знаходяться в твердому стані (спалювання конденсованої фази).

- Синтез спалювання розчинів (SCS) нанорозмірних порошків, тобто вихідним реакційним середовищем є водні розчини.

- Синтез наночастинок у полум'ї, тобто газофазне спалювання.

Останнє застосування має довгу історію і було нещодавно заново відкрите Dr. P. Roth [13]. Цей метод безпосередньо не відноситься до SHS, але варто зауважити, що особливості проведення газофазового синтезу створюють можливість отримати неагломеровані дрібні частинки [14]. Однак список матеріалів, отриманих даним методом, є відносно коротким і низька ефективність даного методу є причиною високої вартості кінцевого продукту.

### **1.1.1. Традиційний метод SHS: спалювання конденсованої фази.**

У випадку отримання матеріалів традиційним SHS способом, розміри частинок є дуже неоднорідними і їх розподіл за розміром може мати розкид порядку 10 – 100 мкм. Це, в основному, викликане високою температурою, що необхідна для перебігу реакції ( $> 2000$  K), і тому в результаті використання даного методу важко отримати нанорозмірні структури з високою площею поверхні. Однак, деякі методи в поєднанні з традиційними дозволяють отримати матеріали нанорозмірної шкали. Це а) SHS синтез з наступним інтенсивним розмелюванням; б) SHS + механічна активація (МА); в) SHS синтез з наступною хімічною обробкою, так званим хімічним диспергуванням; г) SHS з домішками; д) синтез спалюванням вуглецю (CCS). Оскільки перший метод є загальним і добре відомим [15] і різні види SHS і МА теж достатньо добре висвітлені в літературі [16], зупинимося на інших трьох методах і коротко обговоримо їх.

Процес травлення SHS порошків у відповідному розбавленому розчині кислоти ( $HNO_3$  чи  $H_2SO_4$ ), що супроводжується розчиненням дефектних шарів між кристалітами і видаленням домішок з подальшим розмелюванням у кульовому млині,

називається хімічною дисперсією. Цей спосіб був запропонований групою дослідників з Інституту структурної макрокінетики і матеріалознавства Російської Академії наук [17]. За цією методикою були отримані різні дрібні порошки, включаючи нітриди бору, алюмінію і кремнію. На рис. 1.1 наведено зміну питомої площі поверхні як функції часу подрібнення для різних *BN* порошоків без (крива 1) і з хімічним диспергуванням (крива 2).

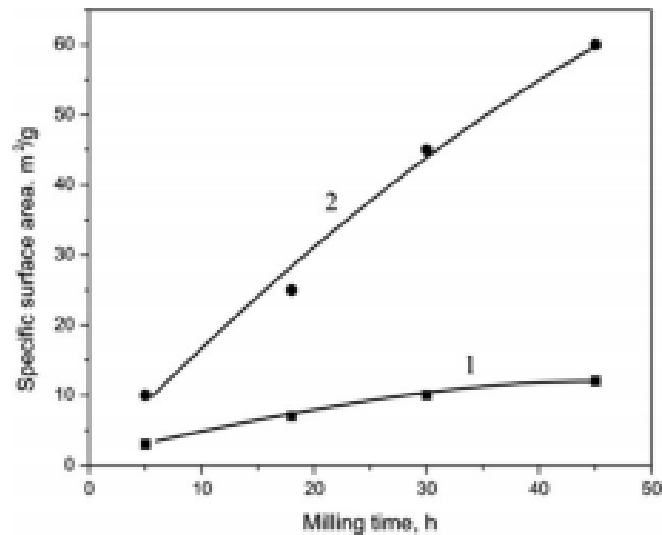


Рис.1.1. Питома площа поверхні як функція часу помолу для різних порошоків *BN*: (а) синтезованих; (б) після хімічної обробки [17]

Аналіз мікроструктури продукту підтвердив, що хімічна обробка в кислоті суттєво полегшує збільшення питомої площі поверхні і зменшення розмірів частинок *BN* до нанодіапазону. Хімічне диспергування є більш успішним порівняно з розмелюванням синтезованих порошоків: в результаті воно дає чистий продукт і вимагає менших затрат енергії. Однак даний метод не можна ефективно використовувати в широкому діапазоні *SHS* продуктів, оскільки він придатний тільки для отримання наноматеріалів безпосередньо в хвилях горіння при відсутності постсинтезної обробки.

*SHS* метод з добавками для синтезу наноматеріалів відомий як розплавлення лужних солей металів при спалюванні [18, 19]. В цьому процесі реакція відновлення

металу (в даному випадку  $Mg$ ) з перехідним металооксидом ( $Me_2O_x$ ) в розплаві лужних солей металів (наприклад,  $NaCl$ ) здійснювалася до отримання відновленого дрібного порошку металу ( $Me$ ). Внаслідок теплоти, що генерується при реакції горіння, солі плавляться при 1083K і наступна нуклеація металічних частинок здійснюється в розплаві  $NaCl$ , що попереджує агломерацію і ріст частинок (див. рис.1.2). Слід зауважити, що отриманий продукт можна легко відмити в розчині кислоти ( $HCl$  або  $HNO_3$ ).

На сьогоднішній день лідером в *SHS* синтезі нанопорошків з використанням розплаву лужних металів з наступним спалюванням є Центр дослідження матеріалів в Хунднамському національному університеті (Корея). Нещодавно науковці з цієї групи показали, що даним методом вони змогли синтезувати не тільки порошки чистих металів, таких як титан (згідно реакції  $TiO_2 + Mg \rightarrow Ti + 2MgO$  [3]), молібден [19] чи вольфрам [20], а також різні карбіди ( $TiC$  [3];  $WC$  [21]) і комплексні сполуки, такі як  $WC-Co$  [21]. На рис. 1.3 показані мікроструктури синтезованих порошків титану і карбиду титану. Ці матеріали можуть бути використані для виробництва цементованих карбідів для ріжучих кромки і покриттів. Також наноподрібнений  $WC-Co$  композит (50-200 нм) може замінити стандартні матеріали для ріжучих кромки і покриттів внаслідок їх надзвичайної твердості. Недоліком даного методу є відносно низький вихід фінального продукту з обов'язковим формуванням  $MgO$  і різних солей.

Метод вуглецевого згорання оксидів (*CCSO*) є новою і економічною методикою для отримання мікронних і наноструктурованих частинок оксидних комплексів, придатних до різноманітних застосувань. Як було запропоновано, вуглець використовується як паливо для реакції замість чистих металів, що застосовуються в традиційному *SHS* і, таким чином, робить реакцію більш збагаченою газами [22, 23]. Високий вихід  $CO_2$ , що має місце в процесі синтезу, забезпечує високу пористість порошків (70%), які мають розміри частинок в діапазоні 50 – 800 нм. Мартіросян і



Люсс з Х'юстонського університету (США) опублікували результати синтезу різних дрібних оксидних порошоків даним методом [22-23].

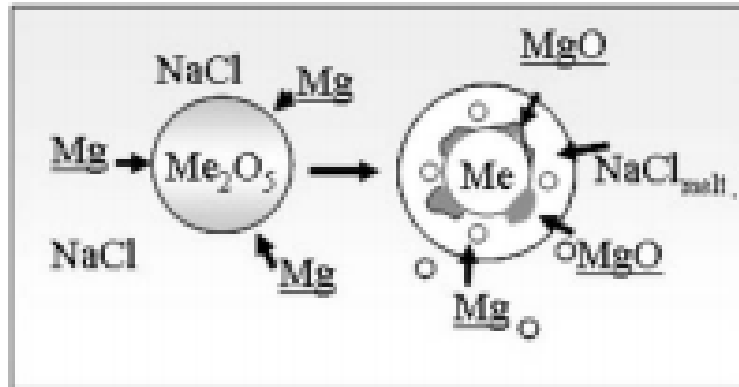


Рис. 1.2. Схематичне представлення відновлення металу магнієм в розплаві  $NaCl$  [3]

Матеріали включали фєроелектрики ( $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $LiNbO_3$ ), мультифєроїки ( $HoMnO_3$ ,  $BiFeO_3$ ), компоненти паливних комїрок ( $LaGaO_3$ ,  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ ), матерїали електродїв батареї ( $LiMn_2O_4$ ), магнїтожорсткї/магнїтом'якї фєрити ( $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $CoFe_2O_4$ ,  $Ni-Zn$ ,  $Mn-Zn$  фєрити,  $Y_3Fe_5O_{12}$ ), і дизельний емїсійний каталїзатор ( $LaCrO_3$ ,  $LiCrO_3$ ) [22,23].

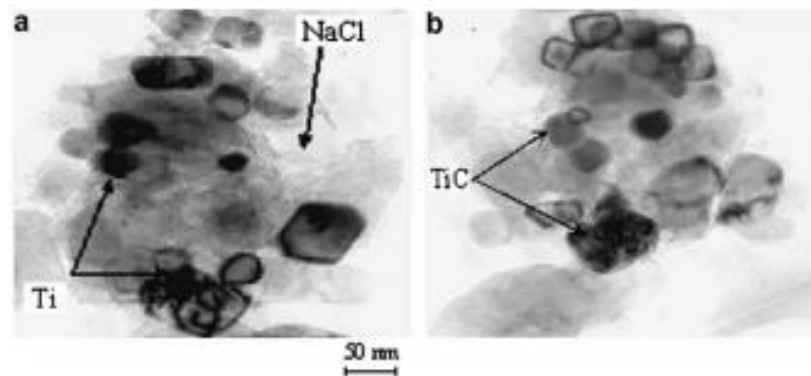


Рис.1.3. ТЕМ зображення наночастинок, синтезованих при наявності лужних металїв в розплавї солї  $SHS$  методом: (а) титан; (б) карбїд титану [3]

Цї продукти не тїльки економїчно вигїднї, а також їх властивостї (магнїтнї/дїелектрїчнї) значно перевищують властивостї матерїалїв, отриманих традицїйним методом. Цей метод також дозволяє синтезувати оксиди, такї як  $CaSnO_3$

і  $LaGaO_3$ , які не можна отримати традиційним *SHS* з хімічних елементів внаслідок горючості металів ( $La, Li$ ) чи металів з низькою точкою плавлення ( $Ga, Hg, Cs$ ).

### 1.1.2. Синтез спалюванням розчинів

Синтез спалюванням розчинів *SCS* є багатосторонній, простий і швидкий процес, який дозволяє ефективно синтезувати різноманітні нанорозмірні матеріали. Цей процес включає реакцію, що самопідтримується в однорідному розчині різних оксидів (в даному випадку нітрати металів) і палива (наприклад, сечовина, гліцин, гідразин). Впливаючи на тип прекурсорів, а також на умови, необхідні для організації процесу *SCS*, реакція може відбуватися як по всьому об'єму, так і шар за шаром поширюватись у вигляді мод горіння. Цей процес не тільки дає на виході нанорозмірні оксидні матеріали, а також забезпечує однорідне (гомогенне) розподілення малих кількостей рідкісноземельних іонів включення в однокроковому режимі. Публікації, що вийшли протягом останніх років по *SCS*, включають значною мірою синтез люмінесцентних матеріалів і каталізаторів. Останні досягнення *SCS* технології обговорюються в плані застосування матеріалів. Найбільша кількість публікацій стосується синтезу нанофосфатів. Огляд наноматеріалів, що містять фосфати синтезованих методом *SCS* [24-32] наведені в таблиці 1.1. З таблиці видно, що сечовина є найбільш придатним хелатуючим елементом для синтезу нанофосфатів.

**Таблиця 1.1**

Різнманітні *SCS* -фосфоровмісні матеріали, матеріал, що використовується як паливо, розміри частинок і застосування

Фосфоровмісний матеріал	Використовуване паливо	Розміри кристалітів з <i>XRD</i> , нм	Застосування	Література
$Y_2SiO_5 : Ce, Lu_2SiO_5 : Ce, Gd_2SiO_5 : Ce$ $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}; Dy^{2+}; Tb^{2+}$	Гексамін, сечовина;	20 – 80 50 - 80	Детектування іонізуючого	24, 25

	сечовина+ борна кислота		випромінювання і густини сцинтиляцій тривалих фосфоресцію ючих матеріалів	
$Eu^{2+}$ активований $YAlO_3$ і $LaAlO_3$	Нітрат амонію, сечовина,	80	Червоний фосфор	26, 27
$Gd_2PO_2 : Eu^{2+}$ $CaWO_4 : Eu^{2+}$	гліцин, лимонна кислота	40 50 - 100	Червоний фосфор	28, 29
$MAI_2O_4 : Eu^{2+}; R^{2+}$ ( $M = Sr, Ba, Ca, R = Dy, Nd, La$ )	Нітрат амонію, сечовина	21 - 40	Флуоресцентні лампи, оптоелектронні пристрої, матеріали з тривалим люмінофорним ефектом	30
$Pr^{3+}, Tm^{3+},$ $Gd_3Ga_5O_{12}, Y_2O_3 : Eu^{2+}$	Сечовина, сахароза	30 - 50	Магнітооптичні плівкові матеріали, твердо тільні лазери, флуоресцентні лампи	31 32

В області електрокаталізу і енергетичних застосувань є велике число публікацій, присвячених отриманню матеріалів для паливних комірок, суперконденсаторів, елементів живлення і сонячних елементів подвійної чутливості. Більш специфічні роботи сфокусовані на синтезі різноманітних матеріалів для застосування їх в твердих оксидних паливних комірках (*SOFC*) і метанолових паливних комірках напрямленої дії (*DMFC*). Наприклад, мікроструктура, хімічна сумісність і електрохімічні властивості *SC*-синтезованого композиту  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (*BSCF*) –  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$  (*LSGM*) для *SOFC* катодів досліджувалося в [33]. Питомий опір і енергія активації цього композиту є дуже низькі, що підтверджує можливість застосовувати метод самоспалювання для отримання *BSCF* як катодного матеріалу для *LSGM* електроліту. Група з Bhabha Atomic Research Centre (Індія) також займається розробкою *SOFC* з нанорозмірними оксидами для катодів ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ) і з'вязуючого (в ролі якого виступає *CaO* допований  $LaCrO_3$ ) [34, 35]. Нанокристалічні порошки (*Ni/NiO*)–*YSZ* були отримані методом спалювання з використанням мікрохвиль [36]. Каталізатори на основі композитів перовскіту-*Pt*, котрі були синтезовані безпосередньо методом *SCS*, виявили значні покращення властивостей порівняно зі стандартним *Pt–Ru* методом в тих самих умовах, що і *DMFC* [37]. Висунуто припущення, що каталізатори на основі перовскіту можуть підтримувати умови для отримання дешевого розчину, який використовується для синтезу ефективного каталізатора *DMFC*. Синтезовані методом спалювання порошки заміщеного вюститу ( $A_xZn_yFe_{1-x-y}$ )*O* виявили кращу активність розщеплення води, кращий вихід водню і відновлення ємності, порівняно з традиційно синтезованими зразками того самого складу внаслідок високої концентрації структурних дефектів [38].

Однокроковий *SCS* може бути використаний для отримання нанорозмірних композитів *ZnO*/карбон для застосування як суперконденсаторів, виявляючи вищу питому ємність порівняно з мікронними порошками *ZnO* [39]. Шарувата структура

$LiCoO_2$  сформована в процесі SCS, виявилася придатною для виробництва літій-іонних джерел живлення [40]. Важливо відмітити, що SC-синтезовані зразки нанотитану, виготовлені у вигляді тонких плівок для сонячних елементів, показали високий вихід перетворення сонячної енергії в електричну [41]. Технологічно важливий гігантський магніто-резистивний матеріал також був отриманий методом SCS і його властивості досліджуються детально в [42].

Останні дослідження по синтезу каталізаторів методом спалювання для усунення забруднень з води і повітря (наприклад, благородні метали, заміщені церієм і титаном) показали, що в цих оксидах має місце не металічне, а іонне заміщення. Кращі каталітичні властивості цих каталізаторів є наслідком іонного заміщення, яке не включає в процес отримання жодного хімічного руйнування, включаючи золь-гель процес. Синтез, що здійснюється на основі оксидів при підтримці каталізатора з дуже високою площею поверхні ( $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ), виявляє можливість комбінування SCS з інтегральними технологіями [43]. Також однорідне липке травлення празеодим-заміщеного церію ( $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$ ) на кордеритовому моноліті (рис.1.4), що було продемонстровано в Індійському Інституті Наук, застосовувалося для початкового етапу однокрокового SCS церій амонієвого нітрату, оксалил дегідразиду і  $PdCl_2$  з відновленням суміші при  $500^\circ\text{C}$  [44]. Ці матеріали використовуються в якості трирівневого каталізатора в автомобілях. Також каталізатор  $LaCoO_3$  був осаджений в процесі SCS безпосередньо на керамічний моноліт у вигляді сот і тестування за лабораторною шкалою показало зростання на 50% перетворення  $N_2O$ , що викликало значний промисловий інтерес [45]. Ці прості і порівняно недорогі процеси для отримання і підтримки каталізу отримали значну підтримку в автомобілебудуванні.

Інші каталізатори, отримані SCS відповідно до їх розмірів і застосувань, наведені в таблиці 1.2. Серед цих матеріалів варто виділити SCS-синтезований  $WO_3$ , який видаляє 90% вихідної речовини типу метилену блакитного з водного розчину після 30 хв. рівноваги, тоді як популярні комерційні фотокаталізатори, наприклад Degussa P-

25  $\text{TiO}_2$  виявляють значно меншу схильність до адсорбції навіть після 24 год [51]. Це ясно показує ефективність і енергоекономічність *SCS*-синтезованого  $\text{WO}_3$ . Аналогічно, синтезований методом *CS* нанорозмірний  $\text{TiO}_2$  (розміри частинок складають 10 нм) показує вищу швидкість карціногенного гексавалентного хромування  $\text{Cr(VI)}$  порівняно з комерційним Degussa P-25  $\text{TiO}_2$  [52]. Це може принести значний прибуток у галузі металічних покриттів і обробці металів.

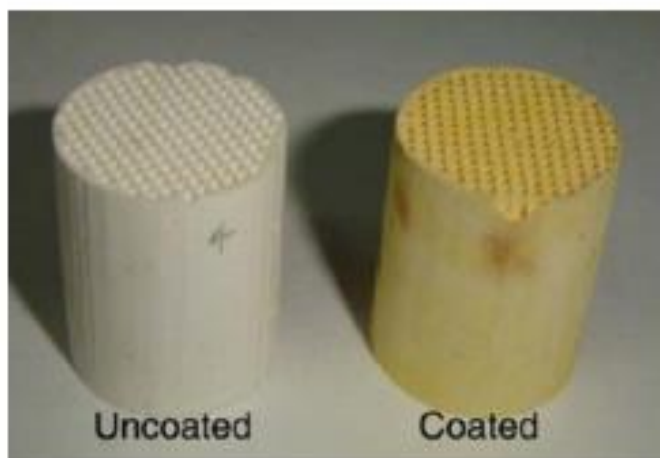


Fig. 4. Uncoated and Pd-substituted ceria coated cordierite monolith. From Ref. [44].

Рис. 1.4 Невідпалений і відпалений празеодим-заміщений моноліт кордієриту церію [44]

Також *SCS* дозволяє отримати пористий нанокристалічний  $\text{MgO}$  з площею поверхні  $107 \text{ м}^2/\text{г}$ , що виступає як екологічно безпечний і нетоксичний адсорбент, який здатний видаляти 97% фторидів, присутніх у воді порівняно з 76% відновленого  $\text{MgO}$  і 17% комерційного подрібненого  $\text{MgO}$  [53].

### Таблиця 1.2

*SCS* каталіз: застосування, розміри частинок і паливо, що використовується для синтезу

Каталізатор	Паливо, що використовується	Розміри кристалітів	застосування	література
$LaBO_2$ , $B = Cr, Mn, Fe, Co$	сечовина	55-75	Розклад $N_2O$ на $N_2$ і $O_2$	45
$Cu / CeO_2$	сечовина	-	$NO_4$ , каталіз	46
$Ce_{0.56}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$	оксалат дигідразид	30 - 40	Селективне окислення $CO$	47
$Cu / ZnO / ZrO_2 / Pd$	гліцин	7 - 14	Отримання гідрогену з метанолу	48
$Ni$	гліцин	24	Часткове окислення метану до стану син-газу	49
$WO_3 - ZrO_2$	сечовина	10 – 25 (TEM)	Синтез кумаринів у відсутності розчинів	50
$WO_3$	гліцин, сечовина, тіо-сечовина	12 - 59	Видалення органічних сполук з води	51
$TiO_2$	гліцин	8 - 12	Відновлення карціогенічного о гексавалентного хрому	52

<i>MgO</i>	гліцин	12 - 23	Видалення фторидів з питної води	53
------------	--------	---------	----------------------------------	----

Металоматричні композити є іншою областю де отримані методом *SCS* нанопорошки знайшли нові застосування. Аруна та ін. досліджували вплив парціального вкладу суміші нанопорошків, отриманих методом *SCS*, таких як цирконій, алюміній, церій, ітрій, заміщений церієм, алюміній-цирконій і т.д. при їх електроосаженні на металеву основу (наприклад, *Ni*) [54-56]. Було виявлено, що наночастинки підсилюють властивості матриці, включаючи мікротвердість, поверхневий опір і корозійну стійкість [54-55]. Особливо цікавим є отримання *Ni-YZA* композиту, який поєднує мікротвердість, високу корозійну стійкість, поверхневий опір і низький коефіцієнт тертя [56]. Однак агломерація наночастинок в матриці *Ni* може погіршувати властивості матеріалу.

Луо та ін. використовували комбіновану технологію синтезу, яка базується на *SCS* [57]. Ними було синтезовано люмінесцентний ітрій-алюмінієвий гранат, заміщений тербієм  $Y_3Al_5O_{12}/Tb_x$  для демонстрації можливості застосування *SCS* методики до високотемпературних матеріалів (рис. 1.5). Цей винахід дає можливість комбінованого дослідження метастабільних та нанорозмірних матеріалів з високою питомою площею поверхні.

Добре відомо, що паливо є важливим компонентом для отримання оксидів за методом *SCS*. Найбільш популярними видами палива є сечовина і гліцин, що дозволяють отримати порошки високої однорідності з контрольованою стехіометрією. Гліцин-нітратний процес (*GNP*) є найбільш екологічно безпечний. Однак в останніх роботах Pine та ін. було встановлено, що основні продукти, які супроводжують реакцію *GNP*, а саме *CO* і *NO<sub>x</sub>*, в ряді випадків є небажаними і навіть шкідливими [58]. Так, для *GNP* технології, що використовується в промислових масштабах, потенційною небезпекою може бути емісія оксидів азоту і *CO*, на що



потрібно звернути особливу увагу [58]. Також можна відзначити, що дослідники всього світу виявляють недовіру щодо використання палив на основі гідразину.

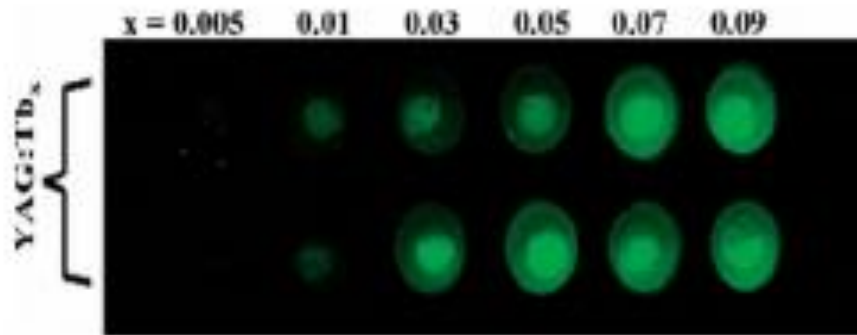


Рис.1.5. Композиційна карта і люмінесцентні зображення  $YAG/TB$ , отримано в УФ випромінюванні при 254 нм [57]

В якості палива використовують різні органічні сполуки, такі як (1) аланін [59] (2)аспарагін, церін (3) метил целюлозу [61] (4) ацетат амонію, цитрат амонію і тартарат амонію [62]. Після першої публікації, яка стосується концепції суміші палив [63], в багатьох роботах використовувались різні комбінації палива, таких як лимонна і бурштинова кислоти [64], лимонна кислота і гліцин [65], сечовина, моноетаноламін, аланін [66] тощо. Хоча комплексне паливо сприяє формуванню нанорозмірних частинок, в багатьох випадках для формування вільних від органіки нанокристалічних порошоків необхідний постсинтезний відпал.

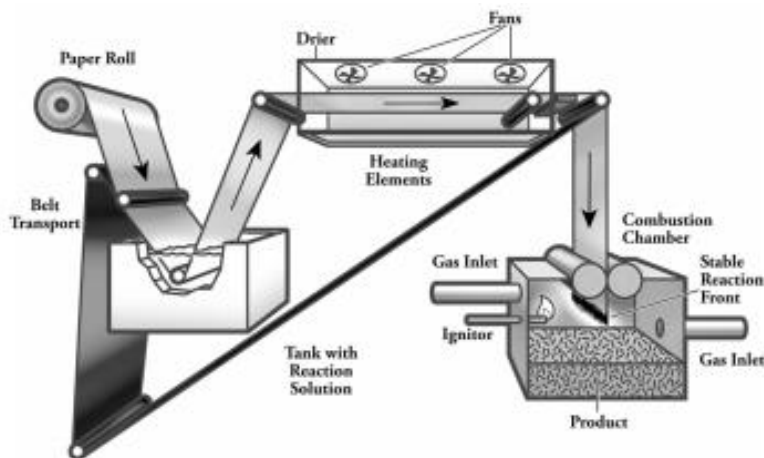


Рис.1.6. Загальна схема пристрою для неперервного синтезу шляхом спалювання просочених активних шарів ( $IALC$  метод)

Важливо відмітити, що дослідники, які зосередились на питанні розширення меж використання методу SCS, виявляють все нові застосування порошків, синтезованих методом самоспалювання. Наприклад, був представлений патент апарату для постійного синтезу нанопорошків SCS методом з виходом 0,5 – 2 кг (рис.1.6) [67]. Це є першим кроком індустріалізації методу SCS. Метод отримання високочистого багатофазного кальцій-карбонатного порошку з використанням автопідтримуючого методу синтезу самоспалювання кальцію і фосфатних солей був запатентований і представлений у роботі [68]. Також можна відмітити, що два патенти по каталізатору церію, заміщеному Pt ( $Ce_{1-x}Pt_xO_2$ ) для використання герметичних кислотних батарей були передані до промислового виробництва. Аналогічно, синтезований спалюванням Ba/Sr гексаалюмінат заміщений  $Eu^{3+}$  фосфатом, знайшов промислове застосування в ряді продуктів (наклейках, іграшках, фарбах, пластиках і електроніці). Vadini та ін. отримали патент на їх роботу по однокроковому згорянню розчинів, що базуються на травленні церію [69] і ТВС травленні [70]. Також був поданий патент на синтез MgO і ZnO для видалення фтору і миш'яку [71].

## **1.2. Умови, що впливають на процес золь-гель автогоріння для синтезу шпінельних феритів**

Для синтезу нанорозмірних феритів зі структурою шпінелі успішно застосовується метод золь-гель автоспалювання, який ґрунтується на процесах, в основі яких лежать окисно-відновні реакції, що мають місце в ксерогелі і супроводжується виділенням теплоти при екзотермічних реакціях. Такий ксерогель можна отримати з водних розчинів, що містять солі металів (окиснювачі) і органічні комплексанти (відновлювачі) [72]. Реакція самогоріння суміші реагентів наведена на рис. 1.7 [73].



Рис.1.7. Реакція горіння суміші реагентів [73]

Для отримання стехіометричного співвідношення заданої сполуки розрахунок здійснюють з врахуванням валентності прекурсорів, щоб вміст окиснювача і відновлювача був однаковим [74]. В якості прекурсорів найчастіше використовують нітрати солей, оскільки вони є розчинними у воді і створюють передумови для забезпечення стехіометрії кінцевої сполуки[75].

Під час синтезу методом безводного автогоріння вихідні прекурсори змішують при відсутності розчинника, яким в даному випадку виступає вода. В процесі змішування за рахунок сильної гігроскопічності нітрати натягують водяну пару з атмосфери і в результаті утворюється суспензія. В даному методі значно скорочується час на сушіння і тому його називають миттєвим, або безводним самогорінням [76, 77].

Протягом горіння ксерогелю відбувається швидке та інтенсивне виділення значних об'ємів газів, що супроводжується втратою маси. В процесі горіння розвиваються високі температури (порядку  $1500^{\circ}\text{C}$ ), під дією яких здійснюється формування феритових нанопорошків. Виділення газів та короткий час синтезу обмежує виникнення агломерації [78, 79]. На рис. 1.8. [79] наведено мікрофотографії феритових зразків, отриманих методом самоспалювання, які показують різну морфологію, що сильно залежить від хелатуючого агенту і умов синтезу.

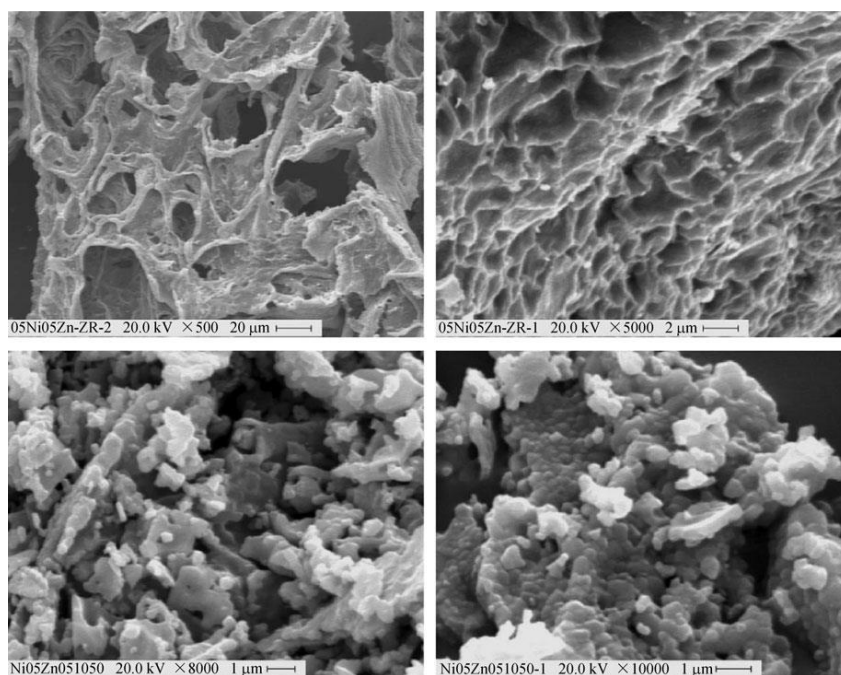


Рис. 1.8 SEM зображення порошків  $Zn_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ , отриманих після самогоріння [79]

Теплота, необхідна для формування фериту, синтезованого вищеописаним методом, виділяється за рахунок екзотермічної реакції, іншими словами, в даному випадку має місце окисно-відновна реакція з виділенням теплоти [80]. В процесі горіння температура може досягати 1623К, однак вона може бути іншою в залежності від співвідношення метал/паливо чи хімічного складу вихідних прекурсорів. Покрокове протікання процесу наведено на рис. 1.9 [81].

Переваги золь-гель автогоріння, на відміну від традиційного керамічного методу, полягають в тому, що продукт, отриманий золь-гель методом визначається високою хімічною однорідністю. Вона забезпечується тим, що змішування відбувається в розчині на молекулярному рівні, і кінцевий продукт матиме високу чистоту, оскільки в методі автогоріння відсутні етапи відмивки чи осадження, які можуть призвести до втрати частини компонентів. Даний метод не потребує високих температур і тривалих часів нагрівання, тобто є енергоекономічним, Також він не потребує складного обладнання і процедура синтезу є доволі проста [82 - 84].

Електричні і магнітні властивості синтезованих матеріалів, а також розміри частинок і їх розподіл по об'єму фериту, отриманого методом золь-гель автогоріння, визначаються умовами синтезу, які включають в себе вибір хелатуючого агенту, співвідношення метал/паливо у суміші вихідних прекурсорів і вибір атмосфери, в якій реалізується синтез (повітря, потік аргону, киснево збагачена атмосфера, тощо). Для забезпечення повноти перебігу реакції і можливості отримання бажаної морфології в суміш реагентів додають водний розчин аміаку.

### 1.2.1. Вибір комплексанта і його вплив на перебіг реакції

Для реалізації екзотермічної реакції самогоріння до розчину прекурсорів додають лимонну кислоту, сечовину, гліцин або суміш подібних сполук, які відіграють роль палива. Вибір комплексанта здійснюється таким чином, щоб попереджувати вибіркоче осадження і забезпечити однорідність кінцевого продукту по всьому об'єму, а також відповідності стехіометрії [85]. Оскільки такі компоненти є відновлювачами і реагуючи з кислотним залишком (нітратами) продукують реакцію горіння, до них ставиться ряд умов, а саме швидкість реакції не повинна бути дуже бурхливою та інтенсивною і, в результаті, не допускається утворення токсичних газів [86]. Деякі комплексанти, які хоча і дають хороші результати, є небажаними, внаслідок шкідливої дії на організм (наприклад, гідразин є канцерогенний), тому в якості комплексанту його застосовувати не варто [77].

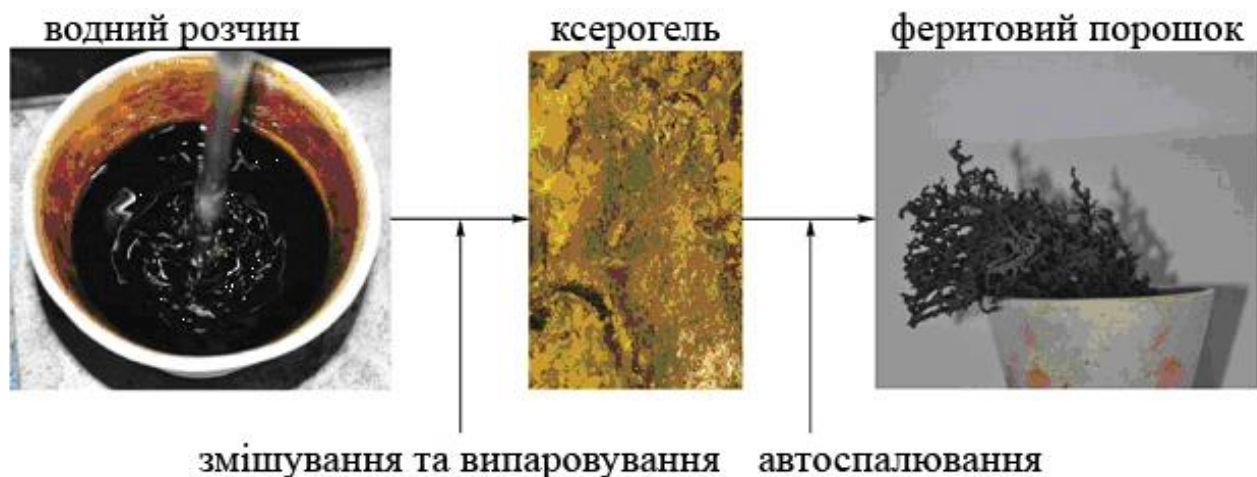


Рис. 1.9. Стадії методу самогоріння

Хелатуючі агенти можна розділити за температурою, що утворюється при самогорінні, кількості і типів газів, що вивільняються в процесі реакції, тривалістю горіння (таблиця 1.3) і впливом, який вони чинять на структуру і морфологію отриманого продукту. Відмінність умов реакції впливає на пористість синтезованого матеріалу, розміри частинок, співвідношення об'єм-поверхня, скупчення дефектів ґратки, що, в свою чергу, визначає фізичні властивості шпінелі. Різні застосування фериту вимагають і різні фізичні властивості, які можна в широких межах змінювати відповідним підбором як хелатуючого агенту, так і модифікації умов синтезу.

Для синтезу феритів зі структурою шпінелі використовують велику кількість комплексуючих агентів (таблиця 1.4). Найбільш популярними комплексантами є сечовина ( $CO(NH_2)_2$ ), гліцин ( $NH_2CH_2COOH$ ) і лимонна кислота ( $C_6H_8O_7$ ). Карбоксильні чи аміногрупи, які входять до складу комплексантів, відіграють основну роль при синтезі шпінелей з вихідних прекурсорів, розчинних у воді. При використанні лимонної кислоти значна роль відводиться карбоксилатним групам, тоді як гліцин містить карбоксилат і аліфатичні аміногрупи, а у випадку сечовини важливими є аліфатичні аміногрупи [80].

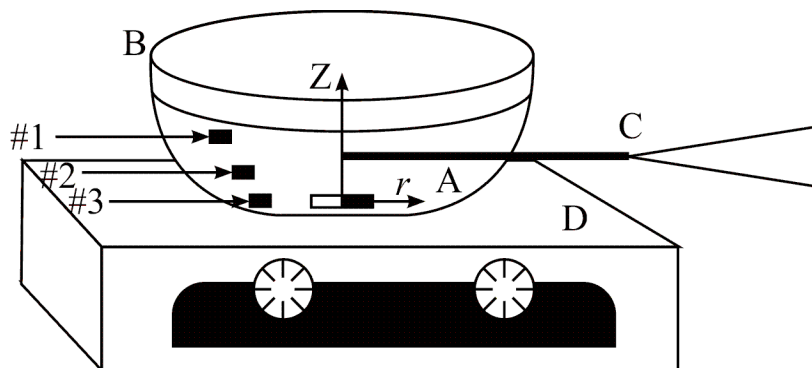


Рис. 1.10. Пристрій для реалізації реакції автогоріння: суміш хімічних речовин (А); посудина з фарфору (В); термопара (С); нагрівник (D).

### Таблиця 1.3

Вплив комплексанту на отримання шпінельного фериту

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

Вплив типу хелатуючого агенту на утворення шпінелі заданого складу досліджувався в ряді робіт [80, 86 - 88]. Зокрема Hwang та ін. досліджували вплив використання гліцину, сечовини та лимонної кислоти на зміну морфології і властивостей шпінелі, синтезованої методом золь-гель автогоріння [82]. Виявилося, що у випадку цих трьох прекурсорів швидкість реакції горіння збільшується при заміні гліцину на сечовину, і останньої – на лимонну кислоту. У випадку використання в якості хелатуючих агентів гліцину, сечовини і лимонної кислоти, реакція самогоріння ініціюється при нагріванні ксерогелю до температури 453К, 553К і 773К, відповідно. У випадку використання лимонної кислоти спостерігається більш «плоска» втрата ваги на TGA порівняно з іншими комплексантами. У разі використання гліцину утворювався однофазний ферит, в той час як при використанні сечовини і лимонної кислоти рентгенограми показали присутність додаткової фази. На відміну від гліцину, при використанні сечовини і лимонної кислоти після горіння спостерігався підвищений вміст вуглецю, як залишок вуглецевого каркасу хелатуючої добавки. В результаті збільшення температури під час горіння спостерігається покращена кристалічність і збільшується ступінь фазової чистоти. В той же час, зростання кількості теплоти, що генерується при горінні, призводить до збільшення розмірів частинок за рахунок посилення росту кристалітів, а також зростання ступеня їх агломерації. Велика швидкість реакцій і значна кількість газів, що виділяється в процесі синтезу, є відповідальними за збільшення активної площі поверхні. Відповідно, при використанні комплексантів в порядку сечовина>лимонна

кислота>гліцин, площа активної поверхні зменшується. До подібного висновку прийшли і в роботах [89] (хелатуючим агентом виступали лимонна кислота і сечовина) та [80, 90, 91] (порівнювались результати використання лимонної кислоти і гліцину, а також сечовини і гліцину). На рис.1.11 показано, що продукт, синтезований з використанням сечовини, в основному складається з агломератів частинок шпінелі, в той час як порошок, синтезований з комплексантом-гліцином, в більшості випадків складається з вторинних агломератів частинок [92].

Така залежність стає зрозумілою, якщо порівняти питому теплоту горіння при використанні кожного з цих комплексантів. Так, теплота горіння у присутності гліцину (-3,24 ккал/г) є більш негативною, ніж у випадку використання сечовини (2,98 ккал/г) або лимонної кислоти (-2,76 ккал/г). Варто зауважити, що при використанні гліцину як хелатуючого агенту, спостерігається найвища теплота феритоутворення і найбільша швидкість реакції [92]. Також, присутність аміаку, який виділяється під час розкладу гліцину чи сечовини і  $NO_x$ , сприяє генерації значно вищої енергії, ніж у випадку реакції гідрокарбонатних утворень і киснем [93].

Однак, у більшості випадків для отримання нанорозмірних феритів методом самоспалювання, в якості хелатуючого агенту використовується лимонна кислота. Порівняно з гідразином і гліцином вона є більш ефективним хелатуючим агентом при необхідності отримання феритового порошку з розміром частинок, що не перевищує 50-80 нм. Також варто відмітити її нетоксичність і доступність. Крім того, лимонну кислоту часто поєднують з додаванням водного розчину аміаку [94] як для регулювання рН реакційного середовища, так і забезпечення більш повного перебігу реакції.

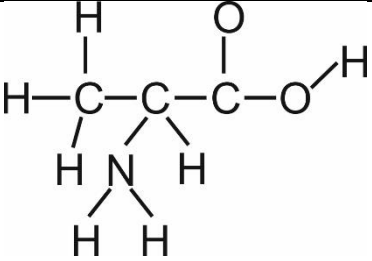
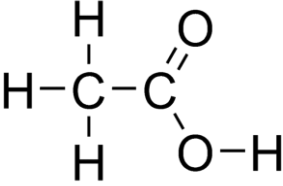
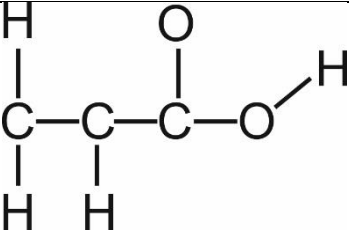
**Таблиця 1.4**

Речовини, що придатні до використання у золь-гель синтезі

Комплексант	Формула будови	Формульна маса	Валентність	Температура декомпозиції
-------------	----------------	----------------	-------------	--------------------------



Цитринова кислота (Citric acid)	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $	192.12	+18	448K
Карбамід (Urea)	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\     \\  \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2  \end{array}  $	60.06	+6	408K
Аміноетанова кислота (Glycine)	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \\  \diagdown \quad   \\  \text{N}-\text{C}-\text{C} \\  \diagup \quad   \quad \diagup \quad \diagdown \\  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \text{O}-\text{H}  \end{array}  $	75.07	+9	535K
Гідразин (Hydrazine)	$  \begin{array}{c}  \quad \quad \text{H} \\  \quad \quad   \\  \text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{H} \quad \quad \text{H}  \end{array}  $	32.05	+4	523K
(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> (Ethylene glycol)	$  \begin{array}{c}  \quad \quad \text{H}_2 \\  \quad \quad   \\  \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\  \quad \quad   \\  \quad \quad \text{H}_2  \end{array}  $	62.07	+10	436K
Карбогідразид	$  \begin{array}{c}  \quad \quad \quad \text{O} \\  \quad \quad \quad    \\  \text{H}_2\text{N}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{NH}_2 \\  \quad \quad \quad   \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H}  \end{array}  $	90.08	+8	426K

Аланін (Alanine)		89.09	+15	587K
Етанова кислота (Acetic acid)		60.05	+8	673K
Акрилова кислота (Acrylic acid)		72.06	+12	713K

Для контролю хімічного висушування (*DCCAs*) широко застосовується використання особливих добавок. Зокрема, така практика має місце для приготування золь-гель монолітів і покриттів. *DCCAs* сприяє зменшенню напруг при висушуванні, що забезпечує однорідність і цілісність покриття, а також вносить значний вклад для забезпечення пористості і міцності золь-гель продукту.

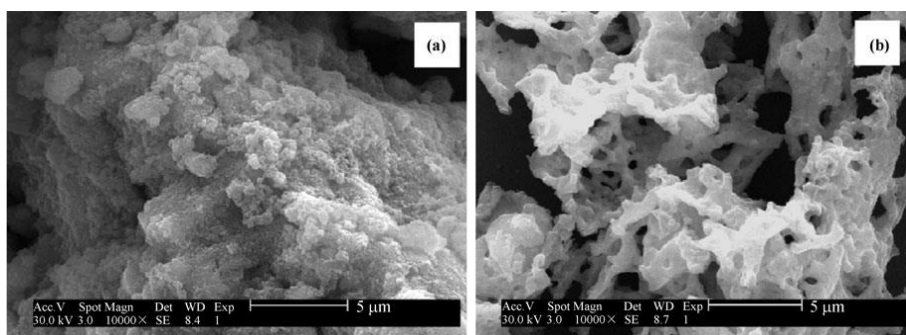


Рис.1.11. SEM зображення поверхні зразків, отриманих за допомогою (а) карбаміду і (б) гліцину [93]

### 1.2.2. Забезпечення кисневого балансу

Кисневий баланс – це співвідношення між загальною кількістю комплексантів і солей. Для забезпечення оптимального перебігу реакції, валентності окиснювача і відновлювача елементів, що входять в реакцію, повинні співвідноситись наступним чином:  $V_C = 4; V_H = 1; V_O = -2; V_N = 0; V_M = 2$ ; або 3. Отже, загальна валентність солей металів і загальна валентність комплексантів повинна бути збалансована [92]. Наприклад, для синтезу фериту нікелю  $NiFe_2O_4$  де вихідними сполуками є нітрати металів  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Fe(NO_3)_3$  і лимонна кислота, загальна валентність складає -10, -15 і +18, відповідно. Для забезпечення стехіометрії кінцевої сполуки потрібно, щоб виконувалось співвідношення  $-40+18n=0$ , і це вимагає додавання  $n=2,22$  моль лимонної кислоти. В цьому випадку, для отримання  $NiFe_2O_4$  вихідні нітрати  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Fe(NO_3)_3$  і лимонна кислота беруться у молярному співвідношенні 1:2:2,22 [89]. В таблиці 1.4 наведено основні характеристики хелатуючих агентів, що найчастіше використовуються, в тому числі вказана їх валентність.

В деяких випадках дотримання стехіометрії може призвести до в'ялого перебігу реакції і в результаті реакція може повністю не пройти. Було виявлено, що відношення комплексантів до нітратів металів дозволяє змінювати час горіння, його температуру і, відповідно, впливати на розміри частинок та на ступінь їх агломерації [95].

В роботі [95] показано, що при надлишку комплексантів у гелі для оптимального перебігу реакції горіння необхідним є забезпечення додаткового надходження кисню, в результаті чого понижуються швидкість реакції і її температура. При збільшенні вмісту комплексантів, виділяється більший об'єм газів, які під час виділення сприяють більш пористому утворенню, попереджають контактуванню частинок та їх агломерації. В результаті має місце утворення порошку з високою активною площею поверхні [43, 84]. Збільшення швидкості реакції призводить до утворення частинок малого розміру, а в магнітному плані збільшується фракція суперпарамагнітних частинок, що можна використати у випадку особливих застосувань нанорозмірних

феритів [96, 97]. Однак, в результаті пониженої швидкості реакції і температури імовірно формування частинок з меншою кристалічністю і фазовою чистотою [98].

У випадку порушення стехіометрії в бік зменшення вмісту комплексанту спостерігається недостатнє генерування теплоти внаслідок недостатчі відновлювача в системі, швидкість реакції зменшується, температура феритоутворення понижуються, і, як результат, розміри частинок зменшуються, що супроводжується збільшенням активної площі поверхні [43, 84]. В такій системі, порівняно з системою, в якій є надлишок комплексанту, буде спостерігатися менший вміст залишків вуглецевого каркасу у кінцевому продукті. Це може бути корисним, коли необхідним є отримання частинок малого розміру.

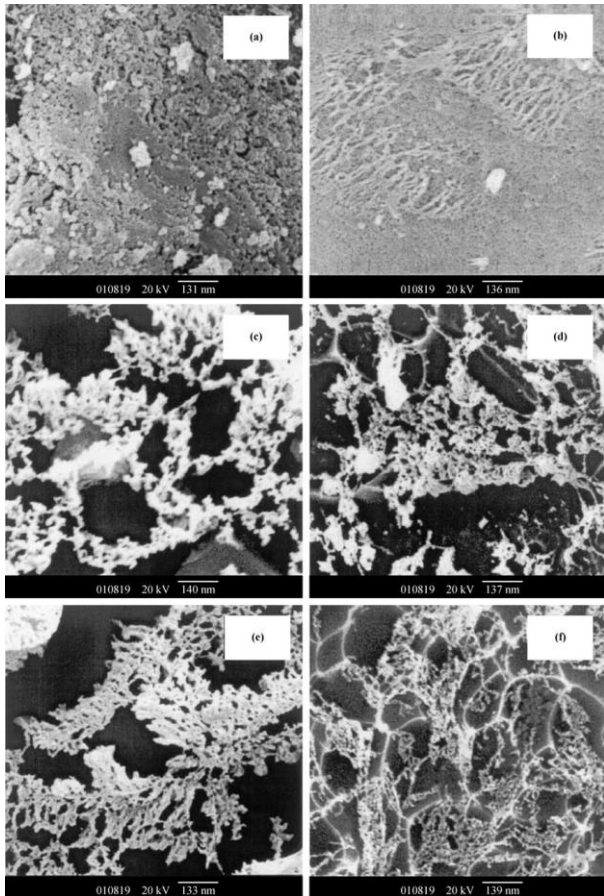


Рис. 1.12 SEM зображення поверхні гелю, отриманого шляхом висушування розчинів прекурсорів при різних значеннях рН: (а) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5, (e) 6, і (f) 7 [84]

### 1.2.3. Вплив атмосфери

В природі реакції горіння важливу роль відіграє атмосфера, в якій здійснюється реакція. Термогравіметричні дослідження показали, що швидкість зміни маси в потоці

азоту майже у два рази більша, ніж в атмосфері повітря. Така поведінка системи пов'язана з тим, що азот впроваджується в гель і формуються іони  $NO_3^-$ , які відіграють роль оксиданту [80]. Однак, в атмосфері азоту окисно-відновна реакція в азоті обмежена [109]. Також для формування феритів-шпінелей температура горіння в повітрі є нижчою, ніж у азоті [80]. Коли горіння здійснюється в атмосфері повітря, то в утвореному порошку знаходиться вищий вміст домішок, порівняно з інертною атмосферою, оскільки перед реакцією горіння з ксерогелю вивільняється деяка кількість газів [82].

#### **1.2.4. Механізм нагрівання**

Значний вплив на структуру і морфологію синтезованих порошків чинить вибір джерела нагрівання, що застосовується для активації реакції горіння [90, 110]. В якості джерела нагрівання можуть служити мікрохвильові нагрівачі, муфельна піч, плитка, тощо.

Зміна зовнішніх умов здійснюється за рахунок вибору того чи іншого джерела нагрівання. Ряд дослідників для активації процесу горіння використовували муфельну піч [74] чи гарячу плиту [101]. Так, Costa та ін. в роботі [110] здійснили синтез порошків  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  з використанням двох різних зовнішніх джерел нагрівання – муфельної печі і гарячої плити – і порівняли результати. Виявилось, що у випадку використання муфельної печі спостерігалася менша швидкість реакції і більш висока температура самозагоряння, порівняно з нагріванням на плиті, оскільки в оточуючій атмосфері знаходилася різна кількість кисню. У випадку використання гарячої плити в результаті реакції горіння була отримана структура чистої шпінелі, тоді як порошок, отриманий у муфельній печі крім шпінельної фази містив гематит. Також порошки, що були синтезовані на гарячій плиті, мали частинки менших розмірів, вони були менш агломеровані і володіли вищим значенням площі питомої поверхні [110].

Цікавим і перспективним є нагрівання внаслідок дії мікрохвиль. Такий тип нагрівання має свої особливості, а саме: мікрохвилі поглинаються ксерогелем і ця енергія перетворюється в теплову. Таким чином, на відміну від нагрівання в печі, в якому градієнт тепла йде від поверхні всередину, у випадку мікрохвиль тепло генерується в об'ємі ксерогелю і поширюється в бік поверхні [79]. Мікрохвильове нагрівання характеризується швидким перебігом реакції, дає в результаті добре окристалізовані зразки з високою фазовою чистотою і однорідністю. Воно є дешевим і екологічним [111]. Змінюючи енергію мікрохвиль і час витримки можна спрямовано впливати на кристалічність і забезпечити однофазність отриманої системи [90].

### **1.3. Вплив розмірного фактору на властивості нанодисперсних феритів**

При зменшенні розмірів частинок парціальне відношення поверхні-об'єму зміщується на користь поверхні. Це означає, що поверхня починає відігравати суттєву роль у формуванні властивостей дрібних частинок. При подальшому зменшенні їх розмірів вплив поверхні стає домінуючим, що дає можливість отримати покращені, а в деяких випадках і нові властивості матеріалу.

В роботі [116] досліджувались залежності магнітних властивостей від відношення  $G/N$  при вивченні систем  $Co - Fe - O$ ,  $Mn - Zn - Fe - O$  і  $Cu - Zn - Fe - O$ . Встановлено, що намагніченість насичення таких систем виявляє максимум в околі відношення  $G/N = (0,4-0,5)$ , що відповідає стехіометричному відношенню  $5/9$ . Автори вказують, що початкове збільшення намагніченості насичення пов'язане з кристалічністю зразків, оскільки збільшення відношення  $G/N$  призводить до поступового збільшення розмірів кристалітів. Критичним значенням даного відношення є  $0,5$ , оскільки в цьому випадку синтезований порошок є сумішшю магнітної шпінельної фази і немагнітних фаз, таких як  $FeO$ , що є причиною поступового зменшення намагніченості насичення. Винятком є система  $Co - Fe - O$ , в якій співіснують дві кубічні феромагнітні фази.

Важливу роль в синтезі феритів методом золь-гель автоспалювання відіграє значення рН реакційного середовища. Так, в роботі [117] показано, що зміна рН в

процесі синтезу є відповідальною за зміну розмірів і морфології наночастинок. Така зміна вносить свій вклад у зміну магнітних параметрів  $M_s$ ,  $M_r$  і  $H_c$  тощо [118, 119]. Оскільки рН є визначальним чинником в процесі синтезу, його рівень можна змінювати у вихідному розчині прекурсорів шляхом додавання певної кількості розчину аміаку. Значення рН активного середовища впливає на перебіг хімічних реакцій, що є відповідальними за морфологію фериту в цілому і за розміри частинок зокрема. Ferreira та інші [120] виявили, що ксерогель з пористою сітчастою структурою здатний формуватися при значеннях рН, що відповідають нейтральному і слаболужному середовищу і впливають на умови перебігу реакції самогоріння. Завдяки пористій структурі, атмосферне повітря проникає в структуру ксерогелю і синтезовані матеріали горять швидко і бурхливо. Швидкість горіння сильно зростає при збільшенні рівня рН. Також в роботі [120] показано, що після автогоріння порошки є однорідні за розміром, а розміри частинок при зміні рН від 2 до 7 збільшуються від 26 до 48 нм. В роботі [121] автори показали, що змінюючи значення рН реакційного середовища можна отримати ферити з високою щільністю і високою магнітною проникністю. Отже, вибір рН реакційного середовища процесі синтезу дає можливість суттєво впливати на морфологію наночастинок і, відповідно, на їх магнітні властивості. Це пов'язано з тим, що магнітні властивості наночастинок в основному визначаються анізотропією форми і розміром магнітних кристалітів [122-124].

Заміщення іонами кобальту феритів, синтезованих методом золь-гель авто спалювання, здійснювалося в роботі [124]. Показано, що вони є новими матеріалами, придатними для виробництва постійних магнітів з покращеними властивостями, оскільки, порівняно з традиційно отриманими матеріалами, вони володіють збільшеним значенням намагніченості насичення. Хороша кристалічність синтезованих зразків підтверджується X-променевим аналізом. Методом FESEM підтверджено сферичність форми феритів. Немонотонне збільшення намагніченості насичення автори пов'язують зі зміною кількості елементів у структурі з різним

значенням ефективного магнітного моменту, а також їх розподілом за підгратками шпінелі. Також в роботі відзначено, що має місце зменшення діелектричних параметрів синтезованих зразків при збільшенні частоти.

В роботі [125] досліджувалося заміщення іонів  $Ni^{2+}$  у базовий пентаферит літію. Показано, що при заміщенні спостерігається збільшення сталої ґратки, що зумовлено впровадженням іонів більшого радіуса. Збільшення цілком відповідає правилу Вегарда. При збільшенні концентрації  $Ni$  має місце збільшення параметра ґратки, а також довжини стрибка між А- і В-позиціями, результатом чого є зменшення провідності фериту при збільшенні концентрації іонів  $Ni^{2+}$ . Частотна поведінка діелектричної сталої і діелектричного тангенса втрат має типовий характер властивий феритам зі структурою шпінелі: вони зменшуються при збільшенні частоти, що вказує на напівпровідникову природу досліджуваних зразків. Для даних зразків характерним є зростання коефіцієнта Зеебека зі збільшенням температури. При збільшенні концентрації нікелю в  $Li - Ni$  системах феритів зменшується температура Кюрі.

В роботі [127] досліджувалися структурні і магнітні властивості заміщених марганцевих феритів. Показано, що в результаті своєї магнітної природи частинки феритів злипаються і формують агломерати. Таке злипання відбувається внаслідок сильної магнітної взаємодії між частинками. Розмір досліджуваних частинок складає від 9 до 23 нм. Показано, що синтез в лужному середовищі інтенсифікує ріст розмірів частинок  $Mg - Mn$  феритів [126]. В роботах Radium та ін. [128] виявили подібну тенденцію при дослідженні наночастинок оксиду цинку, синтезованих золь-гель методом при різних значеннях рН. Автори показали, що вплив рН на розмір частинок можна пояснити швидкістю перебігу реакції та інтенсивністю виділення великої кількості тепла при горінні. Вони також встановили, що чим вище значення рН, тим більша швидкість горіння.

В роботі [126] також досліджувався вплив рН на електричні і магнітні властивості  $Mg - Mn$  феритів отриманих методом автоспалювання. На основі  $XRD$  досліджень було показано, що ступінь кристалічності і середній розмір кристалітів синтезованих



і відпалених порошків зростають при збільшенні значення рН. Також X-променеви́й аналіз підтвердив однофазність всіх феритів, синтезованих при різних значеннях рН і підтвердив їх кубічну шпінельну структуру. Вказано, що при синтезі автоспалюванням формуються нанорозмірні (6 – 7 нм) ферити зі структурою шпінелі. Зразки з  $pH < 1$  характеризуються високим значенням діелектричної сталої, а також мають низькі діелектричні втрати і високі значення магнітних параметрів  $M_s$  і  $M_r$  (30,04 *emu/g* і 4,93 *emu/g*). В даній роботі підкреслено, що зміна значення рН в сумішах прекурсорів розчинів має вирішальний вплив на структуру і морфологію синтезованих шпінелей, а останні визначають їх електромагнітні властивості [126].

Зміною умов синтезу, а саме вибором відповідних хелатуючих агентів, підбором кисневого балансу, концентрації і типу елемента, що заміщується у структуру, а також вибором джерела нагрівання і відповідної атмосфери можна контролювати стабільність системи, ступінь розвинутої структури ксерогелю, температуру і швидкість реакції [129]. Це дасть можливість реалізувати оптимальні умови для синтезу наночастинок, які матимуть наперед задану морфологію, а також контролювати фазову чистоту, ступінь окристалізованості, розмір частинок, площу питомої поверхні і, таким чином, змінювати електричні і магнітні властивості відповідно до їх використання в різних технологіях.

Оптимальну комбінацію властивостей забезпечує лимонна кислота в якості комплексанта в поєднанні з аміаком. Аміак сприяє утворенню пористої 3D сітчастої структури за рахунок збільшеного хелатування іонів металу з цитратами. Контроль швидкості перебігу реакції забезпечується встановленням кисневого балансу. Недостача чи надлишок якогось з комплексантів (відновника чи окисника) призводить до зміни швидкості перебігу реакції і її температури. У випадку недостачі окисника відбувається посилений ріст частинок і їх агломерація [130], що також може супроводжуватись низькою кристалічністю і недостатньо високою фазовою чистотою [131]. Для отримання частинок малого розміру і високої чистоти автори роботи [131]

вважають, що оптимальним буде синтез на гарячій плиті і на повітрі, оскільки велика кількість атмосферного кисню сприяє горінню і збільшує швидкість реакції.

Метод золь-гель автогоріння дозволяє синтезувати 1D феритові структури, що володіють збільшеною магнітною проникністю, хорошими механічними властивостями, а також володіють властивостями, що роблять їх придатними для особливого використання.

#### **1.4 Вплив розмірного фактору на електричні і магнітні властивості феритів**

Ферошпінелі мають цікаві структурні, електричні і магнітні властивості. Вони широко використовуються в багатьох важливих галузях, таких як мікрохвильові пристрої типу циркуляторів, зсувачів фаз, комірках пам'яті, магнітних записуючих пристроях, дросельних котушках, високочастотних пристроях, пристроях для збереження даних, поглиначах шумів і записуючих головках внаслідок їх високої магнітної проникності і низьких магнітних втрат [132]. На сфери застосувань феритових матеріалів для мікрохвильових пристроїв сильно впливають фізичні і хімічні властивості, які в свою чергу залежать від способу отримання [133]. Для отримання необхідних властивостей, найбільш важливими є вибір складу фериту і природи заміщуючого іона, а також температура і час спікання. Валентний стан іона-допанту у складі фериту впливає на структурні, електричні і магнітні властивості феритового матеріалу.

Феритові матеріали є слаборухливі напівпровідникові оксиди заліза. Подібно до більшості матеріалів, вони володіють високою діелектричною і середньою магнітною проникністю при різних частотах. Внаслідок їх малих втрат струму, вони можуть бути використані в багатьох областях застосувань у електроніці, а саме для виробництва енергії в лініях електропередач і телекомунікаційних системах. На сьогодні «наноферити» є предметом багатьох досліджень в усьому світі внаслідок нових властивостей, викликаних нанорозмірами. Властивості об'ємних матеріалів сильно змінюються при переході в область наношкали [134]. У феритах розміри зерен зменшуються і границі зерен вносять зміни у високочастотні властивості, такі як опір

і добротність. Зменшення розмірів зерен призводить до збільшення числа границь зерен, що виступають як бар'єри для перескоку електрона між різними іонами, в результаті чого збільшується опір і зменшуються електричні втрати у феритах [135].

Літєві ферити і заміщені літєві ферити стають найбільш привабливими матеріалами для мікрохвильових застосувань, особливо як замітники гамет. Змішані літєві ферити мають низьку вартість, квадратну петлю гістерезису, високу температуру Кюрі, що робить їх перспективним матеріалом для мікрохвильових застосувань [136 - 138].

Нанокристалічні феритові матеріали можуть бути отримані за різними методиками, включаючи скло-керамічний метод [139], гідротермальний метод [140], золь-гель метод [141], метод співосадження [142], і цитрат-гель метод [143]. Ряд дослідників вивчали частотні залежності діелектричних властивостей  $Li-Co$  [144],  $Li-Mg$  [145],  $Li-Ge$  [146].

Серед різних методів приготування метод цитрат-гель автоспалювання визнається привабливим в сферах твердотільної хімії, для фізиків і матеріалознавців завдяки тому, що отриманий продукт має високу чистоту, хорошу однорідність і малий розмір частинок. Це є наслідком того, що змішування заміщуючих катіонів має місце на атомарному рівні у прекурсорах і не вимагається високих температур спікання в процесі формування феритів. Більше того, в продуктах, отриманих цими методами, спостерігаються нові властивості [147]. Деякі автори синтезували нікель-заміщені літєві ферити за керамічним методом при високих температурах спікання [148]. Однак в літературі відсутня інформація стосовно  $Ni$  заміщених наноферитів, отриманих методом цитрат-гель автоспалювання при низьких температурах термообробки.

Окремим питанням стоїть заміщення шпінелей малою кількістю рідкісноземельних елементів. Так, в роботах [149] досліджувалося заміщення іонами празеодиму в кубічній шпінелі складу  $Mg Pr_y Fe_{2-y} O_4$ . Заміщення іонів празеодиму в магнієві ферити-шпінелі призводить до суттєвого зростання опору границь зерен

порівняно з опором зерен. І АС провідність і діаграми Коул-Коула як функції від концентрації вказують на домінуючий вклад границь зерен в механізм провідності. Енергія активації АС провідності є нижчою, ніж енергія активації DC провідності. Температурна залежність нормалізованої АС сприйнятливості феритів-шпінелей вказує, що  $MgFe_2O_4$  виявляє мультидоменну (MD) структуру з високою температурою Кюрі, тоді як при заміщенні празеодимом відбувається перехід від MD до SD (однодоменна структура). Низьке значення провідності і низькі діелектричні втрати роблять цей матеріал хорошим кандидатом для високочастотних застосувань. Також в роботі [150] було висунуто припущення, що допіювання шпінельної структури іонами рідкісноземельних елементів може змінити фізичні властивості ґратки, що може бути використано для удосконалення магнітних і електричних властивостей феритових матеріалів. Рентгенівські і *HRTEM* дані свідчать, що мікронапруги в ґратці збільшуються зі збільшенням іонного радіуса рідкісноземельного елемента. Дослідженню піддавалися три типи рідкісноземельних елементів, а саме, Dy, Gd, Sm. Іони рідкісноземельних елементів впроваджувались в шпінельну структуру *Mn – Cr* фериту. Магнітоімпеданс виявив всі негативні схили для *Gd*-заміщених *Mn – Cr* феритових зразків, в яких спостерігається падіння гігантського магнітоімпедансу аж до 60% в електричному полі з частотою 10 кГц. Намагніченість насичення і залишкова намагніченість зразків корелює з мікронапругами, в яких намагніченість насичення і залишкова намагніченість зменшується, а мікронапруги збільшуються при заміщенні рідкісноземельних елементів у *Mn – Cr* ферити.

Ce і Dy заміщені кобальтові ферити [151] з хімічною формулою  $CoCe_xDy_xFe_{2-2x}O_4$  ( $x=0, 0.00, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ) були отримані хімічним способом золь-гель автоспалювання. Структурні дослідження проводились за допомогою *XRD* аналізу Рітвельда, *SEM* і *EDAX* методів. Формування кубічної шпінельної структури було підтверджено *XRD* аналізом. *SEM* і *EDAX* результати показали, що частинки є однорідні з незначною агломерацією і без домішкових включень. Вплив допування іонів *RE* (Ce і Dy) на діелектричні, магнітні і імпедансні

дослідження систематично проводились за допомогою LCR-метра (вимірювання індуктивності, ємності та опору), вібраційного магнетометра та імпедансного аналізатора при кімнатній температурі і в діапазоні частот від 10Гц до 10МГц. Були визначені різні діелектричні параметри, такі як діелектрична стала, діелектричні втрати і ас провідність. Діелектрична стала феритів всіх складів показала нормальну діелектричну дисперсію феритів з частотою. Імпедансний аналіз підтвердив, що провідність даних феритів реалізується, головним чином, за рахунок границь зерен. Феритові зразки з  $x=0.03$  показали найвище значення діелектричної сталої, низькі діелектричні втрати і, таким чином, такі зразки можуть бути застосовані в електромагнітних пристроях високої частоти. Магнітні вимірювання показали, що зі збільшенням вмісту  $Se$  і  $Du$  в кобальтовому фериті значення намагніченості зменшується і коерцитивна сила збільшується.

В аналітичному огляді розглянуто перспективність використання методу золь-гель автогоріння для синтезу нанорозмірних феритів порівняно з традиційним способом синтезу. Ретельно проаналізовані фактори, що впливають на перебіг реакції формування фериту. Особлива увага приділена особливостям застосування дрібних і ультрадрібних порошків синтезованого продукту та відмінностям їх властивостей порівняно з крупнозернистими «об'ємними» їх аналогами.

Нанорозмірні ферити мають надзвичайно широку сферу застосувань не тільки у виробничій, але й у медичній чи біологічній областях. Потреба у нанорозмірних феритах, що володіють особливими властивостями викликала значний інтерес у дослідників і, відповідно – появу значної кількості публікацій. Однак, аналіз статей, що стосуються синтезу і дослідження нанорозмірних феритів показав, що вони носять фрагментарний характер, а часом і суперечать одна одній. Також в існуючій літературі недостатня, або і взагалі відсутня, інформація стосовно впливу типу і умов синтезу на структуру і морфологію отриманого матеріалу, а також не вказано основні фактори, що впливають на фізико-хімічні властивості.

Тому актуальним є встановлення взаємозв'язків між умовами отримання, морфологією і фізичними властивостями синтезованих нанорозмірних феритів.

Література до розділу

[1 – 151]

## РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1. Особливості структури феритів-шпінелей.

Кристалічна структура феритів зі структурою шпінелі є кубічною щільноупакованою граткою, утвореною аніонами кисню ( $O^{2-}$ ), у якій є порожнини двох типів: у формі тетраедрів (А-підгратка) і октаедрів (В-підгратка) [152]. Елементарна комірка шпінелі (рис.2.1) містить вісім формульних одиниць і складається з 38 аніонів, якими служать іони кисню, що займають вузли комірки, які утворюють 64 тетраедричних порожнини (положення А) і 32 октаедричних (положення В). З цих позицій 8 тетраедричних і 16 октаедричних зайняті катіонами [153].

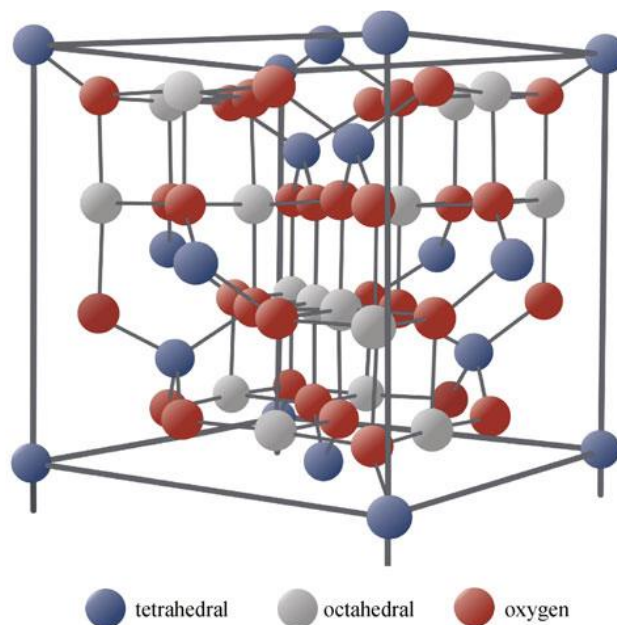


Рис 2.1. Схематичне представлення шпінельної структури

Розподіл катіонів по тетраедричних і октаедричних порожнинах в шпінелях задано формулою  $(M_{\delta}Fe_{1-\delta})[M_{1-\delta}Fe_{1+\delta}]O_4$ , в якій М - двовалентний катіон, а символом  $\delta$  позначено ступінь оберненості [154]. Шпінельна структура буває нормальною, в якій з  $\delta = 1$  і позиції А зайняті двовалентними катіонами, а В позиції – тривалентними катіонами, та оберненою, для якої  $\delta = 0$ ; при цьому двовалентні катіони локалізовані в В позиції, а тривалентні катіони знаходяться як в А, так і в В

позиціях. Розрізняють також змішану шпінельну структуру, для якої значення  $\delta$  знаходиться між 0 і 1. Двовалентні і тривалентні катіони займають обидві – тетраедричну та октаедричну – позиції [155].

Технологічно феритові матеріали є дуже важливими внаслідок їх цікавих магнітних і електричних властивостей. Вони можуть бути використані для застосування у високоємнісних батареях, електрохромних дисплеях, для очищення води, низькомагнітних рідин, інтеркальованих електродів у перезаряджуваних батареях і в якості сильного окиснювача [156-160]. Ферити кристалізуються в трьох структурах: I) кубічна шпінельна структура загальної формули  $MOFe_2O_3$  ( $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}$ ); II) гексагональні ферити з формулою  $MO_6Fe_2O_3$  ( $M = Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$ ); і III) гранати з формулою  $2M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ , де  $M$  є катіон з зарядом (3+), такий як  $Y$  чи інший рідкісноземельний елемент [161].

Кубічний літєвий ферит (рис. 2.1), шпінель  $LiFe_5O_8$  [148], є одним з найважливіших феритів і він відноситься до групи магнітом'яких матеріалів з високою температурою Кюрі ( $620^\circ C$ ) [162], квадратною петлею гістерезису і високою намагніченістю. Шпінельний літєвий ферит існує в двох кристалічних формах:  $\beta - LiFe_5O_8$  (просторова група  $Fd3m$ ), відома як розвпорядкована  $LiFe_5O_8$ , і  $\alpha - LiFe_5O_8$  (просторова група  $P4_132 / P4_332$ ), яку називають впорядкованою шпінельною фазою. Першу можна отримати при швидкому гартуванні зразків від температури вище  $800^\circ C$  до кімнатної температури. При повільному охолодженні і нижче  $750^\circ C$  одержується впорядкована фаза [163]. У впорядкованій формі  $\alpha - Li_5O_8$  октаедричні 12d і тетраедричні 8c позиції зайняті іонами заліза,  $Fe^{3+}$  і октаедричні 4b позиції зайняті іонами літію  $Li^+$  в кубічній примітивній комірці. Розвпорядкована структура  $\beta - LiFe_5O_8$  має інверсну шпінельну структуру, де тетраедричні 8a позиції зайняті іонами  $Fe^{3+}$ , а іони  $Li^+$  і  $Fe^{3+}$  випадковим чином розподілені по 16d октаедричним позиціям [164, 165].



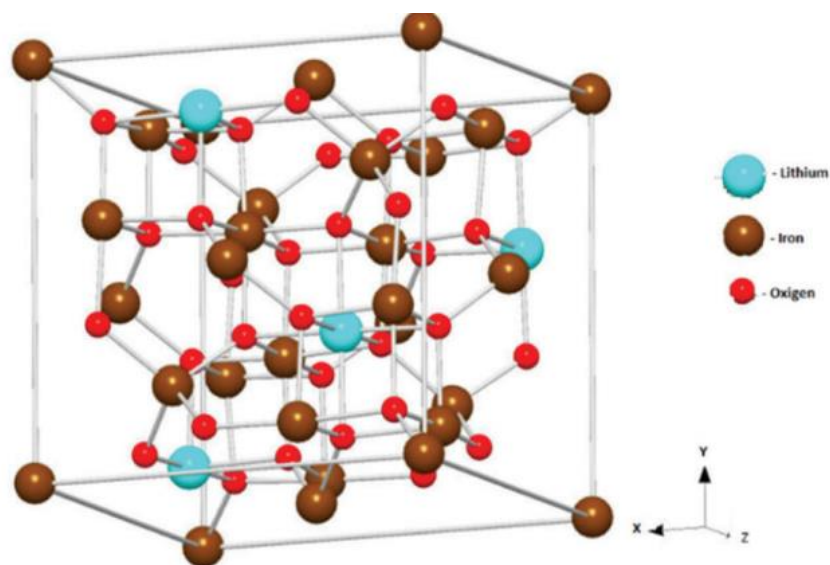


Рис. 2.2. Кубічна структура  $LiFe_5O_8$  просторової групи  $P4_132$ .

Для отримання  $LiFe_5O_8$  методом твердої реакції необхідна висока температура ( $1200^{\circ}C$ ). Такі значення температури можуть спричинити втрату літію - він вивільняється при температурах, що перевищують  $1000^{\circ}C$ . Таким чином, отриманий матеріал має низьку якість, оскільки традиційний процес спікання призводить до зменшення площі питомої поверхні [166], погіршуючи його електричні і магнітні властивості. Для синтезу використовують деякі хімічні методи, такі як співосадження, кристалізація склуванням, гідротермальним, механохімічним і золь-гель методом. Таким чином, приготування  $LiFe_5O_8$  при низьких температурах викликає значний інтерес.

Для покращення властивостей матеріалу в даній роботі літєвий ферит виготовлений при низькій температурі методом золь-гель автогоріння з використанням нітратів заліза і літію як прекурсорів. Електричні і магнітні властивості феритів, отриманих цим методом, були опубліковані в [167, 168, 169]. Основною ідеєю дослідження є покращення електричних і магнітних властивостей  $LiFe_5O_8$  і встановлення оптимальних умов синтезу, що включає рівень рН реакційного середовища, вплив постсинтезного відпалу на структуру і морфологію

синтезованого продукту, а також підбір хелатуючого елемента з метою отримання наперед заданих характеристик синтезованого матеріалу.

Також досліджувалася залежність розмірів частинок і температури спікання та кореляція між вимірними електричними і магнітними властивостями. Отримані результати були проаналізовані і співставлені з літературними даними.

Ni-заміщені літієві ферити загальної формули  $Li_{0.5-0.5x}Ni_xFe_{2.5-0.5x}O_4$  (де  $x=0.0$  до  $1.0$ ) з кроком  $0.2$  були отримані низькотемпературним методом цитрат-гель автоспалювання з наступних вихідних матеріалів:

- (1) нітрат заліза ( $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ )
- (2) нітрат нікелю ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )
- (3) нітрат літію ( $LiNO_3$ )
- (4) лимонна кислота ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) і розчин амонію ( $NH_3$ )

Синтезовані порошки спікалися при  $500^\circ C$  протягом 4 год. на повітрі, при повільній швидкості нагрівання  $5^\circ C/хв$ , а потім охолоджувалися разом з пічкою. Рентгенівський дифракційний аналіз синтезованих зразків проводився з використанням рентгенівського дифрактометра Phillips у  $CuK\alpha$  випромінюванні з довжиною хвилі  $1,5405 \text{ \AA}$ . Середній розмір кристалітів феритів визначався з дифрактограм з використанням формули Дебая-Шеррера

$$D = \frac{0.91\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

де  $\lambda$  - довжина хвилі рентгенівського випромінювання, використана для дифракції,

$\beta$  - повна ширина на половині висоти максимуму (FWHM) в радіанах

$\theta$  - кут дифракції.

Стала ґратки « $a$ » розраховувалася за наступним співвідношенням:

$$a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (2.2)$$

де  $d$  - міжплощинна відстань,  $hkl$  - індекси Міллера.

Довжина стрибка для тетраедричних ( $d_A$ ) і октаедричних ( $d_B$ ) позицій знаходились за співвідношеннями:

$$\begin{aligned}d_A &= 0.25a\sqrt{2} \\d_B &= 0.25a\sqrt{3}\end{aligned}\quad (2.3)$$

Морфологія синтезованих феритів досліджувалася з використанням трансмісійного електронного мікроскопа JEOL2000 при 200 кВ.

FTIR-спектри феритових зразків у формі таблеток у  $KBr$  знімалися на спектрофотометрі *SHIMADZU FTIR* в діапазоні частот 400-600  $\text{см}^{-1}$ .

Для термоелектричних вимірювань синтезовані порошки виготовлялися у формі круглих таблеток (діаметр 13 мм і товщина 2 мм) з використанням 2% полівінілового спирту (PVA) як зв'язуючого і тиском пресування 5 тон протягом 1-2 хв. Таблетки спікалися при 500<sup>0</sup>С протягом 4 год, а потім повільно охолоджувалися до кімнатної температури. Таблетки покривали з обох боків тонким шаром срібної пасти для забезпечення хорошого електричного контакту.

Для проведення діелектричних вимірювань виготовлених таблеток використовувався *Agilent E4980A Precision LCR* метр і використовувалися наступні формули [19, 20]:

$$\text{Дійсна частина діелектричної сталої } \varepsilon' = \frac{Cd}{A\varepsilon_0} \quad (2.4)$$

$$\text{Уявна частина діелектричної сталої } \varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta \quad (2.5)$$

$$\text{АС провідність } \sigma_{ac} = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta \quad (2.6)$$

де  $C$  - ємність таблетки в фарадах

$\tan \delta$  - тангенс діелектричних втрат

$\varepsilon_0$  - діелектрична проникність вакууму  $= 8,85 \times 10^{-12}$  Ф/м

$f$  - частота

Термоелектричні дослідження отриманих таблеток проводились диференціальним методом від 320К до температури Кюрі. Таблетки поміщалися між гарячим і холодним контактами. Різниця температур між двома кінцями зразка витримувалась 10К протягом всього вимірювального діапазону температур. Термо-ЕРС утворювалася вздовж зразка в результаті переносу зарядів (електронів чи дірок), що дифундували від гарячого контакту до холодного внаслідок градієнту температур  $\Delta T$  в градусах Кельвіна, виміряного вздовж зразка.

Термоелектричний коефіцієнт Зеебека ( $S$ ) розраховувався за наступним співвідношенням [171]:

$$S = \frac{\Delta E}{\Delta T} \text{ (мВ/К)} \quad (2.7)$$

де  $\Delta E$  - термоелектрорушійна сила, що виникає вздовж двох кінців зразка, і вона вимірювалася з використанням цифрового мікрвольт метра, а  $\Delta T$  - різниця температур між двома поверхнями таблетки, що вимірювалася хромель-алюмельною термопарою, кінці якої дуже тісно притискали до зразка. Для досягнення хорошої термічної стабільності термо-ЕРС вимірювалася при охолодженні.

Значення концентрації носіїв виготовлених таблеток розраховувалося з наступних співвідношень:

$$n = Ne^{-\frac{Se}{k}} \quad (2.8)$$

де  $N$  - концентрація електронних рівнів, включених в процес провідності,

$S$  - коефіцієнт Зеебека,

$e$  - заряд електрона,

$k$  - стала Больцмана.

Ферити є низькорухливі напівпровідники, що мають дуже вузьку зону чи локалізовані рівні, так, що значення  $N$  може бути взятим рівним  $10^{22}/\text{мл}$  [172].

Цікавим у своєму застосуванні є літєвий ферит, заміщений іонами магнію ( $\text{Li}_{0,5}\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ). Особливістю такого заміщення є те, що магнієві іони мають іонний

радіус близький до іонного радіусу заліза, переважно заповнюють октаедричні позиції, однак з легкістю локалізуються і в тетраедричній підґратці. Магній-заміщений пентаферит літію є магнітом'яким матеріалом, що виявляє *n*-тип провідності; його заборонена зона складає величину порядку 2 еВ [173]. Такі ферити знайшли своє застосування в мікрохвильових пристроях, оскільки відзначаються низькими магнітними і діелектричними втратами [174]. Вони також використовуються у пристроях з високою щільністю запису інформації, гетерогенних каталізаторах, сенсорах газу і тому подібне. Ці ферити відзначаються хорошими фотоелектричними властивостями, а також знайшли застосування в медичній галузі як перспективні кандидати для гіпертермії (локального нагрівання при терапії ракових захворювань) [173].

У формуванні структури, хімічних і магнітних властивостей феритів зі структурою шпінелі важливе значення має вибір методу приготування. Для отримання феритів мікронних розмірів в основному використовується традиційний керамічний метод - твердотільний метод подвійного спікання. В його основі лежить високотемпературна твердотільна реакція між вихідними компонентами, якими можуть виступати оксиди, карбонати або оксалати. Однак, в результаті такого синтезу, сформовані частинки є неоднорідні і за розмірами і за формою, а також утворюються сильно зв'язані агломерати. До недоліків даного методу відносять слабку здатність до спікання, а також важко отримати однаковий результат при повторенні процедури, низькою є можливість контролю стехіометрії катіонів. Тривалість процесу отримання і високі температури, що необхідні для утворення фериту, роблять керамічний метод дуже енергозатратним. Для отримання кристалічних феритів з малими розмірами частинок останнім часом застосовуються хімічні технології (їх деколи називають рідкими, оскільки в більшості випадків використовуються розчини вихідних прекурсорів). Такі технології привертають особливу увагу, оскільки крім можливості отримання нанорозмірних частинок, забезпечують велику площу активної поверхні, високу гомогенність синтезованого

продукту і можливість утворення фериту при порівняно низьких температурах [175]. Серед хімічних методів синтезу феритів найчастіше використовуються методи співсадження, механохімічної активації [168], мікроемульсій, сонохімічний, золь-гель, спрей-метод, сольвотермальний, гідротермальний.

Метод золь-гель автоспалювання [176] приваблює вдалим поєднанням простоти процесу синтезу і хорошими властивостями синтезованого матеріалу. Його також використовують для отримання особливих властивостей покриттів, для синтезу композитів, каталізаторів, виготовлення матриць для магнітної доставки ліків у медицині, тощо. В основі процесу золь-гель автоспалювання лежить окисно-відновна реакція, що супроводжується виділенням значної кількості теплоти. Ця особливість методу дозволяє використовувати зовнішні нагрівники тільки для ініціації реакції автоспалювання. Більша частина теплоти, необхідної для формування феритів, виділяється при екзотермічній реакції, так що однією з переваг методу є дуже низькі, порівняно з іншими методами, енергозатрати.

## **2.2. Методика синтезу нанорозмірних заміщених літєвих феритів методом золь-гель автоспалювання.**

Процедура синтезу золь-гель авто спалювання, що застосована в даній роботі, була наступною: для кожного складу, згідно формули, були розраховані необхідні кількості вихідних сполук, в якості яких були вибрані кристалогідрати нітратів заліза  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , літію  $LiNO_3$ , магнію  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , кобальту  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , нікелю  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , алюмінію  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , лимонна кислота (виступала в ролі хелатуючого агента і палива) та водний розчин аміаку, який додавався для регулювання рівня рН розчину реагентів. Розраховані кількості вихідних реагентів наведені в таблиці 2.1.

**Таблиця 2.1**

Розраховані значення вихідних реагентів для синтезу заміщених літєвих феритів методом золь-гель автоспалювання.

система	$LiNO_3$	$Fe(NO_3)_3$	$Me(NO_3)_2$	Лимона кислота
$Li_{0.4}Fe_{2.4}Co_{0.2}O_4$	2.59	91.19	5.47	25.2
$Li_{0.3}Fe_{2.3}Co_{0.4}O_4$	1.90	85.18	10.67	25.2
$Li_{0.2}Fe_{2.2}Co_{0.6}O_4$	1.23	79.47	45.61	25.2
$Li_{0.1}Fe_{2.1}Co_{0.8}O_4$	0.60	74.03	20.32	25.2
$Fe_{2.0}Co_{1.0}O_4$	0	68.85	24.80	25.2
$Li_{0.4}Fe_{2.4}Ni_{0.2}O_4$	2.60	91.21	5.47	25.2
$Li_{0.3}Fe_{2.3}Ni_{0.4}O_4$	1.90	85.22	10.67	25.2
$Li_{0.2}Fe_{2.2}Ni_{0.6}O_4$	1.23	79.22	15.61	25.2
$Li_{0.1}Fe_{2.1}Ni_{0.8}O_4$	0.60	74.10	20.32	25.2
$Fe_{2.0}Ni_{1.0}O_4$	0	68.22	24.81	25.2
$Li_{0.5}Fe_{2.3}Al_{0.2}O_4$	0.86	10.03	9.31	25.2
$Li_{0.5}Fe_{2.1}Al_{0.4}O_4$	0.88	10.33	9.59	25.2
$Li_{0.5}Fe_{1.9}Al_{0.6}O_4$	0.90	10.64	9.88	25.2
$Li_{0.5}Fe_{1.7}Al_{0.8}O_4$	0.94	10.97	10.19	25.2
$Li_{0.5}Fe_{1.5}Al_{1.0}O_4$	0.97	11.33	10.52	25.2
$Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$	1.4/100	37.15/400	3.2/100	12.6/600
$Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$	1.4/100	33.92/400	6.4/100	25.2/600
$Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$	1.4/100	30.69/400	9.6/100	25.2/600
$Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$	1.4/100	27.46/400	12.8/100	37.8/600

Нітрати металів розчинялися у дистильованій деіонізованій воді до повного розчинення. Отримані розчини змішували при постійному перемішуванні з використанням магнітного міксеру, потім додавали (покрапельно) розчин лимонної кислоти. Для регулювання необхідного рівня рН до розчину прекурсорів покрапельно додавали розчин аміаку (10 чи 25 %). Розчини витримували у сушильній шафі при температурі 350К до повного видалення води. Отриманий сухий гель поміщали у піч і нагрівали до температури приблизно 520 – 550К, витримували для видалення зв'язаної води, після чого суміш спалахувала і після припинення реакції (порядку хвилини) утворювався кінцевий продукт у формі дендритів. Після отримання зразки піддавалися аналізу.

### **2.3. Дослідження нанорозмірних феритів методом дифракції X-променів.**

Для дослідження структури кристалів, а саме, встановлення фазового складу, отримання значень сталих ґратки, мікронапруг, встановлення розподілу катіонів за підґратками широко застосовується рентгеноструктурний аналіз [177; 178-181]. Метод дифракції X-променів дає можливість також оцінити ступінь кристалічності отриманого матеріалу, а також рівень дефектності у кристалі [178].

Ферити в багатьох випадках являють собою тверді розчини змінного складу, тому виникає необхідність швидко і точно встановити кількість і склад кристалічних фаз у такій суміші. Найбільш ефективно з цією задачею справляється X-променевий метод фазового аналізу [179].

У дифрактограмах твердих розчинів, на відміну від еталонної монофазної сполуки, спостерігається зміщення положення рефлексів. При збільшенні кута відбивання такі зміщення стають більш помітними. Процес розшифровки X-променевих дифрактограм значно спрощується коли в наявності є набір положень та інтенсивностей еталонних зразків, що відповідають певним монофазним структурам. В такому разі здійснюється накладання таких еталонних дифрактограм на X-променеву картину досліджуваного зразка в області великих кутів відбивання і



встановлюється її належність до тієї чи іншої кристалографічної сингонії. Ідентифіковані фрагменти дифрактограм використовують для обчислення необхідних структурних параметрів досліджуваного зразка.

Для точного вимірювання структурних параметрів, в тому числі сталої ґратки, необхідно вводити поправки, які враховують умови зйомки і вимірювання X-променевих дифрактограм, а також ступінь досконалості його кристалічної структури [179]. Для уникнення більшості систематичних похибок, які пов'язані з геометрією зйомки, здійснюється екстраполяція до значення кута  $\theta=90^\circ$  по  $\cos^2\theta$ . Процедура включає в себе побудову функції  $d = d(\cos^2 \theta)$  і добиваються мінімуму відхилення між експериментальним і розрахунковим значеннями за методом найменших квадратів. В розрахунках використовуються всі проіндексовані рефлекси, а для обчислення параметрів елементарної комірки використовуються квадратичні форми. Обчислення у випадку шпінельної структури, яка відноситься до кубічної сингонії, здійснюється наступним чином. Стала ґратки обчислюється за формулою:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.9)$$

в якій  $d_{hkl}$  – міжплощинна відстань між паралельними відбиваючими площинами ( $h k l$  – їх індекси Міллера). Для знаходження  $d_{hkl}$  використовуємо формулу Вульфа–Брегга:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.10)$$

Заломлення променів враховується введенням поправки  $k=1-5,4 \cdot 10^{-6} \rho d^2$ , в якій  $\rho$  – густина речовини. Для знаходження істинного значення  $d_{\text{іст}}$  в розраховане значення міжплощинної відстані  $d_{\text{вим}}$  вносять поправку  $k$  згідно формули [180]:

$$d_{\text{іст}} = d_{\text{вим}} \left(1 + 5,4 \cdot 10^{-6} d_{\text{вим}}^2 \rho\right), \quad (2.11)$$

значення  $d$  вибирають в ангстремах, а  $\rho$  має розмірність г/см<sup>3</sup>.

Для встановлення розподілу катіонів за підґратками чи виявлення їх зміни необхідно знати значення інтенсивності відбивання певного рефлексу. Відомо, що для структури шпінелі за дифракцію на тетраедричних катіонах відповідають рефлекси

(220) і (422), а відбивання (222) за дифракцію X-променів на октаедричних. До зміни катіонного розподілу дуже чутливе відношення інтенсивностей  $\frac{I_{220}}{I_{400}}$ , тоді як зміну кисневого параметра фіксує відношення  $\frac{I_{111}}{I_{400}}$ .

Визначення катіонного розподілу за вузлами кристалічної ґратки з використанням рентгеноструктурного аналізу ґрунтується на залежності інтегральних інтенсивностей рефлексів дифракції від положення атомів у координаційних позиціях елементарної комірки, а також від їх атомного номера.

Коли зйомка ведеться без монохроматора, інтегральну інтенсивність  $I_{hkl}$  відбивання променів, що дифрагують, від площини  $hkl$  при дослідженні плоского полікристалічного зразка, можна знайти за співвідношенням [182]:

$$I_{hkl} = K \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} (RF^2)_{hkl} A_{hkl} \exp \left\{ -2B \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right\}, \quad (2.12)$$

де  $K$  – стала для даних умов досліду,  $P_{hkl}$  – фактор повторюваності,  $A_{hkl}$  – адсорбційний фактор, який не змінюється при зміні кута  $\theta$  (до уваги взято іонізаційний метод зйомки),  $2B$  – температурний фактор  $B=f(\theta)$ ,  $\theta$  – характеристична температура.

З формули (2.4) видно, що інтегральна інтенсивність є пропорційною до структурного фактору  $F_{hkl}^2$ . Для випадку шпінелі структурну амплітуду можна записати як:

$$F_{hkl} = f_T C_T + f_{ok} C_{ok} + f_k C_k, \quad (2.13)$$

У формулі 2.13  $f_T$  і  $f_{ok}$  – атомні фактори розсіювання, взяті на один катіон, що перебуває відповідно в  $A$  та  $B$  положеннях (середні значення),  $f_k$  – атомний фактор для іону кисню,  $C_T$ ,  $C_{ok}$ ,  $C_k$  – тригонометричні функції для відбивання ( $hkl$ ), які залежать від координат тетраедричних та октаедричних катіонів і від координат іонів кисню.

Для просторової групи шпінелі, що має симетрію  $Fd\bar{3}m$ , тригонометрична функція  $C$  з використанням інтернаціональних таблиць матиме вигляд:

$$C = M \left[ \begin{array}{l} \cos 2\pi(hx + ky + lz) + \cos 2\pi\left(hx + ky - lz - \frac{h+k}{4}\right) + \\ \cos 2\pi\left(hx - ky + lz - \frac{h+l}{4}\right) + \cos 2\pi\left(-hx + ky + lz - \frac{l+k}{4}\right) \end{array} \right] \quad (2.14)$$

При розрахунках беруть  $M=2; 4$  або  $8$ , відповідно для  $C_T, C_{ок}, C_K$ . Якщо відомі координати катіонів, що знаходяться в еквівалентних положеннях, та індекси відбивання  $(hkl)$ , то розраховують значення тригонометричних функцій у випадку кожної лінії [183], при виконанні умов  $d_{hkl} \geq \lambda/2$ .

Наприклад, для знаходження коефіцієнтів для структурної амплітуди ( $C_T, C_{ок}, C_K$ ) для благородної шпінелі  $MgAl_2O_4$  здійснюється розгортання виразу:

$$|F_{hkl}|^2 = \left| \sum (f_i \cos(2\pi \vec{k} \vec{r})) \right|^2 + \left| \sum (f_i \sin(2\pi \vec{k} \vec{r})) \right|^2 \quad (2.15)$$

базис для якої має вигляд:

$$(0,0,0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + 8Mg(0,0,0) \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) + \\ 16Al \left(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}\right) \left(\frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}\right) \left(\frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}\right) \left(\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}\right) + 32O \quad (2.16)$$

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

Якщо необхідно здійснити розрахунок нестехіометричних феритів, коли  $y \neq 0$ , необхідно приймати наступні моделі, що пов'язані із загальною будовою структури шпінелі.

1. У разі нестачі аніонів кисню, якщо вважати еталонним співвідношення катіон–аніон  $3 \div 4$  для  $y > 0$ , кисень займатиме регулярні позиції, а надлишок катіонів переходить у міжвузля. Такі міжвузлові позиції розглядатимуться як зайняті "нерегулярні" вузли.

2. Якщо у вихідній системі аніонів  $O^{2-}$  надлишок ( $y < 0$ ), відбувається утворення катіонних вакансій у октапозиціях (впровадження надлишкового кисню в тетраедричні чи октаедричні порожнини неможливе, оскільки іонні радіуси кисню дуже великі).

Рентгеноструктурні дослідження для випадку літєвих феритів заміщених іонами магнію здійснювалися з використанням X-променевого дифрактометра ДРОН-3.0 у  $Cu-K\alpha$  випромінюванні. Анодна напруга складала  $35kV$  і анодний струм -  $10mA$ . Реєстрація інтенсивності максимумів дифракційних рефлексів здійснювалася неперервно з комп'ютерним записом характеристик лічильника імпульсів. У випадку заміщення іонами кобальту, нікелю та алюмінію був використаний прилад Rigaku Ultima-IV (Японія).

Аналіз X-променевих дифракційних спектрів здійснювався в програмному середовищі FullProf, яке також успішно використовується для аналізу дифракції нейтронів в режимах сталого чи змінного кроку кутів  $2\theta$  [184]. В основі роботи даної програми лежить повнопрофільний метод Рітвелда (Rietveld refinement). X-променеві дифракційні дані записуються в чисельному вигляді, причому кути розсіювання змінюються дискретно з певним кроком сканування. Якщо позначити змінну розсіювання як  $T$ , експериментальний дифракційний спектр задають як двовимірний масив  $\{T_i, y_i\}_{i=1, \dots, n}$ . Якщо дані заносяться вручну, то масив повинен бути тривимірний  $\{T_i, y_i, \sigma_i\}_{i=1, \dots, n}$ , оскільки для правильної оцінки залишку в масив вводиться величина  $\sigma_i$  - стандартне відхилення інтенсивності профілю  $y_i$ . Математичне представлення профілю здійснюється з врахуванням  $y_{ci}$ , на  $i$ -тому кроці. Таке врахування здійснюється сумуванням вкладів від сусідніх Брегівських відбивань і фону:

$$y_{ci} = \sum_{\phi} S\phi \sum_h I_{\phi h} \Omega(T_i - T_{\phi, h}) + b_i \quad (2.17)$$

У співвідношенні (2.17)  $h$  ( $H$  чи  $H+k$ ) це Бреґівський рефлекс,  $\phi$  означає закладене в моделі число фаз (воно змінюється від одиниці, до максимального числа фаз, що можуть існувати). Для знаходження інтегральної інтенсивності користуються наступним співвідношенням:

$$I_{\phi,h} = \{LAPCF^2\}_{\phi,h} \quad (2.18)$$

У формулах (2.9) і (2.10)

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

Суть методу Рітвелда [184] полягає в уточненні кристалічної або магнітної структури при досягненні мінімального значення середньоквадратичного відхилення між експериментальними  $\{y_i(d)\}_{i=1..n}$ , і розрахованими за співвідношенням (2.9) елементами спектру  $\{y_{ci}(d)\}_{i=1..n}$ , по відношенню до параметрів вектора  $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_p)$ . В даному методі функція мінімізації має вигляд:

$$\chi^2 = \sum_1^n \omega_i \{y_i - y_{ci}(\alpha)\}^2 \quad (2.19)$$

У останньому співвідношенні  $\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ ,  $\sigma_i^2$  - відхилення «спостережуваної» величини  $y_i$ .

### **Методи Дебая-Шеррера і Вільямсона-Холла для визначення областей когерентного розсіювання.**

Застосування феритів в НВЧ техніці висуває високі вимоги не тільки до їх електромагнітних параметрів, але й до мікроструктури матеріалів, яка повинна бути однорідною в об'ємі одного виробу і однаковою для всіх систем одного класу. Властивості будь-якого полікристалічного матеріалу суттєво залежать від розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) і від напруг, що в них виникають. На розміри ОКР і напруги впливають умови отримання матеріалу, в тому числі і метод синтезу, який застосовувався, а також додаткова хімічна, температурна чи механічна постсинтезна обробка даного матеріалу. Для оцінки розміру ОКР і напруг широко застосовують методи X-променевої дифракції.

Оцінити розміри кристалітів можна за допомогою декількох різновидів методу X-променевої дифракції, кожна з яких використовується для певного інтервалу розмірів. Якщо розмір кристалітів лежить в інтервалі від 100 до 1500 Å і менше, то застосовується метод його оцінки за уширенням дифракційних ліній. Оскільки X-променевий метод ґрунтується на явищі дифракції X-променів, то в цьому випадку говорять про ОКР.

Область когерентного розсіювання (ОКР) – це ділянки зерен, які мають правильну будову, періодичне розташування атомів, розсіюють X-випромінювання когерентно і незалежно від інших областей. Розмір ОКР вимірюється експериментально на основі даних про уширення дифракційних відбивань і використовується для оцінки розмірів кристалітів в полікристалах або в

нанокристалічних порошках. В цих випадках розмір ОКР ототожнюють з середнім розміром кристалітів. Розмір ОКР зазвичай на 1—15% нижчий ніж результати по визначенню розмірів малих частинок (зерен) за допомогою електронної мікроскопії, оскільки ОКР відповідає внутрішній (впорядкованій) області зерна і не включає сильно спотворені границі.

Мікронапруги (напруги II роду) – це такі напруги, які зрівноважуються в межах групи зерен. Їх джерелами є недосконалості матеріалу, навіть при однорідному зовнішньому впливі, частіше за все вони пов'язані з різним протіканням структуроутворюючих процесів вздовж одного і того самого напрямку у взаємно розорієнтованих сусідніх зернах [161, 162]

Мікронапруги виникають з різних причин, наприклад, внаслідок пластичної деформації полікристалічного зразка при неоднорідному нагріванні чи охолодженні тіла (особливо в багатофазних зразках, коли фази мають різні коефіцієнти теплового розширення). В процесі розпаду перенасиченого розчину на границях областей фази, що виділилась, і матриці створюються мікронапруги, що пов'язані з узгодженням ґраток. Локальні структурні або хімічні перетворення також можуть призводити до появи мікронапруг.

Під дією цих напруг відбувається неоднорідна пружна деформація зерен і внаслідок цього неоднорідна зміна міжплощинних відстаней. Міжплощинні відстані для площин з індексами інтерференції ( $hkl$ ) замість фіксованого значення приймають значення від  $d - \Delta d$  до  $d + \Delta d$ , де  $\Delta d$  - максимальне відхилення значення міжплощинної відстані від середнього його значення  $d$ . Відносна деформація (мікрдеформація)  $\Delta d / d$  визначає величину мікронапруг. Знаючи  $\Delta d / d$ , можна визначити величину мікронапруг  $\sigma$ :

$$\sigma = E \frac{\Delta d}{d},$$

де  $E$  – модуль пружності.

Розміри ОКР від 10 до 150 нм і мікронапруги II роду призводять до уширення дифракційних ліній. Ширину лінії  $\beta$  визначають за шириною рефлекса, яка вимірюється на половині висоти піка (півширина піка  $\beta_{1/2}$ )

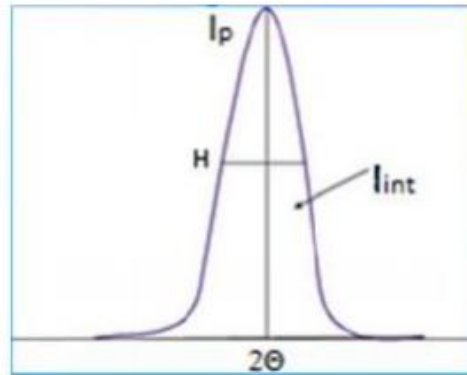


Рис. 2.3. Основні параметри дифракційного максимуму:  $I_p$  - інтенсивність в максимальній точці піка,  $I_{int}$  - інтегральна інтенсивність,  $H$  - ширина піка на половині висоти ( $FWHM$ ),  $2\theta$  - кут Брегга

Для оцінки розмірів частинок синтезованих заміщених літій-залізних феритів визначалися розміри областей когерентного розсіювання (ОКР). Розрахунки здійснювалися з використанням формули Дебая-Шеррера  $\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta}$ , в якій  $\lambda$  -

довжина хвилі X-випромінювання,  $\theta$  - кут відбивання,  $\beta_{\frac{1}{2}}$  - півширина дифракційної лінії. Для уточнення також був використаний метод Вільямсона-Холла. Для знаходження розмірів ОКР цим методом будували залежність  $\beta \cos \theta$  від  $\sin \theta$  на основі рівняння  $\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta$  (рівняння застосовне, якщо наближення здійснювалося функціями Лоренца або Коші), і на основі рівняння  $\beta^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{D}\right)^2 + (4\varepsilon \sin \theta)^2$  (у випадку наближення експериментальної дифрактограми функцією Гаусса). Отримані залежності апроксимуються прямою



лінією, нахил якої до горизонтальної осі пропорційний значенню мікронапруг ( $\varepsilon$  чи  $\varepsilon^2$ ), а точка її перетину з вертикальною віссю - величину, обернено пропорційну розміру ОКР ( $D$  чи  $D^2$ ).

#### 2.4. $\gamma$ -резонансна спектроскопія заміщеної літій-залізної шпінелі.

В основі методу мессбауерівської спектроскопії лежить поглинання ядром  $\gamma$ -випромінювання радіоактивного ізотопу без віддачі. Обчислення енергії взаємодії здійснюють на основі класичних уявлень, згідно яких ядро вважається однорідно зарядженою сферою, оточене хмариною своїх  $s$ -електронів. В результаті зміни густини  $s$ -електронів матиме місце зміна кулонівської взаємодії, що, в свою чергу, викличе зсув ядерних рівнів.

Основними параметрами, що характеризують мессбауерівські спектри, є імовірність ефекту, ширина резонансної лінії ядерного переходу, ізомерний, або хімічний зсув, квадрупольне розщеплення, величина магнітного поля на ядрі. Для опису непрямой магнітної взаємодії між мессбауерівськими ядрами служить гамільтоніан  $\hat{H} = V + H_Q + H_\mu$ , в якому  $V$  – це скалярна кулонівська взаємодія, члени  $H_Q$  і  $H_\mu$  відповідальні за взаємодію квадрупольного моменту ядра  $eQ$  з градієнтом електричного поля кристалу ( $H_Q$ ) і магнітного моменту ядра  $\mu$  з магнітним полем ( $H_\mu$ ).

Імовірність ефекту Мессбауера [163] визначають враховуючи інтенсивність резонансної лінії. При відомій імовірності ефекту розраховують середньоквадратичне зміщення атомів, напрям якого співпадає з напрямом гама-квантів. Співвідношення

$$f = \exp\left[-\frac{\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right], \text{ де } \langle x^2 \rangle - \text{середньоквадратичне відхилення, а величина } \lambda^2 = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2$$

приймає тим більше значення, чим сильніше зв'язаний мессбауерівський атом з кристалічною ґраткою. Величина  $f$  набуватиме найменшого значення в напрямку більш слабких зав'язків, що є результатом анізотропії кристалів. Виникають значні

проблеми у разі експериментального визначення  $f$ , що пов'язані з малою точністю результату. Таким чином, на практиці легше виміряти відносне значення  $f$ . Важливою характеристикою спектру є також ізомерний (хімічний) зсув, який несе інформацію стосовно зміни валентності, характеру хімічного зв'язку в кристалі та електронної структури іонів. Ізомерний (хімічний) зсув виникає в тому випадку, коли змінюється поле заряду навколо ядра. Зміна заряду має місце у випадку зміни хімічного зв'язку атома. Величина хімічного (ізомерного) зсуву визначається співвідношенням:

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

У першому множнику виразу, що описує ізомерний зсув містяться тільки ядерні параметри  $\Delta R = R_{ЗБ} - R_{ОСН}$ . Це відмінність у радіусах ядра, що перебуває у збудженому і основному станах. Другий множник  $\left\{ |\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right\}$  позначає густину електричного заряду, і ця густина, власне, і є хімічним параметром, бо визначається валентним станом атома.

Якщо йдеться про неоднорідність електричного поля [164], то мессбауерівські спектри характеризуються квадрупольним розщепленням, що є результатом взаємодії квадрупольного моменту ядра з неоднорідним електричним полем. У випадку осьової симетрії тензора градієнта електричного поля енергія квадрупольної взаємодії може бути виражена формулою:

$$W = \frac{eQq_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)].$$

В даній формулі  $eQ$  – квадрупольний момент ядра,  $q_{zz}$  – градієнт електричного поля,  $I$  – спин ядра,  $m$  – магнітне квантове число. Квадрупольне розщеплення  $\Delta$  для іонів  $Fe^{2+}$  змінюється в межах 1,5 – 3,7 мм/с, а у випадку іонів  $Fe^{3+}$  має значення 0,0 – 1,0 мм/с.

Однією з надважливих характеристик мессбауерівських спектрів вважається магнітна надтонка структура, яка виникає в результаті взаємодії магнітного моменту

ядра  $\mu$  з магнітним полем на ядрі. Гамільтоніан взаємодії має вигляд  $H_m = -\mu H = g \mu_n H_{m_J}$ , а відповідні рівні енергії

$$E_n = -\frac{\mu H_{m_J}}{J} = -g \mu_n H_{m_J},$$

в даному співвідношенні  $\mu_n$  – ядерний магнетон,  $g$  – ядерний фактор,  $I=I; I-1; \dots - I$ . Різниця сусідніх рівнів рівна  $\mu_n H$ . Внаслідок розщеплення і при врахуванні правил відбору магнітних дипольних переходів ( $\Delta m = 0, \pm 1$ ) у випадку  $Fe^{57}$  спостерігають виникнення в мессбауерівських спектрах шести ліній поглинання замість однієї у випадку джерела з нерозщепленою лінією. Значення імовірності переходів можна визначити як квадрати коефіцієнтів Клебборна-Гордона ( $I_1 I_2 m_1 m_2 / I_1 I_2 m_1 m_2$ ).

Спектри поглинання  $Fe^{57}$  при кімнатній температурі отримували в режимі постійних прискорень на спектрометрі ЯГРС-4М. У якості джерела  $\gamma$ -квантів використовували  $Co^{57}$  у хромовій матриці. При математичній обробці отриманих експериментальних спектрів використовували універсальну комп'ютерну програму Univem [189].

Щоб виміряти спектр гама-резонансного поглинання, який являє собою залежність інтенсивності резонансного гама-випромінювання, яке пройшло крізь досліджуваний зразок, від зміни енергії резонансних гама-квантів в спектрометрі використовується доплерівське зміщення гама-квантів. Для цього реалізується переміщення джерела відносно поглинача, що може бути в режимі постійних швидкостей чи постійних прискорень (використання того чи іншого режиму залежить від конструкції спектрометра). При кожному значенні енергії гама-квантів, що має місце при такому русі за рахунок ефекту Доплера, фіксується інтенсивність гама-випромінювання, яке пройшло через зразок.

Як поглиначі використовувались шпінелі, що були синтезовані методом автоспалювання складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$  ( $x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ ) у вигляді порошку. Щільність такого порошку не перевищувала  $10 \text{ мг/см}^2$ .

## 2.5. Методика дослідження діелектричних і провідних властивостей заміщеного літій-залізного фериту методом імпедансної спектроскопії.

Для опису провідних та діелектричних характеристик досліджуваних зразків, а також їх частотної поведінки використовують діаграми Нейквіста (Nyquist plot), є фазовими годографами дійсної і уявної частин опору системи.

Величину комплексного імпедансу отримували як  $|Z^*| = r(V_i - V_0)/V_0$ ,  $r$  – це фіксований опір (зазвичай його вибирають рівним  $1000 \Omega$ ), а  $V_i$  і  $V_0$  – напруга піків вхідного і вихідного сигналів, що йдуть по чергово.  $V_0$  це напруга, яка вимірювалася паралельно до фіксованого опору. З рівняння  $Z^* = Z' - jZ''$  можна виразити дійсну і уявну компоненти комплексного опору  $Z' = |Z^*| \cos \theta$  і  $Z'' = |Z^*| \sin \theta$ , відповідно.

Відповідний комплексний питомий опір матеріалу  $\rho^* = \rho' - j\rho''$ , де  $\rho' = Z'A/d$  і  $\rho'' = Z''A/d$ ;  $A$  і  $d$  це значення площі поперечного перерізу і товщини зразка.

Комплексна провідність визначається як  $\sigma^* = 1/\rho^* = \sigma' + j\sigma''$ , де  $\sigma' = \rho'/M$ ,

$\sigma'' = \rho''/M$  і  $M = |Z^*|^2 (A/d)^2$ . Досліджувану систему зручно представити у вигляді конденсатора, в якому графітові покриття досліджуваного матеріалу, сформованого у вигляді таблетки, служать обкладками конденсатора, а досліджуваний матеріал

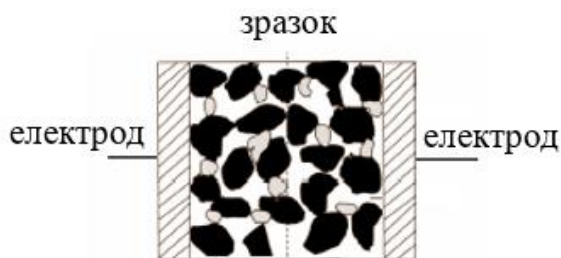


Рис.2.4. Структурна будова конденсаторної системи для імпедансної спектроскопії

виступає як діелектрик, що розміщений між ними (рис. 2.4). Такий конденсатор володіє ємністю  $C$  і значенням прикладеної напруги  $V$  (значення такої напруги генерується приладом для отримання частотної розгортки для значень дійсної та уявної частин комплексного імпедансу). В такому разі струм, що протікає,

задається співвідношенням  $i = j\omega CV = j\omega \epsilon_r C_0 V = j(\epsilon_r' - j\epsilon_r'') C_0 V = j(\epsilon_r' - j\epsilon_r'') \frac{A\epsilon_0 V}{d}$

. Густина струму в матеріалі  $J = \frac{i}{A}$  і електричне поле  $E = \frac{V}{d}$ . Так як

$$\sigma^* = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'_r + j \omega \varepsilon_0 \varepsilon''_r,$$

То

$$\sigma^* = j \omega \varepsilon^*, \quad \sigma' = \omega \varepsilon'' \quad \text{і} \quad \sigma'' = \omega \varepsilon'.$$

Таким чином  $\sigma' = \omega \varepsilon'' = \frac{\rho'}{M}$ , чи

$$\varepsilon'' = \frac{\rho'}{\omega M} = \frac{Z' A / d}{\omega M} = \frac{Z'}{\omega |Z^*|^2} \left( \frac{A}{d} \right).$$

Аналогічно  $\sigma'' = \omega \varepsilon' = \frac{\rho''}{M}$ , чи

$$\varepsilon' = \frac{Z''}{\omega |Z^*|^2} \left( \frac{A}{d} \right).$$

Нарешті,

$$\varepsilon'_r = \varepsilon' / \varepsilon_0, \quad \varepsilon''_r = \varepsilon'' / \varepsilon_0$$

і

$$\tan \delta = \tan(90 - \theta) = 1 / \tan \theta = \varepsilon'' / \varepsilon'.$$

Проведення імпедансних досліджень здійснювалося на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01 Гц– 100 кГц.

Таким чином, при використанні основних структурних елементів і за умови створення на їх основі еквівалентних схем, вдається з високим ступенем ймовірності описати поведінку досліджуваного об'єкта в частотній області та при цьому отримати інформацію про фізику процесів, які відбуваються в ньому.

## 2.6. Магнітні характеристики заміщеного літій-залізного фериту, синтезованого методом золь-гель автоспалювання.

Магнітні дослідження літій-залізних шпінелей заміщених іонами магнію здійснювались за допомогою ферометра Ф-64. Для цього з синтезованого порошку було сформовано кільця, зовнішній і внутрішній діаметри яких склали 18 і 10 мм, відповідно. Товщина зразків дорівнювала 3 мм. На кільця була намотана первинна (в кількості 20 витків) і вторинна обмотка (в кількості 600 витків) мідного ізольованого дроту.

Зйомки проводилися при кімнатній температурі і частоті 50Гц. Магнітні властивості цих зразків були отримані при аналізі кривих перемагнічування, для отримання яких було прикладене поле з максимальним значенням 60 Е.

Магнітні дослідження літійєвих феритів, заміщених іонами кобальту, нікелю та алюмінію здійснювались за допомогою вібраційного магнетометра зразків VSM, type 7407 (LakeShore Inc). Максимальне прикладене поле для отримання кривих перемагнічування складало 15 кЕ. Зйомки проводилися в двох режимах: один раз знімалися вихідні зразки при температурі 300К, далі – порошки піддавалися нагріванню до температури 950К і після охолодження, також при температурі 300К, крива перемагнічування для кожного зразка знімалася ще раз. Паралельно здійснювався запис зміни намагніченості насичення від температури при охолодженні і при нагріванні.

На основі магнітних вимірювань з петель гістерезису було розраховано наступні магнітні параметри:

Експериментальний магнітний момент на формульну одиницю  $m_{\text{exp}}$ , виражений у магнетонах Бора ( $\mu_B$ ), який розраховували за наступною формулою [166]:

$$m_{\text{exp}} = \frac{M_w M_S}{5585} \quad (2.12)$$

де  $M_w$  - молекулярна вага зразка і  $M_S$  - намагніченість насичення в етм/г.

Константу магнітної анізотропії ( $K$ ) виражали через намагніченість насичення ( $M_s$ ) і магнітну коерцитивну силу, ( $H_c$ ) як [167]:

$$K = \frac{M_s H_c}{0.96} \quad (2.13)$$

Аналіз зміни параметрів залежно від вмісту іонів заміщення здійснювався для кожного зразка.

Література до розділу

[152 – 176]

### РОЗДІЛ 3. ОПТИМІЗАЦІЯ СПОСОБІВ ОТРИМАННЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ ЛІТІЄВИХ ФЕРИТ-ШПІНЕЛЕЙ МЕТОДОМ ЗОЛЬ- ГЕЛЬ АВТОГОРІННЯ.

#### 3.1. Порівняльний аналіз фериту $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ отриманого керамічним методом подвійного спікання і методом золь-гель автоспалювання.

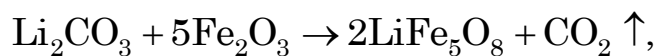
Літійовий ферит-шпінелід  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  завжди розглядався як своєрідний модельний об'єкт для вивчення фундаментальних фізичних явищ, що спостерігаються у групі оксидних матеріалів із шпінельною структурою. Досліджувалися, в першу чергу, унікальні магнітні властивості таких систем, хоча в останні кілька років відновлення наукової зацікавленості до літійового фериту та отриманих на його основі заміщених гомо- та гетерогенних структур пов'язане з можливими нетрадиційними застосуваннями цих матеріалів, наприклад, у ролі катодно-активної компоненти літійових акумуляторів [168-172]. Технологічно це вигідно як з точки зору високих контрольованих параметрів акумуляторів, так і з позицій екологічності та економічної доцільності. Проте застосування традиційного керамічного синтезу для отримання  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  не забезпечує прогнозованої стехіометрії та необхідної морфології матеріалу [173-174], що, у свою чергу, серйозно впливає на електричні та інтеркаляційні ( $\text{Li}^+$ ) параметри систем. Бажаним є отримання високодисперсного стехіометричного матеріалу з високим значенням питомої поверхні для забезпечення оптимальної площі контакту між активним матеріалом, електропровідною добавкою та розчином електроліту у системі хімічного акумулятора струму [175, 176, 177].

У роботі здійснено синтез високодисперсних малоагломерованих систем літій-залізного фериту зі структурою шпінелі методом золь-гель автоспалювання, а також здійснено порівняння властивостей літійового фериту, отриманого керамічним методом і методом автоспалювання.

У ролі вихідних реагентів для керамічного синтезу зразків літійового фериту (серія 1) вибирали порошки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (марки ЧДА). Порошок перед зважуванням



просушували протягом трьох годин при температурі  $\sim 473$  К у сушильній шафі. Співвідношення вихідних компонентів реакційної суміші розраховували відповідно до рівняння твердофазної реакції:



Змішування реагентів здійснювалось в пропорції 91,5 мас.% оксиду заліза і 8,5 мас.% карбонату літію. Наступним етапом була гомогенізація та механічна активація суміші у кульовому млині з використанням сталевих розмельних кульок (протягом 120 хвилин при кімнатній температурі). Вагове співвідношення матеріалу і куль становило 1 : 10.

Зразки формувалися холодним одностороннім пресуванням у вигляді таблеток діаметром 15 мм і товщиною 2 мм на гідравлічному пресі ПГР-10 при постійному тиску 200 МПа протягом трьох хвилин.

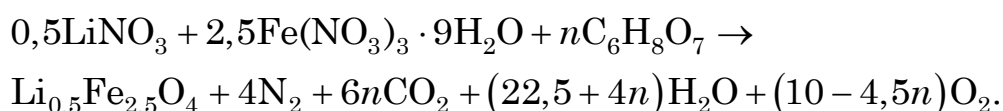
Феритизуючий відпал механоактивованої реакційної суміші здійснювався в ізотермічному режимі в лабораторній печі СНОЛ 7.2 з програмованим терморегулятором при температурі 1473 К протягом 8 годин (охолодження повільне, разом з пічкою).

Зразки серії 2 отримувались із прекурсорів [176]: нітрат заліза  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  та нітрат літію  $\text{LiNO}_3$ , який отримували хімічним осадженням відповідно до реакції:



Введення кислоти відбувалось покрпельно з інтенсивним перемішуванням у магнітному міксері протягом 20 хвилин. Отриманий розчин висушували протягом тижня до повного випаровування води. Утворений таким способом нітрат літію добавляли до нітрату заліза у стехіометричному співвідношенні атомів  $\text{Li} : \text{Fe} = 1 : 5$ , попередньо солі розчиняли у дистильованій воді з подальшим перемішуванням у водному розчині лимонної кислоти, кількість якої визначалась з міркувань, що при синтезі методом автогоріння нітрати металів виступають як окисник, а органічне паливо - відновник. Зміна співвідношення вмісту лимонної кислоти дозволяє регулювати швидкість перебігу реакції, а отже, і керувати морфологією продуктів

реакції. Відношення палива до оксиданту вибрано рівним одиниці, тобто  $1 = O / (-n) F$ , де  $n$  є молярна частка палива,  $F$  – валентність відновлювача і  $O$  – валентність окислювача. Швидке збільшення концентрації нітрат-іонів при низькому рівні рН веде до зменшення ентальпії екзотермічної реакції внаслідок зменшення вмісту палива по відношенню до вмісту окислювача [177] і, таким чином, швидкість реакції автогоріння зменшується, частинки агломеруються. Оптимальне значення рН розчину для попередження агломерації і забезпечення стехіометрії складає 7–8 [178, 179]. В цілому реакція для формування  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  має вигляд:



В результаті у процесі автогоріння утворюються  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{N}_2$  без необхідності додавання кисню ззовні. Розчин аміаку додавали по крапельно при постійному помішуванні до отримання прозорого розчину, потім нагрівали до 363 К і залишали при цій температурі протягом 5-6 годин для завершення реакції. Отриманий колоїд дуже повільно випаровували до отримання літій-залізного цитрату. Висушений прекурсор був розкладений і відпалений при 473 К протягом 3 годин. Оптимальне відношення палива в результаті забезпечує ефективний процес автогоріння і формування малих кристалітів. Блок схема синтезу представлена на Рис. 3. 1.

X-променеве дослідження здійснювалося на дифрактометрі ДРОН - УМ1 [169] в монохроматичному  $\text{Cu } K\alpha$ -випромінюванні. В якості монохроматора був використаний досконалий монокристал графіту, який поміщали на дифрагований пучок. X-променеві дифрактограми були отримані методом покрокового сканування в інтервалі кутів  $2\theta$  від 20 до  $65^\circ$ . Крок сканування складав  $0.05^\circ$ , час експозиції в точці - 3-7 секунди. Обробку даних дифрактограм здійснювали з використанням програмного середовища для повнопрофільного аналізу X-променевих спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4 [169].

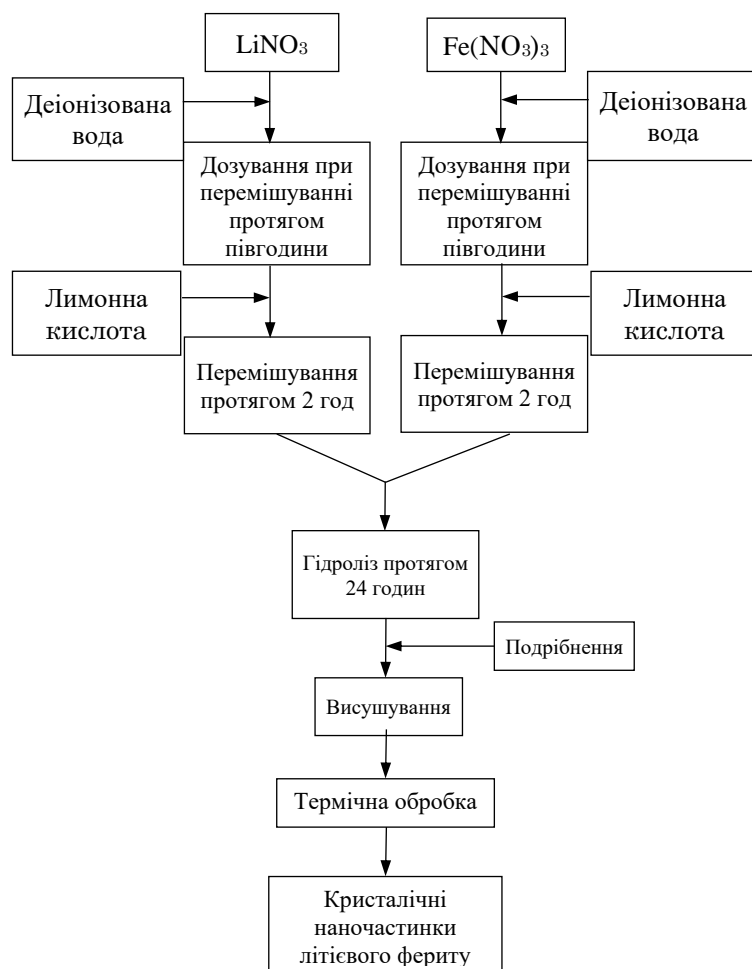


Рис. 3.1 – Приготування матеріалу

Аналіз дифрактограм і розрахунок істинного фізичного уширення піків здійснювали методом апроксимацій [169]. Розрахунок вкладу в уширення дифракційних ліній, викликаних напругами II роду і пов'язаних з розмірами областей когерентного розсіювання (ОКР), здійснювали в наближенні Вільямсона-Холла (Hall-Williamson) [169]. При повнопрофільному аналізі дифракційних картин проводили врахування текстури в зразках з використанням моделі March-Dollase [169, 180, 181]. Поправка в інтенсивність будь-якого максимуму  $hkl$  в розглядуваній моделі реалізувалася шляхом введенням ефективного множника повторюваності  $M_{hkl}$  [169]:

$$M_{hkl} = \sum_{i=1}^m (\tau^2 \cos^2 \varphi_i + \tau^{-1} \sin^2 \varphi_i)^{-3/2}, \quad (3.1)$$

де  $\tau$  – уточнюваний коефіцієнт текстури,  $m$  – кристалографічний множник повторюваності даного сімейства еквівалентних площин  $\{hkl\}$ ,  $\varphi$  – найменше

значення кута між нормаллю до даної площини  $(hkl)_i$  і заданим вектором текстури [169]. Згідно виразу (3.1) при відсутності текстури  $\tau = 1$ , при  $0 < \tau < 1$  значення  $M_{hkl} > 1$  і інтенсивність максимуму  $hkl$  стає більшою в порівнянні з нетекстурованим зразком, а при  $\tau > 1$  – значення  $M_{hkl} < 1$  [169].

Термогравіметричні дослідження проведені на синхронному термічному аналізаторі STA 449 F3 Jupiter.

Метод ізотермічної адсорбції/десорбції азоту при температурі кипіння азоту за допомогою автоматичного сорбтометра Quantachrome Autosorb (Nova 2200e) був застосований для визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів [169]. Попередньо здійснювалася дегазація досліджуваних зразків у вакуумі при температурі 180К протягом 20 годин.

Мессбауерівські спектри поглинання  $Fe^{57}$  за кімнатної температури були отримані на спектрометрі MS1104-Em з використанням джерела  $\gamma$ -квантів  $Co^{57}$  у матриці Cr [169]. Значення ізомерного зсуву визначались відносно  $\alpha$ -Fe. Математична процедура розділення спектрів та обчислення їх параметрів проводилася з використанням спеціалізованої мессбауерівської комп'ютерної програми Univem MS-2,07.

Синтезовані зразки були використані в якості катода літій-іонних джерел струму циклічного режиму роботи. Електрохімічна комірка, сформована у герметичному скляному боксі, містила літєвий анод і катод. Анод виготовляли із металічного літію, напресованого на очищену нікелеву сітку розмірами 10X10 мм [169]. До сітки попередньо приварювали молібденові стержні діаметром 0.5 мм, які служили струмовідводами. При виготовленні катода використовували ту ж нікелеву сітку із молібденовим електродом, на яку наносили гомогенізовану пульпу із досліджуваної речовини з додаванням ацетиленової сажі (10 мас.%) як струмопровідної добавки і 2 мас.% ацетиленової суспензії тефлону у ролі зв'язуючої речовини [169, 182]. Для довготривалих досліджень процесу циклювання отриманого матеріалу був вибраний електроліт – 1 М розчин  $LiBF_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні, завдяки високій оборотності заряд-

розрядного процесу в цьому електроліті [169, 183].

Комірки герметизувалися гумовими притертими корками, через які назовні виводилися молібденові електроди. Всі технологічні операції з виготовлення комірок здійснювалися в осушеному рукавичному боксі з аргоною атмосферою. Після герметизації джерела струму витримувались за кімнатної температури протягом 24 годин, а тоді розряджались в гальваностатичному режимі при значенні густини струму  $10 \text{ мкА/см}^2$ . Гальваностатичні заряд-розрядні криві автоматично реєстрували за допомогою спеціально сконструйованої багатоканальної комп'ютеризованої установки для циклювання джерел струму [169, 184, 185].

На рис.2 а, б наведені рентгенівські дифрактограми зразків, синтезованих твердофазним методом (а) і методом золь-гель авто горіння (б).

Аналіз дифрактограм обох систем за методом Рітвельда показав однофазність отриманих сполук і їх приналежність до просторової групи  $R\bar{4}_332$  [JCPDS No 76-1591], так званої надвпорядкованої шпінельної структури [169], про що свідчить присутність надструктурних піків (110), (210) та (211). Така надструктура виникає внаслідок впорядкованого розташування іонів літію і заліза у співвідношенні 1:3 в кристалографічному напрямку [110] [169].

Значення сталих ґратки структур представлено у таблиці 1. Вищі значення сталої ґратки системи 2, очевидно, викликані малим розміром частинок і значним впливом поверхні, який у випадку нанодисперсної морфології суттєво впливає як на структуру, так і на властивості синтезованого матеріалу. Катіонний розподіл елементів за підґратками обох систем наведено у таблиці 3.1.

Іони літію зосереджені у октапідґратці, а іони заліза розподіляються між окта- і тетрапідґраткою у співвідношенні  $\sim 3 : 2$ , що зазвичай властиво для оберненої структури шпінелі.

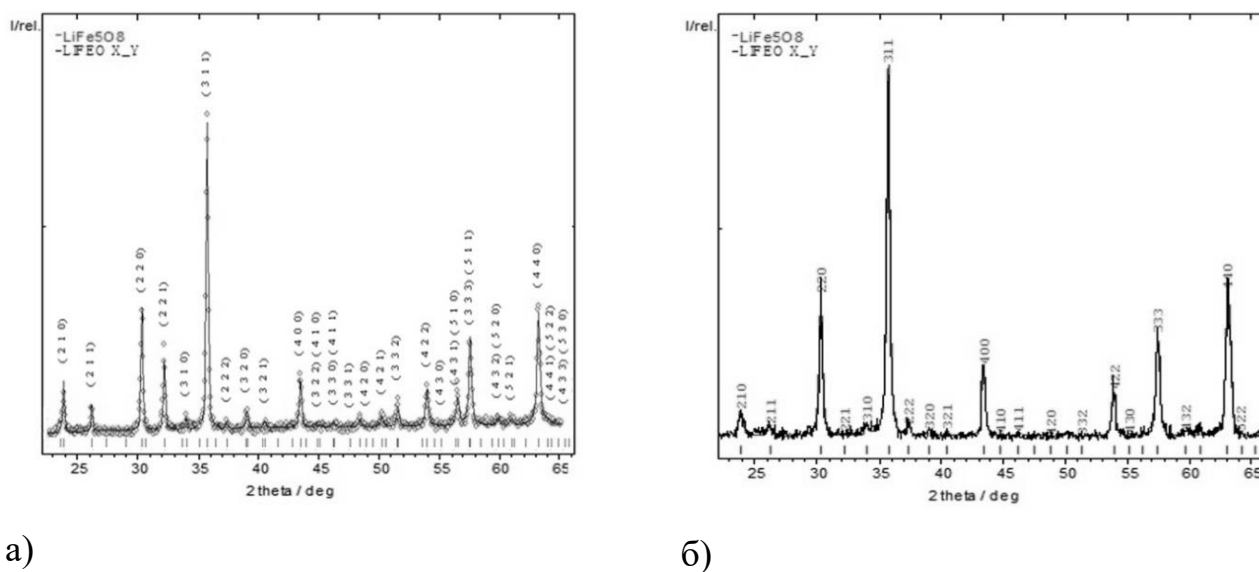


Рис. 3.2 . Дифрактограми зразків: серія 1 (а) та серії 2 (б)

**Таблиця 3.1**

Структурні параметри літій-залізної шпінелі

Зразок	Катіонний розподіл	Стала ґратки	
		експериментальна	теоретична [17]
Система 1	$\text{Fe}_{1,0}[\text{Li}_{0,35}\text{Fe}_{1,54}]\text{O}_{4+\delta}$	$8.3197 \pm 0,0013$	8.3230
Система 2	$\text{Fe}_{1,0}[\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,41}]\text{O}_{4+\delta}$	$8.3304 \pm 0,0013$	

Сумарний вміст літію у зразках серії 1 дещо нижчий, ніж у серії 2, що пояснюється різними режимами термічної обробки обох систем: при твердофазному синтезі ( $T \sim 1200^\circ\text{C}$ ) частина літію перейшла в атмосферу в процесі термічної обробки, що і стало причиною деякого відхилення від стехіометрії в цих зразках. Навпаки, синтез хімічним способом з нітратних прекурсорів потребує значно нижчих температур; ймовірність втрати літію у цьому випадку значно менша.

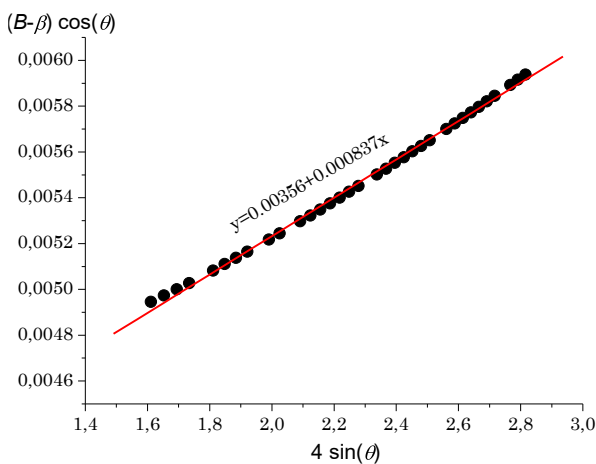
Для визначення середнього розміру областей когерентного розсіювання в досліджуваних матеріалах та величин інтегральних відносних напруг між монокристалічними областями було застосовано метод Вільямсона-Хола для випадку лоренцівської форми апроксимуючого профілю кривої. Експериментально

визначалися значення повної ширини на піввисоті  $\beta$  – дифракційних рефлексів за допомогою програми *Powder Cell*. У ширину дифракційної лінії вносить також вклад інструментальна ширина лінії  $b$ , яка обумовлена шириною діафрагм, що обмежують пучок рентгенівських променів, розходженням пучка, неточністю встановлення зразка в його тримач. Цю ширину можна визначити, знімаючи еталон. В якості еталону вибрано відпалений полікристалічний Si. За визначеною неперервною кутовою залежністю  $\beta(\theta)$  розраховувалася інструментальна ширина для відповідних кутів значень кутів Брегга. Отримані величини підставлялися в рівняння:

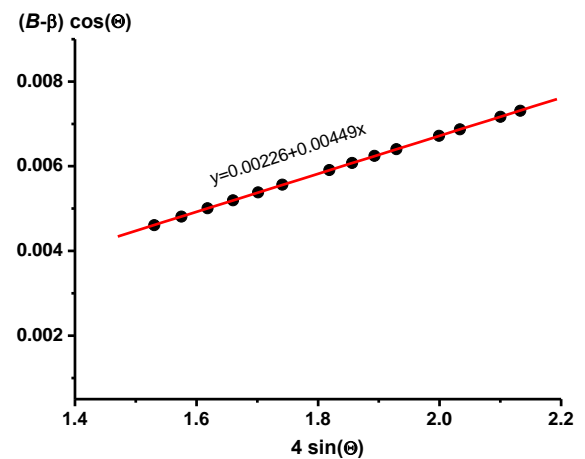
$$\beta = \frac{\lambda}{D_V \cos \theta} + 4\varepsilon_{strain} \cdot \operatorname{tg} \theta \quad (3.2)$$

де,  $\beta = B - b$ ,  $B$  – інструментальна загальна ширина лінії досліджуваного зразка,  $b$  – ширина лінії еталонного зразка.

Залежність Вільямсона-Хола в координатах  $\beta \cos(\theta)$  ( $4 \sin(\theta)$ ) апроксимувалася лінійною функцією  $y = A + Bx$  (Рис. 3.3). З параметрів апроксимації визначали середній розмір області когерентного розсіювання  $\langle D_V \rangle$  та середньозважене за об'ємом зразка значення мікронапруг  $\langle \varepsilon \rangle$ .



а)



б)

Рис. 3.3 – Криві Вільямсона-Холла: (а) система-1, та (б) система -2.

Для апроксимації дифракційних профілів використовувалася функція Лоренца.

Рентгенівська густина ( $d_x$ ) розраховувалась за наступним співвідношенням

$$d_x = \frac{8M}{N_A a^3}, \quad (3.3)$$

де  $M$  – молекулярна маса,  $N_A$  – число Авогадро і  $a$  – стала ґратки.

Густина матеріалу зразків серії 1 розраховувалась з врахуванням циліндричної форми зразків за співвідношенням:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi r^2 h}, \quad (3.4)$$

де  $m$  – маса,  $r$  – радіус і  $h$  – товщина зразка.

Питому площу поверхні синтезованих систем визначали методом адсорбції-десорбції азоту.

У випадку системи 2 розраховувалась насипна густина. Виходячи з останніх двох співвідношень, розраховано пористість матеріалів:

$$P = \left(1 - \frac{d}{d_x}\right) \times 100\% \quad (3.5)$$

Таким чином, золь-гель синтез веде до отримання нанодисперсних частинок з більшою пористістю, вищим значенням сталої ґратки та ступенем стехіометрії по літію і при цьому вони залишаються однофазними системами, як і при керамічному синтезі (Таблиця 3.2) [186].

**Таблиця 3.2**

Структурні параметри пористості структури зразків систем 1 та 2

Зразок	$d_x$ , г/см <sup>3</sup>	ОКР, нм	$\Delta d/d$ $\times 10^{-3}$	P, %	S, м <sup>2</sup>
Система 1	4.78	173	4.7	50,8	2
Система 2	4.76	40	0.8	70,2	45

З метою отримання інформації про завершення перебігу протікання всіх хімічних реакцій при утворенні системи Li-фериту методом автогоріння проведено



термогравіметричні дослідження; крива втрати маси наведена на рис. 3.4. У діапазоні температур від кімнатної до  $\sim 493$  К не спостерігається суттєвої зміни маси висушеного гелю, що свідчить про низький вміст абсорбованої води. Наступною особливою ділянкою кривої ТГ є значна втрата маси ( $\sim 84\%$ ) за температури  $\sim 493$  К, що слід пов'язувати з початком процесу автогоріння, який супроводжується інтенсивним виділенням газів  $\text{CO}_2$  і  $\text{N}_2$ .

Подальше нагрівання не виявляє майже ніякої втрати маси системи 2 аж до температури  $800^\circ\text{C}$  (не більше як  $1,5\%$ ), що, очевидно, свідчить про стійкість утвореної сполуки.

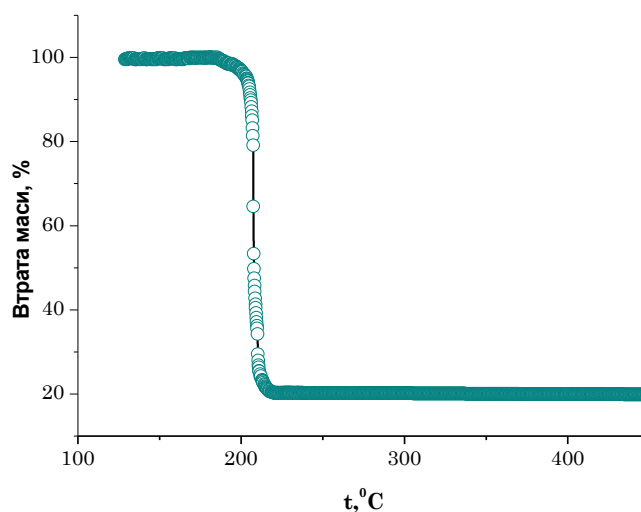


Рис. 3.4 – Термограма висушеного гелю.

Перетворення гелю від цитрату (а) до утворення готового літійового фериту дендритоподібної морфології (б) наведено на фотографії Рис. 3.5. Спостережуване розділення дендритних лусочок фериту вуглецевими включеннями сприятиме формуванню провідного середовища для транспорту електронів при застосуванні системи у ролі катода ЛДС.

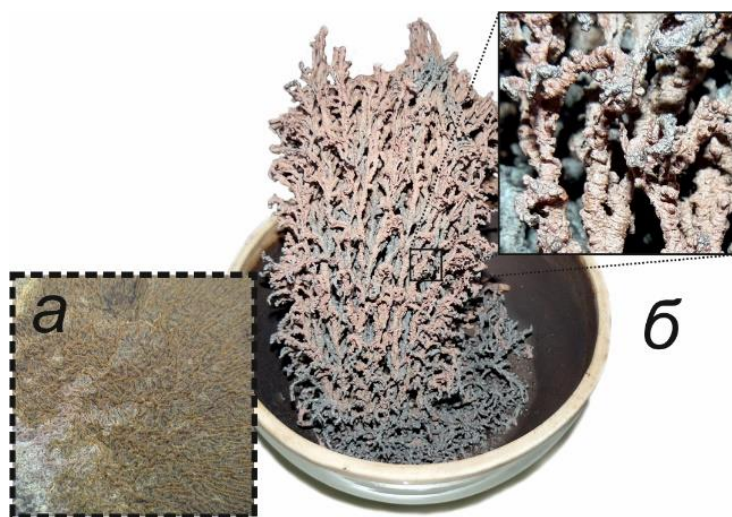


Рис. 3.5 –Літійєвий ферит, отриманий термічним розкладання сполук нітратів

Мессбауєрівські спектри поглинання  $Fe^{57}$ , що досліджували при кімнатній температурі, наведені на Рис. 3.6. Спектри системи 1 (а) були розділені на два магнітовпорядковані секстиплети, що відповідають тетраедричному та октаедричному оточенню заліза [169]. Мессбауєрівські спектри системи 2 (б) виявились дещо складнішими. Їх вдалося наблизити трьома секстиплетами [187]. Розділення внеску  $Fe^{57}$  з октапідгратки на два підспектри зумовлене просторовою неоднорідною локалізацією літію відносно заліза, що особливо яскраво проявляється для зразків з нанометричним розміром частинок. Параметри розшифровки мессбауєрівських спектрів наведено в Таблиці 3.3. Різницевий спектр (Рис. 3.6) виявляє неоднаковий знак відхилення експерименту для додатної і від'ємної швидкостей. Очевидно, пояснення цієї особливості слід шукати у прояві ефекту Гольданського-Карягіна [188], згідно якого за умови анізотропії систем в ефекті Мессбауєра спостерігається асиметрія ліній квадрупольного розщеплення, що характерна для оксиду заліза та інших неорганічних сполук заліза.

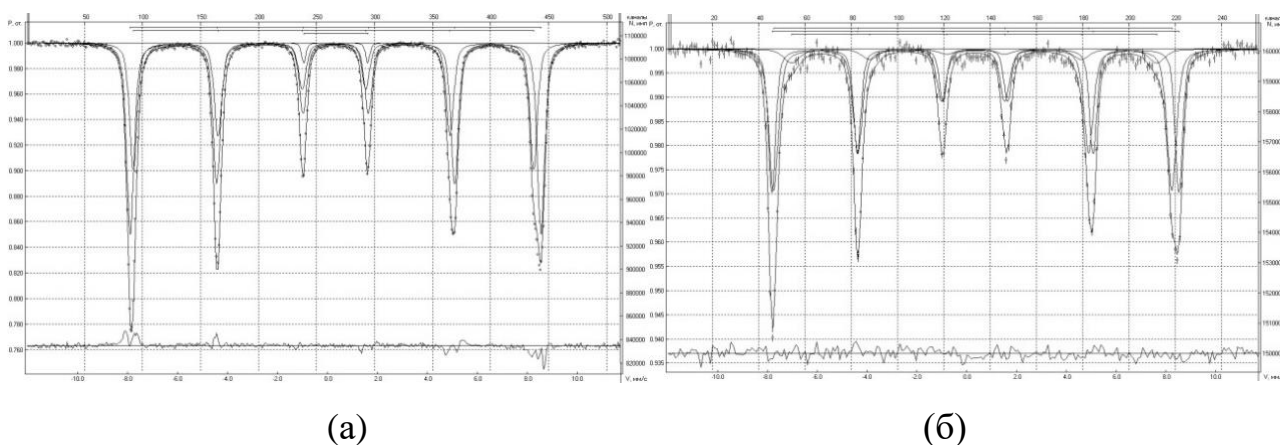


Рис. 3.6 – Мессбауерівські спектри поглинання  $Fe^{57}$  від зразків літій-залізної шпінелі: (а) - система 1; (б) - система 2

**Таблиця 3.3**

Мессбауерівські параметри структури зразків систем 1 і 2

	Назва	$I_s$ , мм/с	$Q_s$ , мм/с	$H_{EFF}$ , кЕ	S відн.,%	G, мм/с
Система 1	Sextet_1	0.77	0.15	511.9	69.3	0.41
	Sextet_2	0.69	0.11	498.8	26	0.35
	Dublet_1	0.42	2.57	-	4.7	0.21
Система 2	Sextet_1	0.3557	0.0080	507.76	40.29	0.3500
	Sextet_2	0.2606	-0.0189	496.87	51.04	0.4525
	Sextet_3	0.3356	-0.0504	455.53	8.67	0.7760

Характерними відмінностями досліджуваних систем є відсутність двовалентного заліза у системі 2 та зменшення  $H_{EFF}$  відповідних секстетів (Sextet\_1), де останнє слід пов'язувати зі зменшенням розмірів частинок.

Майже однакова імовірність мессбауерівського виходу  $\gamma$ -квантів від катіонів заліза у окта- та тетрапідгратках дає змогу оцінити розподіл катіонів заліза за підгратками і порівняти його з рентгенівськими даними. В таблиці 3.4 представлено розраховане із мессбауерівських спектрів порівняння відношень кількостей іонів заліза у окта- (B) та тетра- (A) позиціях та порівняння цих відношень із даними структурних формул, отриманих на підставі рентгенодифракційного аналізу за методом Рітвельда.

**Таблиця 3.4**

Відношення кількості заліза у окта- (В) до кількості заліза у тетра- (А) позиціях

Зразок	Відношення $Fe_{окта}/Fe_{тетра}$	
	Рентгеноструктурний метод	Мессбауерівський метод
Система 1	1.55	1.55
Система 2	1.41	1.48

Співпадання результатів у межах похибок експерименту свідчить як про достовірність отриманих структурних формул, так і про правильність вибраної інтерпретації мессбауерівських спектрів.

На рис. 3.7. представлено розрядні криві електрохімічних комірок на основі досліджуваних систем. Напруга розімкнутого кола знаходиться в межах від 3,0 до 3,3 В для обох серій зразків, при цьому робоча напруга для системи 1 складає 2,1–2,2 В та близько 3 В для системи 2. Різкий спад напруги на джерелі струму (система 1) при малих ступенях інтеркаляції іонів літію свідчить про значно вищий внутрішній опір матриці катоду в порівнянні з системою 2. Багатоступінчастий характер розрядної кривої пов'язаний з дрейфом іонів літію по границях зерен, які далі інтеркалюють в

полікристалічні зерна катодного композиту [169, 189].

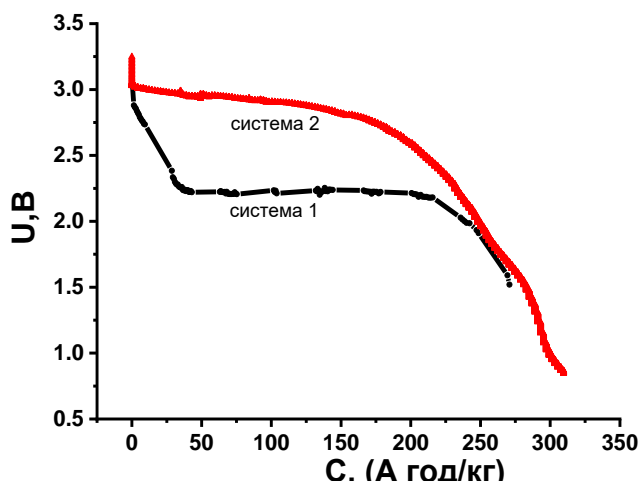


Рис. 3.7 – Розрядна крива літієвого джерела струму з катодом на основі  $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$  синтезованої керамічним та золь-гель методами

**Таблиця 3.5**

Розраховані питомі значення при розряді до 1.5 В

Метод синтезу	Гостьове навантаження	Питома ємність С, А·год/кг	Питома енергія Е, Вт·год/кг	Коефіцієнт дифузії D,
Керамічний	2,1	271	592	$1.7 \cdot 10^{-13}$
Золь-гель	2.5	310	960	$2.8 \cdot 10^{-12}$

Обидві отримані системи, які були синтезовані твердофазним і золь-гель методами виявились однофазними системами просторової групи  $R\bar{4}32$ , однак зразки отримані золь-гель методом мають більш досконалу структуру, ніж значенням сталої ґратки та є високостехіометричними.

Золь-гель метод дозволив зменшити близько у 4 рази розміри кристалітів, що говорить про високу дисперсність системи Li-фериту та збільшену у 20 разів питому поверхню речовини.

Вищі значення коефіцієнта дифузії іонів літію у ґратку системи 2, екологічна і економічна доцільність вибору методу синтезу цієї системи дає можливість з успіхом використовувати пентаферит літію, отриманий золь-методом, у ролі катоду літійових джерел струму.

### **3.2. Літійовий ферит $LiFe_5O_8$ і його магнітні та діелектричні властивості.**

На рис. 3.8 наведена дифрактограма літійового феритового зразка, отриманого методом золь-гель автоспалювання. Відбиваючі площини структури феритової шпінелі, як видно на X-променевих дифрактограмах, були проіндексовані і співставлені зі стандартним каталогом *JCPDF* (89-7832&88-06711). Кристалічна структура виявилася шпінельною з параметром ґратки  $a = 8.3157 \text{ \AA}$ , що узгоджується з попередньо опублікованими результатами [190].

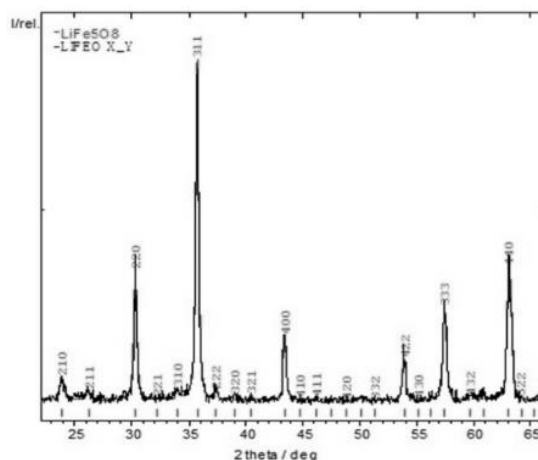


Рис. 3.8 Експериментальна X-променева дифрактограма нанорозмірного літійєвого фериту, отриманого методом золь-гель автоспалювання

Структура зерен однорідна, розміри яких за даними SEM в середньому складають 62 - 67 нм (рис. 3.9).

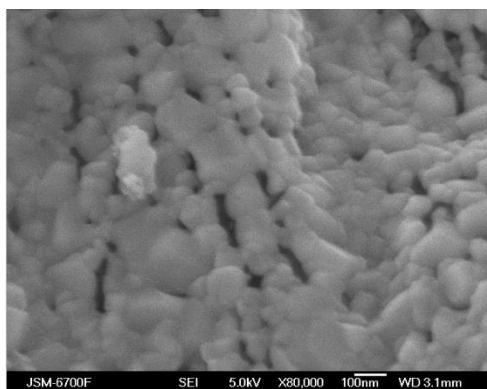


Рис. 3.9. SEM-зображення нанорозмірного літійєвого фериту, отриманого методом золь-гель автоспалювання

Ця крупнозерниста структура формується в результаті взаємодії магнітних частинок через їх агломерацію чи коалесценцію при відносно високих температурах спікання. Такі взаємодії часто приводять до дифузії чи концентраційного розчинення іонів в різних областях структури, що призводить до відносно великих розмірів кристалітів чи розмірів зерен [191, 192]. Переривчастий ріст зерен перешкоджає міграції пор до границь зерен, що впливають на вклад доменних стінок у механізмах намагніченості [193, 194].

Зміна намагніченості з прикладеним магнітним полем (H) для спеченого фериту  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  досліджувалася при кімнатній температурі. Як показано на рис. 3.11, намагніченість збільшується при збільшенні магнітного поля до тих пір, поки всі домени чи доменні стінки не змінять свій напрям, у відповідності до прикладеного поля. Як тільки прикладене поле збільшується, обертовий момент доменів чи доменних стінок слідує за зміною прикладеного поля, аж поки всі домени не будуть зорієнтовані однаково. Такий постійний рух доменів призводить до насичення, коли домени повністю орієнтовані в бік поля.

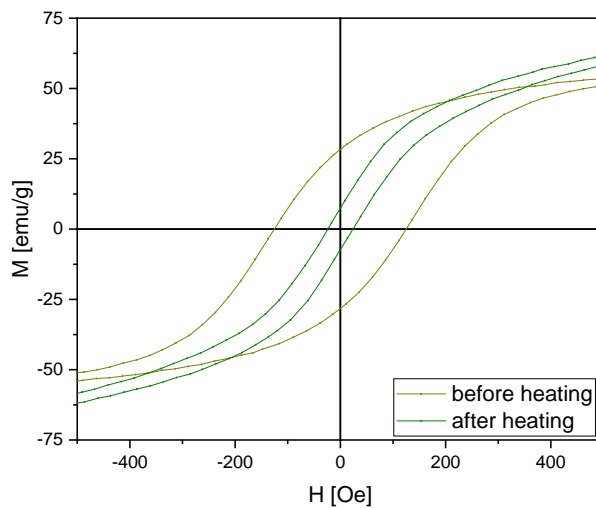
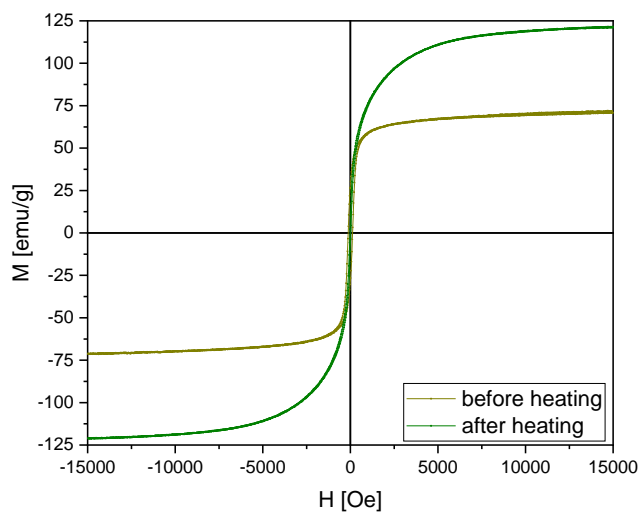


Рис. 3.10 Крива перемагнічування зразка складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  до і після нагрівання до температури 1200 К, отриманого методом золь-гель авто спалювання: а) при зміні поля 15 кЕ, б) збільшений фрагмент поблизу нуля.

З петлі гістерезису видно (рис. 3.10,б)) що зразок має досить мале значення коерцитивної сили. Намагніченість насичення ( $M_s = 72.1 \text{ emu} / g$ ) отримана для синтезованих зразків літєвого фериту перевищує значення опублікованих даних [195-197]. Отримані дані дають підставу припустити, що природа намагніченості залежить від моделі підграткової спінової колінеарності, яка залежить від катіонного розподілу в А і В позиціях. Згідно теорії Нееля, вклад від АВ позицій є значно більшим, ніж у випадку АА чи ВВ внутрішньограткових взаємодій [198]. Результиуюча намагніченість є результатом різниці намагніченостей обох (А і В) підграток, які пов'язані феромагнітною залежністю, напрями намагніченостей яких антипаралельні. Згідно катіонного розподілу, літій знаходиться в В позиції, і будучи немагнітним, зменшує намагніченість октапідгратки, викликаної іонами  $Fe^{3+}$ . Намагніченість А підгратки залишається майже незмінною за рахунок того, що вміст іонів заліза в ній також не змінюється. Значення намагніченості було отримано експериментально і добре узгоджується з теоретичним значенням, яке розраховувалося у магнетонах Бора [199]. Відомі магнітні моменти, розраховані для іонів  $Li^+$  ( $0\mu_B$ ) і  $Fe^{3+}$  ( $5\mu_B$ ), що можуть дати теоретичне значення для  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ , розрахованого як

$$|M_s|_{theor} = |M_B| - |M_A| = |0.5 \times 0 + 1.5 \times 5|_{B\mu_B} - |1 \times 5|_{A\mu_B}$$

$$|M_s|_{theor} = 69.82 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

Розбіжності між розрахованими і вимірними значеннями можна пояснити на основі моделі Нееля. Теоретичне значення є дещо нижчим, ніж експериментальне, що вказує на можливість існування вкладу неколінеарних позицій заліза у намагніченість. Розбіжності у порівнянні отриманих і літературних даних [199] можна пояснити ще й тим, що у статті проводили постсинтезний відпал зразків, а можливо і мали місце відмінності у процедурі синтезу. Можливо, у такому випадку, сильніше



проявляється вклад від А позицій за рахунок немагнітного оточення заліза у октаедричній підґратці, що може викликати загальне зменшення намагніченості. Зменшення намагніченості також може відбуватися, коли іони літію ( $Li^+$ ) обмежують рухливість іонів заліза під час процесу спікання в В (октаедричних) позиціях [200] і ці малі зміни можуть також проявлятися на діелектричних властивостях.

На рис. 3.11 наведено зміну намагніченості літійового фериту з температурою і температуру Кюрі в околі 700К.

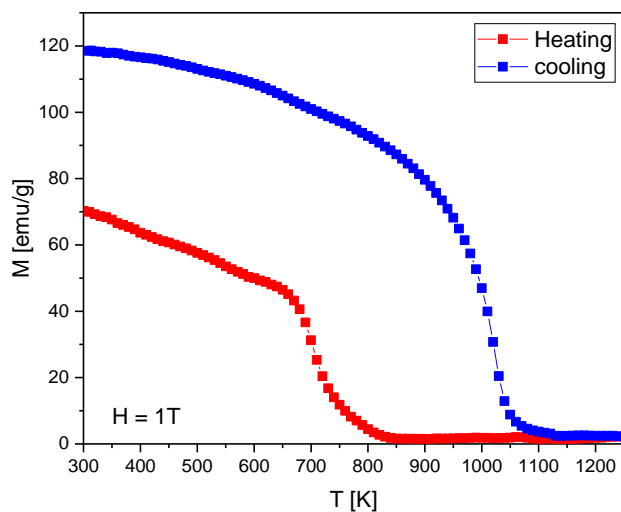


Рис. 3.11. Залежність намагніченості фериту складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  від температури

Рис. 3.11 демонструє стабільну природу намагніченості аж до точки Кюрі і швидке падіння намагніченості при вищій температурі. Така зміна намагніченості може бути наслідком комплексної взаємодії між іонами літію і заліза, що призводять до ефекту перевертання спінів в літійових феритах, як доповідалося в роботах [105, 107, 201]. Така зміна намагніченості буде залежати від розмірів зерен, природи анізотропії, умов спікання і катіонного розподілу. Теорія феромагнетизму Вейсса-Бріллюена [202] показує, що магнітні спіни зазнають термічного впливу при ненульовій температурі і внутрішні спіни можуть бути перевернуті діючим полем в кожній з підґраток. Така взаємодія буде залежати від розподілу іонів літію разом з іонами заліза ( $Fe^{3+}$ ) в В-позиціях та іонами заліза ( $Fe^{3+}$ ) в А позиціях. Цей розподіл може бути

проаналізований з використанням FTIR-спектроскопії, де виникають зони в специфічних позиціях, що вказують на присутність металічних іонів.

Ферити мають просторову групу  $Fd3m-Oh7$ , на що вказують IR смуги на частотах 400-1000  $\text{cm}^{-1}$  [203, 204] (рис.3.12).

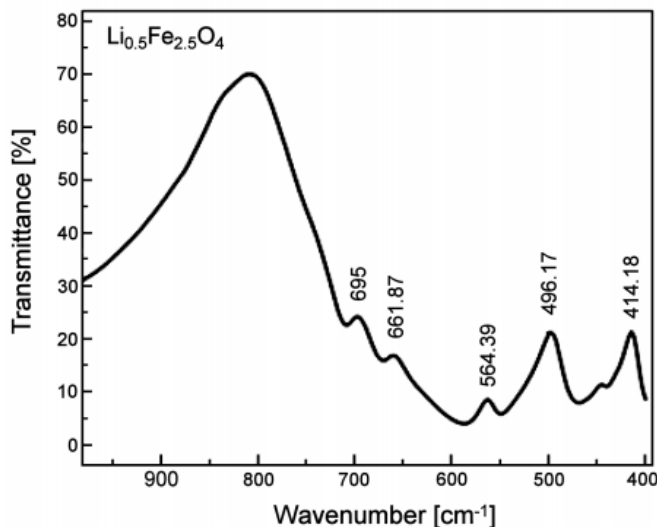


Рис. 3.12. FTIR зображення для літійового фериту, отриманого методом золь-гель автоспалювання [148]

Формування двох смуг з трьома підсмугами вказують на впорядковану природу зразка. Широкий пік вказує на інверсну природу шпінелі внаслідок розподілу  $\text{Fe}^{3+}$  по А і по В позиціях [205]. Перша зона при  $\nu_1 = 564.39 \text{ cm}^{-1}$  відноситься до пружних коливань  $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$  в тетраедричних позиціях разом з супутніми смугами поблизу 661 і 695  $\text{cm}^{-1}$ . Друга смуга при  $\nu_2 = 414 \text{ cm}^{-1}$  відноситься до коливань метал-кисень в октаедричних позиціях разом з супутньою смугою поблизу 496  $\text{cm}^{-1}$ . Супутні смуги з додатковими піками виникають внаслідок присутності різних ковалентних іонів у тетраедричних позиціях, які можна приписати тільки до  $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$  [206]. Потакова та ін. [207] припустила, що присутність іонів заліза ( $\text{Fe}^{2+}$ ) в феритовій системі викликає розщеплення адсорбційних зон, які є атрибутом Ян-Теллерівського спотворення,

включаючи деформацію. Адсорбційні зони дозволили розрахувати силові константи іонів в тетраедричних і октаедричних позиціях на основі рівняння [208]:

$$K = 4\pi^2 c^2 \mu \nu^2 \quad (3.2)$$

де  $c$  – швидкість світла ( $c=2,99 \cdot 10^{10}$  см/с),  $\nu$  - частота пружних коливань А і В позиції,  $\mu$  - зменшення маси ( $\mu =2,601 \cdot 10^{-23}$  г). Значення силових констант обчислено для двох головних смуг  $K_{okt} = 1.57 \cdot 10^2$  N / m і  $K_{tetra} = 2.92 \times 10^2$  N / m . Вище значення для тетраедричної позиції припускає більшу напруженість між іонами, які перебувають в А позиції, що призводить до вищого значення константи, ніж для октаедричної позиції. З цього випливає, значення відстані між  $Fe^{3+} - O^{2-}$  в тетраедричних позиціях менше, ніж для октаедричних позицій [209]. Присутність зарядів у А і В позиціях може бути використано для розуміння діелектричної природи зразків.

Комплексна діелектрична проникність вимірювалася за допомогою імпедансного аналізу. Дійсна частина діелектричної проникності ( $\epsilon'$ ) показує діелектричну ємність, чи накопичення заряду, тоді як втрати енергії і матеріалі під дією прикладеного поля представлені  $\tan \delta$ . Вимірювання проводились в широкому діапазоні частот від 0,01 до  $10^5$  Гц. У всьому діапазоні частот (рис. 3.13) діелектрична проникність була розрахована з імпедансного аналізу. На рис. 3.13 і 3.14 наведені частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності. В області низьких частот границі зерен відіграють більш важливу роль, ніж зерна, за рахунок їх високої діелектричної проникності.

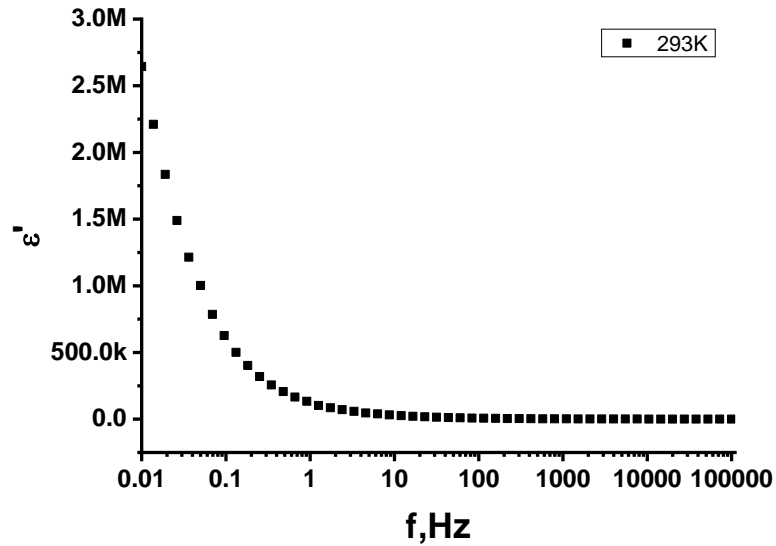


Рис. 3.13. Залежність дійсної частини діелектричної сталої від частоти ситеми  $LiFe_5O_8$

Однак при збільшенні частоти зовнішнього поля частота стрибка заряду не встигає слідувати за зміною прикладеного поля, таким чином діелектрична проникність зменшується.

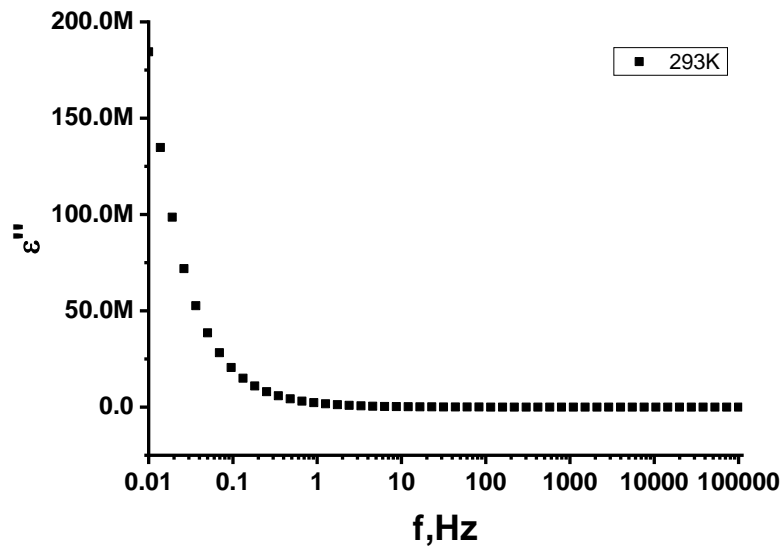


Рис. 3.14. Залежність уявної частини діелектричної сталої від частоти фериту  $LiFe_5O_8$

В літєвому фериті іони  $Fe^{2+}$  існують в октаедричних позиціях і обмін з  $Fe^{3+}$  викликає підвищення опору [200]. Присутність  $Fe^{2+}$  сприяє поляризаційним ефектам зменшувати діелектричну сталу при збільшенні частоти внаслідок неможливості електронам здійснювати стрибок між  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  під дією прикладеного поля. Така поведінка дисперсії може бути пояснена на основі поляризаційного ефекту, що визначається локальним зміщенням електронів в напрямку поля у відповідності з теоріями Максвелла-Вагнера і Купса [210]. Неможливість електронів до поляризації під дією поля призводить до втрат в зразку, що вимірюється як тангенс втрат для різних частотних діапазонів.

Залежність тангенсу втрат від частоти, наведена на рис. 3.15, свідчить, що його значення поступово зменшується при збільшенні частоти, тобто матеріал характеризується різними втратами при різних частотах.

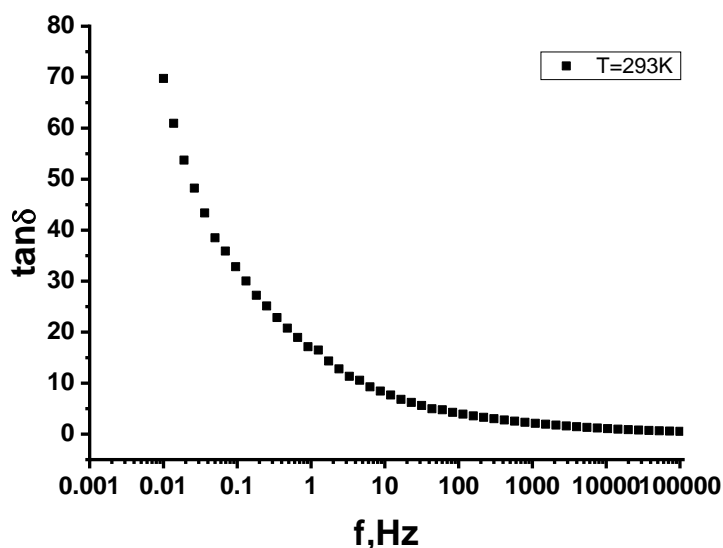


Рис. 3.15. Залежність тангенсу втрат від частоти фериту  $LiFe_5O_8$

Дисперсія в  $\tan \delta$  спостерігається як відставання в поляризації при збільшенні частоти. Це дає можливість передбачити поведінку літєвого фериту в мікрохвильовій області в якості поглинач. Як показали результати наших досліджень, максимум втрат припадає на область малих частот. При збільшенні останньої, втрати також

зменшуються і на границі розглядуваного частотного діапазону досягає значень 1,5 – 2.

На рис. 3.16 наведена зміна діелектричної сталої при збільшенні температури для літійового фериту. Купс [210] припустив, що діелектрична проникність обернено пропорційна до опору і збільшення діелектричної проникності з температурою є очікуваним.

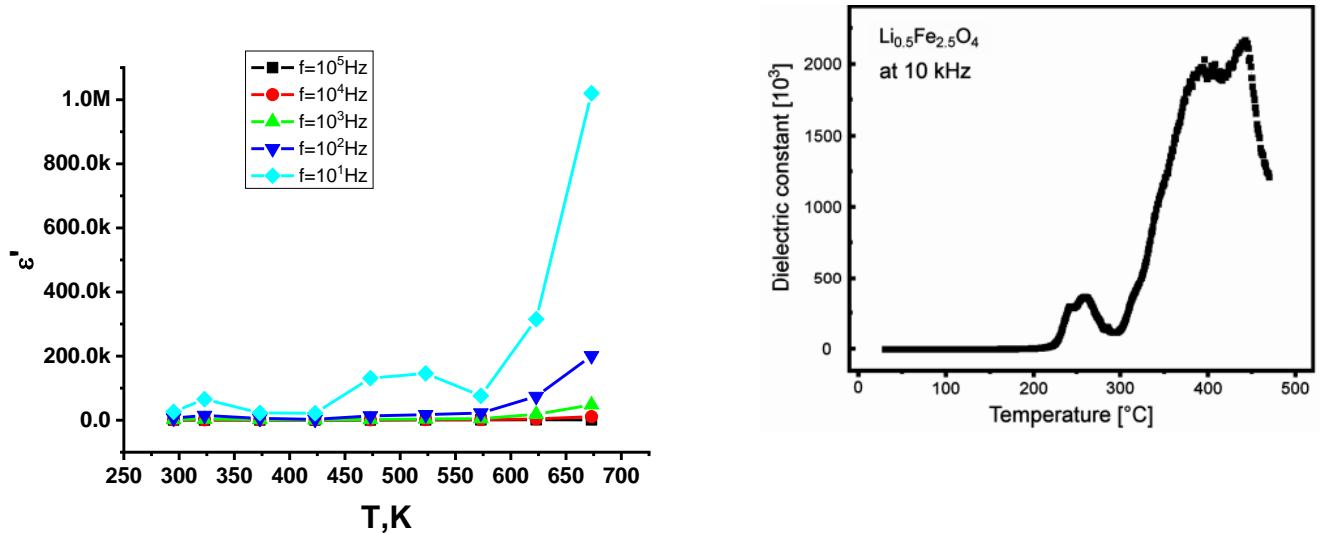


Рис. 3.16. Залежність дійсної частини діелектричної проникності фериту  $LiFe_5O_8$  від температури (справа – літературні дані [212])

Головним чином, поведінка при високих температурах і низькій частоті є наслідком присутності дипольних моментів. Ці диполі між іонами металу і кисню можуть мати ефект насичення внаслідок асиметрії поля. При зростанні температури ці диполі збільшують поляризаційність за рахунок термічних осциляцій. Таким чином, значення діелектричної проникності є велике [213, 214]. Діелектрична стала збільшується зі збільшенням температури в околі 700К, а вище цієї точки вона швидко зменшується. Точка переходу може бути встановлена на основі значення температури Кюрі, отриманої із залежності намагніченості від температури (рис.3.11) і ці значення добре узгоджуються. Було зроблено припущення, що зміна діелектричної сталої з температурою також може бути наслідком магнітного переходу з феромагнітного в парамагнітний стан. Однак на залежності  $\epsilon'$  від температури спостерігається ще один

пік при температурі 450К, який не можна пояснити фазовим переходом феромагнетик-парамагнетик, оскільки він має місце при вищій температурі для даного матеріалу. При збільшенні частоти висота спостережуваного піка зменшується, а його положення зміщується в бік менших температур. Подібне явище спостерігалось і при заміщеннях системи. Найбільш яскраво така поведінка діелектричної проникності проявляється у випадку заміщення іонами алюмінію. Таким чином можна припустити, що дане явище можна пояснити проявом сегнетоелектричних властивостей у фериті.

Отримані системи літій-залізної шпінелі  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  синтезовані твердофазним і золь-гель методами є однофазними системами просторової групи  $R\bar{4}_332$ , однак зразки отримані золь-гель методом мають більш досконалу структуру, ніж значенням сталої ґратки та є високостехіометричними.

Золь-гель метод дозволив зменшити близько у 4 рази розміри кристалітів, що говорить про високу дисперсність системи Li-фериту та збільшену у 20 разів питому поверхню речовини.

Вищі значення коефіцієнта дифузії іонів літію у ґратку системи 2, екологічна і економічна доцільність вибору методу синтезу цієї системи дає можливість з успіхом використовувати пентаферит літію, отриманий золь-методом, у ролі катоду літієвих джерел струму.

Література до розділу

[168 – 214]

## РОЗДІЛ 4. ЗАМІЩЕННЯ ЛІТІЮ ТА ЗАЛІЗА ІОНАМИ КОБАЛЬТУ У ЛІТІЙ-ЗАЛІЗНИХ ФЕРИТАХ

### 4.1. Оптимізація структури і магнітних властивостей нанорозмірних літієвих феритів, отриманих методом золь-гель автогоріння шляхом заміщення літію та заліза іонами кобальту.

Полікристалічні нанорозмірні ферити володіють хорошою хімічною стабільністю і високими магнітними характеристиками, які залежать від ряду факторів, таких як метод приготування, тип і кількість елементу, який заміщують, термічна обробка та ін. [215]. Літієві і заміщені літієві ферити зі структурою шпінелі показали себе хорошим замісником гранатів в мікрохвильових пристроях завдяки їх низькій вартості, високого опору, низьких втрат на вихрові струми [216] і водночас високих магнітних характеристик, таких як намагніченість насичення, залишкова намагніченість, висока температура Кюрі [217].

Традиційний спосіб отримання феритів шпінелей – керамічний синтез – володіє рядом недоліків, одним з основних є висока температура (порядку 1000 – 1200<sup>0</sup>C) і тривалий час спікання, що особливо негативно впливає на якість отримання літієвих феритів. Існує достатня кількість хімічних методів, що дозволяють здійснити синтез при відносно низьких температурах і при цьому запобігти втрат літію в кінцевому продукті. Сюди можна віднести методи співосадження [218], гідротермальний метод [219] та ряд інших. Значний інтерес в цьому плані викликає метод золь-гель автогоріння, який при малих енергозатратах (теплота, необхідна для проходження реакції синтезу, виділяється при екзотермічній взаємодії нітратного кислотного залишку і хелатуючого агенту, в якості якого може виступати лимонна кислота) забезпечує високу хімічну чистоту і гомогенність кінцевого продукту. В літературі зустрічаються роботи, в яких проводилися дослідження по заміщенню феритів дво-, три- і чоривалентними елементами [220-222], однак на сьогоднішній день відсутні



систематичні дослідження впливу заміщення на морфологію, структуру та на електричні та магнітні властивості.

Метою дослідження є комплексний аналіз впливу заміщення іонів літію та заліза кобальтом на структурні, електричні і магнітні властивості нанорозмірних феритів, отриманих методом золь-гель автогоріння.

Наночастинки складу  $Li_{0.5-x/2}Co_xFe_{2.5-x/2}O_4$ , де  $x=0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0$  були отримані методом золь-гель автоспалювання, використовуючи стехіометричні кількості  $LiNO_3$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  і лимонну кислоту в якості хелатуючого агента. Нітрати вихідної сполуки розчиняли в дистильованій воді і змішували на магнітному міксері. До утвореної суміші додавали лимонну кислоту у співвідношенні 1:1.75 до загальної кількості іонів металів. Для забезпечення необхідного значення рН реакційного розчину (7) в готову суміш прекурсорів додавали водний розчин аміаку при постійному перемішуванні. Отриманий розчин поміщали в сушильну шафу до повного видалення води і утворення ксерогелю. При нагріванні отриманого ксерогелю до температури  $240^{\circ}C$  останній спалахував і після закінчення горіння отримувався кінцевий продукт. Додатково ніякий відпал утвореної сполуки не проводили.

Спечений порошок для встановлення фазової чистоти і кристалічності досліджувався на дифрактометрі Rigaku Ultima IV (Японія) в  $Cu - K_{\alpha}$  випромінюванні при кімнатній температурі. Середній розмір кристалітів визначався за формулою Дебая Шеррера :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

де  $\lambda$  - довжина хвилі  $CuK_{\alpha}$  випромінювання ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  - ширина рефлексу на половині висоти ( $FWHM$ ) в радіанах. Розрахунки проводили в наближенні Гаусса. Вклад внаслідок інструментального уширення також був взятий в розрахунок при

обчисленні розмірів кристалітів [221]. В даній роботі інструментальне уширення встановлювалося з використанням стандартного кремнієвого зразка.

Рентгенівська густина синтезованих зразків розраховувалась за співвідношенням (2)

$$D_x = \frac{ZM}{N\alpha^3} \quad (4.2)$$

де  $Z$  - число молекул на формульну одиницю (для феритів дорівнює 8),  $M$  – молекулярна вага,  $\alpha$  - параметр ґратки і  $N$  - число Авогадро. Транспортні властивості розраховувалися з формул  $d_{A-A} = 0.25a\sqrt{2}$ ,  $d_{B-B} = 0.25a\sqrt{3}$ , де  $a$  – стала ґратки.

Катіонний розподіл, а також інші параметри, такі як стала ґратки  $a$ , кисневий параметр  $u$  та півширина піків  $\beta$  отримувалися з аналізу експериментальних х-променевих спектрів за повнопрофільним методом Рітвельда (Rietveld refinement method).

Спектри поглинання від  $^{57}\text{Fe}$  отримували на месбауерівському спектрометрі *MS1104EM*. Як джерело  $\gamma$ -квантів використовували ізотоп  $^{57}\text{Co}$  у хромовій матриці активністю 100 мКю. Отримання основних параметрів і розшифрування експериментальних спектрів здійснювалось у прикладному пакеті *Univem* з калібруванням відносно  $\alpha - \text{Fe}$ .

Методом скануючої електронної мікроскопії з використання FE-SEM QUANTA FEG 250 досліджувалася морфологія поверхні зразків. Зйомка здійснювалася за прискорюючої напруги 15 кВ.

Провідні та діелектричні властивості синтезованих зразків досліджувалися за допомогою імпедансного спектрометра *Autolab PGSTAT 12 / FRA – 2* в діапазоні частот 0.01Гц – 100 кГц.

Магнітні дослідження проводились на вібраційному магнетометрі VSM, type 7407 by LakeShore Inc., (м. Краків, Польща).

Експериментальний магнітний момент на формульну одиницю  $m_{\text{exp}}$ , що виражений у магнетонах Бора ( $\mu_B$ ), був розрахований за наступним співвідношенням

$$m_{\text{exp}} = \frac{M_W M_S}{5585} \quad (4.3)$$

де  $M_W$  - молекулярна вага зразка і  $M_S$  – намагніченість насичення в  $emu/g$ .

Константа магнітної анізотропії ( $K$ ) була розрахована на основі значень намагніченості насичення ( $M_S$ ) і магнітної коерцитивної сили ( $H_c$ ) [223] як

$$K = \frac{M_S H_c}{0.96} \quad (4.4)$$

На рис. 4.1 (а, б) представлені експериментальні X-променеві дифрактограми синтезованих систем. Як показали X-променеві дифрактограми, всі синтезовані сполуки виявилися однофазними шпінелями, причому система складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  ( $x=0.0$ ) (рис. 4.2,a) відноситься до просторової групи  $R4_332$ , яку ще називають впорядкованою шпінельною структурою, що характеризується присутністю піків (110), (210) та (211), відповідальних за надструктуру. В такій структурі іони заліза та літію закономірно розташовуються у співвідношенні 1:3, чергуючись в кристалографічному напрямку [110].

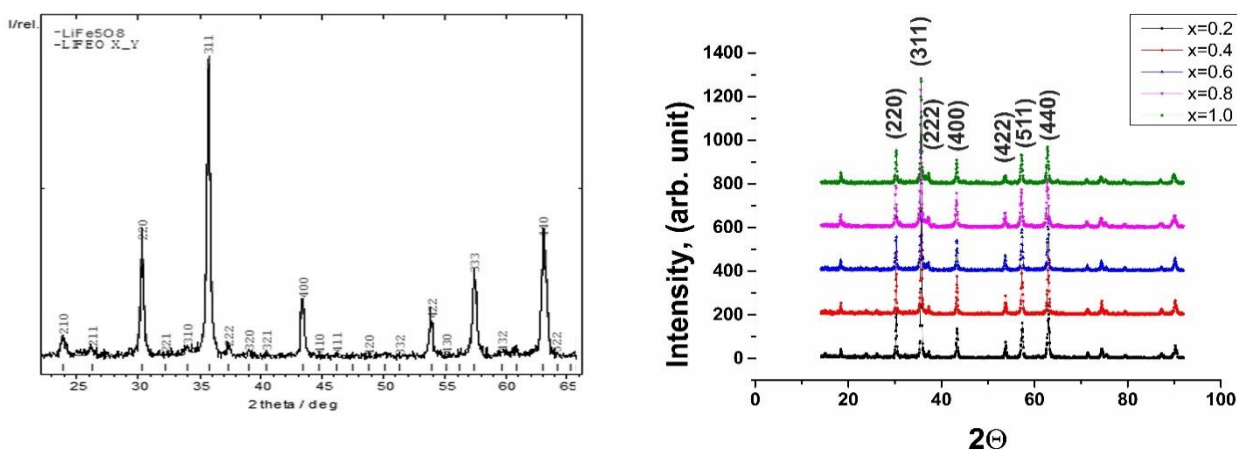


Рис.4.1. X-променеві дифрактограми систем складу  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$ : (а)  $x=0.0$ , (б) ( $x=0.2; 0.4; 0.6; 0.8,1.0$ )

Сполуки складу  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$  ( $x=0.2; 0.4$ ) (рис. 2,б) також виявили приналежність до впорядкованої просторової групи  $R4_332$ , однак, починаючи з  $x=0.6$ , спектри показали присутність незначної кількості розвпорядкованої фази  $Fd3m$  (табл. 4.1). Очевидно, заміщення іонів кобальту при його локалізації в октапідгратці порушує надструктурну впорядкованість у розташуванні іонів заліза та літію.

**Таблиця 4.1**

Фазовий склад системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$

Вміст іонів кобальту	0.2	0.4	0.6	0.8	1,0
Вміст впорядкованої фази $R4_332$	100	100	97,07	93,56	90.55
Вміст розвпорядкованої фази $Fd3m$	0	0	2,93	6,44	9,45

Залежність сталої ґратки, як функції складу з точністю до  $\pm 0.002 \text{ \AA}$ , визначена за даними  $x$ -променевої дифракції для  $x=0.0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$ , наведена на рис. 4.2.

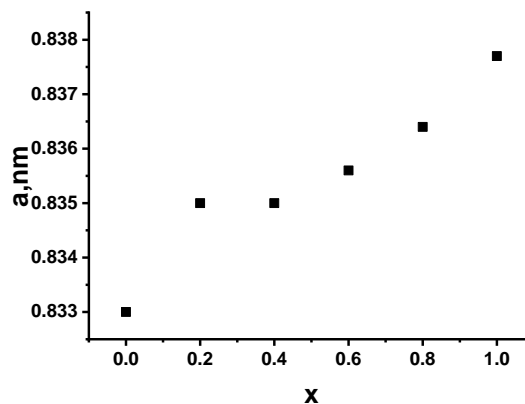


Рис.4.2. Залежність сталої ґратки системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$  від вмісту іонів кобальту

Як видно з рис. 4.2, параметр ґратки збільшується при збільшенні концентрації  $Co^{2+}$ , незважаючи на те, що іонний радіус кобальту (0.60) менший, ніж у заліза (0.64) чи літію (0.72), що, очевидно, може бути наслідком малих розмірів кристалітів і спотворюючим впливом поверхні.

Катіонний розподіл, отриманий з аналізу експериментальних X-променевої дифрактограм на основі повнопрофільного методу Рітвелда, наведено в таблиці 4.2.

**Таблиця 4.2**

Катіонний розподіл за підгратками системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$

$x$	A-позиція	B-позиція	$a, \text{Å}$	$\Delta a, \text{Å}$
0.0	$Li_{0.05}Fe_{0.95}$	$Li_{0.45}Fe_{1.55}$	8,330	$\pm 0.002$
0.2	$Li_{0.025}Co_{0.12}Fe_{0.8}$	$Li_{0.375}Fe_{1.24}Co_{0.08}$	8,351	$\pm 0.002$
0.4	$Li_{0.025}Co_{0.24}Fe_{0.728}$	$Li_{0.275}Fe_{1.556}Co_{0.16}$	8,351	$\pm 0.002$
0.6	$Co_{0.244}Fe_{0.778}$	$Li_{0.2}Fe_{1.401}Co_{0.366}$	8,357	$\pm 0.002$
0.8	$Co_{0.324}Fe_{0.717}$	$Li_{0.1}Fe_{1.442}Co_{0.486}$	8,364	$\pm 0.002$
1,0	$Co_{0.404}Fe_{0.612}$	$Fe_{1.374}Co_{0.605}$	8,377	$\pm 0.002$

З таблиці 4.2 видно, що іони  $Li^+$  займають в основному B-підгратку, а іони  $Fe$  і  $Co$  перерозподіляються за обома підгратками. Причому, при малих заміщеннях ( $x \leq 0.4$ ) іони кобальту переважно займають A підгратку, при збільшенні  $x$  – надають перевагу B-підгратці. На рис. 4.3 наведено розподіл катіонів за підгратками для різного вмісту заміщення. Розрахунок наведено для 8 формульних одиниць.

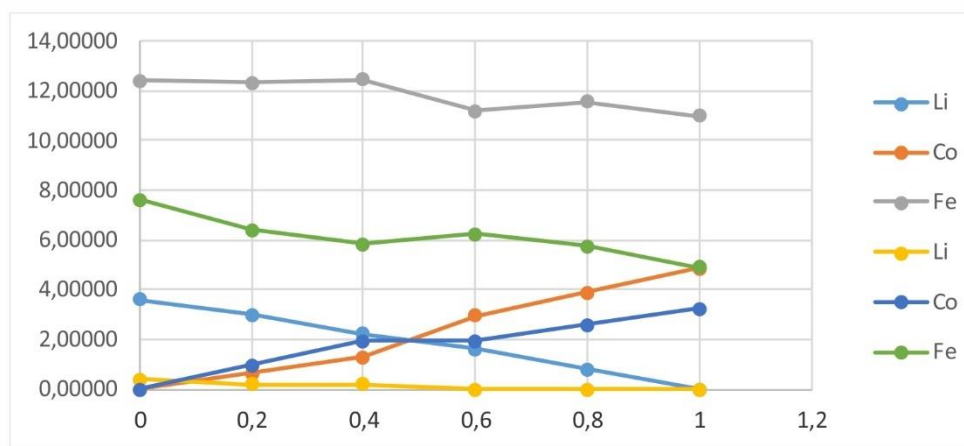


Рис.4.3. Розподіл катіонів за підгратками системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$

Значення іонних радіусів для тетраедричної (А) і октаедричної (В) позицій  $r_A$  і  $r_B$  були розраховані на основі знайдених експериментально значень сталої ґратки і кисневого параметра ( $u$ ) за формулами [223]:

$$r_A = C_{ALi}r(Li) + C_{ACo}r(Co) + C_{AFe}r(Fe^{3+})$$

$$r_B = \frac{1}{2} [C_{BCo}r(Co^{2+}) + C_{BFe}r(Fe^{3+}) + C_{BLi}r(Li^+)]$$

де  $r(Li^+)$ ,  $r(Co^{2+})$ ,  $r(Fe^{3+})$  – іонні радіуси, а  $C_{ACo}$ ,  $C_{AFe}$ ,  $C_{ALi}$ ,  $C_{BCo}$ ,  $C_{BFe}$ ,  $C_{BLi}$  - концентрації відповідних іонів у А- та В підґратках. Значення іонних радіусів для всіх складів і кожної підґратки, що розраховані за формулами [223], наведені в таблиці 4.3.

**Таблиця 4.3**

Експериментальні та розраховані значення параметра ґратки, іонних радіусів та кисневого параметра системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$

Концентрація $x$	$a_{exp}$ , (Å)	$a_{th}$ , (Å)	$r_A$ , (Å)	$r_B$ , (Å)	$\bar{r}$ , (Å)	$u$ , (Å)
0.0	8.330	8.208	0.644	0.658	0.649	0.2600
0.2	8.351	8.155	0.602	0.556	0.579	0.2477
0.4	8.351	8.305	0.628	0.645	0.6373	0.2481
0.6	8.356	8.316	0.644	0.621	0.633	0.2569
0.8	8.365	8.327	0.653	0.643	0.648	0.2552
1.0	8.377	8.322	0.634	0.621	0.628	0.2547

На рис 4.4 наведено зміну іонних радіусів системи при заміщенні літію іонами кобальту

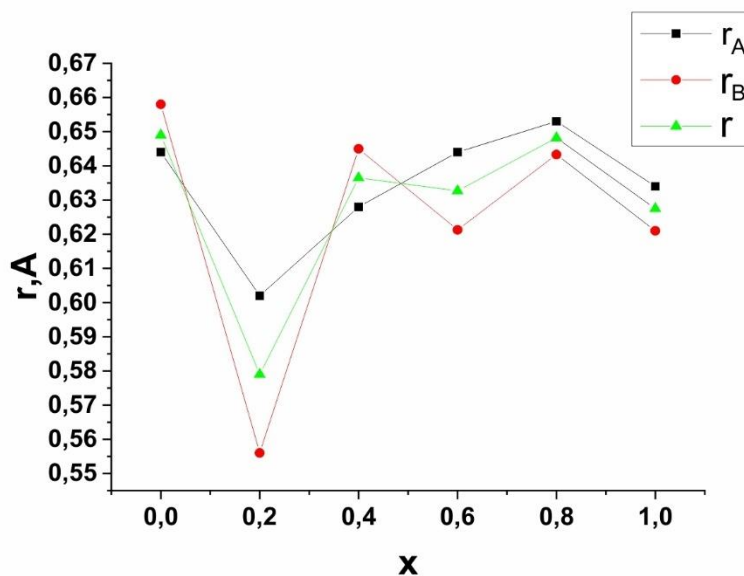


Рис.4.4 Залежність радіусів катіонних позицій від вмісту іонів кобальту в системі  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$

При заміщенні кобальтом з  $x=0.2$  спостерігається зменшення розмірів як тетраедричних, так і октаедричних радіусів. При подальшому збільшенні вмісту  $x$ , значення обох радіусів поступово зростає до  $x=0.8$ , а потім знову зменшується.

Теоретичне значення сталої ґратки розраховувалося на основі рівняння Мазена [224]:

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

де  $R_0$  - радіус іонів кисню (1,32 Å). Значення кисневого параметру  $u$  отримували на основі розшифровки експериментальних X-променевої дифрактограм. Наближення експериментальних рентгенівських дифрактограм здійснювалося з використанням повнопрофільного методу Рітвельда. Вищі значення експериментальної сталої ґратки порівняно з теоретичною, очевидно викликані малими розмірами кристалітів. Відомо [225], що вплив поверхні проявляється особливо сильно, коли розміри кристалітів <100 нм.

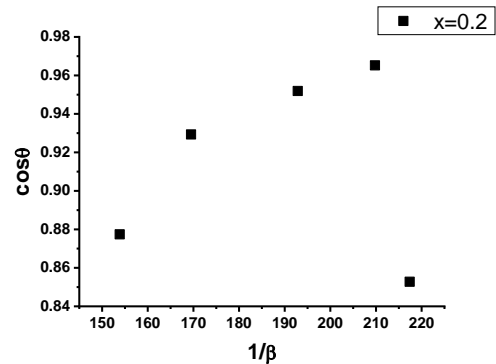
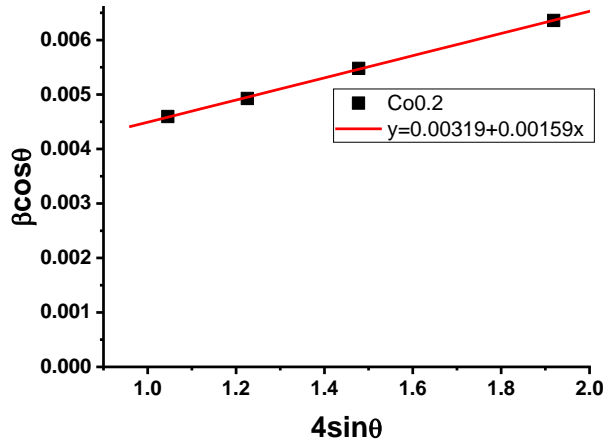
Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) визначалися з півширини ліній, використовуючи формулу Шеррера

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (4.1)$$

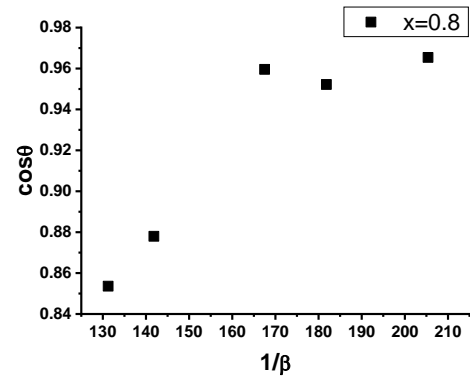
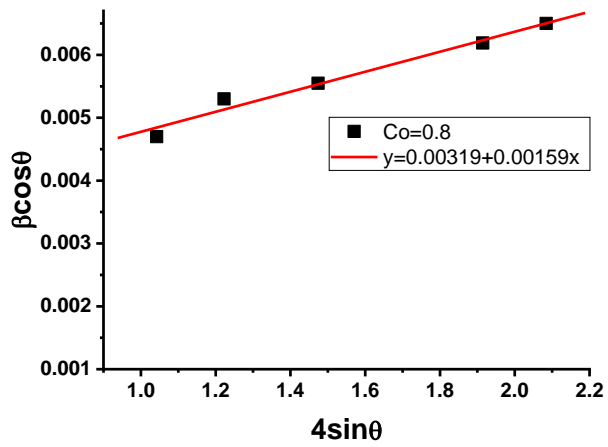
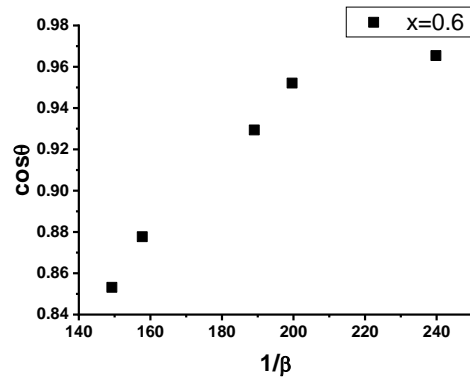
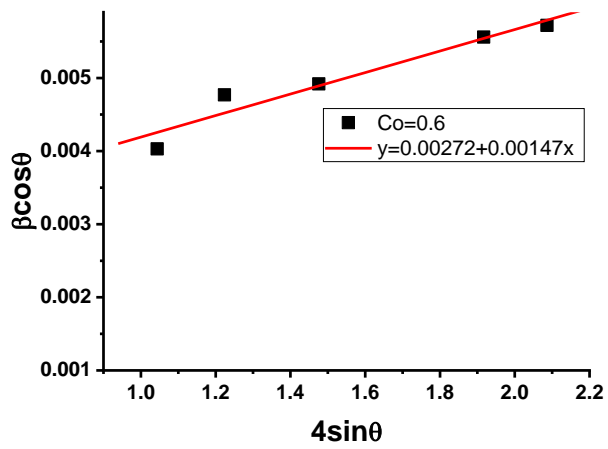
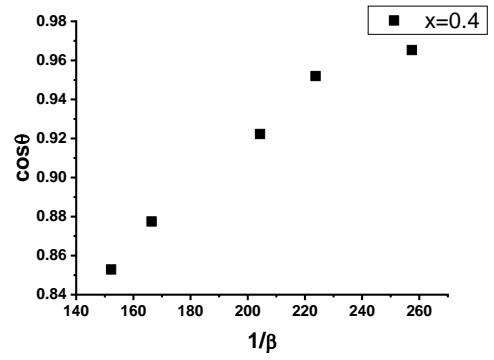
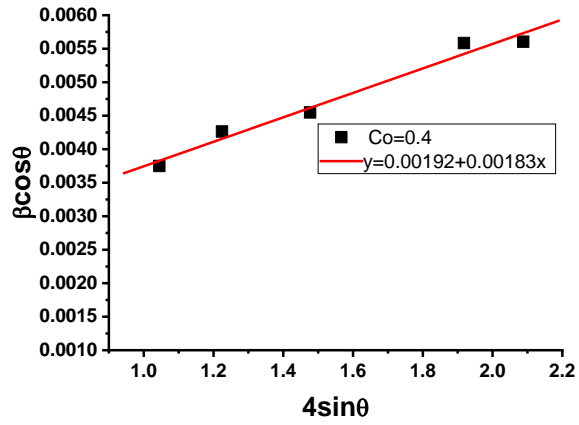
де  $\lambda$  - довжина хвилі X-випромінювання (1.54056Å),  $\theta$  - кут дифракцій головних рефлексів,  $\beta$  - ширина піка на половині висоти (FWHM) і  $k$ - константа Шеррера, що приймає значення 0.94 для частинок, близьких до сферичних кубічної симетрії [225]. Однак залежність  $\cos\theta$  від  $1/\beta$  (залежність Шеррера) не апроксимується добре лінією (рис. 4.5 справа), що вказує на присутність мікронапруг ґратки. Більш точний результат дає рівняння Вільямсона-Холла, яке пов'язує і розміри кристалітів, і мікронапруги у ґратці, що викликають уширення піка:

$$\beta = \beta_{size} + \beta_{strain} = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta, \quad (4.5)$$

де  $\varepsilon$  – параметр мікронапруг, а інші символи мають вищевказані значення. Залежність  $\beta \cos\theta$  від  $4 \sin\theta$  (W-H – залежність Вільямсона-Холла, рис. 4.5) являє собою набір точок з малим розкидом, що вказує на однорідність мікронапруг ґратки і, таким чином, ізотропну природу зразків.







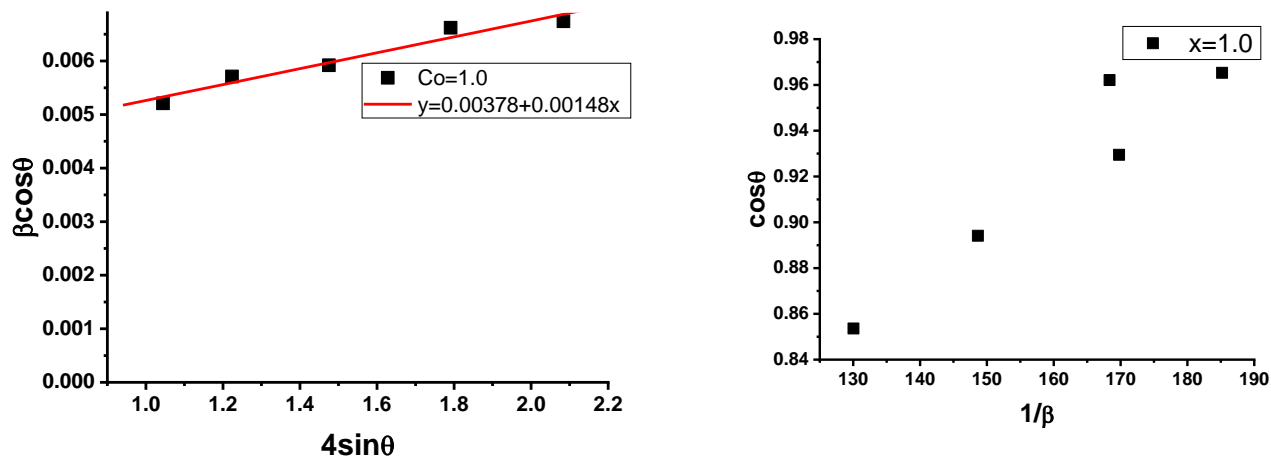


Рис. 4.5 – Залежності Вільямсона-Холла (зліва) і Дебая-Шеррера (справа) для наночастинок  $\text{Li}_{0.5-x/2}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.5-x/2}\text{O}_4$  з різним вмістом кобальту.

Більше того, залежність показує позитивний нахил, що відображає присутність еластичних напруг в наночастинках. Розміри кристалітів (зерен) і значення мікронапруг зразків, визначені відповідно з перетину і нахилу W-Н залежності, наведені в таблиці 4.4.

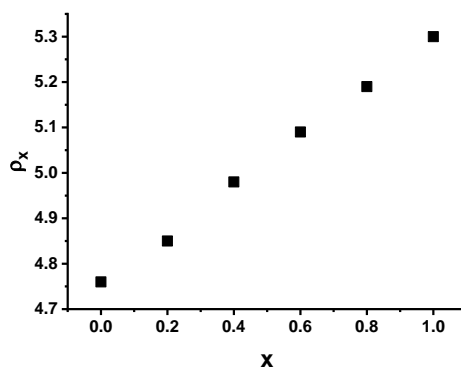


Рис. 4.6 Залежність рентгенівської густини від вмісту іонів кобальту

Як видно із залежності (рис. 4.6), при збільшенні вмісту іонів кобальту рентгенівська густина збільшується. Дане явище, очевидно, пов'язане зі збільшенням значення сталої ґратки і молярної маси синтезованого продукту. Причому, збільшення сталої ґратки слабше впливає на значення рентгенівської густини і, як результат, спостерігається майже монотонне збільшення останньої.

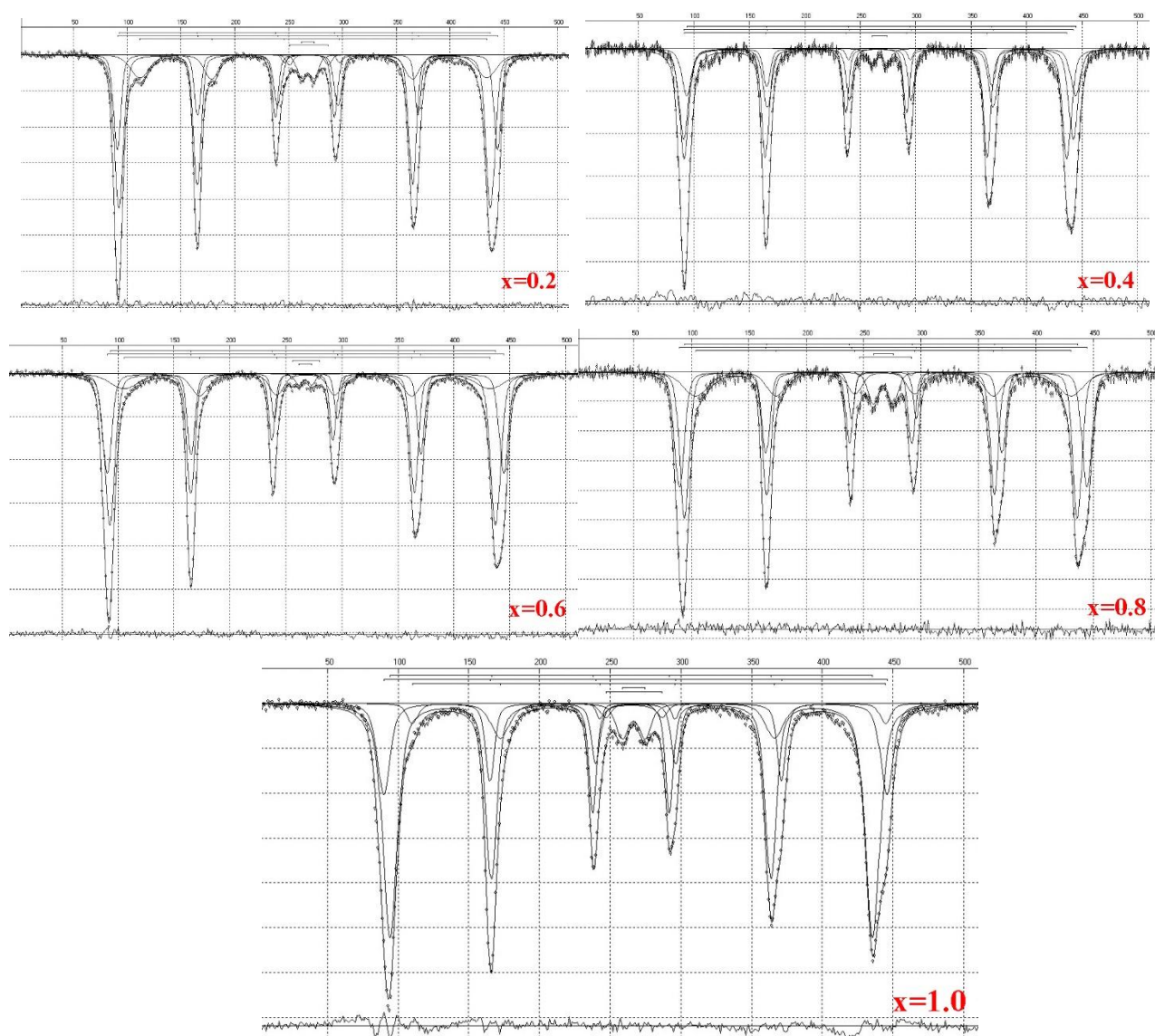
#### Таблиця 4.4

Структурно-морфологічні характеристики нанорозмірних кобальт-заміщених літєвих феритів складу  $Li_{0.5-x/2}Co_xFe_{2.5-x/2}O_4$

Вміст іонів $Co^{2+}$ x	молярна маса. М. г/моль	X-променева густина $D_x$ . г/см <sup>3</sup>	Стала ґратки. a . нм	Розміри кристалітів. D, нм	довжина стрибка $d_{A-A}$	довжина стрибка $d_{B-B}$
0.0	207.084	4.76	0.8330	42.3	0.1562	0.2945
0.2	212.592	4.85	0.8351	45.5	0.1566	0.2953
0.4	218.100	4.97	0.8351	36.4	0.1566	0.2953
0.6	223.607	5.13	0.8356	55.2	0.1567	0.2954
0.8	229.115	5.20	0.8365	36.4	0.1568	0.2957
1.0	234.623	5.30	0.8377	36.4	0.1571	0.2962
похибки	0.001	0.01	0.0001	0.1	0.0001	0.0001

Як видно з таблиці, явної тенденції впливу вмісту заміщуючого елемента на розміри кристалітів не спостерігається. Деяко більші значення ОКР для зразків  $x=0.0$  (42 нм) і  $x=0.6$  (55 нм), очевидно пов'язані зі швидкістю перебігу реакції автогоріння, яка залежить від співвідношення метал/паливо [226].

На рис. 4.6 наведені мессбауєрівські спектри  $^{57}Fe$  за кімнатної температури систем  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$ , де  $x=0.2;0.4;0.6;0.8$ , отриманих при рН реакційного середовища рівного 7. Усі отримані спектри являють собою суперпозицію трьох магнітовпорядкованих компонент і двох (для системи з  $x=0.4$  одного) парамагнітних дублетів.



Параметри розшифровки мессбауерівських спектрів для різного вмісту іонів кобальту наведені в таблиці 4.5.

**Таблиця 4.5**

Параметри розшифровки мессбауерівських спектрів системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$

Зразок	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$Li_{0.4}Fe_{2.4}Co_{0.2}O_4$	$Li_{0.3}Fe_{2.3}Co_{0.4}O_4$	$Li_{0.2}Fe_{2.2}Co_{0.6}O_4$	$Li_{0.1}Fe_{2.1}Co_{0.8}O_4$	$Fe_{2.0}Co_{1.0}O_4$
Is	0.2606	0.2471	0.3042	0.2588	0.2607	0.2592
Qs	-0.0169	0.0079	-0.0017	0.0082	0.0147	0.0085
H <sub>eff</sub>	496.87	506.08	501.17	496.44	492.96	491.70

S	51.04	16.96	44.76	49.81	43.26	61.43
G	0.4525	0.3112	0.2874	0.5071	0.4498	0.5690
Is	0.3557	0.5551	0.4021	0.3888	0.3751	0.4020
Qs	0.0080	-0.0106	-0.0147	-0.0209	-0.0295	-0.0117
H <sub>eff</sub>	507.76	514.82	512.33	510.55	511.39	512.84
S	40.29	14.31	38.29	30.19	31.30	23.34
G	0.3500	0.2468	0.2928	0.4601	0.4860	0.4972
Is	0.3356	0.1991	0.0775	0.4160	0.3422	0.6549
Qs	-0.504	0.0354	-0.0997	0.0536	-0.0566	0.3773
H <sub>eff</sub>	455.53	496.27	485.26	470.82	470.91	482.04
S	8.67	63.16	14.68	18.23	20.32	9.46
G	0.7760	0.6483	0.8838	103806	1.2216	0.4211
Is		0.0630	0.0489	0.3846	0.3589	0.3418
Qs		0.3569	0.3993	1.1134	0.7987	0.7457
S		3.53	2.27	0.32	4.93	4.21
G		0.3115	0.2406	0.1746	0.5090	0.4932
Is		0.0928		0.3662	0.4446	0.3489
Qs		1.0964		0.5305	2.1123	1.8486
S		1.16		1.44	0.19	1.55
G		0.2450		0.3828	0.1746	0.4360

Магнітні поля з порівняно більшими значеннями відповідають за октаедричне і тетраедричне оточення ядер  $^{57}\text{Fe}$ . Ці значення змінюються при збільшенні концентрації заміщуючого елементу. На рис. 4.7 наведено залежності величини магнітних полів  $^{57}\text{Fe}$  в окта-  $H_B$  і тетра-  $H_A$  оточенні. Збільшення значень ефективних магнітних полів у випадку  $x=0.2$ , очевидно можна пояснити особливостями структури. Як видно з рис. 4.4, саме для цього складу ( $x=0.2$ )

спостерігається різке зменшення радіусів обох порожнин, що призводить до зменшення відстаней міжграткової надобмінної взаємодії і, як наслідок, збільшення значень ефективних магнітних полів для даного складу.

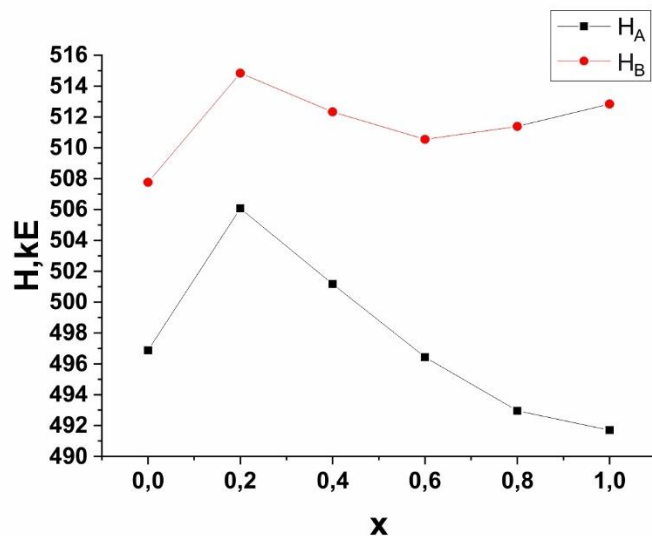


Рис.4.7. Залежність магнітних полів  $H_A$  і  $H_B$  від вмісту кобальту в системі  $Li_{0,5-x/2}Co_xFe_{2,5-x/2}O_4$

Присутність третьої магнітовпорядкованої компоненти на мессбауерівських спектрах зі значеннями ефективних магнітних полів на кілька десятків кілоЕрстед менших, ми віднесли до ядер  $^{57}Fe$ , що знаходяться в поверхневому шарі. Зменшення ефективних магнітних полів на ядрах  $^{57}Fe$  пов'язане з різною кількістю непрямих обмінних зв'язків для внутрішніх і для поверхневих іонів заліза, які позбавлені значної частини таких зв'язків [227]. Ідея запропонованого нами методу оцінки розмірів кристалітів ґрунтується на виділенні підспектра, характеристики якого наводилися вище. Іншими словами, підспектр, величина надобмінного поля якого на декілька десятків кілоЕрстед менша за величини надобмінних полів, зумовлених іонами заліза в окта- та тетрапідрешітках, відноситься до заліза, що знаходиться в поверхневому стані, оточення якого відрізняється від оточення внутрішніх іонів заліза. Зменшення ефективних магнітних полів на ядрах  $^{57}Fe$  для поверхневих іонів складає приблизно 50кЕ. Це зменшення пов'язане з різною кількістю непрямих

обмінних зв'язків для внутрішніх і зовнішніх іонів заліза, які позбавлені значної частини таких зв'язків. В роботах [228, 229] на основі методу молекулярних орбіталей в наближенні лінійної комбінації атомних орбіталей були зроблені оцінки вкладів в ефективне магнітне поле від кожного з непрямих обмінних зв'язків для іона  $Fe^{3+}$  в структурі шпінелі. Ці вклади для А і В позицій склали відповідно 8 і 12 кЕ. Оскільки для іонів заліза в А позиції в найближчому катіонному оточенні знаходиться 12 іонів заліза в В позиціях, а для іонів заліза в В позиції – 6 іонів заліза в А положеннях, відсутність половини зв'язків для поверхневих атомів повинна призвести до зменшення ефективних магнітних полів на декілька десятків кЕ, що узгоджується з експериментальними даними. Якщо виходити з наближення про сферичну форму частинок, то за результатами розшифровки мессбауерівських спектрів можна виділити ту частину  $S_e$  сумарної площі мессбауерівського спектру  $S = S_i + S_e$ , яка відповідає поверхневим атомам заліза. За цими даними можна оцінити розмір частинок. Дійсно, приймаючи об'єми поверхневої і внутрішньої областей рівними відповідно  $V_e = 4\pi r^2 \Delta r$  і  $V_i = \frac{4}{3}\pi r^3$ , де  $r$  – радіус частинки,  $\Delta r$  – товщина поверхневої

області, будемо мати наближено  $\frac{S_e}{S_i} = \frac{3\Delta r}{r}$ .

Взявши у розрахунок значення площ під підспектрами, можна наближено оцінити розміри частинок. В таблиці 4.4 поряд з даними про розміри кристалітів, отриманих з х-променевих даних, наведено розраховані дані з мессбауерівських експериментів. Близькі значення обох результатів свідчать про правомочність даного методу оцінки.

Парамагнітний дублет з малим значенням квадрупольного розщеплення також служить критерієм оцінки розмірів кристалітів. На рис. 4.8 наведено зміну розмірів кристалітів і площі парамагнітного дублету від вмісту іонів кобальту.

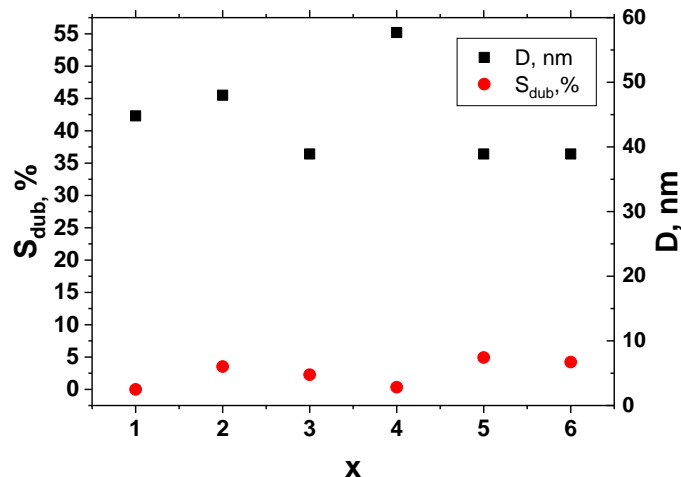


Рис. 4.8 Залежність розмірів кристалітів і площі під парамагнітним дублетом з малим значенням квадрупольного розщеплення від вмісту іонів кобальту.

Як видно з рисунка, спостерігається обернена залежність між вказаними параметрами, що може також служити критерієм оцінки розмірів синтезованого фериту. При зменшенні розмірів кристалітів площа під дублетом збільшується.

Таким чином, спосіб отримання і хімічний склад синтезованого продукту вносять значний вклад у зміну властивостей матеріалу, що вказує на можливість планомірної модифікації властивостей матеріалу з огляду на особливості його застосування.

## 4.2. Провідні та діелектричні властивості Со-заміщених літій-залізних феритів

### 4.2.1. Вплив заміщення іонами кобальту на частотні залежності діелектричної сталі

Діелектричні параметри вимірювалися на частоті в діапазоні від 0.01 Гц до  $10^5$  Гц при кімнатній температурі і наведені на відповідних рисунках. Діелектрична стала ( $\epsilon'$ ) характеризує здатність матеріалу до накопичення електричного заряду. На рис.4.9 наведена залежність дійсної частини діелектричної проникності від частоти.



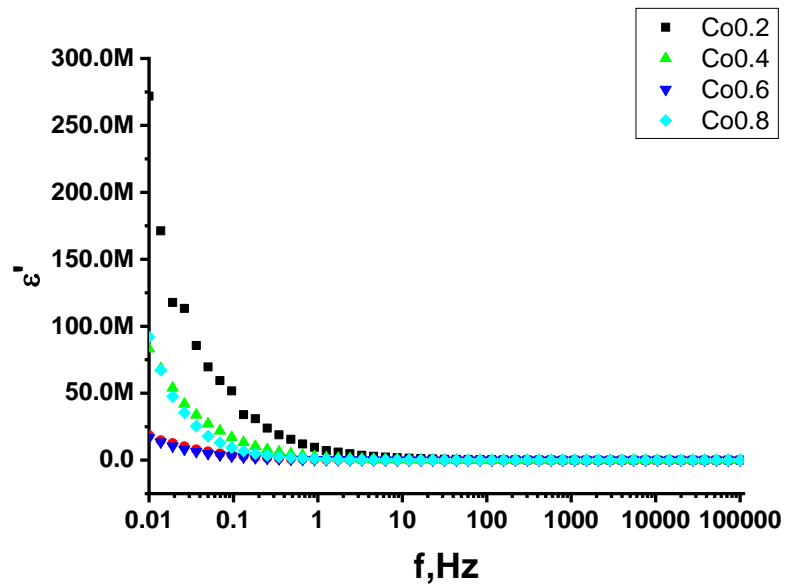


Рис. 4.9 Частотна залежність дійсної частини діелектричної проникності Со-заміщених літієвих феритів

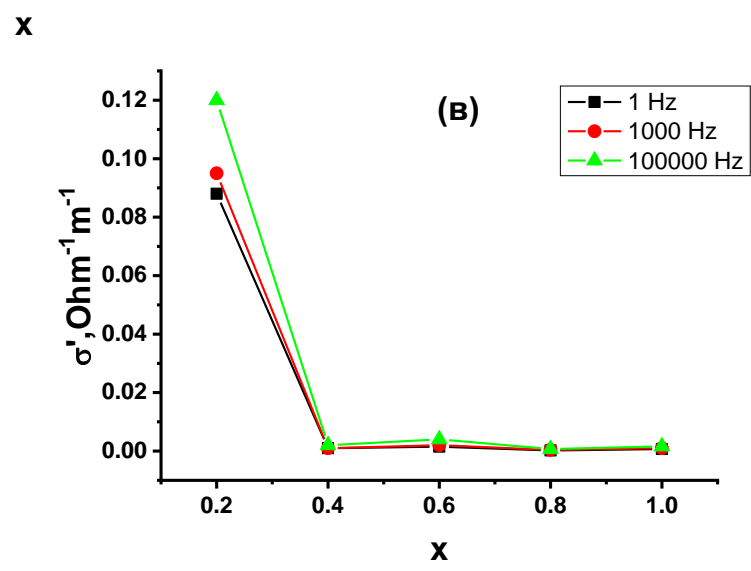
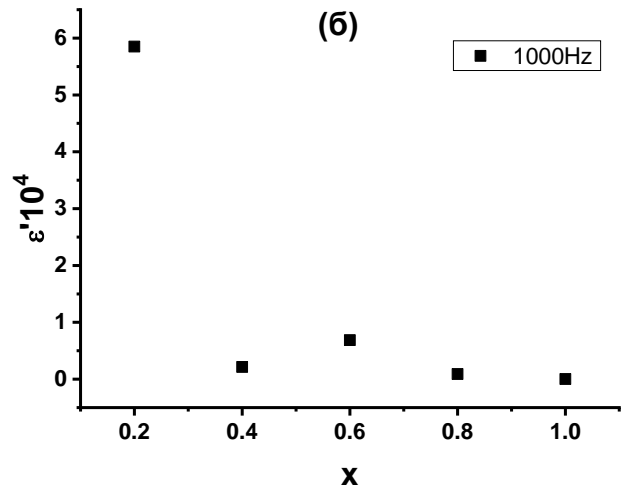
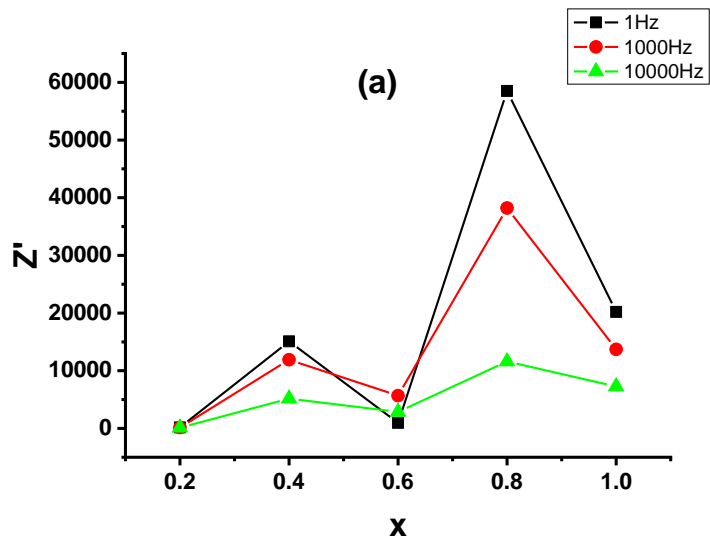
З рисунка видно, що при збільшенні частоти діелектрична стала зменшується і приймає сталі значення в області високих частот. Зменшення діелектричної сталої в низькочастотній області є дуже швидким і стає повільнішим при збільшенні частоти [230]. Діелектрична стала феритів пов'язана з процесом провідності. Фактично відповідальним за цю провідність є стрибок електрона між  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ .

Поляризація, що має місце на границях зерен внаслідок локального зміщення зарядів, є в основному наслідком стрибка електрона. Такі зміни діелектричної сталої з частотою у феритах можна пояснити на основі моделі Максвела-Вагнера [231]. Згідно цієї моделі, діелектрична структура феритового матеріалу є комбінацією двох шарів. Перший шар складається з великих феритових зерен і виступає як провідний шар, інший з границями зерен має слабку провідність (інакше високий опір). В процесі стрибка електрон затримується на границі зерен внаслідок високого опору і, в результаті, виникає поляризація. Частота стрибка не встигає слідувати за зміною прикладеного поля при високих частотах і, як наслідок, діелектрична стала залишається практично незмінною в області високих частот.

Поведінку діелектричної сталої у випадку осциляції вільних диполів в прикладеному полі можна пояснити наступним чином.

При дуже низьких частотах, де  $\omega \leq 1/\tau$  (де  $\tau$  - час релаксації), диполі орієнтуються вздовж прикладеного поля і  $\varepsilon' = \varepsilon_s$  ( $\varepsilon_s$  - діелектрична стала у квазістатичному полі). Із збільшенням частоти, коли  $\omega < 1/\tau$ , диполі не встигають за прикладеним полем і відстають від поля, в результаті діелектрична стала зменшується. Коли частота досягає характеристичної частоти  $\omega = 1/\tau$ , діелектрична стала зменшується, що є процесом релаксації. При дуже високих частотах ( $\omega \geq 1/\tau$ ) диполі не встигають слідувати за прикладеним полем і  $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$  ( $\varepsilon_\infty$  є високочастотне значення  $\varepsilon'$ ). Ця тенденція показана на рис. 4.9 що є залежністю дійсної частини діелектричної сталої від частоти. З рисунку чітко видно, що значення  $\varepsilon'$  є дуже великим при низьких частотах, при збільшенні частоти зменшується і стає майже сталою. Зазвичай вклад у поляризацію вносять дипольна, електронна, іонна і міжгранична поляризація. Дипольна і міжгранична поляризації ефективні при низьких частотах. Електронна поляризація домінує при дуже високих частотах і її вкладом в загальну поляризацію для досліджуваної області частот можна знехтувати. Явище дипольної поляризації є відповідальним за високе значення  $\varepsilon'$  в області низьких частот. Також велике значення  $\varepsilon'$ , що спостерігається при дуже низьких частотах, можна пояснити накопиченням заряду на границях зерен всередині об'єму зразка. Це явище називається міжграничною поляризацією Максвелла-Вагнера, а також в окремих випадках має місце поляризація між зразком і електродами (у випадку електрохімічної комірки), так звана просторово-зарядна поляризація.

Зміна діелектричної сталої при збільшенні концентрації іонів кобальту наведена на рис. 4.10 (а).



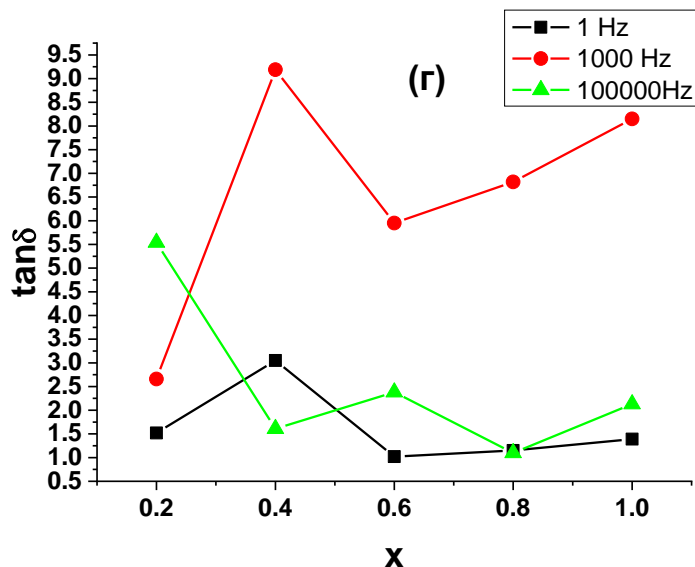


Рис. 4.10. Залежність дійсної частини імпедансу (а), дійсної частини діелектричної сталої (б) , ас провідності (в) та тангенсу втрат (г) від вмісту іонів кобальту в системах складу  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$

З рисунка видно, що значення діелектричної сталої збільшується до  $x=0.6$ , а потім зменшується при збільшенні вмісту іонів кобальту. Збільшення діелектричної сталої із збільшенням концентрації іонів кобальту може бути наслідком впровадження іонів домішкового елементу і спотворенням ґратки літєвого фериту. В результаті збільшуються довжини зв'язків Fe-O і Co-O в октаедричних В позиціях, результатом чого є збільшення поляризаційної здатності, і, відповідно, - збільшення діелектричної сталої [232,233].

Kambale та ін. [234], López-Ortega та ін. [235] виявили подібну тенденцію залежності діелектричної сталої від частоти для різних RE іонів заміщення Со-феритів чи Ni-феритів. Також в літературі було зазначено, що включення іонів Со у ґратку фериту призводить до збільшення опору і діелектричної сталої [236, 237].

Заміщені іони Со в літєвих феритах мають сильну перевагу до октаедричних В позицій, як показано на основі наближення за Рітвельдом даних, наведених в таблиці 4.2. Внаслідок цього іони  $Fe^{3+}$  переходять з В-позицій в А-позиції, і, в результаті, зменшується концентрація іонів  $Fe^{3+}$  в В-позиціях. Як наслідок, переміщення

електронів між  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$  буде послаблюватися і буде зменшуватися поляризація. Відповідно діелектрична стала зменшується при збільшенні вмісту Co до значень менших за 0.6.

#### 4.2.2. Тангенс діелектричних втрат

Зміна тангенсу діелектричних втрат з частотою наведено на рис.4.11.

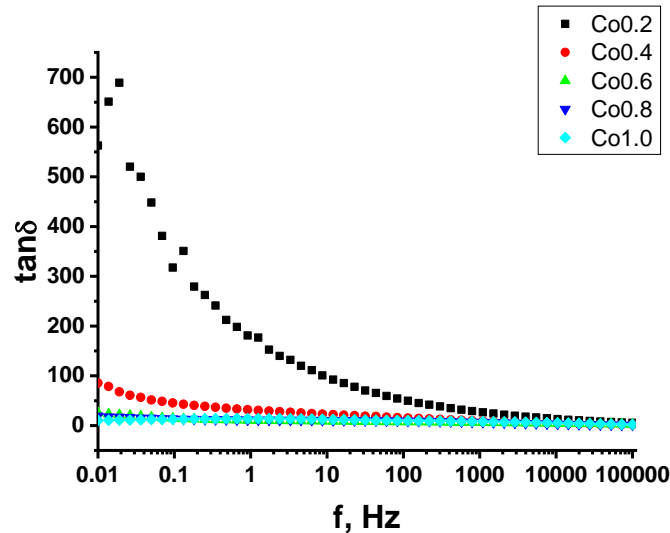


Рис. 4.11. Зміна тангенсу втрат системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$  з частотою

На рисунку чітко видно дисперсію, як і у випадку діелектричної сталої. При низьких частотах діелектричний тангенс втрат є великий і стає сталим при високих частотах внаслідок зменшення поляризації при високих значеннях частоти прикладеного поля [234]. Спостережувана зміна тангенсу втрат з частотою може бути описана на основі механізму провідності в феритах, який відомий як феноменологічна модель Купса [238].

Згідно моделі Купса, на низьких частотах вплив границь зерен домінує і, в результаті, спостерігається великий опір в області низьких частот, що супроводжується високим значенням тангенсу втрат. Як результат, необхідно затратити багато енергії для здійснення електронного обміну між іонами  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$ , а отже спостерігаємо велике значення енергії втрат. В той час як при високих частотах

для електронного обміну  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$  необхідна мала енергія, і, в результаті, спостерігається низький опір і мале значення енергії втрат [239].

З рис.4.11 ясно видно, що тангенс втрат для феритів складу  $x=0.2$ , тобто для мінімального кобальтового заміщення фериту, має максимум в області низьких частот. Із збільшенням концентрації Co значення тангенсу втрат має тенденцію до зменшення. З рисунку видно, що ферит складу  $x=0.6$  виявляє найменше значення тангенсу втрат з максимальним значенням діелектричної сталої. Ця зміна може бути наслідком зміни опору зразків при збільшенні вмісту Co. Ці феритові матеріали з низькими діелектричними втратами є бажаними для високочастотних записуючих чи відтворюючих елементів у електронних структурах.

### 4.2.3. АС провідність

Зміна АС провідності кобальтових феритів, заміщених іонами Co при кімнатній температурі, наведена на рис.4.12.

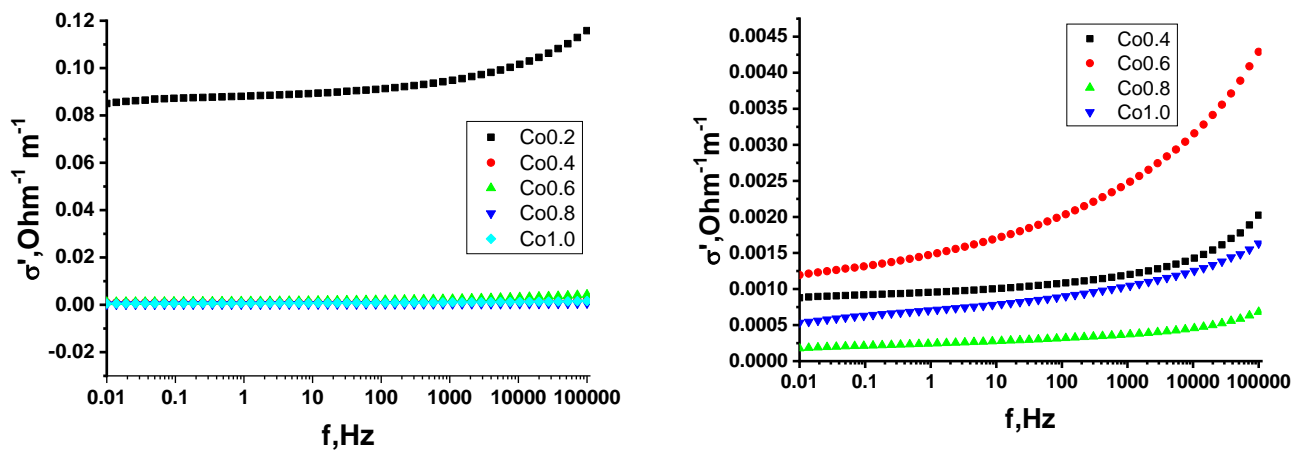


Рис.4.12 Зміна провідності системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$  з частотою

З рисунку видно, що система з найменшим вмістом іонів кобальту ( $x=0.2$ ) має найбільшу провідність, яка майже на порядок відрізняється від провідності решти систем. Як видно з рис. 4.12(б), зі збільшенням вмісту іонів кобальту провідність зменшується немонотонно. Так, найбільшу провідність має система з вмістом іонів

кобальту  $x=0.2$ , а найменшу –  $0.8$ . Таку поведінку АС провідності, очевидно, можна пояснити особливостями катіонного розподілу іонів за підґратками.

При збільшенні частоти АС провідність феритів всіх складів збільшується, що є нормальною поведінкою феритів. Провідність феритів є наслідком обміну електронів між іонами  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$ . Із збільшенням частоти прикладеного поля провідні зерна стають більш активні. Як наслідок, частота стрибків електронів між  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  збільшується. Таким чином, провідність збільшується і опір зменшується із збільшенням частоти. З рис. 4.12 видно, що АС провідність зменшується зі збільшенням вмісту Со в  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$  наноферитах. АС провідність є пропорційною до діелектричної сталої і тангенсу втрат. Подібну поведінку АС провідності спостерігали у випадку кобальт заміщених Ni-Cd феритів і кобальт заміщених літієвих феритів [239,240].

### 4.3. Імпедансні вимірювання

Комплексний імпеданс досліджуваних Со заміщених літієвих феритів здійснювали при кімнатній температурі при частотах від  $0.01$  Гц до  $10^5$  Гц з використанням імпедансного спектрометра. Було показано, що провідність керамічних матеріалів основним чином викликана впливом зерен і границь зерен під дією зовнішніх факторів, таких як частота і температура. Було виявлено, що у феритах границі зерен з малою провідністю більш активні при низьких частотах, тоді як стрибок між іонами  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  не ефективний. Коли частота прикладеного поля збільшується, провідні зерна стають більш активними, забезпечуючи стрибок між іонами  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ . Механізм провідності в феритах при кімнатних і близьких до них температурах є наслідком впливу зерен і границь зерен.

Імпедансний аналіз надає інформацію про активний (дійсна частина) і реактивний (уявна частина) компоненти опору в феритовому матеріалі. Зміна уявної

частини комплексного імпедансу ( $Z''$ ) для феритів всіх складів від прикладеної частоти при кімнатній температурі наведена на рис. 4.13.

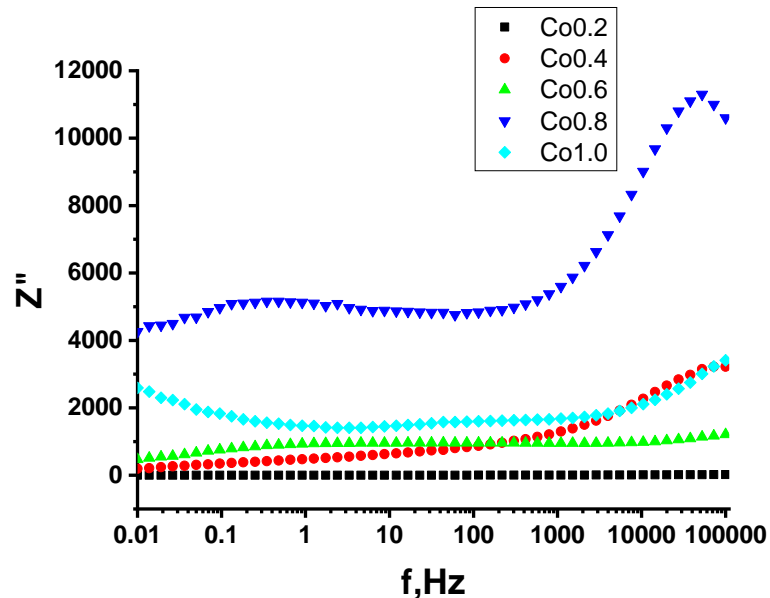


Рис. 4.13. Залежність уявної частини імпедансу ( $Z''$ ) від частоти

З рисунка видно, що зі збільшенням частоти значення  $Z''$  змінюється. Це свідчить, що провідність з частотою для даних феритів змінюється по різному для всіх складів. Вплив іонів Co на імпеданс показано на рисунку 4.13. З рисунка 4.13 видно, що зі збільшенням вмісту іонів Co імпеданс зменшується для складів  $x=0.2$ ,  $0.6$  і  $1.0$  і збільшується для  $x=0.4$  і  $0.8$ .

Оскільки провідність є наслідком впливу зерен і границь зерен, комплексний імпеданс дає зв'язок між дійсною ( $Z'$ ) і уявною ( $Z''$ ) частинами імпедансу. Залежно від електричних властивостей, картина комплексного імпедансу, яка також відома як діаграма Нейквіста чи діаграма Коул-Коула (уявна частина комплексного імпедансу від дійсної частини комплексного імпедансу), може давати три півкола. Якщо іонна поляризація у феритах відсутня, можливі тільки два півкола, які є наслідком просторово-зарядної і орієнтаційної поляризації у феритовому матеріалі. Перше півколо у низькочастотній області представляє опір границь зерен ( $R_{gb}$ ). Друге півколо, отримане в області високих частот, відповідає опорі зерен ( $R_g$ ) [241, 242].



Діаграми Коул-Коула феритів різних досліджуваних складів при кімнатній температурі в діапазоні частот від 10Гц до 10МГц, наведені на рис. 4.14.

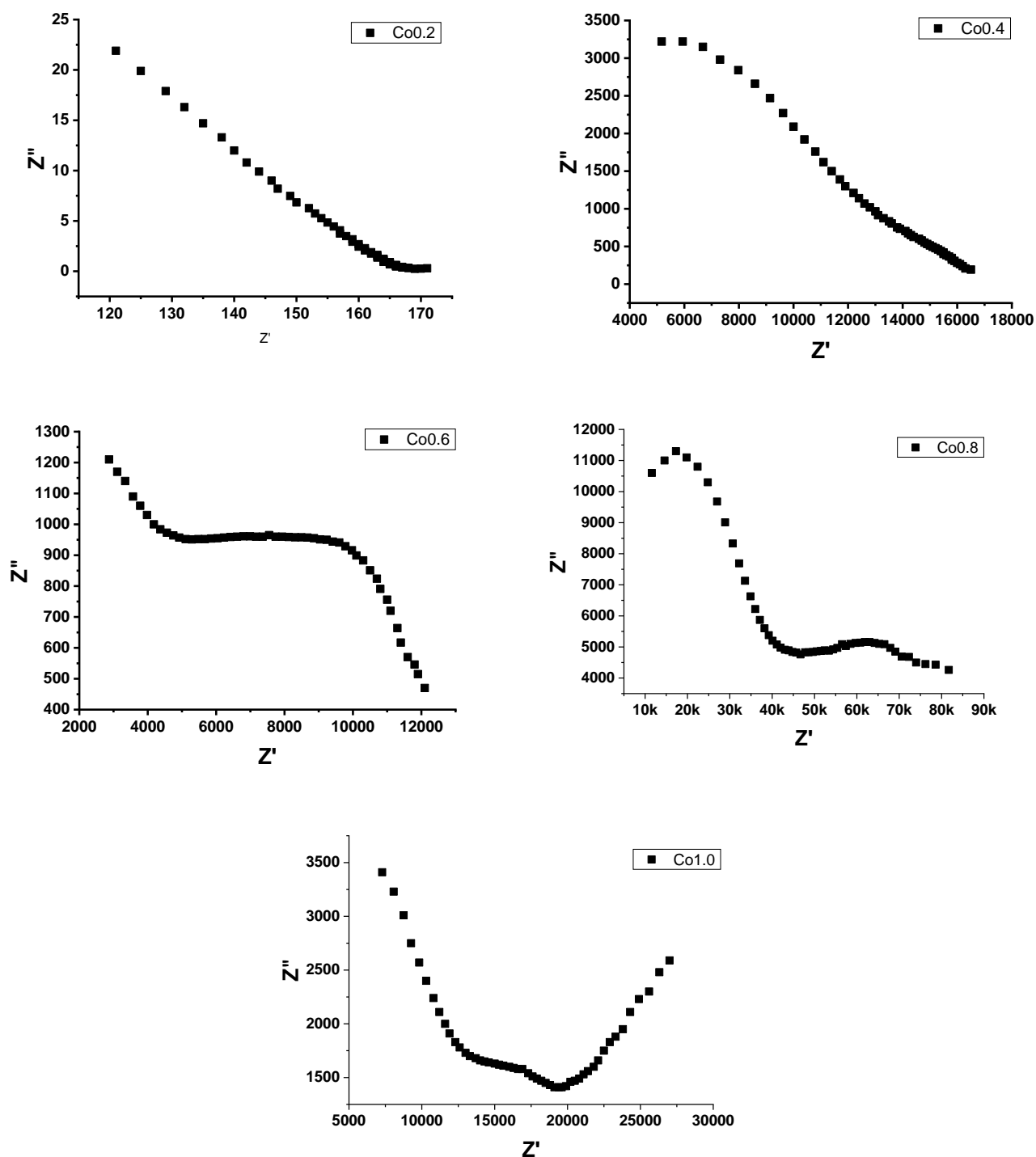


Рис.4.14. Діаграми Нейквіста систем складу  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Co_xO_4$

В таблиці 4.6 наведені розраховані за методом найменших квадратів різні імпедансні параметри, такі як опір границь зерен ( $R_{gb}$ ), опір зерен ( $R_g$ ), ємність границь зерен ( $C_{gb}$ ) і ємність зерен ( $C_g$ ). Розраховані дані опору і ємності, що відповідають зернам і границям зерен, відповідно, отримані з діаграм Нейквіста при наближенні за допомогою еквівалентних схем для системи кобальт-заміщених наночастинок літійового фериту (табл. 4.6).

**Таблиця 4.6**

Електричні параметри, отримані за допомогою представлення імпедансу у вигляді еквівалентних схем

Вміст іонів кобальту, x	$R_g$ (k $\Omega$ )	$R_{gb}$ (k $\Omega$ )	$C_g$ (F)	$C_{gb}$ (F)
0.2	2	2200	$3.77 \times 10^{-6}$	$6.89 \times 10^{-8}$
0.4	1	55500	$2.27 \times 10^{-6}$	$2.87 \times 10^{-8}$
0.6	1.5	15000	$7.08 \times 10^{-6}$	$5.31 \times 10^{-8}$
0.8	15	7650	$2.08 \times 10^{-6}$	$3.20 \times 10^{-8}$
1.0	2	3850	$4.82 \times 10^{-6}$	$3.60 \times 10^{-8}$

З діаграм опору вимірювалися з перетину колових арок і осі  $Z'$ , тоді як значення ємності було розраховане з висоти колових арок [243]. Діаграми Коул-Коула для всіх феритів показали тільки одне півколо, що відповідає провідності внаслідок границь зерен у низькочастотній області. Цей факт припускає, що механізм провідності в даних заміщених літійових феритах реалізується головним чином по границях зерен. Це також підтверджується даними таблиці, де опір границь зерен ( $R_{gb}$ ) має значення дуже близьке до опору зерен ( $R_g$ ). Серед всіх складів ферит з  $x=0.2$  має найвище значення  $R_{gb}$  порівняно з іншими складами. Також видно, що зі збільшенням вмісту Co іонів значення  $R_{gb}$  зменшується.

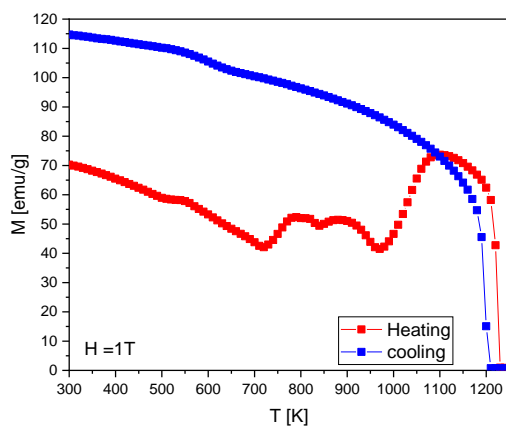
#### 4.4. Магнітні вимірювання

За допомогою вібраційного магнетометра зразків були проведені магнітні дослідження порошків синтезованих систем в діапазоні прикладених магнітних полів  $\pm 15000$  Гц.

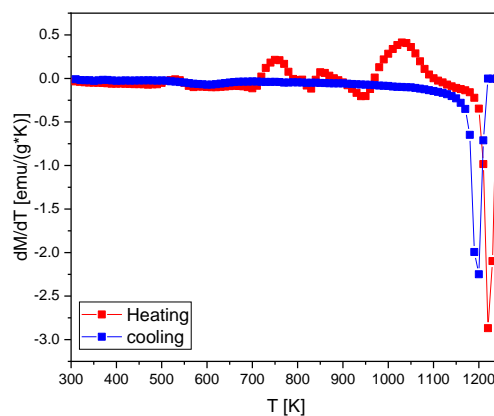
Спочатку вимірювання здійснювалися в *ZFC* умовах у прикладеному магнітному полі (В) 1 Тл від 300К до 1200К. При 300К були проведені вимірювання намагніченості (М) від В. Так, *FC* вимірювання проводились від 1200К до 300К в прикладеному магнітному полі 1Тл.

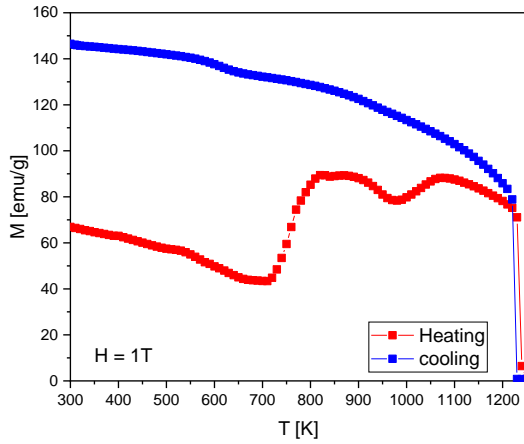
На рис. 4.15 наведено залежність магнітної сприйнятливості від температури для синтезованих систем.

На рис. 4.15 (б) наведена температурна залежність похідної від магнітної сприйнятливості. Як видно з рисунку, спостерігаються відхилення режиму нагрівання при температурах 749, 830 і 1030К, що, характеризує зміну структури феромагнітного матеріалу. В даному випадку при температурі 749К спостерігається трансформація ґратки з впорядкованого до розвпорядкованого стану, спричиненого впливом наведеного температурного фактору на фоновий спектр вихідного зразка. 1030К - це температура фазового переходу феромагнітний – парамагнітний стан.

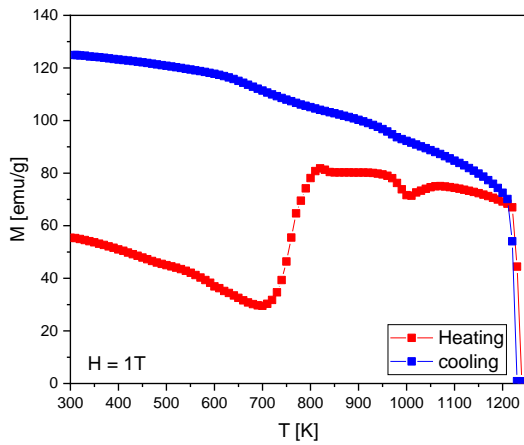
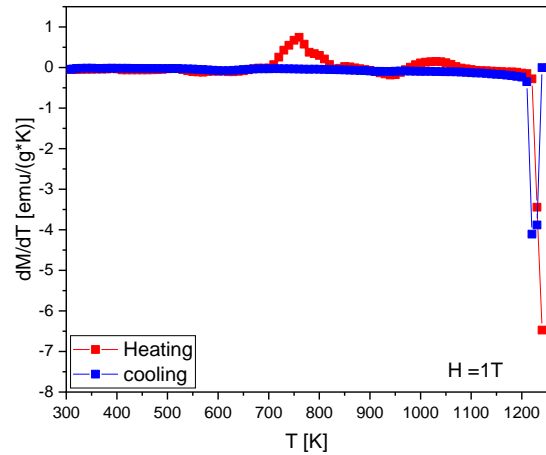


$x=0.4$





$x=0.8$



$x=1.0$

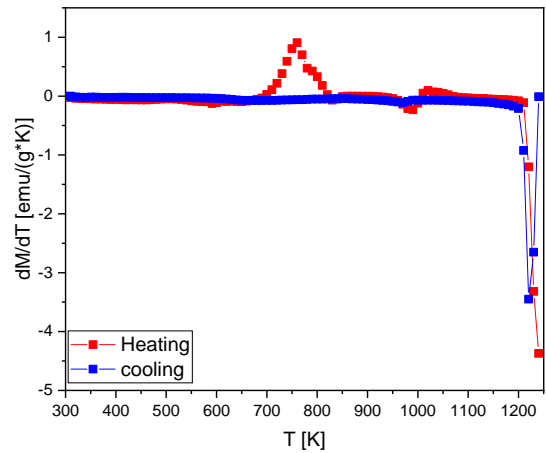


Рис. 4.15. Залежність а) магнітної сприйнятливості від температури нанорозмірних літєвих феритів, заміщених іонами кобальту; б) диференціал намагніченості від температури

На рис. 4.16 і 4.17 наведено порівняння температурних залежностей магнітної сприйнятливості для зразків з різним вмістом кобальту

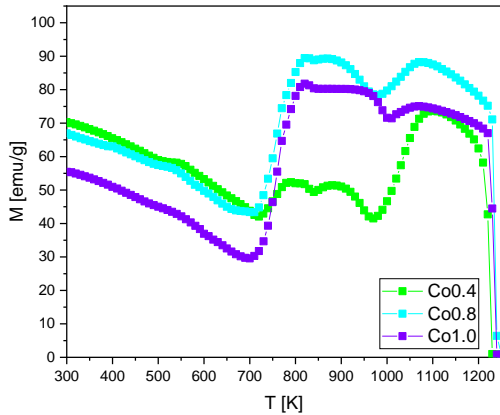


Рис. 4.16. Залежність намагніченості насичення від температури в режимі нагрівання від 300 до 1200К

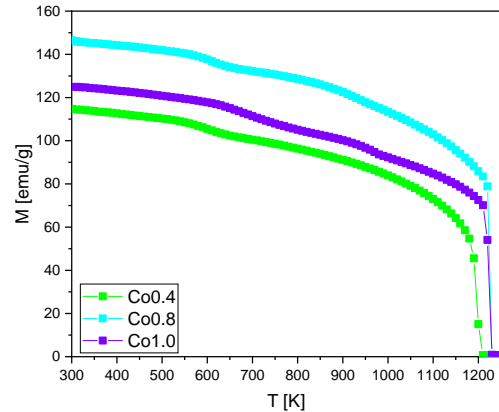


Рис. 4.17. Залежність намагніченості насичення від температури в режимі охолодження від 1200 К до 300 К

Як видно з рисунків, заміщення відіграє суттєву роль у формуванні магнітних властивостей системи. Так, максимальні значення намагніченості як в режимі нагрівання, так і в режимі охолодження має система з вмістом кобальту 0.8. При збільшенні вмісту останнього, намагніченість зменшується. Очевидно, цей факт пов'язаний з тим, що іони заліза мають вищий магнітний момент на формульну одиницю ніж іони кобальту (5 проти 3) і при збільшенні вмісту останнього результуюча намагніченість зростає. Нижчі значення намагніченості при  $x=0.4$  порівняно зі значенням  $x=0.8$  пояснюється тим, що заміщуються як іони заліза (магнітні), так і іони літію (немагнітні), так, що при заміщенні результуюча намагніченість зростає. При останньому заміщенні ( $x=1.0$ ), літію в системі вже немає, тобто заміщується тільки залізо, що і спричиняє зменшення результуючої намагніченості.

На рис. 4.18 наведено криві перемагнічування (петлі гістерезису) для зразків з  $x=0.4, 0.8$  і  $1.0$ . Зліва представлені збільшені фрагменти петель поблизу нуля.

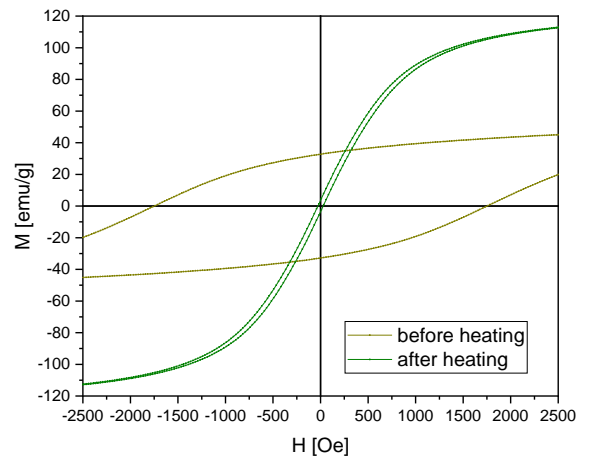
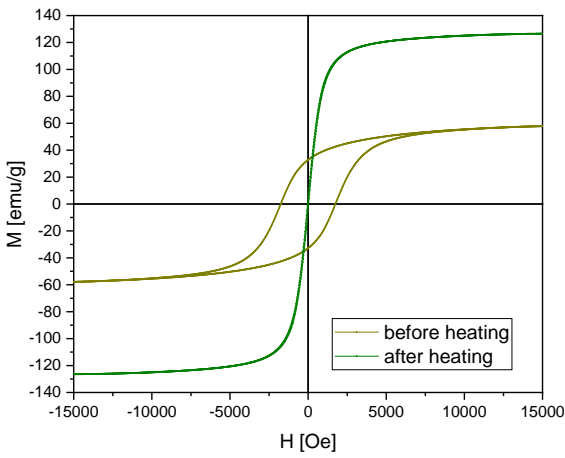
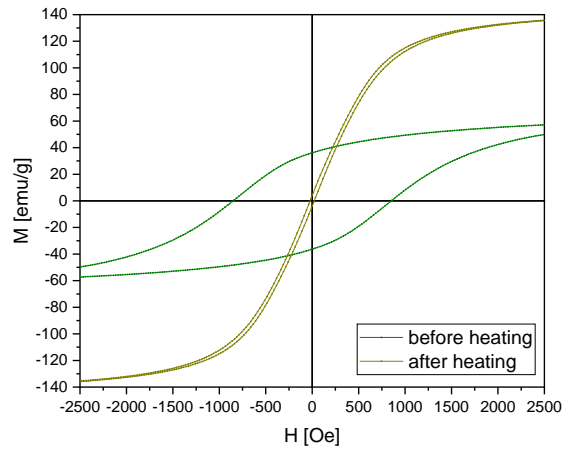
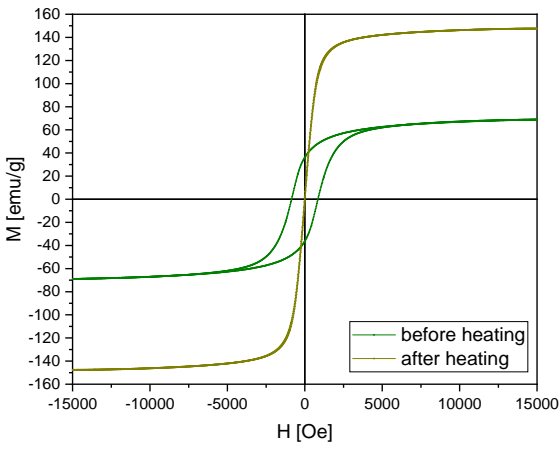
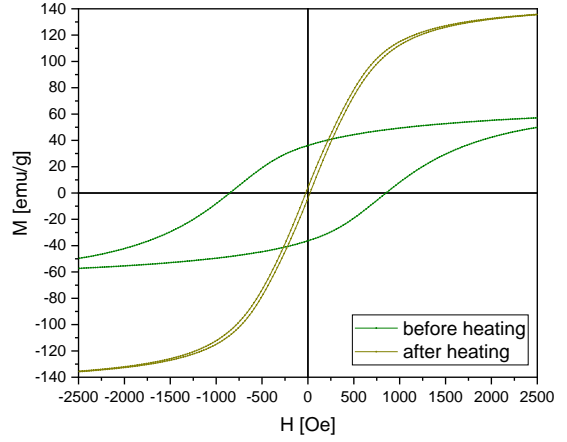
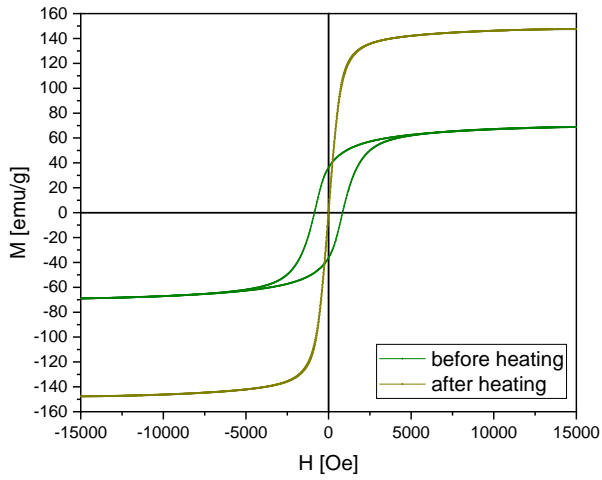


Рис. 4.18. Петлі гістерезису порошоків досліджуваних систем при зміні магнітного поля 15 кЕ.

Як видно з рисунка, при збільшенні вмісту кобальту ширина петлі збільшується, однак значення намагніченості насичення при збільшенні вмісту допійованої компоненти змінюється немонотонно. На рис 4.19 наведена порівняльна залежність петель гістерезису при різному вмісті кобальту.

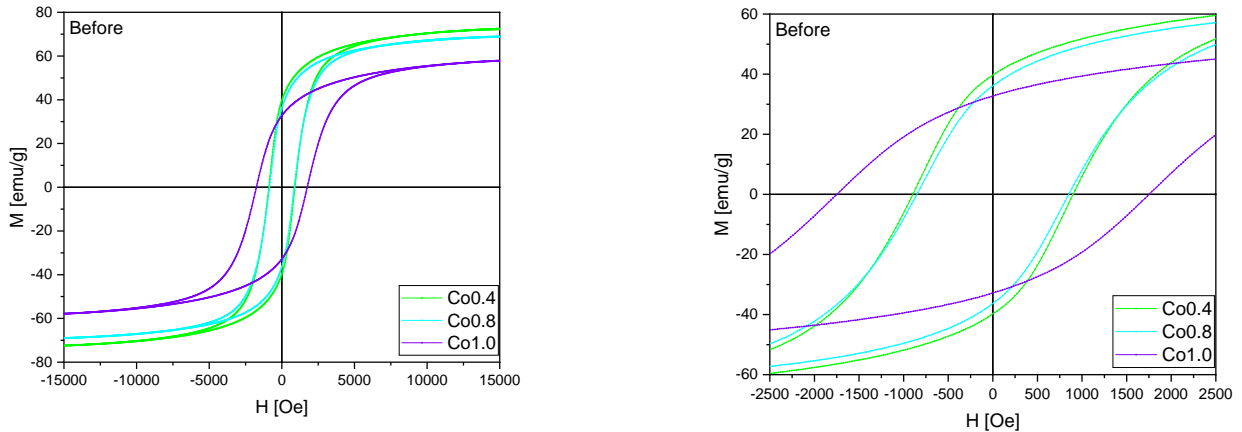


Рис. 4.19. Залежність намагніченості від магнітного поля до нагрівання і наступного охолодження до 300 К для систем з вмістом кобальту 0.4, 0.8, 1,0

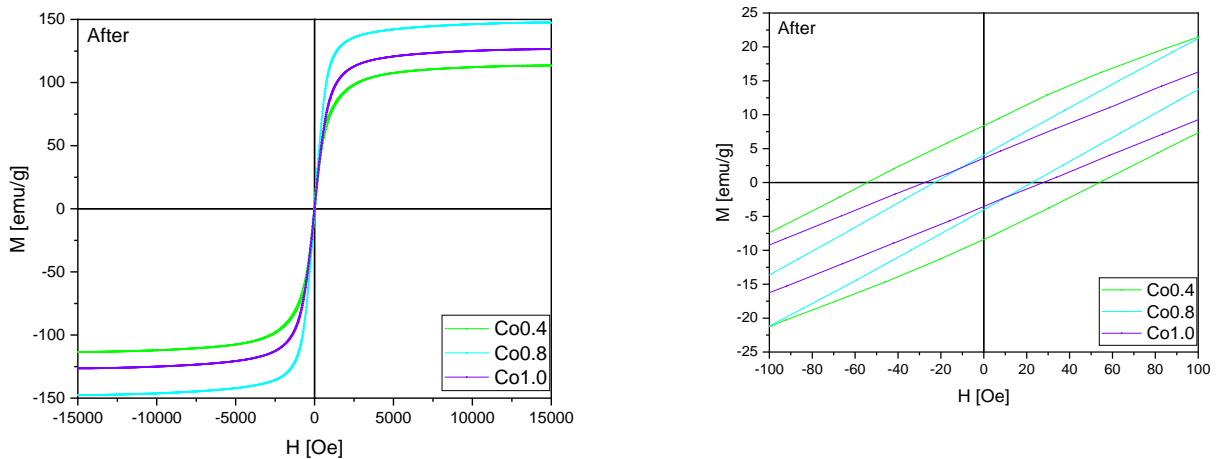


Рис. 4.20. Залежність намагніченості від магнітного поля після нагрівання і наступного охолодження до 300 К для систем з вмістом кобальту 0.4, 0.8, 1,0

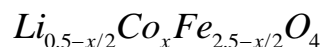
Як було зазначено раніше з *XRD* даних, зразки, синтезовані при різному вмісті іонів кобальту, характеризуються єдиною фазою літєвого фериту (рис. 4.2). *SEM* зображення цих зразків (рис. 4.5) показали, що у випадку зразків з  $x=0.4, 0.8, 1,0$

розміри кристалітів майже однакові і складають 36,4 нм. Це говорить про те, що зміна магнітних характеристик визначається тільки впливом заміщення, а не морфологією чи зміною розмірів частинок.

Проведені магнітні вимірювання показали, що при збільшенні вмісту кобальту в складі фериту ширина петлі гістерезису зростає. Це вказує на те, що магнітом'який матеріал змінюється до магнітожорсткого при введенні кобальту в склад фериту. В шпінельних феритах магнітні моменти А і В підграток є антипаралельні один до одного і виявляють феромагнетизм з намагніченістю  $M (M_B - M_A)$ . З отриманих результатів можна зробити висновок, що в нанокристалічних  $Li - Co$  феритах намагніченість насичення ( $M_s$ ) і залишкова намагніченість ( $M_r$ ) збільшуються зі збільшенням вмісту  $Co$  до значення  $x=0.4$ , а далі зменшуються, як це видно з табл. 4.7.

**Таблиця 4.7**

Магнітні характеристики нанорозмірних кобальт-заміщених літєвих феритів складу



Склад x	Молярна маса μ	Коерцитивна сила Hc	Залишкова намагніченість Mr	Намагніченість насичення Ms	Коефіцієнт анізотропії K × 10 <sup>4</sup>	Ефективний магнітний момент m <sub>ef</sub>	Відношення квадратності Mr/Ms
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 0	207.1	112	30.18	70.80	0.83	2.63	0.426
$Li_{0.3}Co_{0.4}Fe_{2.1}$ 1	218.1	888	39.83	72.23	6.68	2.82	0.551
$Li_{0.1}Co_{0.8}Fe_{2.1}$ 2	228.6	839	36.29	68.74	6.00	2.81	0.528



$Co_{1.0}Fe_{2.0}O_4$	234.6 3	1739	32.75	57.73	10.46	2.43	0.567
похибка и	$\pm 0.01$	$\pm 0.1$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	0.01	$\pm 0.01$	0.001

Магнітні вимірювання проводили для зразків з різним вмістом іонів кобальту (0.4, 0.8 і 1,0). Виявлено, що магнітні характеристики залежать від вмісту іонів кобальту, а також від їх структурних особливостей. Так, на рис. 4.21 наведено зміну ефективного магнітного моменту на формульну одиницю, а на рис. 4.22 - зміну намагніченості насичення зразків від заміщення.

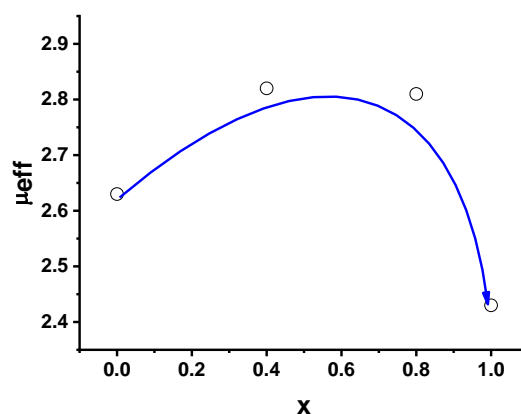


Рис. 4.21 Залежність ефективного магнітного моменту на формульну одиницю від складу  $Li_{0.5-x/2}Co_xFe_{2.5-x/2}O_4$

Як видно з рисунка 4.21, значення ефективного магнітного моменту спочатку зростає до значення  $x=0.4$ , а потім зменшується при  $x=1,0$  до значення 2,43. Таку поведінку системи можна пояснити на основі катіонного розподілу елементів за підґратками.

З літератури відомо, що іони  $Li^+$  займають тільки В позиції, в той час як іони  $Co^{2+}$  можуть займати як А, так і В позиції [237]. Також було показано, що магнітний момент іонів  $Co^{2+}$  є більшим ( $3\mu_B$ ), ніж іонів  $Li^+$  ( $0\mu_B$ , тобто немагнітний іон) і

менший, ніж іона  $Fe^{3+}$  ( $5\mu_B$ ) [236]. Із збільшенням заміщення кобальту в  $Li - Co$  фериті іони літію можуть бути заміщені на іони кобальту та іони заліза, так що в результаті значення намагніченості збільшується. Однак у випадку чистого кобальтового фериту іони кобальту заміщують тільки іони заліза, що призводить до зменшення намагніченості. При збільшенні намагніченості насичення збільшується і надобмінна взаємодія в частинках між октаедричними і тетраедричними позиціями, яка також збільшується зі збільшенням вмісту кобальту в літєвому фериті.

Коерцитивна сила – це величина магнітного поля, необхідного для подолання анізотропії для перевертання магнітного моменту і вона залежить від допованих іонів металу [244]. Значення коерцитивної сили досліджуваних зразків кобальт-заміщеного нанорозмірного літєвого фериту знаходиться в межах 153-2099 Е, як видно з таблиці 4.8. Магнітна коерцитивна сила матеріалу впливає на енергію магніто-кристалічної анізотропії, мікронапруг, міжчастинкової анізотропії, значення температури і т.п. [245]. В кобальтових феритах  $Co^{2+} (3d^7, 4F_{9/2} /, L = 3, S = 3/2, J = 9/2)$  катіони мають 7  $d$ -електронів, три з яких неспарені. Очевидно, велика енергія магнітокристалічної анізотропії може бути внаслідок сильного  $L - S$  зв'язку позицій катіонів  $Co^{2+}$ . Енергетичні бар'єри окремих компонент розглянуто в роботі [244], а також в ній описується енергія магнітокристалічної анізотропії синтезованих кобальтових феритів.

Магнітний момент ( $m$ ) і константа анізотропії ( $K$ ) всіх  $Li - Co$  феритів розраховувались на основі співвідношень (4.3) і (4.4) із значень намагніченості насичення ( $M_s$ ) і коерцитивної сили ( $H_c$ ). Відношення  $M_r$  до  $M_s$ , що називається відношення квадратності чи залишкове відношення, також було розраховане і всі значення наведені в таблиці 4.8. З таблиці можна бачити, що магнітний момент і відношення квадратності збільшується зі збільшенням концентрації кобальту в  $Li - Co$  феритах.

З усіх цих результатів видно, що зі збільшенням концентрації кобальту в нанокристалічних  $Li-Co$  феритах магнітні властивості феритових зразків покращуються і матеріал конвертується від магнітом'якого до магнітожорсткого. Такі матеріали можуть бути використані для виготовлення постійних магнітів. Показано, що значення намагніченості для  $Li-Co$  феритів, синтезованих методом цитрат-гель авто спалювання, були вищі, ніж у випадку зразків, отриманих за стандартною керамічною технологією [246].

В зв'язку з тим, що 1) магнітний момент кобальту є меншим за магнітний момент заліза (для кобальту  $m_{ef}=3$ , а для заліза - 5) та 2) у шпінельному фериті магнітні моменти тетраедричної і октаедричної ґраток антипаралельні, тому при початковому заміщенні результуючий магнітний момент збільшується, а потім починає зменшуватись в силу того, що зменшується вміст заліза при заміщенні. Також на таку поведінку впливає той факт, що при заміщенні зменшується кількість іонів літію в системі, магнітний момент якої дорівнює нулю.

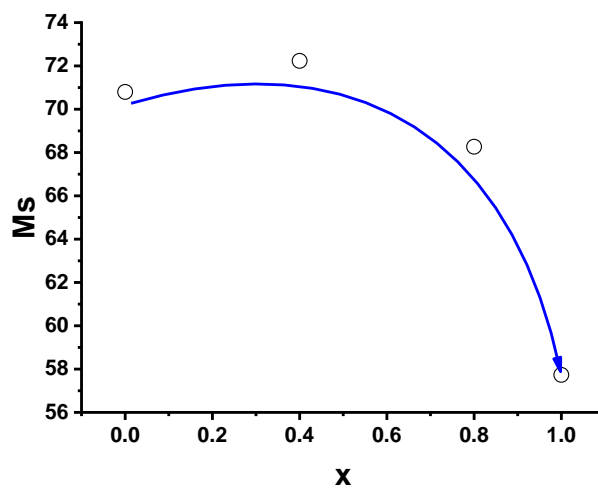


Рис. 4.21. Залежність намагніченості насичення від складу

Подібний характер спостерігається і у залежності намагніченості насичення від складу. Очевидно, що характер зміни намагніченості насичення від складу можна пояснити на основі положень, викладених вище.

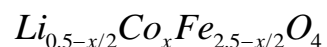
Слід відмітити, що магнітні параметри зразків, отриманих нами методом золь-гель автоспалювання є вищими, ніж параметри аналогічних систем, наведених в літературі. В таблиці 4.8 представлені експериментальні значення магнітних параметрів систем, отриманих нами і відповідні значення, взяті з опублікованої літератури [246]:

**Таблиця 4.8**

Порівняльний аналіз магнітних параметрів літійового фериту, заміщеного іонами кобальту

склад x	Коерцитивна сила H <sub>c</sub> (отримані значення)	Коерцитивна сила H <sub>c</sub> (літературні дані)	Намагніченість насичення M <sub>s</sub> (отримані значення)	Намагніченість насичення M <sub>s</sub> літературні дані)	Залишкова намагніченість M <sub>r</sub> (отримані значення)	Залишкова намагніченість M <sub>r</sub> (літературні дані)
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	112	153	70.80	55.93	30.18	15.5
$Li_{0.3}Co_{0.4}Fe_{2.3}$	888	424	72.23	60.68	39.83	30.08
$Li_{0.1}Co_{0.8}Fe_{2.1}$	839	1543	68.74	68.29	36.29	34.36
$Co_{1.0}Fe_{2.0}O_4$	1739	2099	57.73	54.84	32.75	31.15
похибка и	±0.01	±0.1	±0.01	±0.01	0.01	±0.01

На рис. 4.23 наведено залежність від складу намагніченості насичення (а), залишкової намагніченості (б) і коерцитивної сили (в) зразків складу



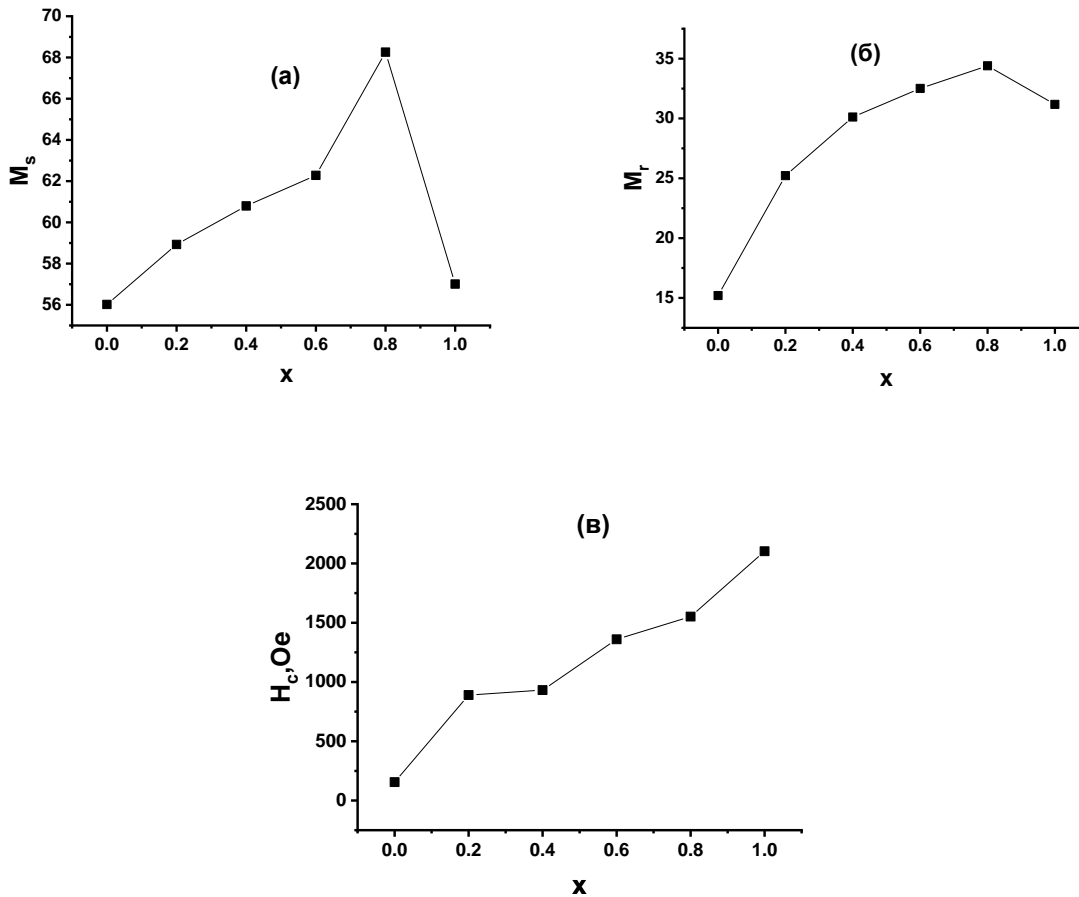


Рис.4.23. Залежність від складу намагніченості насичення (а), залишкової намагніченості (б) і коерцитивної сили (в) зразків складу  $Li_{0.5-x/2}Co_xFe_{2.5-x/2}O_4$

Таку поведінку магнітних властивостей можна пояснити на основі катіонного розподілу. З наших попередніх досліджень відомо, що іони  $Li^+$  займають тільки В позиції, в той час як іони  $Co^{2+}$  можуть займати як А так і В позиції [246]. Оскільки магнітний момент іонів  $Co^{2+}$  є більшим ( $3\mu_B$ ), ніж іонів  $Li^+$  ( $0\mu_B$ ) і менший, ніж іона  $Fe^{3+}$  ( $5\mu_B$ ) [245], то зі збільшенням вмісту кобальту в  $Li-Co$  фериті значення намагніченості збільшується, однак при перевищенні значення  $x > 0.8$  спостерігається зменшення намагніченості.

## **4.5. Вплив рН реакційного середовища на морфологію і фізичні властивості кобальт-заміщеного нанорозмірного літєвого фериту**

### **4.5.1. Вплив рН реакційного середовища на структуру і морфологію кобальт-заміщених нанорозмірних літій-залізних феритів, отриманих методом золь-гель автоспалювання.**

Кобальт-заміщені нанорозмірні літєві ферити були синтезовані методом золь-гель автоспалювання. Процедура синтезу була наступною: вихідними прекурсорами служили водні розчини кристалогідратів нітратів металів ( $FeNO_3 \cdot 9H_2O$ ,  $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ ,  $CoNO_3 \cdot 3H_2O$ ), кількість яких розраховувалася для забезпечення, відповідно, очікуваного складу кінцевої сполуки. Як хелатуючий агент використовувалася лимонна кислота. Водні розчини нітратів металів і розчин лимонної кислоти у воді змішувалися по крапельно при постійному перемішуванні. Молярне відношення металів до лимонної кислоти складало 1:1,75. Для досягнення відповідного значення рН реакційного середовища до отриманого розчину додавали водний розчин аміаку. В результаті було отримано три системи, що відрізнялися значеннями рН (3, 7 і 9). Результуючий розчин нітратів металів з лимонною кислотою і регульованим значенням рН повільно випаровувався у сушильній шафі до форми в'язкого гелю. Подальше висушування здійснювалося з метою повного видалення адсорбованої води і було реалізоване при  $110^{\circ}C$ . Висушений ксерогель нагрівали у печі до температури приблизно  $200-220^{\circ}C$  після чого починалася реакція автогоріння і в результаті реакції утворювався дуже легкий сильно пористий порошок, який на основі X-променевого аналізу був ідентифікований як однофазна шпінель. На рис.4.24 наведено висушений гель і продукт, що утворився після автоспалювання.

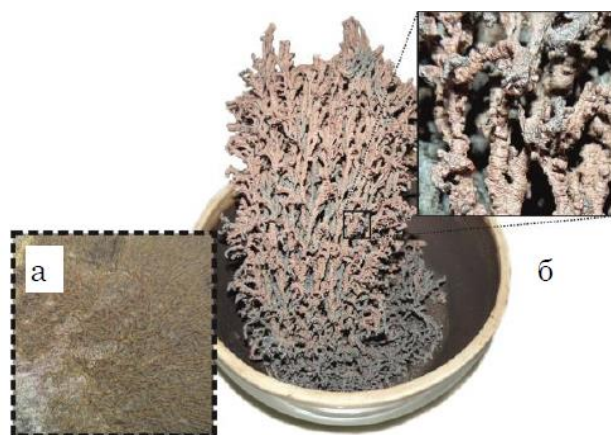


Рис. 4.24. Етапи формування шпінельного порошку методом золь-гель автоспалювання: а) ксерогель; б) продукт, що утворений після спалювання (на врізці – збільшене зображення синтезованого продукту)

Для структурного і фазового аналізу застосовувався повнопрофільний метод Рітвелда а також програма PowderCell. Мессбауерівські спектри поглинання  $Fe^{57}$  були отримані в режимі постійних прискорень з використанням спектрометра ЯГРС-4М, в якості джерела  $\gamma$ -квантів служив  $Co^{57}$  у хромовій матриці [169]. Отримані спектри розшифровувались з використанням універсальної комп'ютерної програми Univem. Електричні властивості були отримані з використанням імпедансного спектрометра AUTOLAB PGSTAT 12-FRA. Для уточнення структури і оцінки морфології використовували скануючу електронну спектроскопію (SEM) та енергодисперсійний рентгенівський аналіз (EDAX), здійснений на установці EXPERT 3L.

На рис. 4.25 представлені х-променеві дифрактограми синтезованих сполук складу  $Li_{0.2}Fe_{2.2}Co_{0.6}O_4$ , отриманих методом золь-гель автоспалювання. Значеннях рН реакційного середовища складало 3, 7 і 9 (тобто синтез здійснювався в кислому, нейтральному і лужному середовищах).

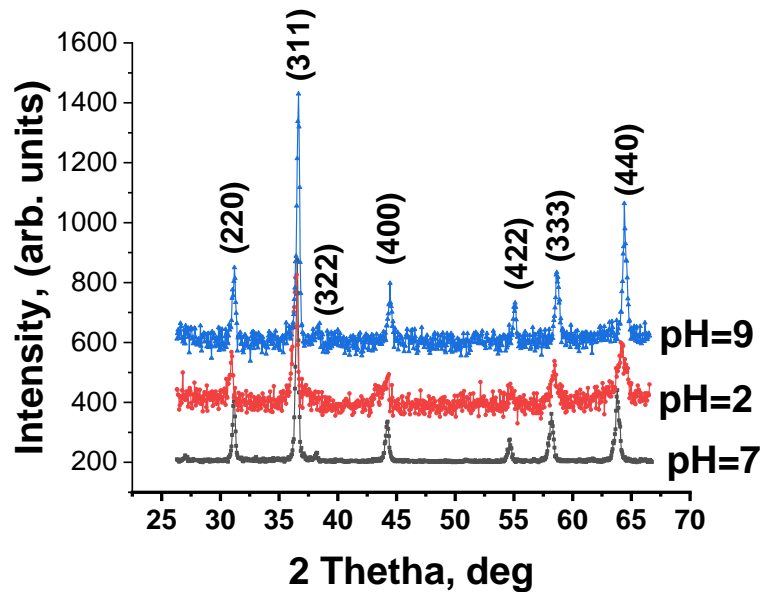


Рис.4,25. Експериментальні дифрактограми системи  $Li_{0.2}Fe_{2.2}Co_{0.6}O_4$ , отриманої при різних значеннях рН реакційного середовища (а – рН=3; б – рН=7; в – рН=9)

Аналіз дифрактограм досліджуваних зразків вказує на утворення єдиної фази оберненої шпінелі кобальт-заміщеного літєвого фериту, про що свідчать головні дифракційні площини (220), (311), (400), (422), (511) і (440) (JCPDS-38-0259). Максимальне значення інтенсивності має дифракційний пік (311), що є свідченням переважання даного напрямку. Інших дифракційних піків, що відповідають можливим фазам таким як  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $CoO$  чи  $(FeNO_3 \cdot 9H_2O, LiNO_3 \cdot 3H_2O, CoNO_3 \cdot 3H_2O)$  не було. Так, на підставі рентгеноструктурних досліджень можна стверджувати, що іони кобальту повністю замістилися в ґратку літєвого фериту для всіх досліджуваних значень рН. За допомогою повнопрофільного методу Рітвелда було запропоновано розподіл катіонів шпінельної сполуки за підґратками, який можна представити наступним чином:  $[Co_{0.32}Fe_{0.72}](Li_{0.2}Fe_{1.4}Co_{0.37})O_4$ , звідки можна зробити висновок, що катіони  $Li^+$  займають тільки В-позиції, тоді як іони  $Fe^{3+}$  і  $Co^{2+}$  займають як А- так і В-підґратку. Таким чином, кобальт-заміщений літєвий ферит структурно являє собою змішану шпінель з ступенем оберненості  $\delta=0.24$  і відноситься до просторової групи  $Fd\bar{3}m$ , яку ще називають розвпорядкованою.



Зміна сталої ґратки від значення рН реакційного середовища наведена на рис.4.26.

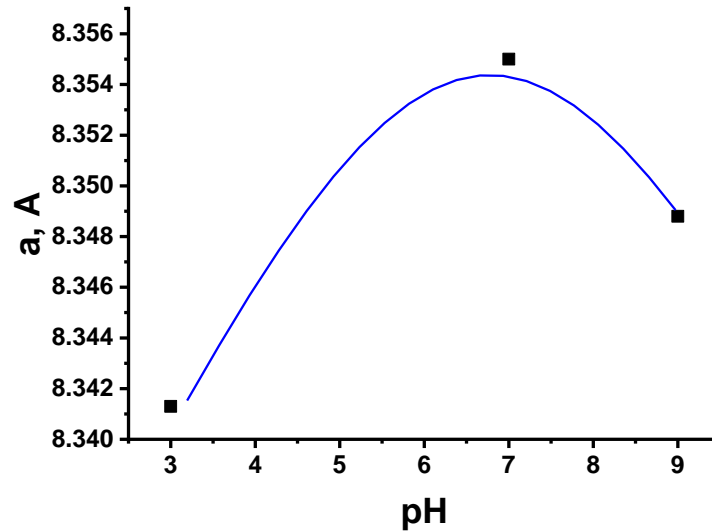


Рис.4.26. Зміна сталої ґратки як функція рН реакційного середовища системи  $Li_{0.2}Fe_{2.2}Co_{0.6}O_4$

Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) визначали за методом Шеррера  $\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta}$ , де  $\lambda$  - довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $\theta$  - кут дифракції,  $\beta_{\frac{1}{2}}$  - півширина дифракційної лінії відбивання. Також розміри кристалітів оцінювали з використанням інтерполяційного методу Вільямсона-Холла. Процедура застосування цього методу полягає в наступному: будується залежність  $\beta \cos \theta$  від  $\sin \theta$  на основі рівняння  $\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta$  (такий вигляд має рівняння при здійсненні наближення за функціями Лоренца чи Коші). У випадку здійснення наближення з використанням функції Гауса, рівняння має вигляд  $\beta^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{D}\right)^2 + (4\epsilon \sin \theta)^2$ . У випадку лінійного апроксимування отриманої залежності тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис буде пропорційний значенню

мікронапруг ( $\varepsilon$  чи  $\varepsilon^2$ ), а точка перетину апроксимованої залежності з віссю ординат – величину, обернено пропорційну розміру ОКР ( $D$  чи  $D^2$ ) [169]. В таблиці 4.9 наведені значення розмірів ОКР для систем складу  $Li_{0.2}Fe_{2.2}Co_{0.6}O_4$  при значеннях рН=3, 7, 9 отриманих за обома методами.

**Таблиця 4.9**

Розміри ОКР для системи складу  $Li_{0.2}Fe_{2.2}Co_{0.6}O_4$  при різних значеннях рН реакційного середовища

рН	ОКР (нм)	ОКР (нм)
	Метод Дебая-Шеррера	Метод Вільямсона-Холла
3	30	28.5
7	20	19.0
9	25	23.4

Оскільки, згідно даних таблиці 4.9 розміри ОКР знаходяться в межах 20 – 30 нм, то всі синтезовані зразки є нанорозмірними. рН реакційного середовища суттєво впливає на морфологію синтезованих зразків. Дещо більші значення ОКР в методі Дебая-Шеррера можна пояснити тим, що в даному методі не беруться до уваги напруги другого роду, що виникають у ґратці при заміщенні. Крім цього при розрахунку ОКР методом Дебая-Шеррера до розрахунку брався тільки один пік найбільшої інтенсивності (третій), а при використанні методу Вільямсона-Холла враховуються всі рефлекси, які добре розділені на дифрактограмі. При врахуванні всіх видимих рефлексів можна отримати деяке усереднене значення, що може бути дещо меншим, ніж у випадку одного, випадковим чином вибраного рефлексу, оскільки при збільшенні кута відбивання ширина дифракційної лінії зростає. Також при розрахунку величини  $\beta_{\frac{1}{2}}$  було враховане інструментальне уширення, спричинене розбіжністю пучка Х-променів і шириною обмежуючих щілин. Інструментальне уширення експериментально визначалося з використанням еталонного зразка. В

якості такого зразка використовувався добре відпалений зразок літій-залізної шпінелі, синтезований керамічним способом [397].

Виникає питання, яким чином рН реакційного середовища чинить свій вплив на морфологію синтезованих систем. Можливий механізм впливу можна пояснити наступним чином. Для забезпечення певного значення реакційного середовища в розчин прекурсорів вводилася певна кількість аміаку ( $NH_4OH$ ). Врахуємо, що рН вихідного розчину прекурсорів складає 1, оскільки до складу входить лимонна кислота. Аміак не тільки регулює рівень кислотності розчину, він покращує хелатування катіонів металу з цитратами [103], що дає можливість контролювати кисневий баланс [104] і, таким чином, забезпечує утворення пористої сіткоподібної тривимірної (3D) структури в ксерогелі [104]. Мінімальне значення рН реакційного середовища, при якому  $Fe^{3+}$  досягає повної комплектації з цитратами приблизно рівне 3 [103]. Недостатня хелатація іонів металу з цитратами, яка можлива при малих значеннях рН (1 чи 2) спричиняє утворення недосконалої 3D структури на стадії гелю і, таким чином, частина оксиданту-нітрату, що входить до складу ксерогелю, починає розкладатися вже на стадії висушування. Таким чином, менша частина оксиданту вступає в реакцію з кислотою під час автогоріння, що спричиняє зменшення кількості теплоти, що генерується. В результаті цього реакція відбувається недостатньо активно, кількість газів, що виділяються під час реакції, зменшується, і, як результат, утворена феритова сполука має відносно великі кристаліти і відносно малу площу активної поверхні [103]. Waqas та ін. [103] встановили, що оптимальним середовищем для реакції автогоріння є нейтральне, що має значення рН приблизно рівне 6. Також в цій роботі було встановлено, що при збільшенні рН до 6, ініціація процесу горіння починається при температурі 220<sup>0</sup>С і, в результаті, формується ферит у формі однофазної шпінелі. У випадку відсутності аміаку реакція автогоріння ініціюється тільки при 500<sup>0</sup>С і проходить повністю тільки в потоці кисню чи підтримці зовнішнього носія тепла. У відсутності аміаку ксерогелі спалахують локалізовано і, в результаті, реакція проходить в'яло, а утворений порошок слабо окристалізований,

або і взагалі є аморфним. Якщо реакційне середовище є лужним, тобто вихідний розчин взятий при  $\text{pH} > 7$ , то процес спонтанного спалахування сильно загальмований і навіть при формуванні однофазної структури фериту його морфологія є доволі щільною і сформована система відзначається більш високими значеннями ОКР порівняно з нейтральним середовищем. Однак, в більшості роботах, присвячених синтезу феритів-шпінелей методом золь-гель автоспалювання, вибирали  $\text{pH}$  рівний 7, причому було встановлено [104], що у випадку, коли значення  $\text{pH}$  більше, ніж 4, у суміші прекурсорів виникає кристалізована фаза  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , яка в процесі видалення води розкладається на  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$  і  $\text{H}_2\text{O}$  і за рахунок виділення газу формується сильно пориста сітчаста 3D структура ксерогелю. У випадку значень  $\text{pH}=2$  і 3 мікроструктура гелю є щільною і слабопористою. На мікрофотографіях можна розрізнити тільки поодинокі пори в структурі гелю. При збільшенні значення  $\text{pH}$ , в гелі починає розвиватися сітчаста структура, яка повністю формується при  $\text{pH}=6$  і 7. Пориста сітчаста структура сприяє більш легкому входженню кисню в ксерогель, що прискорює процес горіння. Таким чином, в результаті надходження кисню в структуру збільшується температура горіння і швидкість перебігу реакції. За рахунок сильно пористої структури горіння ксерогелю буде швидким і дуже сильним. Крім цього, розклад  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  супроводжується виділенням  $\text{O}_2$ , що прискорює процес горіння. Для синтезу феритових сполук з покращеними значеннями початкової магнітної проникності бажано забезпечувати високі значення  $\text{pH}$  суміші розчинів, оскільки покращення магнітних характеристик безпосередньо пов'язане з розміром кристалітів, а отже і зі значенням  $\text{pH}$  реакційного середовища: при збільшенні значення  $\text{pH}$  збільшуються розміри кристалітів, і це є результатом вищої температури горіння [104].

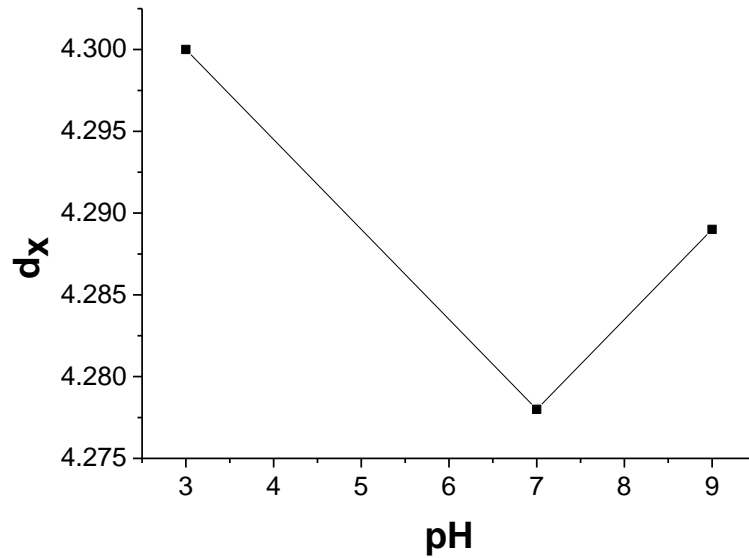
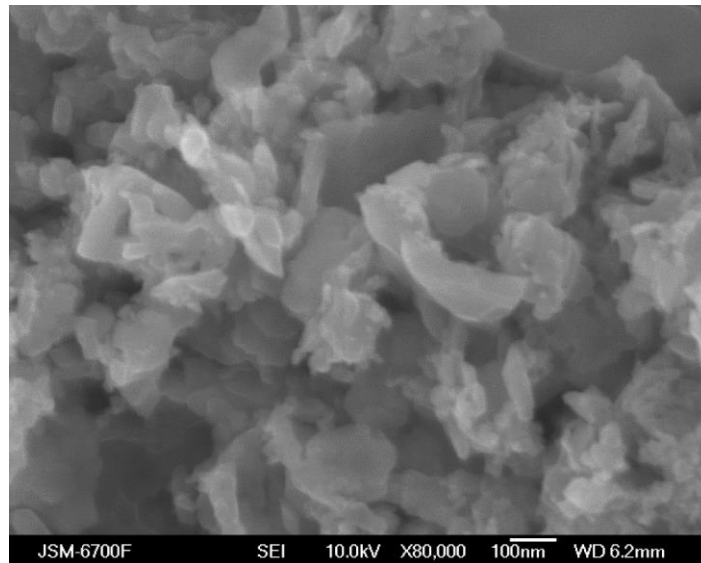
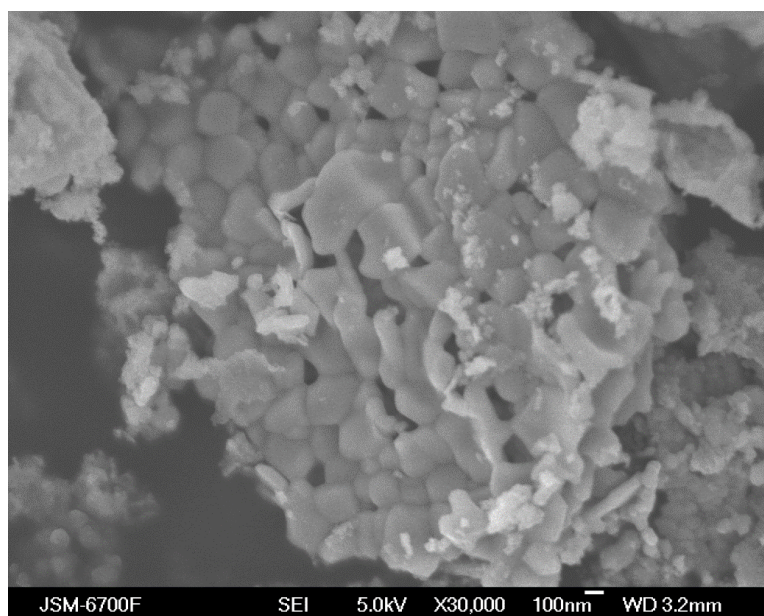


Рис.4.27. Залежність рентгенівської густини  $d_x$  від рН реакційного середовища.

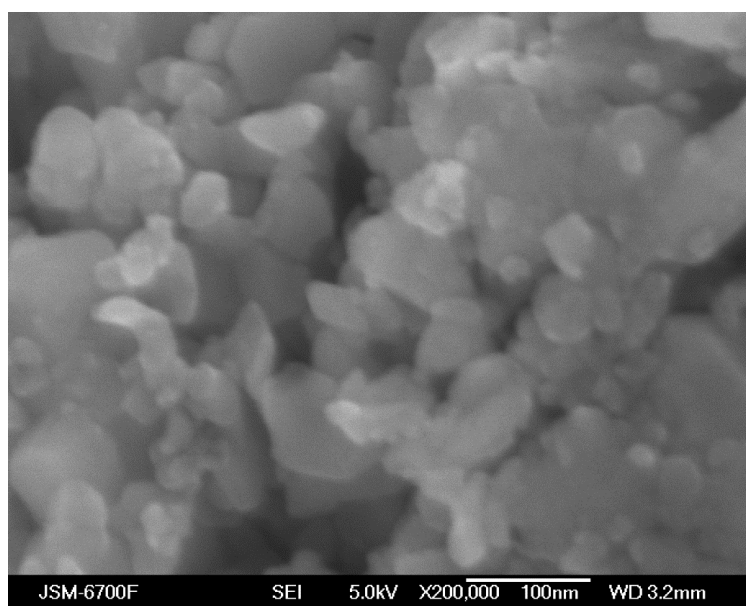
Рентгенівська густина синтезованих порошків була розрахована за співвідношенням  $d_x = \frac{ZM}{Na^3}$ , де  $Z$ - кількість молекул на елементарну комірку (для ґратки шпінелі  $Z=8$ ),  $M$  - маса молекули феритового зразка,  $N$  - число Авогадро і  $a$  - стала ґратки.



$x=0.6$ , pH=2



$x=0.6$ , pH=7



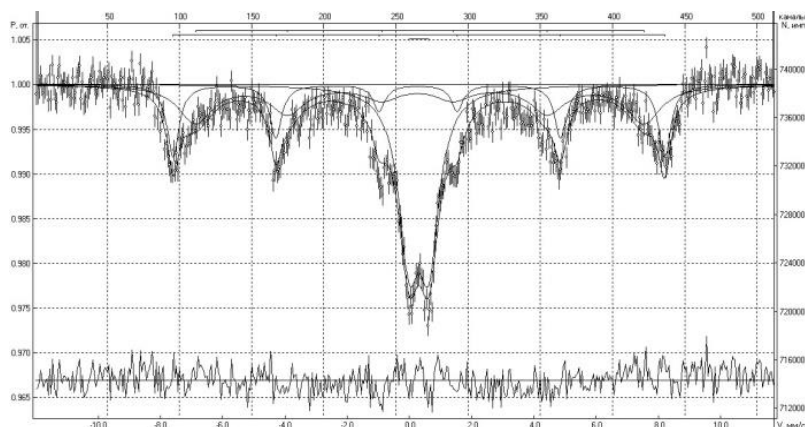
$x=0.6$ , pH=9

Рис.4.28. Мікрозображення системи  $Li_{0.2}Fe_{2.2}Co_{0.6}O_4$ , отриманої при значеннях рН реакційного середовища, що дорівнюють 3, 7 і 9.

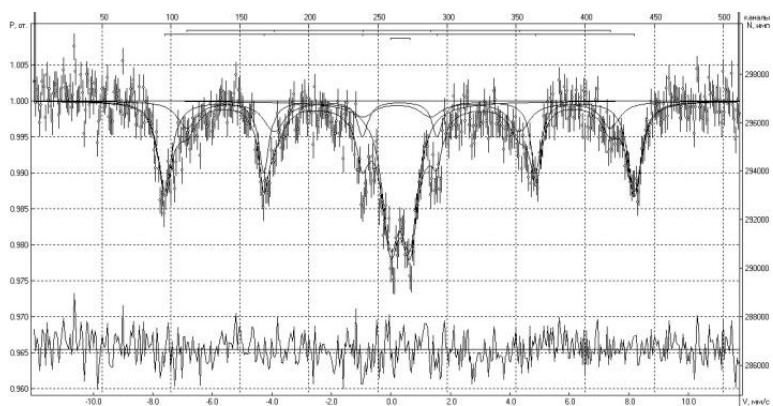
На рисунку 4.27 видно, що значення рентгенівської густини досягає мінімального значення при рН=7. Це, очевидно, пояснюється тим, що дані умови синтезу (реакційне середовище є нейтральним) забезпечують проходження реакції автогоріння найбільш інтенсивно і з великою швидкістю. Оскільки для помітної агломерації необхідна не

тільки висока температура, але і достатньо велика тривалість процесу нагрівання, велика швидкість реакції не дає можливості частинкам агломеруватися, що, в результаті, спричиняє отримання порошку фериту з розмірами кристалітів меншими за 50 нм. Для зразків такого розміру вплив поверхні є суттєвим і, як результат, зростає стала ґратки, а X-променева густина - зменшується.

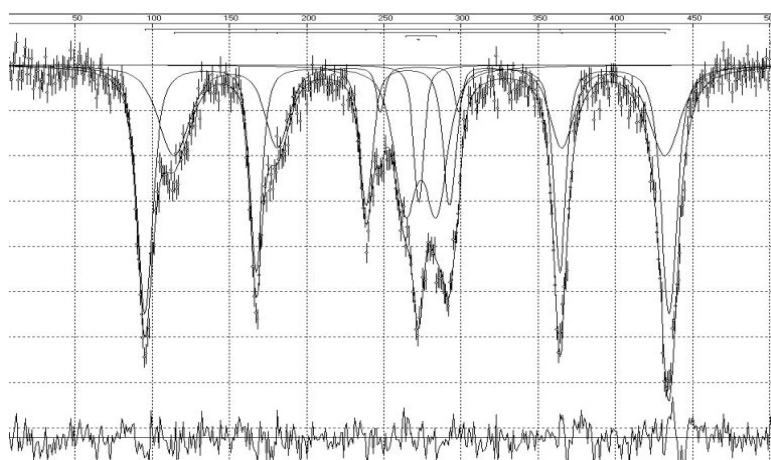
Мессбауерівські спектри  $^{57}\text{Fe}$  системи  $\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{2.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_4$ , що досліджені за кімнатної температури при значеннях рН=3;7;9 реакційного середовища, наведені на рис.4.29.



а)



б)



в)

Рис.4.29. Мессбауерівські спектри  $^{57}\text{Fe}$  системи  $\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{2.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_4$ , отриманої при значеннях рН=3 (а);7(б);9(в).

Мессбауерівські спектри, що отримані за кімнатної температури, являють собою суперпозицію двох магнітовпорядкованих компонент, що відповідають тетраедричному і октаедричному оточенню заліза в підгратках шпінелі. Величини надобмінних магнітних полів складають 490 (В-підгратка) і 447 кЕ (А-підгратка), відповідно. В таблиці 4.10 наведені основні параметри мессбауерівських спектрів систем  $\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{2.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_4$ , що були синтезовані при різних значеннях рН.

**Таблиця 4.10**

Параметри мессбауерівських спектрів системи  $\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{2.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_4$ , що синтезована при різних значеннях рН реакційного середовища

Значення рН		Ізомерний зсув $I_s$ , мм/с	Квадрупольне розщеплення $Q_s$ , мм/с	Магнітні поля на ядрах Н, кЕ	Площа підспектру S, %	Ширина лінії G, мм/с
3	1-й секстиплет	0.295	0.078	447.51	34.82	0.840
	2-й секстиплет	0.295	0.022	490.75	23.73	0.469
	дублет	0.306	0.640	-	41.44	0.7982



7	1-й сексти-плет	0.220	0.040	440.00	20.12	0.766
	2-й сексти-плет	0.306	-0.008	489.75	35.60	0.530
	дублет	0.313	0.660	-	44.28	0.695
9	1-й сексти-плет	0.233	0.059	442.01	24.42	0.772
	2-й сексти-плет	0.301	-0.006	490.24	40.17	0.568
	дублет	0.311	0.653	-	35.40	0.692

Діелектрична стала ( $\epsilon'$ ) і діелектричні втрати ( $\epsilon''$ ) були отримані в залежності від зміни рН реакційного середовища в процесі синтезу методом золь-гель автогоріння. Залежності  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  від частоти при значеннях рН рівних 2, 7, 9 наведені на рис. 4.30.

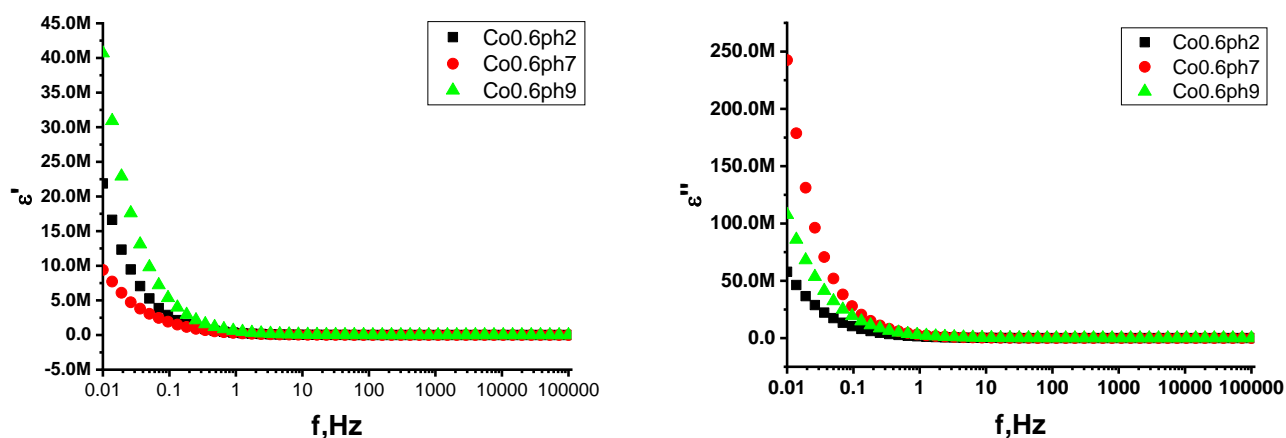


Рис. 4.30. Залежність дійсної а) і уявної б) частин діелектричної проникності від частоти систем складу  $Li_{0.2}Fe_{2.2}Co_{0.6}O_4$  отриманих при різних значеннях рН реакційного середовища

На рис. 4.30 показано, що максимальне значення дійсної частини діелектричної проникності для низьких частот має система, отримана при рН реакційного середовища 9, а мінімальне – при рН=7. Уявна частина діелектричної проникності має

максимальне значення при  $\text{pH}=7$  і мінімальне - при  $\text{pH}=2$ . Очевидно, така поведінка діелектричної проникності і втрат пов'язана з морфологією частинок. При  $\text{pH}=7$ , як показали результати X-променевої дифрактометрії і мікроскопії, розміри частинок є найменшими і, таким чином, поверхня відіграє суттєву роль в процесах накопичення зарядів. У випадку малого розміру частинок починає домінувати провідність по поверхневих дефектах і міжзеренних границях. Тому стає більш інтенсивним процес стоку заряду з поверхні частинок. Значення діелектричної проникності в цій області частот стає порівняно меншим. Відповідно, при значеннях  $\text{pH}=2$  і  $9$  розміри кристалітів є більшими (результати мікроскопічних досліджень і визначення ОКР методом X-променевої дифракції) і парціальний вклад поверхні до об'єму є дещо меншим, порівняно зі значенням  $\text{pH}=7$ , що і проявляється у відмінності значень дійсної і уявної частин діелектричної проникності.

Було виявлено, що  $\varepsilon'$  і  $\varepsilon''$  зменшуються зі збільшенням частоти, однак характер зміни сильно залежить від рівня  $\text{pH}$ . Так, особливості частотних залежностей  $\varepsilon'$  і  $\varepsilon''$  можуть бути викликані поляризаційними ефектами, викликаними зміною морфології при синтезі в умовах різних  $\text{pH}$  реакційного середовища. Ряд авторів [96, 107] виявили, що механізм діелектричної поляризації аналогічний механізму провідності. В роботі [107] показано, що стрибок електрона між іонами, що перебувають в різних валентних станах, призводить до локального зміщення електронів в напрямку зовнішнього прикладеного електричного поля. Таким чином, поляризацію феритів визначає як диполь-дипольна взаємодія, що має місце між електроном і іоном кристалічної ґратки, так і скупчення носіїв заряду на границях зерен і міжфазних границях. Зміну просторової поляризації можна визначити як за кількістю просторових носіїв заряду, так і присутністю дефектів і міжфазних чи міжчастинкових границь розділу. Як показали результати X-променевих і морфологічних досліджень, відхилення  $\text{pH}$  реакційного середовища в будь-який бік від нейтрального ( $\text{pH}=7$ ) призводить до пониження теплового виходу реакцій і, як наслідок, збільшення часу реакцій. Це, в свою чергу, призводить до збільшення розмірів кристалітів і зменшення

парціального вкладу границь розділу. Очевидно, це і є основною причиною відмінностей електричних властивостей ідентичного складу.

На рис. 4.31 наведено зміну з частотою дійсної і уявної частин питомого опору систем, отриманих при значеннях рН=2,7 і 9. При збільшенні частоти питомий опір всіх систем зменшується, що пояснюється тим фактом, що при збільшенні частоти активізується рухливість носіїв і стікання заряду з поверхні кристаліту відбувається швидше. Зовнішнє електричне поле відіграє роль змушуючої сили, яка сприяє впорядкованому рухові зарядів і, таким чином, при збільшенні частоти питомий опір буде зменшуватися. Вплив рН реакційного середовища і в цьому випадку проявляється в тому, що при зменшенні розмірів частинок стікання зарядів з міжфазних і міжзеренних границь відбувається швидше і при цьому буде зменшуватись питомий опір в околі малих частот. Так, з рис. 4.31 видно, що зразок, синтезований при рН=7, володіє найменшим значенням питомого опору, а зразок, отриманий при рН=2 – найвищим. Таку поведінку питомого опору також можна пояснити морфологією частинок, зокрема їх розмірами. Як було показано для випадку діелектричної проникності, поляризаційні явища зумовлені процесом накопичення зарядів на поверхні, що, в свою чергу, перешкоджає рухові носіїв і збільшує опір системи. Зі зменшенням розмірів частинок поляризація і, відповідно, опір в низькочастотній області зменшуються.

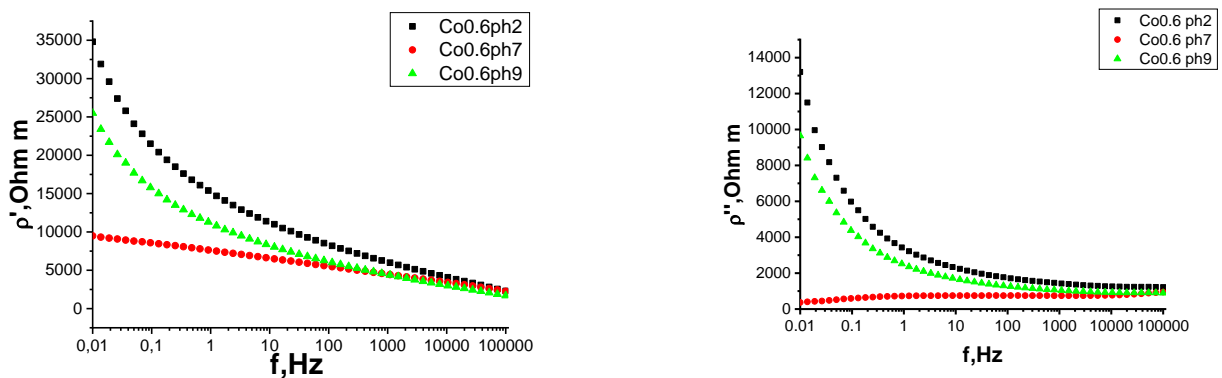


Рис. 4.31. Залежність дійсної (а) і уявної (б) частин питомого опору систем складу  $Li_{0.2}Fe_{2.2}Co_{0.6}O_4$  отриманих при різних значеннях рН реакційного середовища

Зміна дійсної та уявної частин питомої провідності при різних значеннях рН реакційного середовища в процесі синтезу наведена на рис. 4. 32. Як видно з рисунка, при низьких частотах найбільше значення провідності має зразок, отриманий в умовах нейтрального реакційного середовища (значення рН складає 7), а найменше – при рН=2.

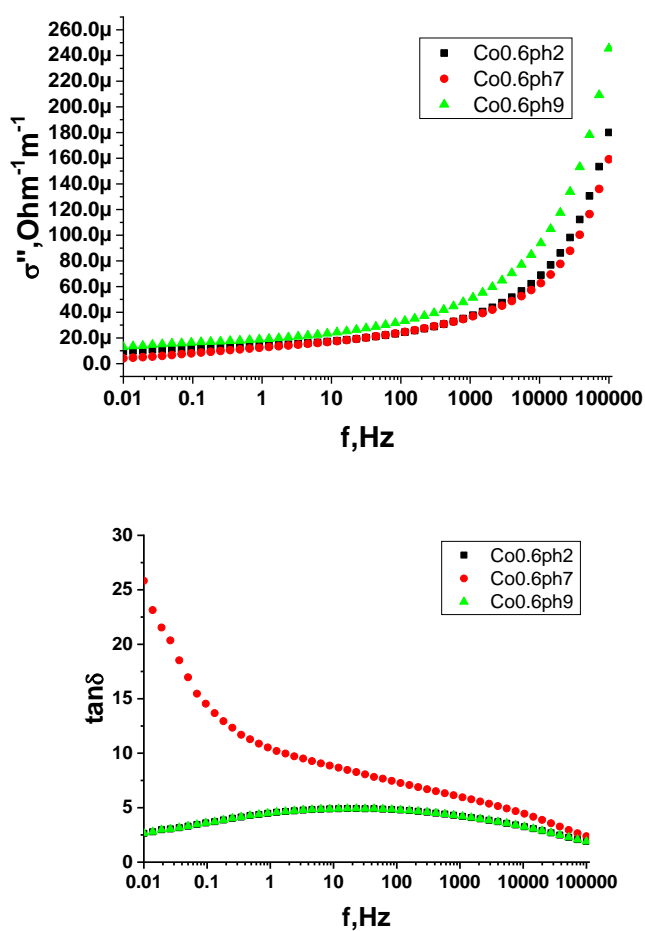


Рис. 4.32. Зміна питомої провідності з частотою кобальт-заміщених нанорозмірних літєвих феритів, отриманих при різних значеннях рН реакційного середовища.

Очевидно, таку поведінку дійсної частини питомої провідності в області низьких частот можна пояснити наступним чином. Як було показано вище, значення рН реакційного середовища значною мірою впливає на розмір синтезованих частинок а, отже, і на парціальне співвідношення об'єм-поверхня. Частинки, синтезовані при рН=7, мають найменше значення ОКР, а, отже, і вплив поверхні в такому зразку буде найбільшим. Провідність в даному частотному діапазоні реалізується як за стрибковим механізмом, так і за рахунок міграції електронів по міжфазним і міжзеренним границям, а оскільки в даному частотному діапазоні провідність по границях зерен є домінуючою, для зразка, синтезованого при рН=7 розміри ОКР є найменшими. Отже, і парціальний вклад цих границь є найбільшим, таким чином, і значення провідності для системи з рН=7 буде великим при малій частоті, що і спостерігається в даному випадку.

#### **4.5.2. Залежність магнітних властивостей від рН реакційного середовища**

Магнітні вимірювання проводили для зразків, що синтезовані при різних значеннях рН реакційного середовища (2, 7 і 9), що відповідають кислому, нейтральному і лужному середовищу синтезу. Спочатку вимірювання здійснювалися в *ZFC* умовах у прикладеному магнітному полі (В) 1 Тл від 300К до 1200К. При 300К були проведені вимірювання намагніченості (М) від В. Так, *FC* вимірювання проводились від 1200К до 300К в прикладеному магнітному полі 1 Тл.

На рис. 4.33 наведено залежність магнітної сприйнятливості від температури для зразка, синтезованого при рН = 7. Залежність для інших значень рН має схожу поведінку, однак слід відзначити збільшення початкових значень (М), що, очевидно, можна пояснити відмінностями у морфології, а саме, у збільшенні розмірів частинок, що також підтвердили дані Х-променевого аналізу і дані електронної мікроскопії.

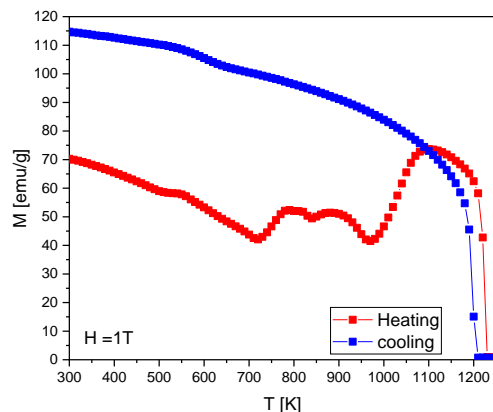


Рис. 4.33. Залежність магнітної сприйнятливості від температури, отриманої при нагріванні зразка і охолодженні при  $H = 1 \text{ T}$  в діапазоні температур 300 – 1200 К

На рис. 4.34 наведена температурна залежність похідної від магнітної сприйнятливості. Як видно з рисунка, спостерігаються відхилення режиму нагрівання при температурах 749, 830 і 1030 К, що, характеризує зміну структури феромагнітного матеріалу. В даному випадку при температурі 749 К спостерігається трансформація ґратки з впорядкованого до розвпорядкованого стану, спричиненого впливом наведеного температурного фактору на фононний спектр вихідного зразка. 1030К - це температура фазового переходу феромагнітний – парамагнітний стан.

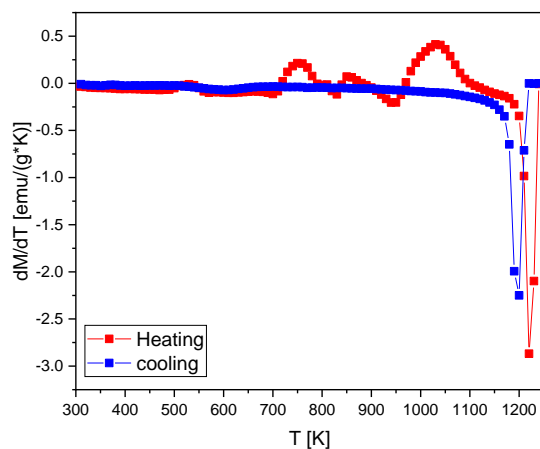


Рис 4.34. Температурна залежність похідної від магнітної сприйнятливості системи, синтезованої при рН=7

Зразки, синтезовані при рН=2, мають найвищу магнітну сприйнятливість. Очевидно, даний факт пояснюється тим, що ці зразки мають найбільше значення ОКР.

На рис. 4.35 наведено криві перемагнічування перед їх нагріванням при 300К і після їх охолодження при 300 К.

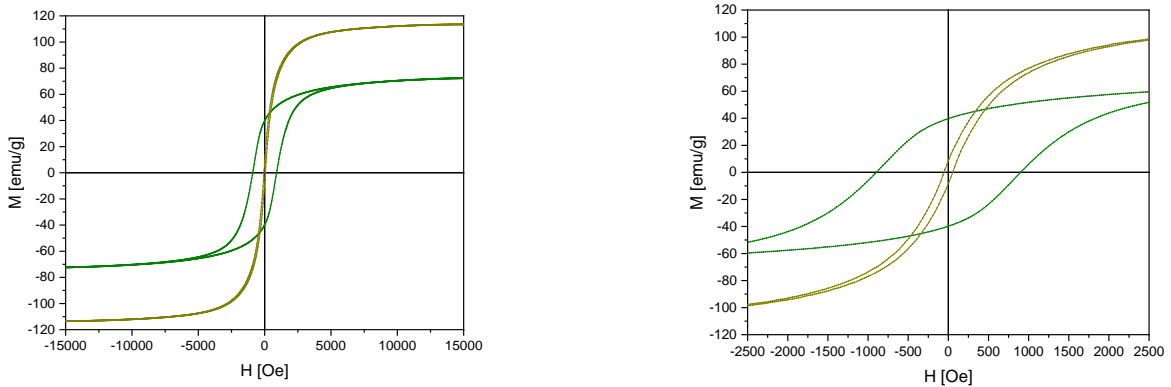


Рис.4.35 Залежність намагнічування від магнітного поля перед нагріванням і після охолодження при температурі 300 К; б) збільшена область поблизу нуля.

Як було зазначено раніше з *XRD* даних, зразки, синтезовані при різних значення рН реакційного середовища зразки характеризуються єдиною фазою літійєвого фериту (рис. 4.25). *SEM* зображення цих зразків (рис. 4.28) показали збільшення розмірів зерен, що змінюються від 100 нм для зразка, отриманого при рН=7, до 4 мкм для зразка, синтезованого при рН=2. Це говорить про збільшення імовірності випадкового розподілу магнітних моментів, а, отже, і про збільшення його магнітом'якості.

В таблиці 4.11 наведені основні магнітні характеристики кобальт-заміщеного літій-залізного фериту, синтезованого при різних значеннях рН реакційного середовища.

### Таблиця 4.11

Магнітні характеристики кобальт-заміщеного літій-залізного фериту, синтезованого при різних значеннях рН реакційного середовища

рН реакційного середовища	Молярна маса $\mu$	Коерцитивна сила $H_c$	Залишкова намагніченість $M_r$	Намагніченість насичення $M_s$	Коефіцієнт анізотропії $K \times 10^4$	Ефективний магнітний момент $m_{ef}$
2	223.5	902	37	75.2	7.1	3.00
7	223.5	888.5	39.9	72.23	6.9	2.89
9	223.5	890	35	73.3	6.8	2.93
похибки	$\pm 0.01$	$\pm 0.1$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	0.01	$\pm 0.01$

В літературі [96, 97] намагніченість літєвих феритів складає близько 60 етп/г, що є нижчою, ніж значення, отримані в даній роботі (табл. 4.12). В цих зразках збільшення намагніченості насичення зумовлене заміщенням магнітними іонами (кобальтом), а також, як було сказано вище, відмінністю у морфології зразків, синтезованих при різних значеннях рН.

Таким чином, можна зробити наступні висновки.

Методом золь-гель автогоріння синтезовано кобальт-заміщені літєві ферити загального складу  $Li_{0.5-x/2}Co_xFe_{2.5-x/2}O_4$ , де  $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ . Показано, що структура синтезованого матеріалу є чутливою до вмісту кобальту. Спостерігається трансформація структури від впорядкованої шпінелі  $R4_332$  до розвпорядкованої  $Fd3m$ , що зумовлене локалізацією частини іонів кобальту в октапідгратці. Розміри кристалітів отриманих систем знаходяться в межах 36-43 нм.

Отримано однофазні нанорозмірні ферити зі структурою шпінелі синтезом за методом золь-гель автогоріння при різних значеннях рН реакційного середовища. Ферити ідентифіковані як однофазні шпінелі просторової групи  $Fd3m$ . Встановлено, що значення рН реакційного середовища значною мірою впливає на мікроструктуру отриманого продукту. Розмір кристалітів порошоків, отриманих при рН=7, становить  $\sim 20$  нм, тоді як при рН=3 і рН=9 кристаліти мають порівняно більші розміри, які складають  $\sim 25-35$  нм. Така залежність визначається дією аміаку, який, збільшуючи



хелатування катіонів металу з цитратами, сприяє утворенню пористої тривимірної (3D) структури ксерогелю. Агломерацію кристалітів при рН=7 попереджує підвищення швидкості реакції автогоріння.

На підставі аналізу мессбауерівських спектрів  $^{57}\text{Fe}$  системи  $\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{2.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_4$ , отриманих за кімнатної температури, показано, що вони виявляють залежність від рН реакційного середовища. Це пов'язано, в основному, зі змінами розмірів кристалітів. Зміни структурних параметрів є причиною появи відповідних змін магнітної мікроструктури. Збільшення параметру ґратки при рН=7, порівняно з іншими значеннями рН, є причиною збільшення катіон-катіонних і катіон-аніонних довжин зв'язків  $\text{Me}-\text{Me}$  і  $\text{Me}-\text{O}$ , які є відповідальними за непряму обмінну взаємодію в феритах-шпінелях. Отже, умови синтезу, в тому числі значення рН реакційного середовища, відіграють визначальну роль у формуванні структури і властивостей феритового матеріалу, отриманого методом золь-гель автогоріння.

Магнітні характеристики нанорозмірних літєвих феритів, заміщених іонами кобальту, є чутливими до вмісту елемента, що заміщується. Так, при збільшенні концентрації кобальту в літєвих феритах, синтезованих методом золь-гель автоспалювання, намагніченість насичення спочатку зростає до значення  $x \leq 0.8$ , а потім, при подальшому збільшенні вмісту кобальту, зменшується. Поясненням цього є те, що на початковому етапі (до значення  $x=0.8$ ) іони  $\text{Co}^{2+}$  з великим магнітним моментом заміщують як іони заліза, так і немагнітні іони  $\text{Li}^+$  в синтезованих Li-Co феритових зразках. Таким чином, загальний магнітний момент, а також намагніченість насичення, збільшуються. При подальшому збільшенні заміщення іонів літію в структурі вже немає і заміщуються тільки іони заліза, магнітний момент яких більший, ніж у кобальту. Таким чином, загальна намагніченість зменшується. При збільшенні заміщення кобальту в Li-Co фериті матеріал трансформується з магнітом'якого в магнітожорсткий.

Література до розділу

[95 – 97, 103, 104, 107, 215 – 246]

## РОЗДІЛ 5. ЗАМІЩЕННЯ ЛІТІЮ ТА ЗАЛІЗА ІОНАМИ НІКЕЛЮ У ЛІТІЙ-ЗАЛІЗНИХ ФЕРИТАХ

### 5.1. Структура, мессбауерівські та діелектричні властивості літійєвих феритів типу шпінелі, заміщених іонами нікелю.

Ферити є перспективним і широко досліджуваним фероелектричним матеріалом, що характеризується високою магнітною проникністю, високим значенням намагніченості насичення і низькими втратами. Ці матеріали широко використовуються як магнітні рідини, в мікрохвильових пристроях, магнітних записуючих пристроях і у виробництві радіочастотних котушок, осердь трансформаторів, котушок індуктивності, фільтрів шумів, записуючих головок і стрижневих антен. Можливість заміщення іонів перехідних металів в різних композиціях роблять ферити дуже привабливими для використання, оскільки подібним шляхом можна в широких межах змінювати такі характеристики як ефективний магнітний момент на формульну одиницю, температуру Кюрі, а також структурні параметри, такі як ступінь оберненості чи довжину міжкатіонних чи катіон-аніонних зв'язків [247]. Більше того, заміщуючи різні іони металу у фериті, можна отримати бажанні структурні, вібраційні, електричні і магнітні властивості.

Структурні, магнітні і електричні властивості феритів сильно залежать від катіонного розподілу, розмірів зерен і умов синтезу [247-255]. Серед електричних властивостей феритів найбільш важливими характеристиками є діелектрична константа, діелектричні втрати і АС провідність, які потрібно визначити, особливо для області частот, в якій вони використовуються.  $Li_{0.5-x/2}Ni_xFe_{2/5-x/2}O_4$  ферити володіють чудовими структурними, магнітними і електричними властивостями і можуть розглядатися і досліджуватися як один з найбільш важливих магнітних і каталітичних матеріалів внаслідок їх низької електричної провідності порівняно з іншими магнітними матеріалами [256-260].

Важливою проблемою для  $Li_{0.5-x/2}Ni_xFe_{2/5-x/2}O_4$  є втрата літію при тривалому і високотемпературному відпалі, що має місце у традиційному керамічному методі синтезу. Тому важливою є розробка і удосконалення нових ефективних і низькотемпературних методів синтезу, при яких забезпечувалася б висока однорідність синтезованого продукту водночас з дотриманням стехіометрії і відносно малим розміром частинок. Цим вимогам відповідає метод золь-гель автогоріння [261], при якому необхідна теплота виділяється за рахунок екзотермічних реакцій, короткий час синтезу порядку хвилини попереджає суттєвий ріст кристалітів, а змішування прекурсорів на молекулярному рівні забезпечує високу однорідність і відповідність стехіометрії.

Магнітні і електричні властивості феритів-шпінелей сильно залежать як від розмірів частинок, так і від типу і кількості заміщуючого елемента.

Хоча були здійснені деякі зусилля щодо вивчення структурних, електричних і магнітних властивостей цих феритів, однак не проводилися систематичні дослідження стосовно впливу розподілу катіонів за підгратками при збільшенні концентрації нікелю на властивості заміщеного фериту. Структурні властивості отримані з рентгенодифракційних досліджень були доповнені і підтверджені месбауерівською спектроскопією. Також в даній роботі проводилися детальні дослідження діелектричних властивостей. Магнітні параметри, такі як поле на ядрі, ізомерний зсув і квадрупольний момент були отримані з месбауерівських спектрів. Ми також співставили результати  $Ni^{2+}$  заміщених феритів з результатами інших дослідників. В даній роботі ми виявили, що не тільки метод приготування, температура відпалу, але й концентрація допанту змінює відстані взаємодії в цих феритів. Також в даній роботі ми плануємо отримати покращені діелектричні властивості при кімнатній температурі.

Нікель-заміщені літій-залізні шпінелі загального складу  $Li_{0.5-x/2}Ni_xFe_{2.5-x/2}O_4$  були синтезовані методом золь-гель автоспалювання.

Процедура синтезу методом золь-гель автогоріння описана в роботі [169]. Зокрема, в якості вихідних прекурсорів було вибрано нітрати заліза  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , літію  $LiNO_3$ , нікелю  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , лимонну кислоту та 20% водний розчин аміаку. Вихідні кристалогідрати були розчинені у дистильованій, де-іонізованій воді і змішувалися при постійному перемішуванні за допомогою магнітного міксеру до отримання однорідного розчину. Для отримання значення рН=7 до отриманого розчину прекурсорів по капелю додали водний розчин аміаку. Розчини поміщали у сушильну шафу для видалення води і отримання сухого гелю. Для ініціації реакції автоспалювання ксерогель нагрівали до температури приблизно 200 – 220°C. Коли адсорбована вода була видалена, суміш спалахувала і самовільно горіла з виділенням значної кількості теплоти і результатом автогоріння було утворення дуже пористого, легкого порошку сіруватого кольору, що являв собою заміщений літієвий ферит. Як показали X-променеві дослідження, результатом такої швидкої та інтенсивної реакції було утворення кінцевого продукту, стехіометрія якого відповідала формулі  $Li_{0.5-x/2}Ni_xFe_{2.5-x/2}O_4$ .

X-променеві дифрактограми синтезованих порошкових систем отримували на приладі X-Ray дифрактометр типу Ultima-IV, р. Rigaku, (Японія). Зйомки проводили у Cu-K $\alpha$  випромінюванні при кімнатній температурі. При отриманні X-променевих дифрактограм у геометрії Бреґґа-Брентано сканування велося в діапазоні кутів 2 $\theta$  25-90°. Аналіз і розшифровка експериментальних дифрактограм здійснювалася в програмному середовищі *FullPr off* за повнопрофільним методом Рітвельда. Важливим параметром, що характеризує нанорозмірні утворення, є розмір кристалітів, який в даному випадку можна ототожнити з розмірами областей когерентного розсіювання (ОКР), які оцінювали за методами Дебая-Шеррера і Вільямсона-Холла.

Спектри поглинання від  $^{57}Fe$  отримували на мессбауерівському спектрометрі *MS1104 EM*. У ролі джерела  $\gamma$ -квантів використовували  $^{57}Co$  у матриці хрому,

активність якого складала 100 мКю. Розшифровку отриманих спектрів здійснювали з використанням прикладного пакету *Univet* з калібруванням відносно  $\alpha$ -Fe.

Поверхня зразків та її морфологія досліджувалася з використанням скануючого електронного мікроскопа FE-SEM QUANTAFEG 250. Прискорююча напруга при отриманні мікрозображень складала 15 кВ [181].

Частотні і температурні залежності провідних та діелектричних властивостей зразків отримували за допомогою імпедансного спектрометра Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01Гц – 100 кГц.

Структурні характеристики були отримані на підставі *XRD* аналізу. *XRD* спектри синтезованого продукту наведені на рис.5.1.

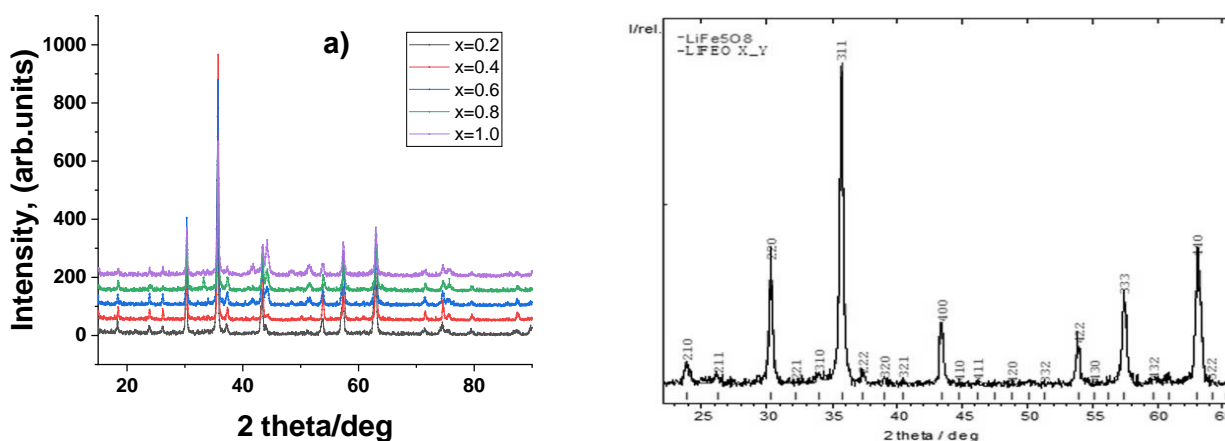
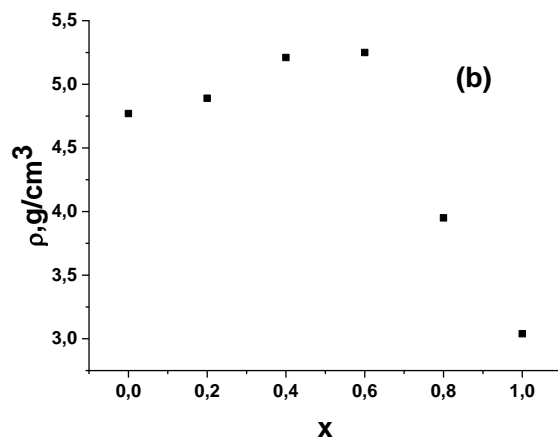
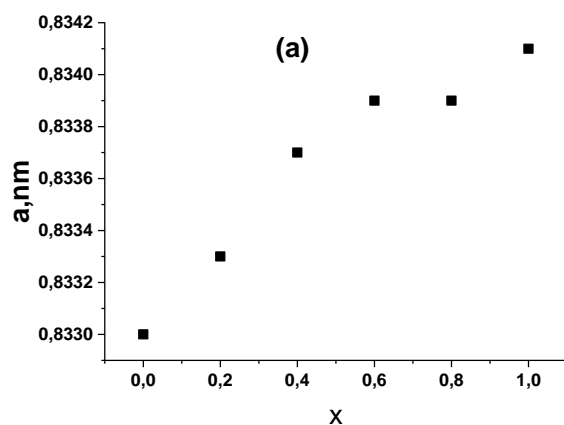


Рис. 5.1. X-променеві дифрактограми нанокристалічного а)  $Li_{0.5-0.5x}Ni_xFe_{2.5-0.5x}O_4$  фериту, синтезованого методом золь-гель авто спалювання, і б) нанокристалічного незаміщеного  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$

Синтезовані зразки є добре окристалізовані, причому при даному заміщенні співіснують дві шпінелі однакового складу, однак різної просторової групи симетрії: одна - просторової групи  $P_4332$  (так звана шпінель з надструктурою, або впорядкована шпінель, в якій іони заліза і літію розміщені вздовж кристалографічного напрямку  $\langle 110 \rangle$  при чергуванні залізо-літій 1:3), а інша, що відноситься до просторової групи  $Fd3m$ , в літературі носить назву розвпорядкована

шпінель. Наявність одночасно обох шпінелей має місце при низькому вмісті елементу, що заміщується ( $x=0,2$  і  $0,4$ ). При збільшенні вмісту іонів  $Ni^{2+}$  розвпорядкована компонента зникає і залишається тільки упорядкована фаза. Крім вищезазначених фаз в системах також присутній малий вміст металічного нікелю. Однак вміст металічного нікелю не перевищує 5%. На рис. 5.2 наведено зміни сталої ґратки (а), рентгенівської густини (b) і питомої площі поверхні (c) при збільшенні вмісту іонів нікелю.



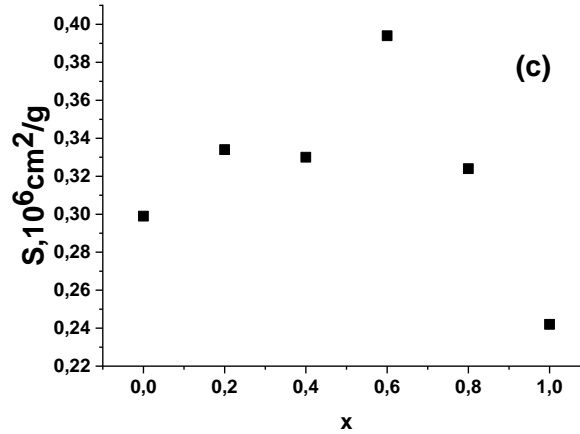


Рис.5.2. Зміна (а) сталої ґратки, (b) X-променевої густини, (c) питомої площі поверхні з вмістом іонів  $Ni^{2+}$  системи складу  $Li_{0.5-0.5x}Ni_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ , отриманої методом золь-гель авто горіння.

Як видно з рис 5.2 (а) значення сталої ґратки поступово зростає із збільшенням вмісту іонів  $Ni^{2+}$ . Це можна пов'язати з більшим значенням іонного радіуса  $Ni^{2+}$  (0,69 Å), порівняно із  $Fe^{3+}$  (0,64 Å). Зменшення x-променевої густини і питомої площі поверхні для зразка  $x=1,0$ , (рис. 2(b, c)), очевидно, пов'язані із зменшенням розмірів октапорожнин, викликаних відсутністю іонів літію з великим іонним радіусом, і, відповідно, зменшенням міжґраткових над обмінних відстаней.

Розміри ОКР, які в даному випадку ототожнювалися з розмірами кристалітів, визначалися з півширини ліній, використовуючи формулу Шеррера

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, (5.1)$$

де  $\lambda$  - довжина хвилі X-випромінювання (1.54056 Å),  $\theta$  - кут дифракції головних рефлексів,  $\beta$  - ширина піка на половині висоти (FWHM) і k- константа Шеррера, що приймає значення 0.94 для частинок, близьких до сферичних кубічної симетрії [262-265]. Однак залежність  $\cos \theta$  від  $1/\beta$  (залежність Шеррера) не наближається добре лінією (див. рис. 5.3), що вказує на присутність мікронапруг ґратки. Більш точні дані

дає рівняння Вільямсона-Холла, яке пов'язує розміри кристалітів і мікронапруги у ґратці, що викликають уширення піка:

$$\beta = \beta_{size} + \beta_{strain} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (5.2)$$

де  $\varepsilon$  - параметр мікронапруг, і інші символи мають вищезазначені значення. Залежність  $\beta \cos \theta$  від  $4 \sin \theta$  (W-Н залежність, рис. 5.3) являє собою набір точок з малим розкидом, що вказує на однорідність мікронапруг ґратки і, таким чином, ізотропну природу зразків. Більше того, залежність показує позитивний нахил, що відображає присутність еластичних напруг в наночастинках. Розміри кристалітів (зерен) і значення мікронапруг зразків, що визначені відповідно з перетину і нахилу W-Н залежності наведені в таблиці 5.1.

**Таблиця 5.1**

Основні структурно-морфологічні параметри системи нікель-заміщених нанорозмірних літій-залізних шпінелей, отриманих методом золь-гель автоспалювання

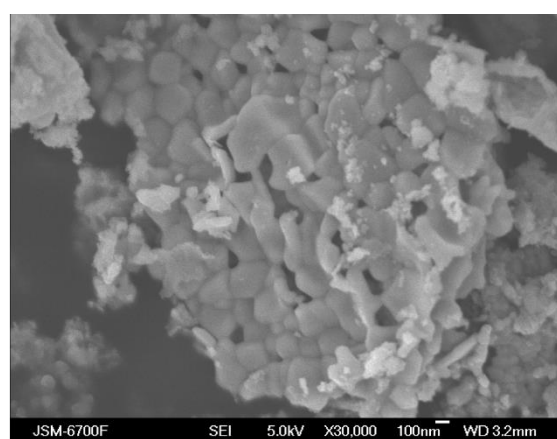
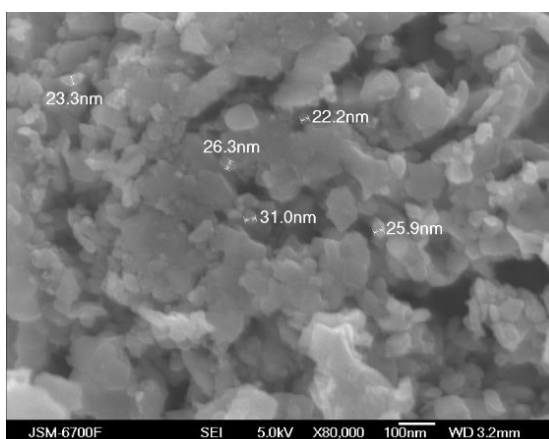
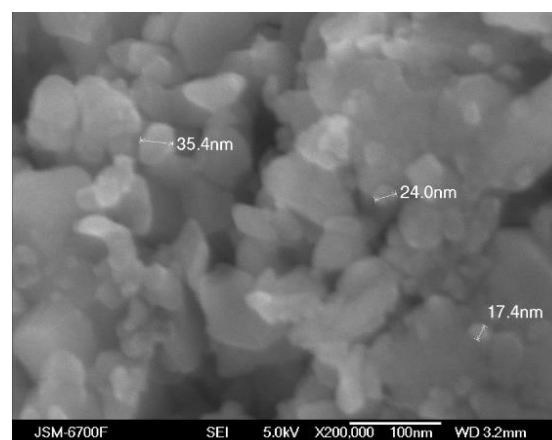
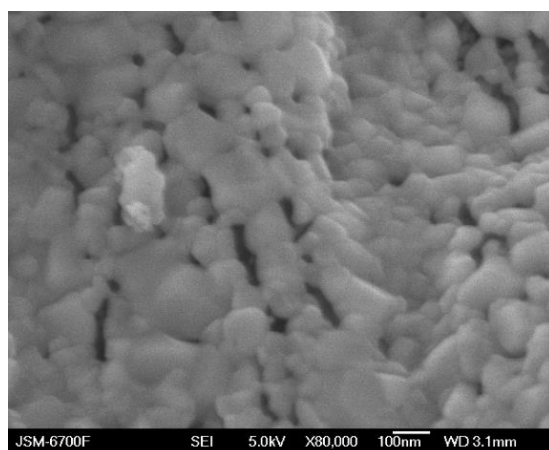
Склад	Молярна маса $M$	Довжина стрибка $d_A$ , нм	Довжина стрибка $d_B$ , нм	Розміри кристалітів $D$ , нм	Величина мікронапруг $\varepsilon$	X-променева густина $\rho$ г/см <sup>3</sup>	Питома площа поверхні і $S$ (10 <sup>6</sup> см <sup>2</sup> /г)
X=0.0	207.095	0.3607	0.2945	42.1	0.0045	4.77	0.299
X=0.2	212.55	0.3608	0.2946	22.96	0.0026	4.89	0.534
X=0.4	218.01	0.3610	0.2947	34.86	0.0016	5.21	0.330
X=0.6	223.47	0.3611	0.2948	29.75	0.0012	5.25	0.394
X=0.8	228.93	0.3611	0.2948	29.02	0.0014	3.95	0.523
X=1.0	234.39	0.3643	0.2974	26.71	0.0038	3.04	0.242



похибк и	$\pm 0.01$	$\pm 0.0001$	$\pm 0.0001$	$\pm 0.01$	$\pm 0.0001$	$\pm 0.01$	$\pm 0.001$
-------------	------------	--------------	--------------	------------	--------------	------------	-------------

Як видно з таблиці 5.1, явної тенденції впливу вмісту заміщуючого елемента на розміри кристалітів не спостерігається. Дещо більші значення ОКР для зразків  $x=0,0$  (42 нм) і  $x=0,4$  (35 нм), очевидно пов'язані з швидкістю перебігу реакції самоспалювання, яка залежить від співвідношення метал/паливо [226].

Морфологія синтезованих зразків досліджувалася за допомогою скануючої електронної мікроскопії. На рис. 5.3 наведені мікрозображення отриманих систем.



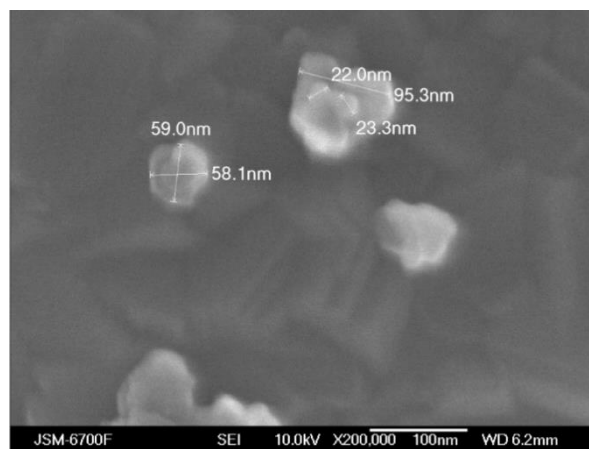
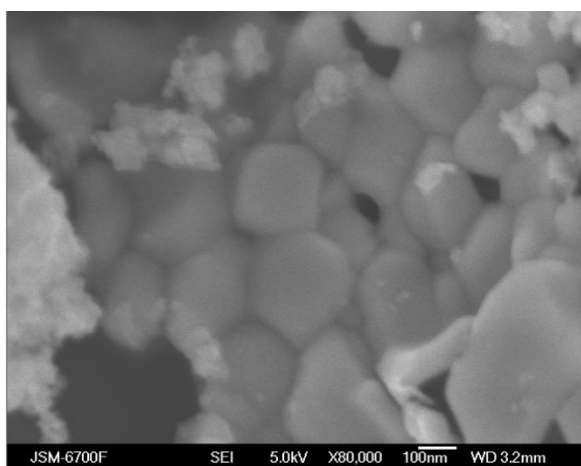


Рис. 5.3. Мікробірювання системи нікель-заміщених нанорозмірних літій-залізних шпінелей, отриманих методом золь-гель автоспалювання

Як видно з мікробірювань, частинки являють собою агломерати більш дрібних частинок з формою близькою до сферичної.

Враховуючи сферичну форму синтезованих частинок, розрахуємо їх активну площу поверхні (SSA, загальну площу поверхні на одиницю маси)

$$S = \frac{A}{\rho D'} \quad (5.3)$$

де  $A$  – фактор форми (для сферичних частинок приймають  $A=6$  [25]),  $D'$  - розміри частинок і  $\rho$  - густина зразка. Теоретична (X-променева) густина досліджуваних кубічних сполук була розрахована за формулою [9]:

$$\rho_x = \frac{ZM}{N_A a^3} \quad (5.4)$$

де  $Z$  - число формульних одиниць на елементарну комірку (тут  $Z = 8$ ),  $M$  - молекулярна маса сполуки і  $N_A$  - число Авогадро. Розраховані густина і значення питомої площі поверхні наведені в таблиці 5.1.

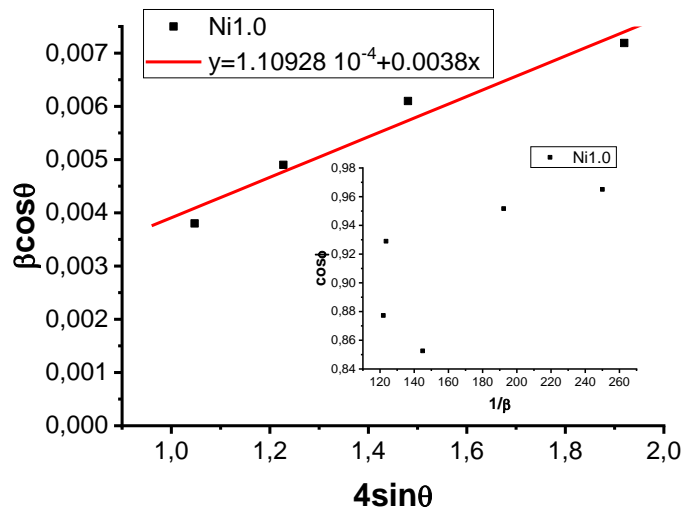
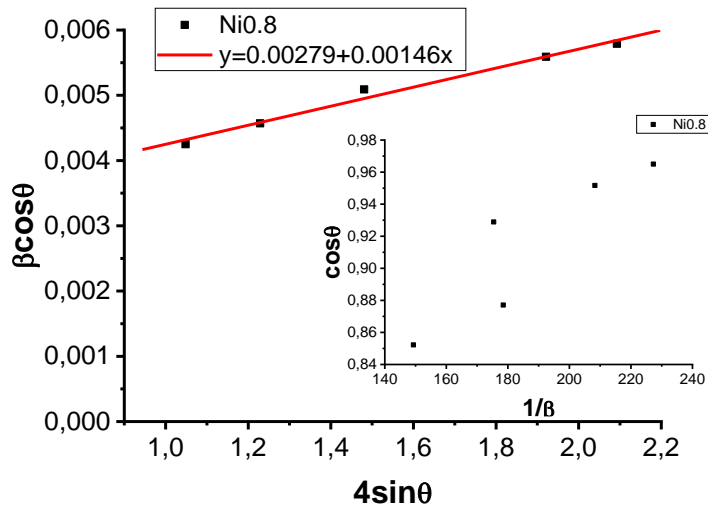
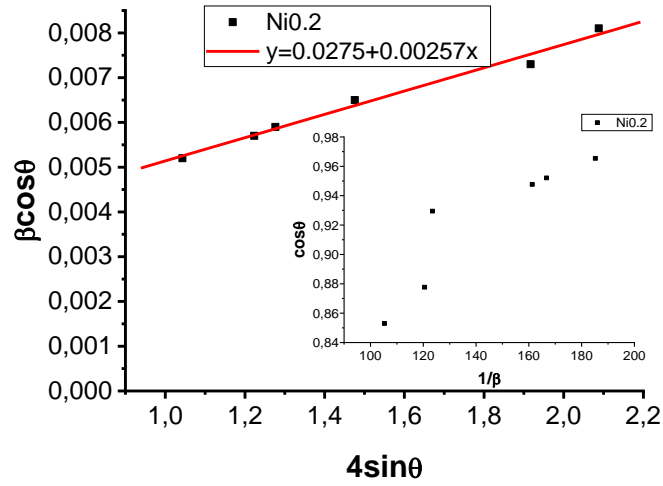


Рис.5.3 Залежності Вільямсона-Холла (вгорі) і Дебая-Шеррера (внизу) для

наночастинок  $Li_{0.5-x/2}Ni_xFe_{2.5-x/2}O_4$  з різним вмістом нікелю.

Катіонний розподіл елементів за підгратками, визначений на підставі експериментальних X-променевих дифрактограм за допомогою повнопрофільного методу Рітвельда, показав, що іони  $Ni^{2+}$  локалізуються в тетрапідгратці, іони  $Li^+$  - в октапідгратці, а іони  $Fe^{3+}$  розподіляються за обома підгратками у відношенні 1:2. Розподіл катіонів за підгратками для всіх синтезованих зразків наведено у таблиці 5.2.

Розподіл катіонів за підгратками при збільшенні заміщення отриманого за методом Рітвельда, наведено на рис. 5.4

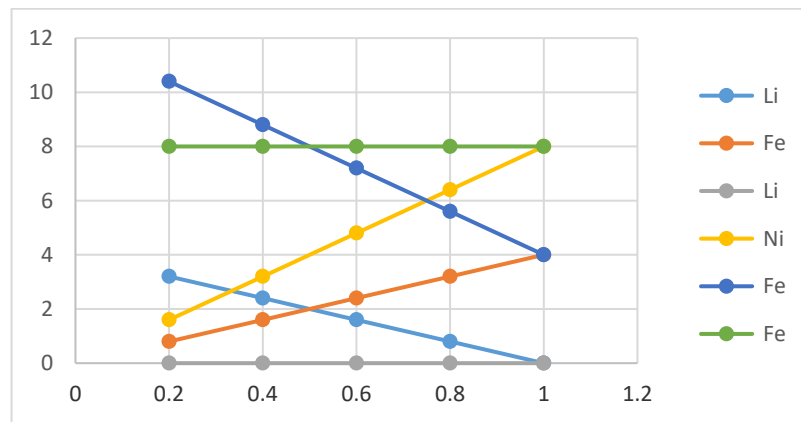


Рис. 5.4. Розподіл катіонів за підгратками для наночастинок  $Li_{0.5-x/2}Ni_xFe_{2.5-x/2}O_4$  з різним вмістом нікелю.

В роботах [248, 250, 252] по дослідженню наночастинок складу  $NiFe_2O_4$  було запропоновано наступний розподіл  $(Ni_{1-i}^{2+}Fe_i^{3+})_A(Ni_i^{2+}Fe_{2-i}^{3+})_B O_4$ . Оскільки іони літію мають найбільше значення іонного радіусу, логічно припустити, що він буде локалізуватися у октаедричній підгратці. Оскільки за даними рентгеноструктурного аналізу неможливо прямо встановити локалізацію іонів літію за рахунок малої кількості електронів, даний розподіл було запропоновано згідно експериментальних даних по розподілу іонів заліза і нікелю і логічних припущень. Дані роботи [266] підтверджують наші результати по октаедричній локалізації іонів літію.

### Таблиця 5.2

Катіонний розподіл елементів за підгратками і отримане значення сталої ґратки

для системи  $Li_{0.5-x/2}Ni_xFe_{2.5-x/2}O_4$ , синтезованої методом золь-гель автогоріння.

$x$	A-позиція	B-позиція	$\alpha$ , нм	$\Delta\alpha$ , нм
0,0	$Fe_{1.0}$	$Li_{0.5}Fe_{1.41}$	0,8330	$\pm 0,0002$
0,2	$Ni_{0.2}Fe_{0.78}$	$Li_{0.4}Fe_{1.62}$	0,8333	$\pm 0,0002$
0,4	$Ni_{0.4}Fe_{0.66}$	$Li_{0.3}Fe_{1.54}$	0,8337	$\pm 0,0002$
0,6	$Ni_{0.56}Fe_{0.43}$	$Li_{0.2}Fe_{1.47}$	0,8339	$\pm 0,0002$
0,8	$Ni_{0.74}Fe_{0.21}$	$Li_{0.1}Fe_{1.39}$	0,8339	$\pm 0,0002$
1,0	$Ni_{0.93}Fe_{0.11}$	$Fe_{1.34}$	0,8412	$\pm 0,0002$

Застосування методу Рітвельда для аналізу X-променевих даних дало можливість експериментально отримати значення сталої ґратки і кисневого параметра ( $u$ ). Це дало можливість розрахувати значення іонних радіусів для тетраедричної і октаедричної порожнин  $r_A$  і  $r_B$  за формулами [266]:

$$r_A = C_{ANi}r(Ni^{2+}) + C_{AFe}r(Fe^{3+}), (5.5)$$

$$r_B = \frac{1}{2} [C_{BFe}r(Fe^{3+}) + C_{BLi}r(Li^+)], (5.6)$$

де  $r(Li^+)$ ,  $r(Ni^{2+})$ ,  $r(Fe^{3+})$  - іонні радіуси, що складають

$$r_A(Ni^{2+})=0.55\text{Å}, r_B(Li^+)=0.72\text{Å},$$

$$r_A(Fe^{3+})=0.49\text{Å} \text{ і } r_B(Fe^{3+})=0.645\text{Å}, [252]$$

а  $C_{ANi}, C_{AFe}, C_{BFe}, C_{BLi}$  - концентрації відповідних іонів у А- та В-підґратці.

Результати розрахунків останніх, а також теоретичне і експериментальне значення сталої ґратки приведені в таблиці 5.3.

**Таблиця 5.3**

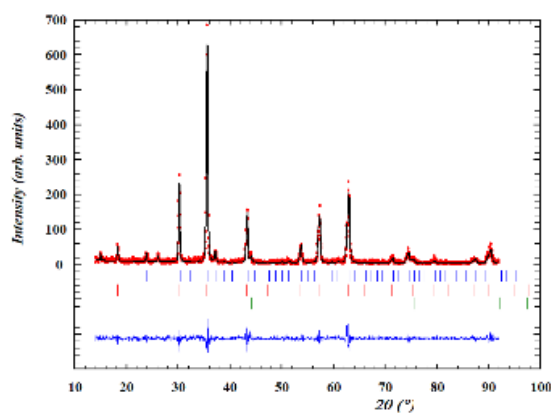
Значення іонних радіусів для кожного складу і кожної підґратки системи нікель-заміщеного нанорозмірного літєвого фериту.

Концентрація, $x$	$\alpha_{\text{exp}}$ , (Å)	$\alpha_{th}$ , (Å)	$r_A$ , (Å)	$r_B$ , (Å)	$\bar{r}$ , (Å)	$u$ , (Å)
-------------------	-----------------------------	---------------------	-------------	-------------	-----------------	-----------

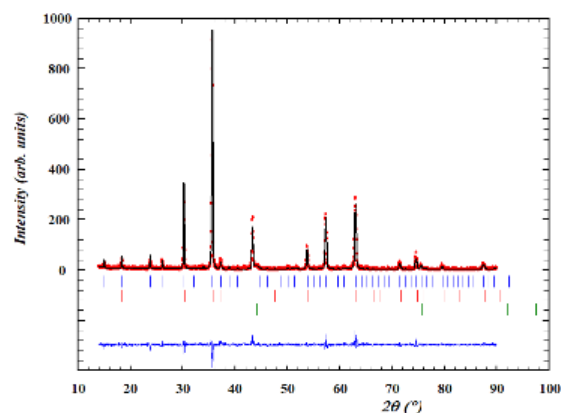
0,0	8,330	8,208	0,490	0,635	0,562	0,3721
0,2	8,333	8,295	0,490	0,667	0,578	0,3760
0,4	8,337	8,305	0,543	0,605	0,574	0,3778
0,6	8,339	8,316	0,519	0,527	0,523	0,3759
0,8	8,339	8,327	0,510	0,484	0,497	0,3759
1,0	8,412	8,319	0,565	0,432	0,524	0,3715
похибки	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,0001$

Аналізуючи дані таблиці, можна вказати, що при збільшенні вмісту нікелю розміри тетраедричних порожнин поступово збільшуються, а октаедричних – зменшуються. Це зумовлено збільшенням вмісту в тетрапідгратках нікелю і зменшенням в октапідгратках вмісту літію з великим іонним радіусом. Деякі відхилення від монотонності, очевидно, зумовлені присутністю фази металічного літію, вміст якої зростає від 1,7 ( $x=0,2$ ) до 7,23 ( $x=0,8$ ).

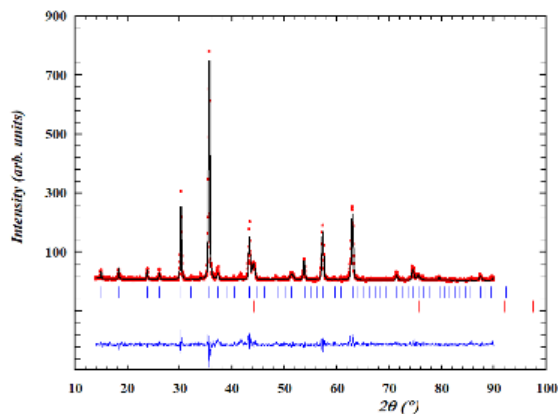
На рис. 5.5 наведені розшифровані дифрактограми за допомогою програми FullProf синтезованих зразків.



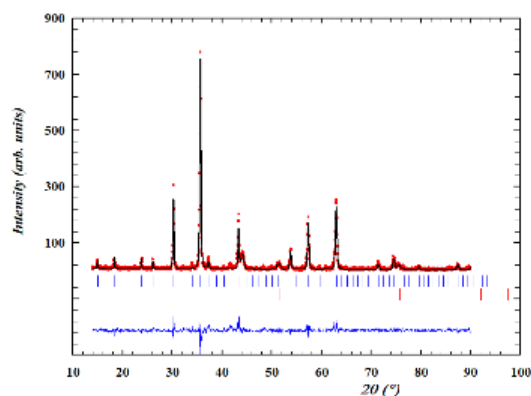
Ni=0.2



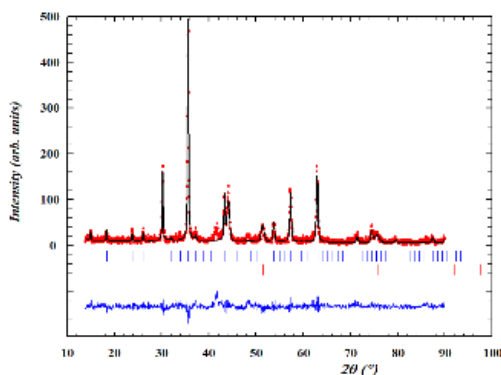
Ni=0.4



Ni=0.6



Ni=0.8



Ni=1.0

Рис. 5.5 Розшифровані дифрактограми зразків складу  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Ni_xO_4$

Як видно з рисунків співпадіння експериментальної і розрахованої кривих є доволі хороше, що підтверджує адекватність отриманих розрахованих результатів.

З метою уточнення катіонного розподілу і встановлення характеру магнітного впорядкування синтезованих систем, проводились мессбауерівські дослідження за кімнатної температури. На рис. 5.6 наведені мессбауерівські спектри  $^{57}Fe$  досліджуваних систем.

Усі отримані спектри являють собою суперпозицію трьох магнітовпорядкованих компонент і двох (для системи з  $x=0.4$  одного) парамагнітних дублетів.

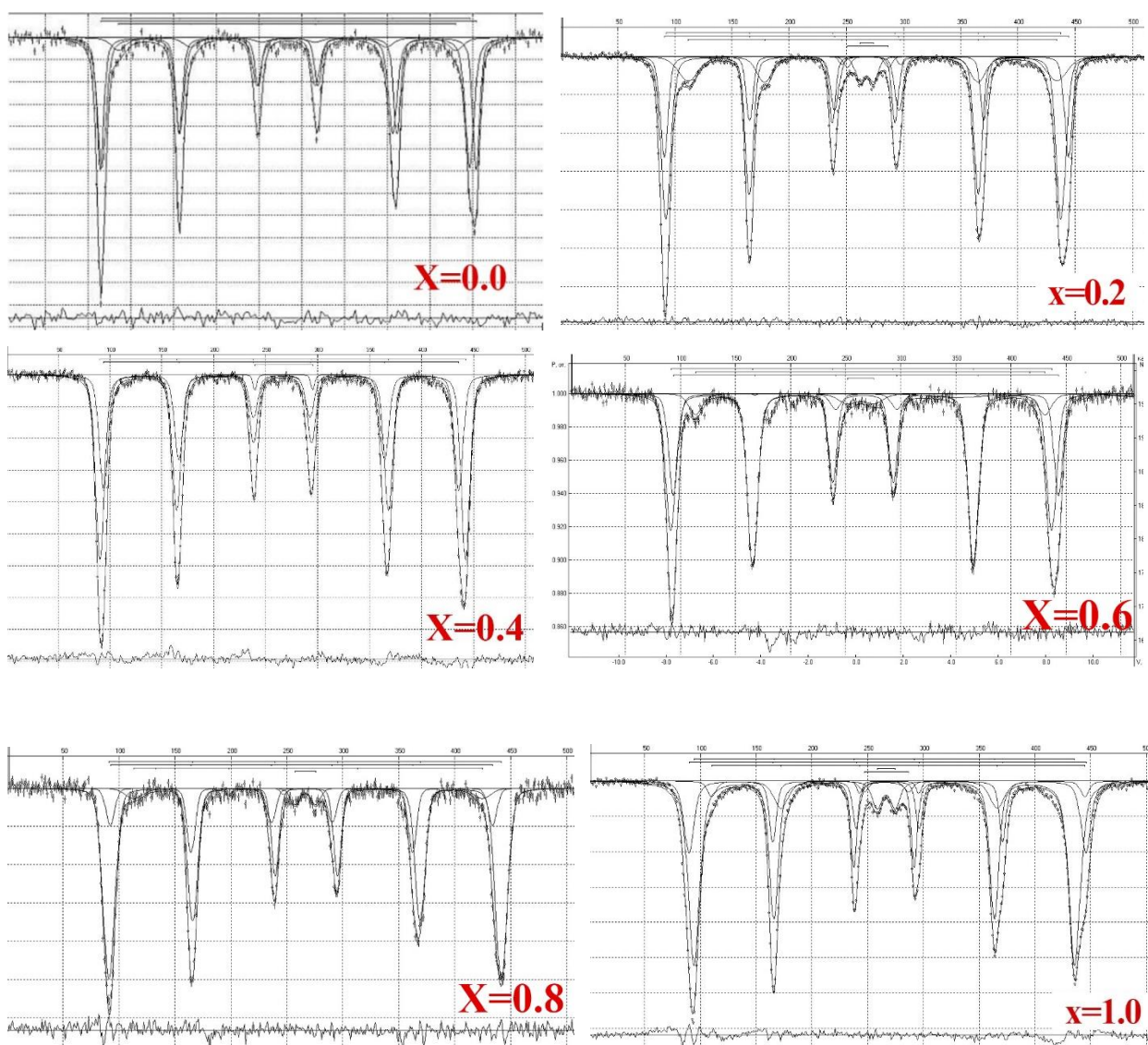


Рис. 5.6 Експериментальні мессбауерівські спектри  $^{57}\text{Fe}$  систем  $\text{Li}_{0.5-x/2}\text{Fe}_{2.5-x/2}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , де  $x = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$ , отримані за кімнатної температури

Ефективні магнітні поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  зі значеннями  $\approx 500$  кЕ відповідають октаедричній локалізації іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , з полями 490 кЕ – тетраедричному оточенню заліза, а магнітовпорядкована компонента з  $H_e = 450$  кЕ – атомам заліза, що знаходяться в поверхневому шарі кристаліту. В таблиці 5.4 наведено результати розшифрування експериментальних мессбауерівських спектрів синтезованих зразків.

#### Таблиця 5.4

Розраховані параметри мессбауерівських спектрів  $^{57}\text{Fe}$  за кімнатної температури



систем  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Ni_xO_4$ , де  $x = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$ , отриманих при рН реакційного середовища рівного 7.

склад	Локалізація $Fe^{3+}$	Is mm/s	Qs m/s	He keV	S mm/s	G mm/s
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	Sextet B	0.3557	0.0080	507.76	40.29	0.3500
	Sextet A	0.2606	-0.0169	496.87	51.04	0.45250
	Sextet surf	0.3356	-0.504	455.53	8.67	0.7760
	doublet	-	-	-	-	-
$Li_{0.4}Fe_{2.4}Ni_{0.2}O_4$	Sextet B	0.3505	0.0702	500.32	66.45	0.4698
	Sextet A	0.4369	-0.5869	496.40	11.77	0.3543
	Sextet surf	0.5853	0.0520	454.08	17.74	0.5867
	doublet	0.4613	0.6448	-	4.05	0.5730
$Li_{0.3}Fe_{2.3}Ni_{0.4}O_4$	Sextet B	0.3286	0.0076	507.27	60.81	0.4648
	Sextet A	0.2776	-0.0226	492.71	38.12	0.4648
	Sextet surf	-	-	-	-	-
	doublet	0.3801	2.5857	-	1.06	0.206
$Li_{0.2}Fe_{2.2}Ni_{0.6}O_4$	Sextet B	0.4352	-0.0191	503.91	69.87	0.4517
	Sextet A	0.2670	-0.0784	498.45	19.40	0.5136
	Sextet surf	0.5585	-0.189	457.12	7.50	0.6640
	doublet	0.2049	1.087	-	3.22	0.9304
$Li_{0.1}Fe_{2.1}Ni_{0.8}O_4$	Sextet B	0.3530	-0.0501	505.51	73.45	0.5923
	Sextet A	0.1811	-0.0124	492.35	19.85	0.4266
	Sextet surf	0.6237	0.1390	449.05	4.02	0.8481
	doublet	0.3334	0.8521	-	2.68	0.4796
$Fe_{2.0}Ni_{1.0}O_4$	Sextet B	0.3295	0.0299	499.4	84.99	0.5292
	Sextet A	0.5490	0.0098	495.53	5.64	0.3140
	Sextet surf	0.8796	0.08501	445.67	1.49	0.4062

	doublet	0.2727	1.0464	-	7.88	0.6395
--	---------	--------	--------	---	------	--------

Значення ізомерного зсуву магнітовпорядкованих компонент свідчить про присутність заліза у тривалентному стані, а значення квадрупольного розщеплення свідчить про сферичну симетрію поля на ядрі. Для ефективних магнітних полів в обох «об’ємних» підгратках спостерігається тенденція до зменшення.

На рис. 5.7 наведено зміну магнітних полів окта- і тетра- скоординованого  $^{57}\text{Fe}$ . Очевидно, поступове зменшення ефективного магнітного поля в тетрапідгратці зумовлене заміщенням іонів нікелю на місце іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , бо нікель має менше значення ефективного магнітного моменту порівняно із залізом. Зменшення магнітного поля в октапідгратці зумовлене відповідним зменшенням іонів заліза в системі при заміщенні.

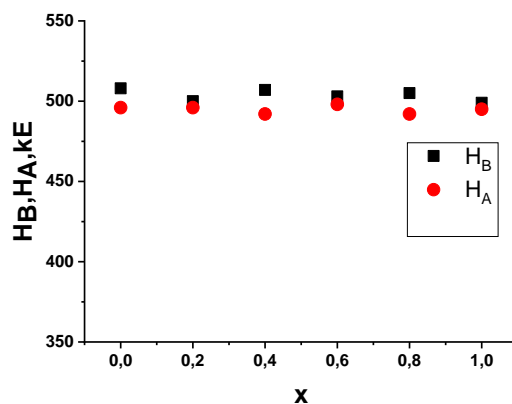


Рис. 5.7. Зміна ефективних магнітних полів на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в залежності від вмісту іонів нікелю у системі  $\text{Li}_{0.5-x/2}\text{Fe}_{2.5-x/2}\text{Ni}_x\text{O}_4$ .

Присутність в мессбауерівських спектрах третьої магнітовпорядкованої компоненти  $H_{surf}$ , яку ми віднесли до атомів заліза, що знаходяться в поверхневому шарі кристаліту, дає змогу оцінити розміри частинок. На рис.5.8 наведено залежність площі під третьою магнітовпорядкованою компонентою ( $S_{H_s}$ ) і середнього розміру частинок, визначених за x-променевими даними ( $D_x$ ) від вмісту іонів нікелю.

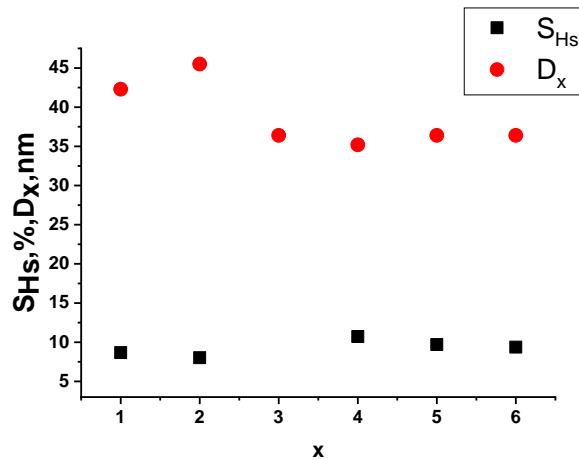


Рис. 5.8. Зміна площі «поверхневої» магнітної компоненти мессбауерівських спектрів  $^{57}\text{Fe}$  і розміри кристалітів в залежності від вмісту іонів нікелю у  $\text{Li}_{0.5-x/2}\text{Fe}_{2.5-x/2}\text{Ni}_x\text{O}_4$ .

Як видно з рисунку, спостерігається чітка обернена залежність: більшій площі відповідають менші розміри частинок. Зменшення ефективних магнітних полів на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  пов'язане з різною кількістю непрямих обмінних зв'язків для внутрішніх і для поверхневих іонів заліза, які позбавлені значної частини таких зв'язків [267-270]. Взнявши у розрахунок значення площ під підспектрами, можна наближено оцінити розміри частинок. При цьому бралось до уваги припущення про сферичну форму частинок. В таблиці 5.5 поряд з даними про розміри кристалітів, отриманих з x-променевих даних, наведено розраховані дані з мессбауерівських експериментів. Розрахунки проводилися з припущення, що частинки мають сферичну форму. Для підтвердження такого припущення проводилися дослідження за допомогою скануючого електронного мікроскопа. На рис. 5.9 наведено зображення агломерованої частинки, звідки можна зробити висновок про можливість такого припущення.

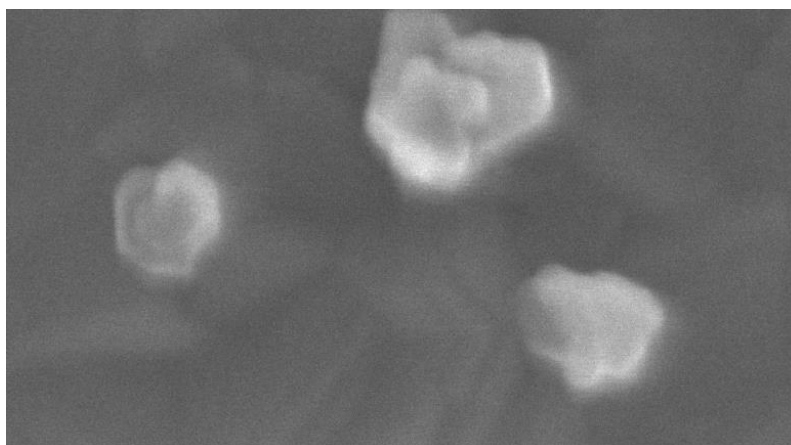


Рис.5,9. SEM зображення агломерованої частинки синтезованого матеріалу складу  $Li_{0.2}Fe_{2.2}Ni_{0.6}O_4$

Близькі значення отриманих результатів свідчать про правомірність даного методу оцінки розмірів магнітопорядкованого нанорозмірного матеріалу.

**Таблиця 5.5**

Розміри кристалітів, отриманих методами Дебая-Шеррера, Вільямсона-Холла і мессбауерівським методом систем нікель-заміщених нанорозмірних літій-залізних феритів, отриманих методом золь-гель авто спалювання.

Склад системи	Дані х-променевого аналізу		Розміри кристалітів, $D$ Дані, отримані з мессбауерівських експериментів
	Розміри ОКР $D_x$ , нм Метод Дебая- Шеррера	Розміри ОКР $D_x$ , нм Метод Вільямсона- Холла	
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	42.1	41.6	43
$Li_{0.4}Fe_{2.4}Ni_{0.2}O_4$	23.0	22.9	25
$Li_{0.3}Fe_{2.3}Ni_{0.4}O_4$	34.9	34.0	37
$Li_{0.2}Fe_{2.2}Ni_{0.6}O_4$	30.0	29.7	33
$Li_{0.1}Fe_{2.1}Ni_{0.8}O_4$	29.0	28.7	33
$Fe_{2.0}Ni_{1.0}O_4$	26.7	26.4	30

Важливе значення для використання феритів у високочастотних пристроях і засобах зв'язку є їх низька провідність і відносно високі значення діелектричної проникності.

Діелектричні властивості феритів залежать від ряду факторів, включаючи метод приготування, час спікання, температура спікання, розмір частинок, тип і кількість заміщуючого елемента та ін. Діелектричні параметри при кімнатній температурі в діапазоні частот 0,01Гц-10<sup>5</sup>Гц були розраховані з імпедансних спектрів на основі рівнянь [271]. Частотна залежність дійсної частини діелектричної сталої ( $\epsilon'$ ) і уявної частини діелектричної сталої ( $\epsilon''$ ) при кімнатній температурі наведені на рис.5.10 (а) і (б).

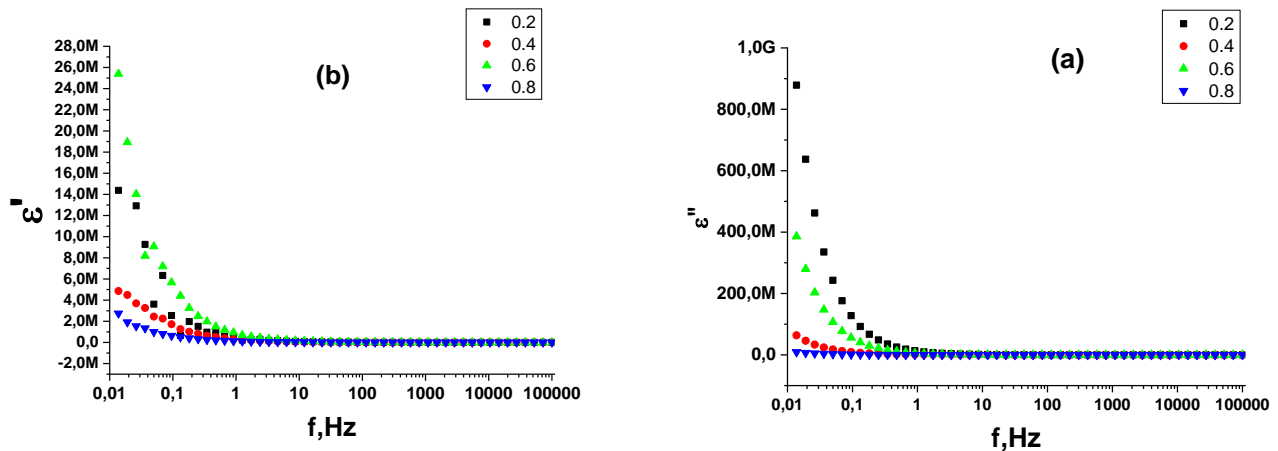


Рис. 5.10 Частотна залежність діелектричної проникності системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Ni_xO_4$  а -дійсна частина, б-уявна.

З рисунків видно, що значення  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  поступово зменшуються із збільшенням частоти. Вище певного значення частоти, діелектричні параметри не змінюються із частотою, тобто стають незалежними від частоти. Цей факт показує нормальну залежність феромагнітних матеріалів.

Зміну діелектричної сталої з частотою можна пояснити на основі явища просторової поляризації зарядів [272-276]. Згідно неї, діелектричний матеріал має високопровідні зерна, що розділені границями зерен з високим опором. В прикладеному електричному полі просторовий заряд акумулюється на границях зерен

і падіння напруги має місце в основному на границях зерен [267]. Купс запропонував, що границі зерен чинять свій вплив в основному на низьких частотах [267]. Із збільшенням частоти обмін електронами між  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  не встигає реалізуватися за час зміни напрямку зовнішнього поля, іншими словами, частота перескоку має певний ліміт і при збільшенні частоти по відношенню до ліміту, значення діелектричної сталої стає постійним.

Зміна діелектричних параметрів з частотою має механізм, подібний до процесу провідності [277-280]. При електронному обміні між іонами  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  відбувається зміщення електронної хмарини в напрямку прикладеного поля, що, власне, і визначає поляризацію. Поляризація зменшується зі збільшенням частоти, а потім досягає постійного значення. Це є наслідком того факту, що частота обміну електронами  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$  не встигає за частотою зміни зовнішнього поля. Високе значення діелектричної сталої при низьких частотах є наслідком переважаючої кількості в зразку іонів типу  $Fe^{2+}$ , кисневих вакансій, дефектів границь зерен та ін. [277], тоді як зменшення діелектричної сталої з частотою є природнім, тобто будь-які зразки показують, що поляризованість зменшується зі збільшенням частоти. Так, механізм електронної провідності можна пояснити на основі перескоку електрона між тим самим елементом, що перебуває у різних валентних станах ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  і  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$ ).

Зміна тангенсу втрат матеріалу з частотою наведена на рис. 5.11.

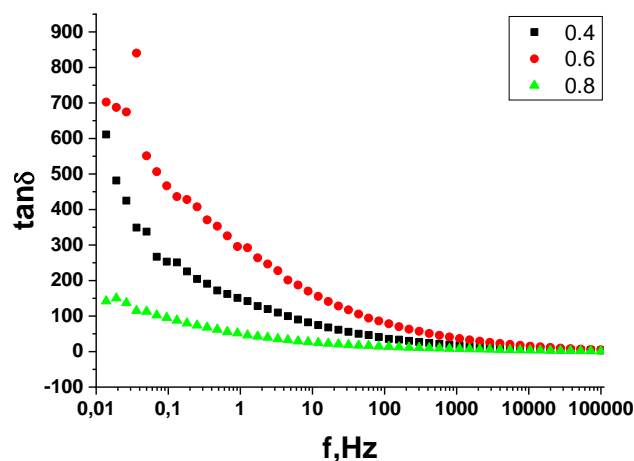


Рис.5.11. Зміна тангенсу втрат  $\tan \delta$  з частотою для систем складу  $Li_{0,5-x/2}Ni_xFe_{2/5-x/2}O_4$

З рисунку видно, що  $\tan \delta$  зменшується зі збільшенням частоти і його значення є дуже малим при високих частотах. Таким чином, цей матеріал є придатним для високочастотних мікрохвильових застосувань. Зміна діелектричної сталої  $Li - Ni$  наноферитів зі складом  $Ni$  наведена на рис. 5.12. З рисунку видно, що при кімнатній температурі діелектрична стала збільшується із збільшенням концентрації  $Ni$  при збільшенні концентрації  $Ni$  від 0,0 до 0,2. Очевидно, що при збільшенні вмісту  $Ni$  збільшується вміст іонів  $Fe^{3+}$  в В-позиції, оскільки, згідно катіонного розподілу іони нікелю займають А-підгратку, витісняючи іони заліза у В-підгратку, таким чином зменшується імовірність перескоку електронів, що в результаті спричиняє нагромадження електронів на границях зерен. Таким чином, діелектрична стала збільшується. Таку ж аномальну залежність спостерігали і деякі дослідники [266]. Концентраційна залежність нікель-заміщених зразків при однаковій частоті 1000Гц наведена на рис. 5.12. Очевидно немонотонна залежність також пояснюється особливостями катіонного розподілу елементів за підгратками, зміною розмірів кристалітів і, відповідно, зміною міжкатіонних відстаней.

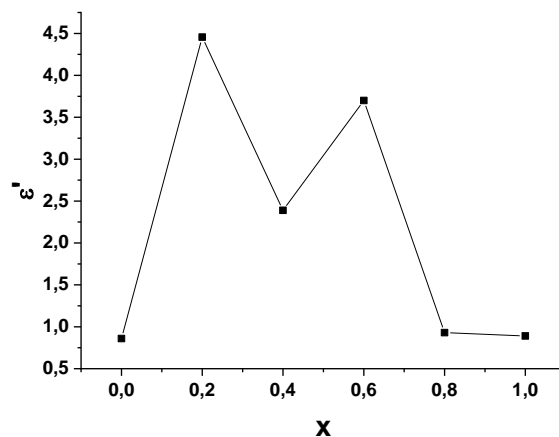


Рис. 5.12 Залежність дійсної частини діелектричної проникності системи  $Li_{0,5-x/2}Fe_{2,5-x/2}Ni_xO_4$  для частоти 1000Гц від вмісту іонів нікелю

Частотну залежність АС провідності отриманих феритів наведено на рис. 5.13. З рисунку видно, що АС провідність синтезованих зразків виявляє частотну дисперсію

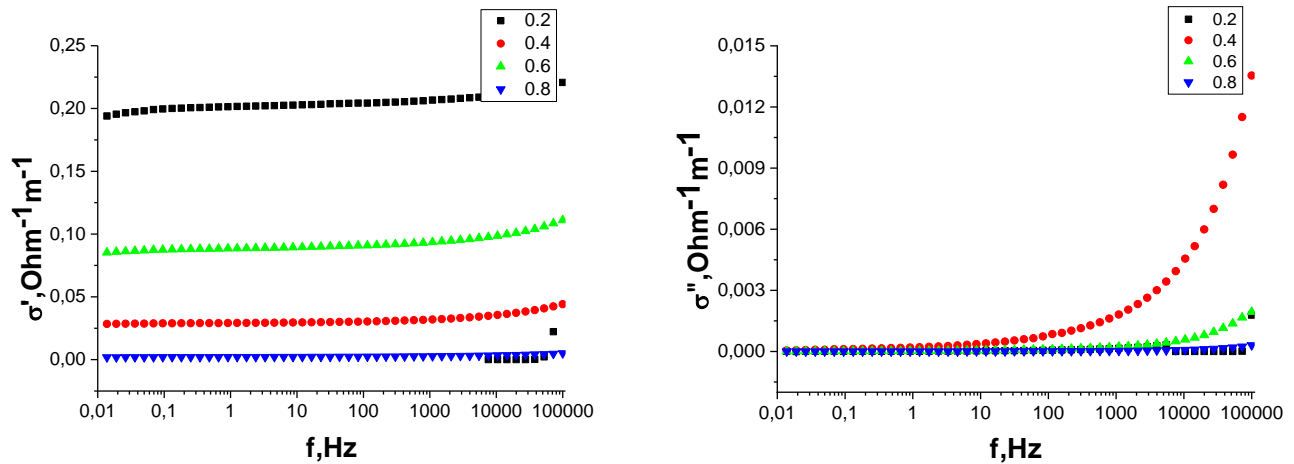


Рис. 5.13. Залежність дійсної (а) та уявної (в) частин провідності від частоти системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Ni_xO_4$ .

При низьких частотах АС провідність в основному стала. Однак, після певної частоти вона швидко зростає. Таку поведінку можна пояснити на основі теорії Купса [267], в якій припускають, що феритовий матеріал можна розглядати як двошаровий конденсатор. Згідно двошарової моделі фериту за Купсом, перший шар є провідним шаром, що складається з провідних зерен фериту, розділених другим шаром – слабопровідними границями зерен. Купс запропонував, що границі зерен домінують при нижчих частотах і, в результаті, спостерігається низька провідність. Із збільшенням частоти домінують провідні границі зерен, в результаті посилюється перескок електронів між іонами  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  і провідність збільшується.

## 5.2. Провідні властивості нікель-заміщених нанорозмірних феритів та їх температурні залежності

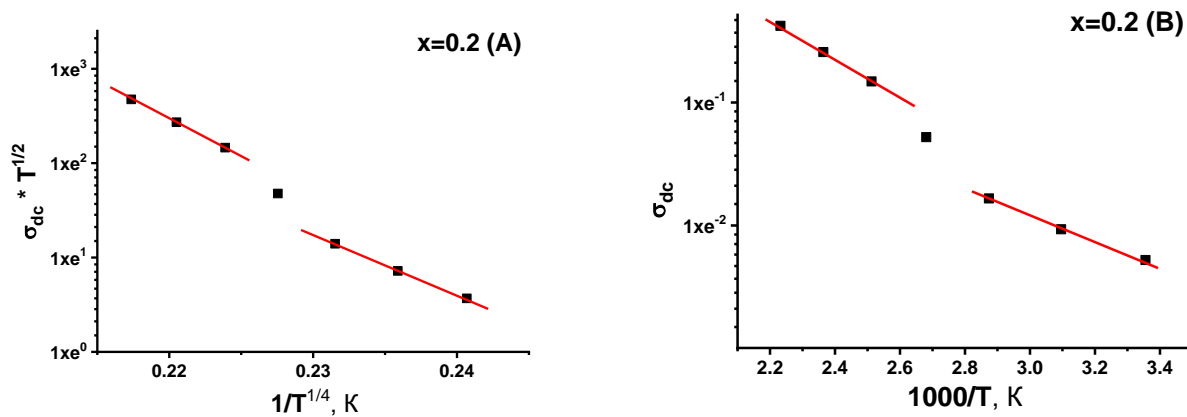
Досліджувані зразки  $Li - Ni$  феритів загальної формули  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Ni_xO_4$  з  $0.0 \leq x \leq 1.0$  з кроком 0,2 були синтезовані методом золь-гель автогоріння. Для проведення температурних імпедансних досліджень зразки були виготовлені у формі

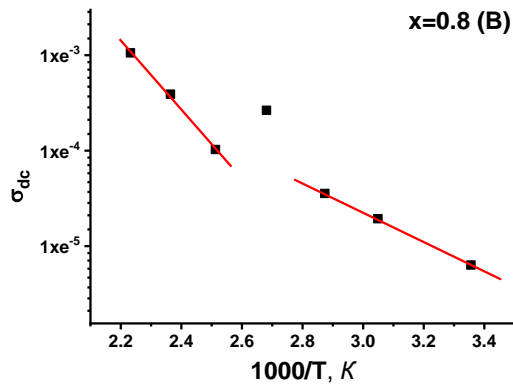
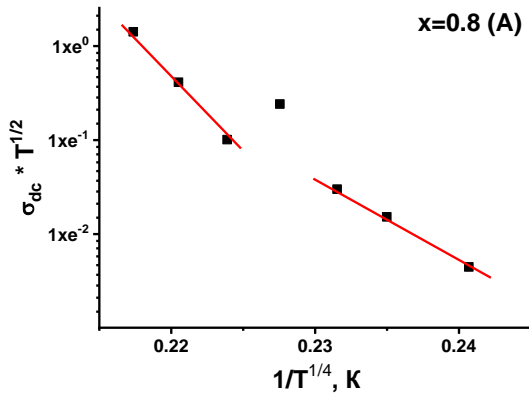
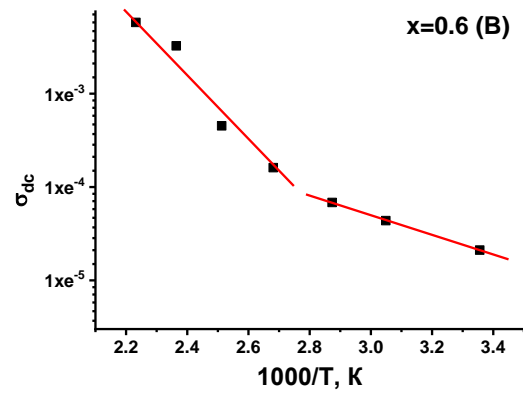
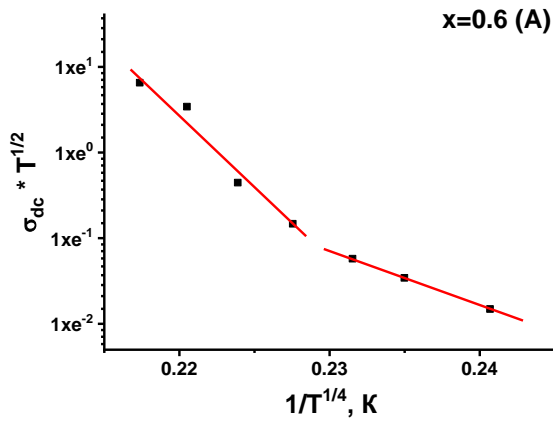
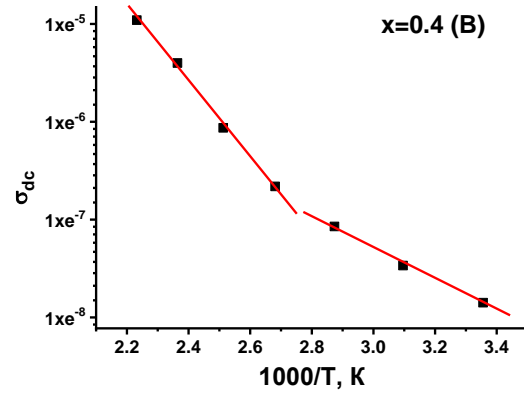
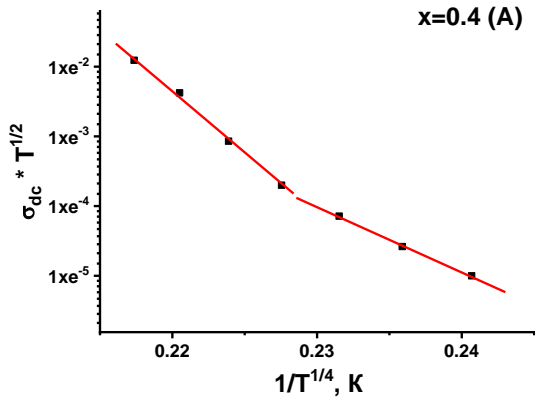


таблеток діаметром 13 мм і 3-5 мм товщиною та піддавались остаточному спіканню при температурі 1200<sup>0</sup>С протягом 10 год. Зразки були відполіровані і покриті срібною пастою для покращення електричних контактів при вимірюванні. Дослідження електричної провідності здійснювали в широкому діапазоні температур (від кімнатної температури 293 К до 1023 К) в статичному повітрі двопробним методом з використанням АС-DC bridge type FLUKA model PMG306, обладнаним температурним індикатором model Pro'sKit 03-9303 з роздільною здатністю 1 К, під'єднаного до стандартної К-типу термопари, що використовувалася для вимірювання температур від кімнатної до 1023 К.

Для вищеписаних складів досліджувалася зміна АС і DC провідності з температурою. На рис. 5.14 і 5.15 наведені відношення  $\ln \sigma T$  від  $T^{-1}$  для АС і DC провідності, відповідно. Для всіх складів при збільшенні температури провідність також збільшується, причому спостерігається зміна нахилу залежності Арреніуса в області кімнатних температур, що відзначено стрілкою для на рис. 5.16. Температурна залежність електричної провідності згідно стрибкової теорії задається співвідношенням [281]:

$$\sigma = \frac{ne^2 d^2 v}{kT} \exp\left(\frac{-W_H}{kT}\right) \quad (5.7)$$





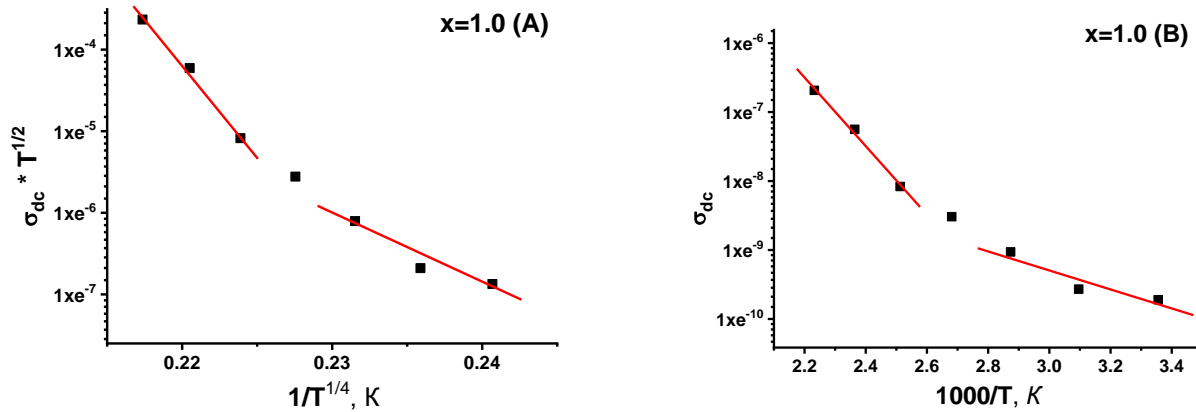


Рис.5.14 Вплив температури на dc провідність зразків літєвої шпінелі, заміщеної іонами нікелю: а) розрахунок здійснювався за формулою Мотта, б) - за формулою Арреніуса.

В останньому співвідношенні  $e$  - заряд електрона,  $n$  - кількість носіїв заряду,  $d$  - довжина стрибка носія заряду, що приймається як середня відстань між сусідніми октаедричними (В) позиціями і яка складає у досліджуваних сполуках  $\sim 0,295$  нм,  $k$  - стала Больцмана,  $\nu$  - гранична частота активації стрибкового процесу (на основі ГЧ спектрів було розраховано, що вона приблизно рівна  $1,7 \cdot 10^{13}$  Гц на основі ГЧ абсорбційної зони В-позицій, отриманих при  $391 \text{ cm}^{-1}$ ) [282], і  $W_H$  - енергія активації перескоку. Величина  $W_H$  включає дві складові:

$$W_H = E_\mu + E_\sigma \quad (5.8)$$

де  $E_\mu$  - термічна енергія активації рухливості і  $E_\sigma$  - так звана енергія активації АС провідності, яка подібна до енергії активації процесу провідності згідно зонної теорії для напівпровідників. Цю енергію розраховують з рівняння Арреніуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_\sigma}{kT}\right) \quad (5.9)$$

Зазвичай значення  $E_\mu$  складає близько 0,05 еВ [282-285]. Значення енергій активації за рівняннями (5.7) і (5.9) наведені в таблиці 5.6 для різних областей. Области з різним нахилом спостерігаються при дослідженні провідності багатьох феритів. Це є атрибутом зміни механізму провідності.

Аналізуючи температурну залежність провідності можна умовно виділити дві області: провідність при низьких температурах  $T < T1$  (область 1, рис. 5.16), яка майже не залежить від температури, є наслідком скупчення структурних дефектів на міжфазних і міжзеренних границях.

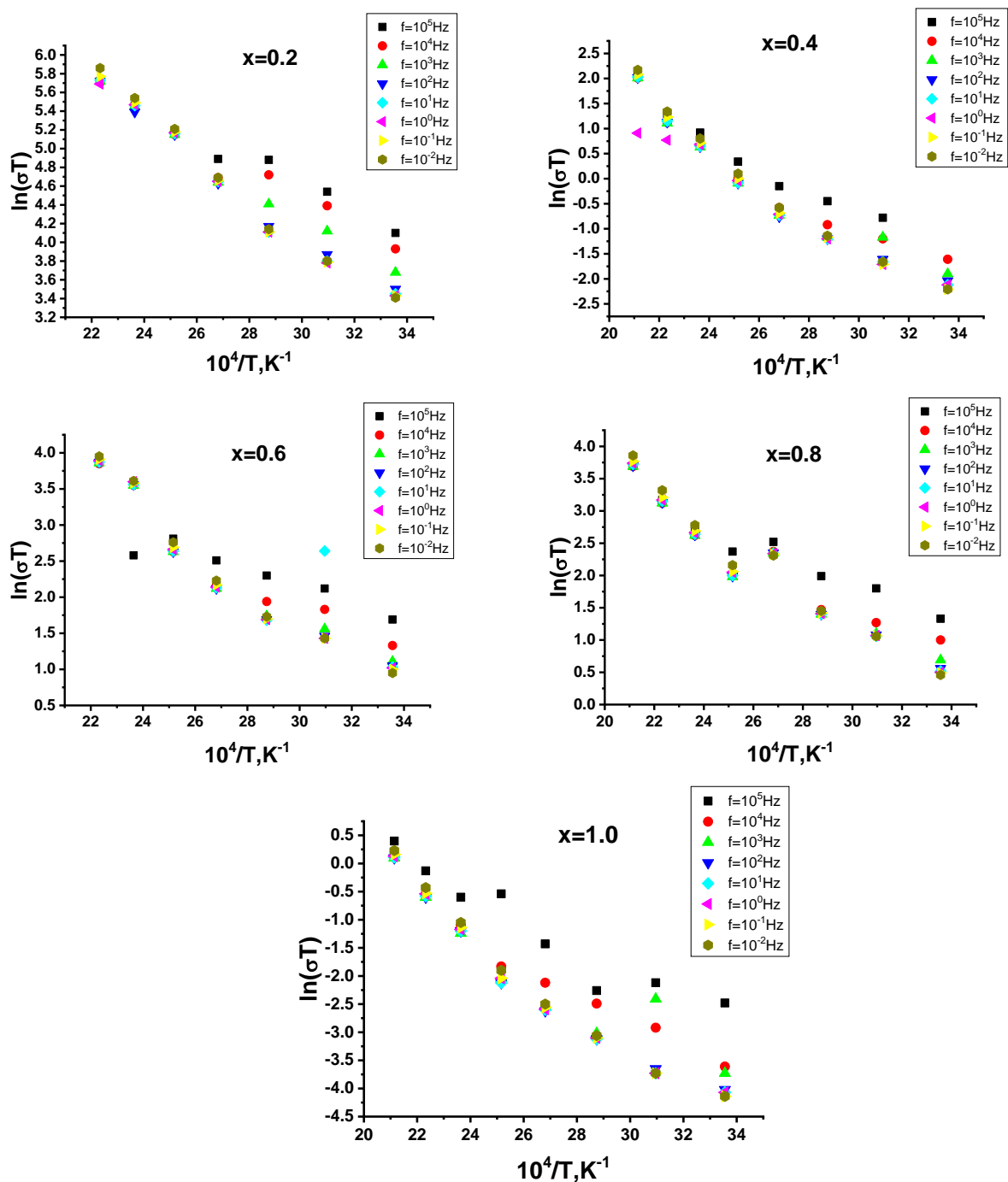


Рис. 5.15. Вплив температури на АС провідність при різних частотах для  $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  і  $1.0$ .

Це свідчить про те, що домішки відіграють домінуючу роль в провідності в даній області температур. Енергія нижча  $kT_L \approx 0.03eV$  є недостатньою для механізму провідності. Так що провідність не залежить від температури.

На рис. 5.16 наведено розподіл залежності  $\ln \sigma(1000/T)$  залежно від кута нахилу і особливостей провідності у виділених діапазонах.

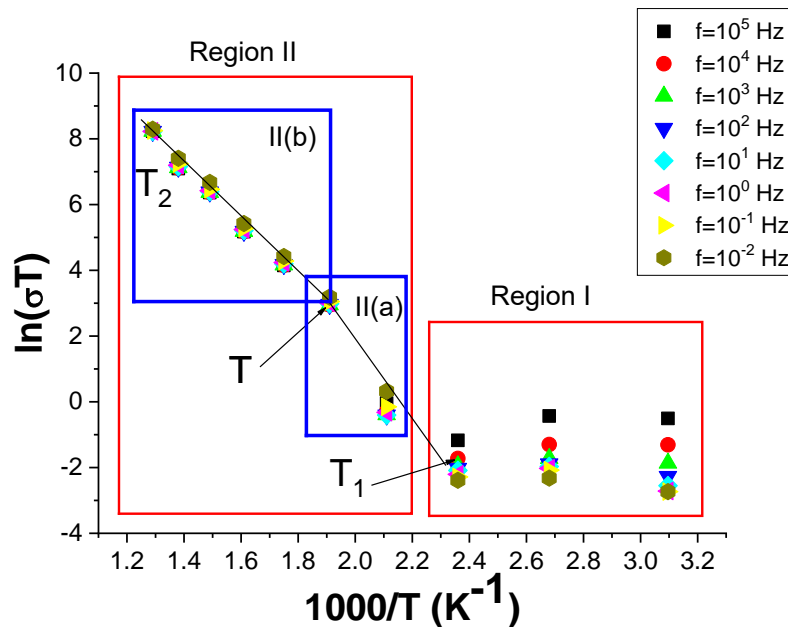


Рис.5.16. Залежності Арреніуса для частот  $10^{-2}$  до  $10^5$  Гц у випадку системи складу  $Li_{0.4}Fe_{2.4}Ni_{0.2}O_4$ , синтезованої методом золь-гель автоспалювання.

Для  $T_1 \leq T \leq T_2$  (область II), електрична провідність збільшується зі збільшенням температури, неперервно змінюючи нахил. Механізм провідності в феритах в цілому відрізняється від механізму провідності типових напівпровідників. Оскільки у напівпровідниках при збільшенні провідності в основному зростає кількість носіїв заряду, то у феритах при зростанні температури збільшується рухливість носіїв, і, таким чином, збільшується провідність, а концентрація носіїв майже не залежить від зміни температури (де  $n$  є порядку  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ ) [286]. В феритах носії заряду локалізовані на магнітних іонах. Провідність є наслідком обміну 3d-електронів (локалізованих на іонах металу) від  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  [287]. Таким чином, всі іони в В-позиціях відповідальні за стрибковий транспорт.

**Таблиця 5.6**

Розраховані значення енергії активації для сполуки складу  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Ni_xO_4$

при  $0.2 \leq x \leq 1.0$  (область II)

x	Енергія активації eВ	Частота (Гц)						
		$10^{-1}$	$10^0$	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$
0,2	$E_{\sigma}$	0.32	0.65	0.50	0.40	0.34	0.33	0.30
	$W_H$	0.36	0.70	0.53	0.45	0.37	0.36	0.35
	$E_{\mu}$	0.04	0.05	0.03	0.05	0.03	0.03	0.05
0.4	$E_{\sigma}$	0.72	0.66	0.52	0.34	0.21	0.19	0.18
	$W_H$	0.77	0.70	0.55	0.37	0.25	0.23	0.21
	$E_{\mu}$	0.05	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03
0.6	$E_{\sigma}$	0.67	0.57	0.42	0.30	0.21	0.13	0.12
	$W_H$	0.70	0.60	0.47	0.34	0.25	0.19	0.16
	$E_{\mu}$	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04	0.06	0.04
0.8	$E_{\sigma}$	0.60	0.54	0.47	0.35	0.32	0.25	0.24
	$W_H$	0.64	0.59	0.50	0.39	0.37	0.28	0.27
	$E_{\mu}$	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05	0.03	0.03
1.0	$E_{\sigma}$	0.72	0.60	0.50	0.48	0.30	0.20	0.18
	$W_H$	0.77	0.65	0.56	0.52	0.34	0.25	0.22
	$E_{\mu}$	0.05	0.05	0.06	0.04	0.04	0.05	0.0
похибки		0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005

В другій області II («проміжній області», де  $T1 \leq T \leq T2$ ), можливий поділ на дві основні ділянки, а саме: при високих температурах провідність досліджуваних феритів не залежить від частоти, однак  $\epsilon$  залежною від температури і відома як DC провідність (Пб), однак в низькотемпературній частині, II(a), але вище  $T1$  де

$T1 \approx (1/2)\theta_D$  «температура Дебая» (яка була розрахована з ІЧ спектрів [282]) частотна дисперсія АС провідності є більш вираженою. В дисперсійній частині області II енергія активації  $W_H$  зменшується зі збільшенням частоти, як показано на рис. 5.17 для зразків  $x=0,0 ; 1,0$ , в якості прикладів. Така залежність може бути віднесена до АС стрибкової провідності локалізованих зарядів, запропонована Pike [288].

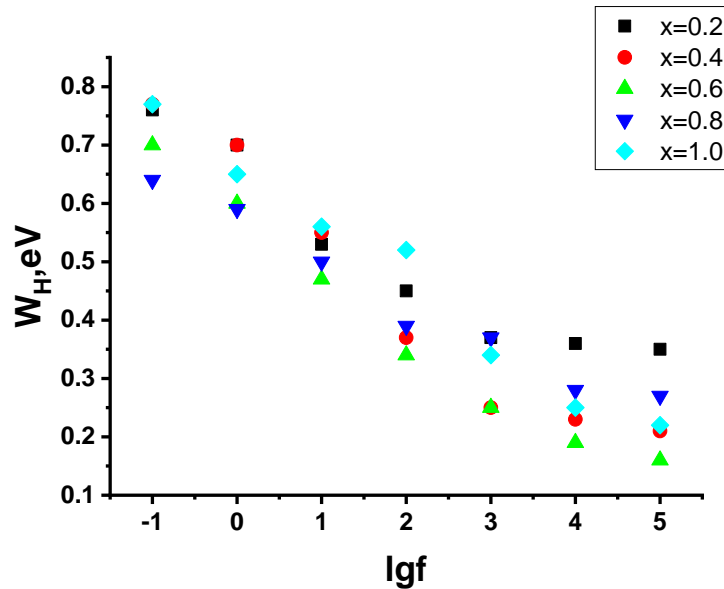


Рис. 5.17 Зміна стрибкової енергії активації з частотою системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Ni_xO_4$ .

Ця модель застосовується для аналізу АС провідності для багатьох оксидів і аморфних матеріалів. Також можна відмітити, що енергія активації, що асоціюється з АС провідністю, є дещо меншою, ніж відповідна енергія, пов'язана з DC провідністю, як показано в таблиці 5.6. У випадку DC провідності носії заряду вибирають найлегший шлях між іонами, але ці шляхи можуть включати і такі, для яких R «відстань між іонами» є великою. Це є неважливим у випадку АС провідності. Таким чином, АС має нижчу енергію активації ніж DC провідність.

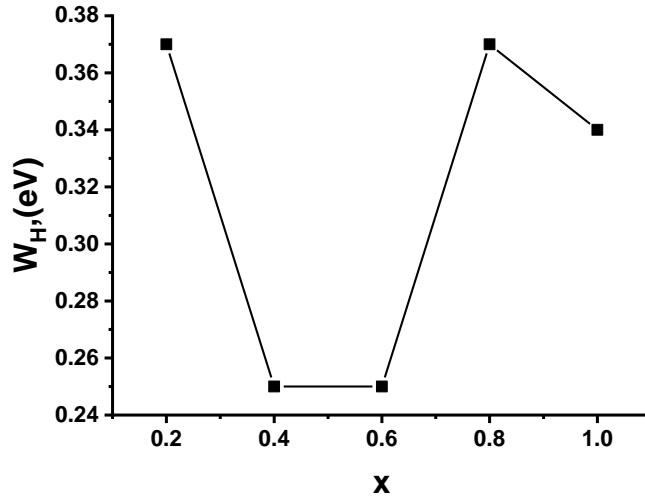
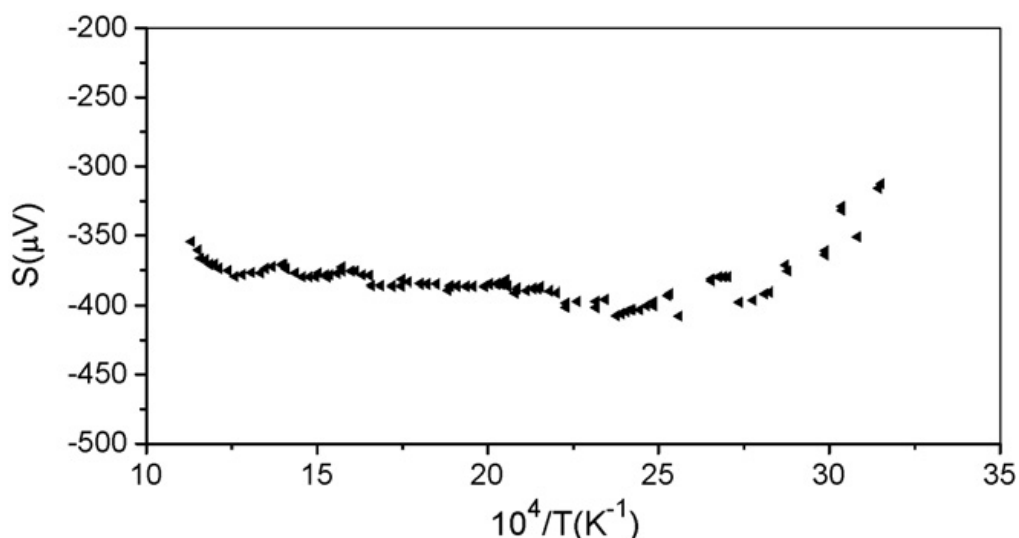


Рис.5.18. Залежність енергії активації перескоку від складу системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Ni_xO_4$ .

Залежність провідності синтезованих феритів від температури носить експоненційну залежність і нахил  $\ln \sigma T$  від  $1/T$  змінюється при низьких температурах. Такі аномалії можуть виникати внаслідок дії різних факторів, таких як перехід від феромагнетизму до парамагнетизму, деякі спотворення в шпінельній структурі. Додавання нікелю не може викликати фазову трансформацію структури. Стосовно DC результатів, залежність енергії активації в області II (а) від складу наведена на рис. 5.14. Як видно з рисунку, заміщення  $Ni^{2+}$  на місця  $Fe^{3+}$  в гратці призводить до збільшення  $W_H$ . Це означає, що значення енергії активації для складу, що містить нікель, приблизно вдвічі перевищує енергію для  $x=0$ .

Зміна поведінки коефіцієнта Зеебека з температурою (рис. 5.19) є свідченням зміни характеру провідності чи її механізму. Так, поведінка чистого, незаміщеного літійового фериту свідчить про існування в ньому n-типу провідності.





**Рис. 5.19** Зміна коефіцієнта Зеебека  $S$  з  $10^4/T$  для  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ . [263]

Для збудження стрибкової провідності в  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ , необхідно надати енергію 0,36 еВ, що є енергією активації стрибкової провідності, тоді як енергія активації  $\text{Li} - \text{Ni}$  феритів знаходиться в околі від 0,64 еВ до 0,77 еВ. Ці значення є наслідком формування малих поляронів [289-290]. Перекривання d-орбіталей  $\text{Ni}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  з 2p орбітальми кисню має непрямий вплив на стрибковий процес по В-позиціях [291, 292]. Коли взаємодія між електронами і фононами ґратки є сильною, можливе формування малих поляронів. При істотно високій температурі це може ініціювати стрибковий процес ; де  $W_H = (1/2)W_P$ , і  $W_P$  - енергія активації поляронів [292]. Далі, в оксидах металів групи заліза, особливо у феритах, перекриття 3d-хвильової функції між сусідніми іонами металів є відносно малі [286]. Таким чином, можна стверджувати, що механізм провідності в  $\text{Li} - \text{Ni}$  феритах (з  $x=0,2$  до  $x=1,0$ ) може бути наслідком стрибка малих поляронів.

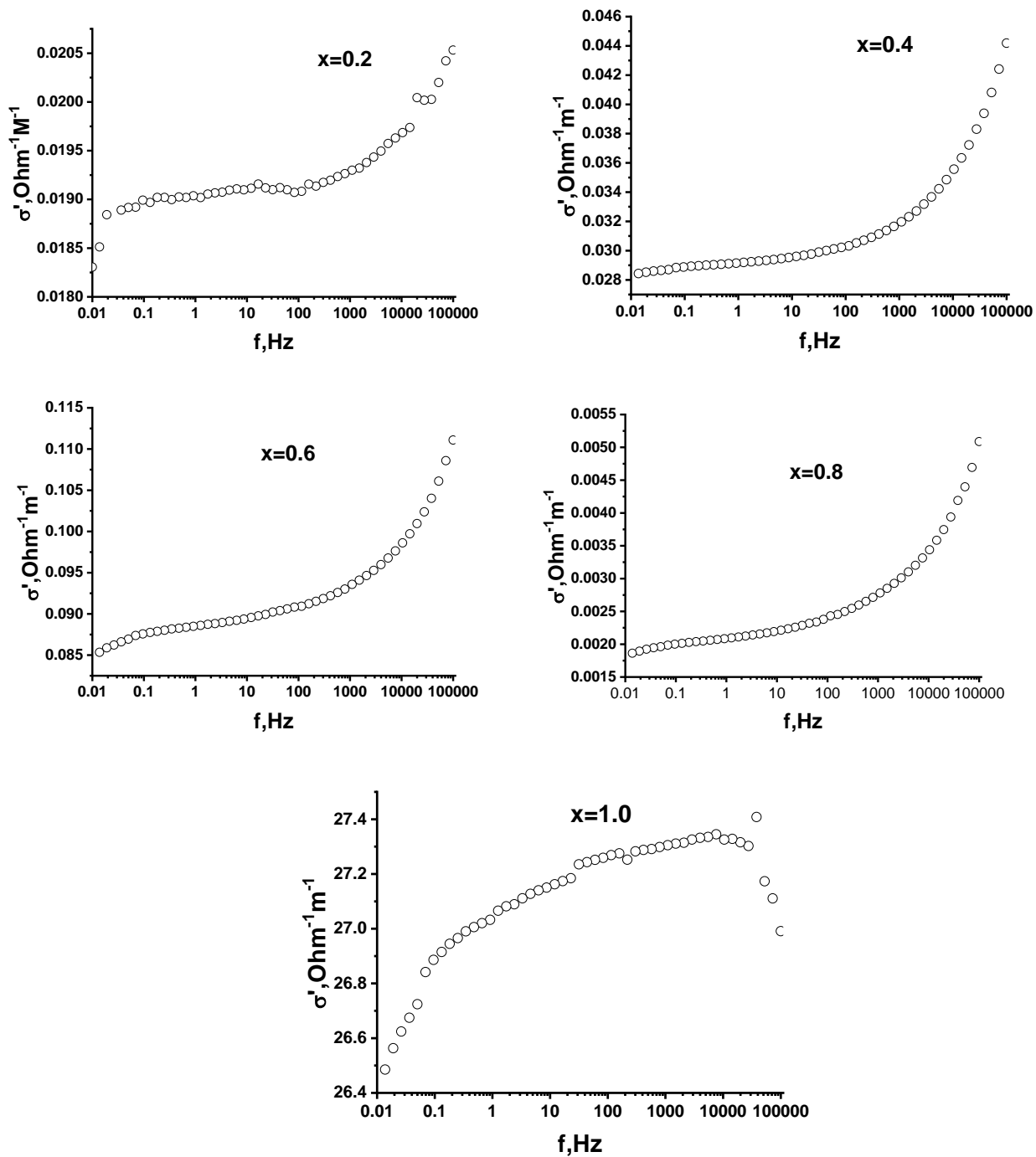
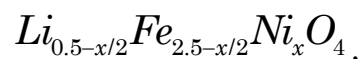
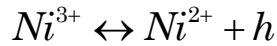


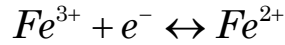
Рис. 5.20. Зміна провідності з частотою при кімнатній температурі системи



Згідно електронної структури іонів заліза і нікелю ( $Fe^{3+} : 4s^2 3d^5$ ;  $Fe^{2+} : 4s^2 3d^6$  і  $Ni^{3+} : 4s^2 3d^5$ ;  $Ni^{2+} : 4s^2 3d^6$ ) і відповідних енергій станів  $4s \approx 3d < 4p$  електрон у  $Ni^{3+}$  екранується від  $s^2$  конфігурації, що призводить до:



дірка переноситься між  $Ni^{3+}$  і  $Ni^{2+}$  в результаті механізму провідності р-типу. Оскільки провідність n-типу є наслідком стрибка електрона між іонами  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$  згідно до



і в результаті електрична провідність в  $Li - Ni$  феритах може бути представлена як

$$\sigma = e(n_e \mu_e + n_h \mu_h)$$

де  $e$  – заряд електрона,  $\mu$  - рухливість носіїв і  $n$  – концентрація носіїв заряду на одиницю об'єму для електрона ( $e$ ) і дірки ( $h$ ), відповідно. У випадку низької рухливості напівпровідника, такого як ферит, енергія активації частіше асоціюється з рухливістю носіїв заряду, ніж з їх концентрацією.

Одне з пояснень зміни нахилу  $\ln \sigma T$  від  $T^{-1}$  для області від II(a) до II(б) для  $x=0,2$  і  $0,4$ , відповідно, і яке не стосується температури Кюрі (магнітний фазовий перехід) чи кристалографічної трансформації, було наведено вище. Така зміна значення енергії може бути викликана зміною типу провідності, тобто від n-типу до р-типу. З публікацій [293], що стосуються термоелектричних вимірювань, було встановлено, що  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  є напівпровідник n-типу в усіх областях температур, як наведено на рис. 5.19. Більше того, катіонний розподіл буде відігравати важливу роль у процесах провідності.

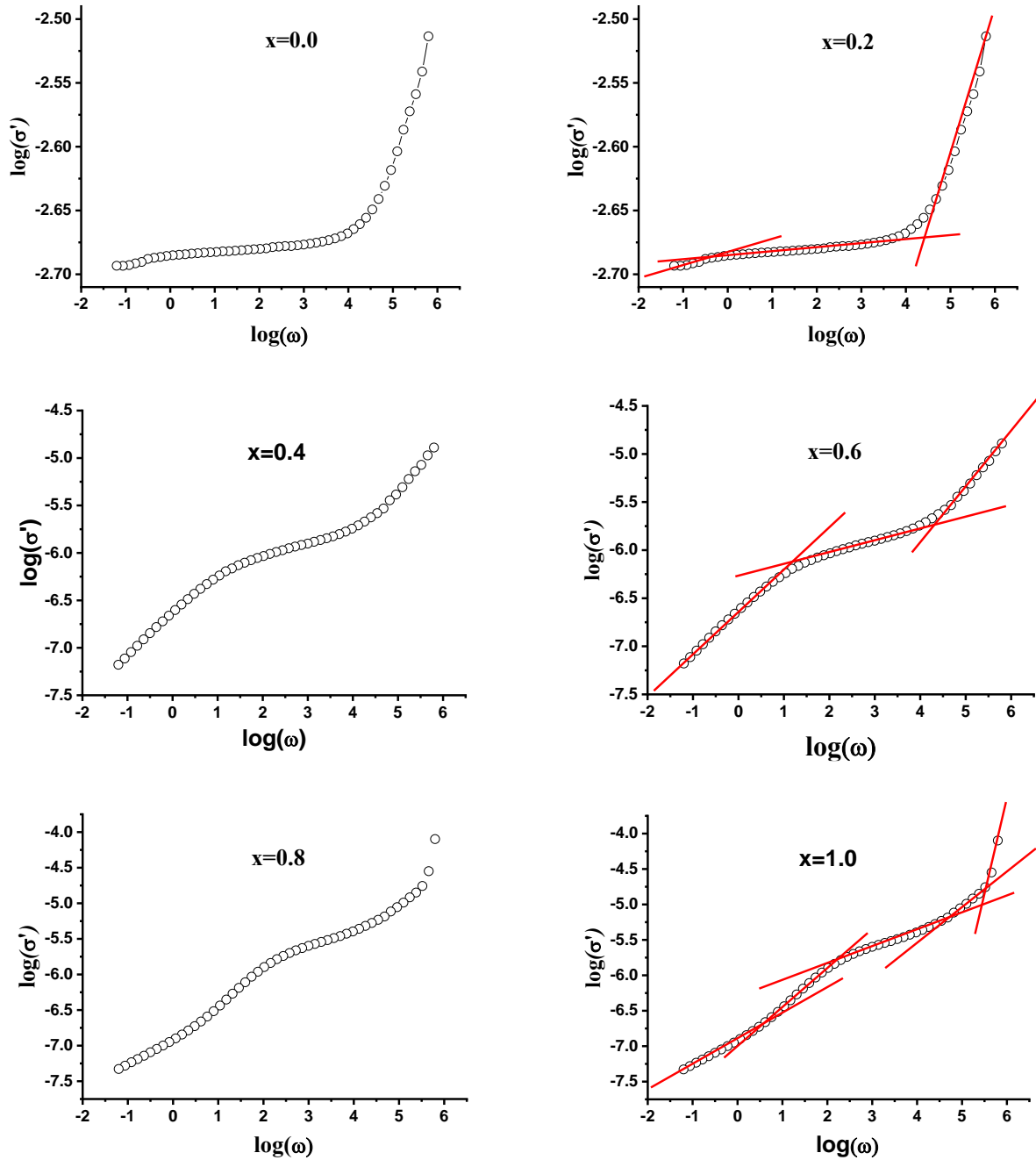
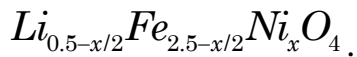
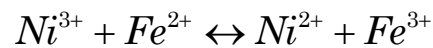


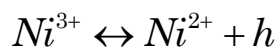
Рис.5.21. Залежність логарифма провідності від логарифма частоти системи



Додавання іонів  $Ni^{2+}$  на місця  $Fe^{3+}$  в ґратці буде обмежувати рівень провідності ( $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ ) і деякі іони  $Fe^{2+}$  будуть трансформуватися в іони  $Fe^{3+}$  згідно



або

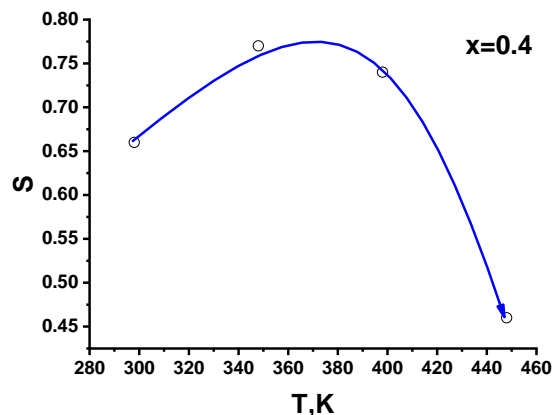
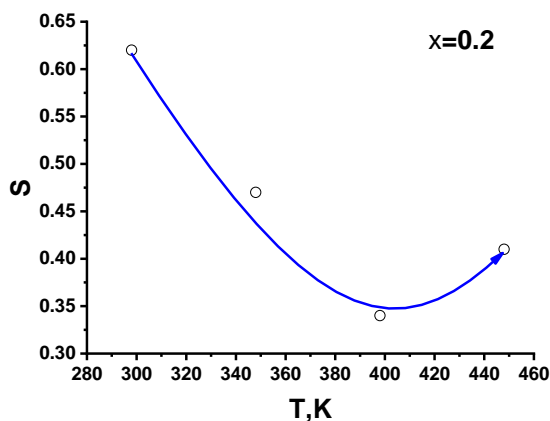


**Таблиця 5.7**

Розраховані значення параметра  $s$  для кожного складу

x	s	$\nu_{ph}$ (Гц) Із залежності $\log \omega - \log \sigma$	$\nu_{ph}$ ( $\times 10^{13}$ Гц) з ІЧ спектрів	
			А-позиції	В-позиції
0.0	0.61	$2.2 \cdot 10^9$	1.71	1.40
0.2	0.57	$3.5 \cdot 10^9$	1.67	1.38
0.4	0.66	$1.34 \cdot 10^9$	1.69	1.37
0.6	0.35	$2.88 \cdot 10^{11}$	1.67	1.41
0.8	0.70	$9.50 \cdot 10^8$	1.70	1.42
1.0	0.63	1.9	1.78	1.20

Таким чином рухливість носіїв (електронів/дірок) є температурно залежною характеристикою енергії активації. Поведінка провідності (для  $x=0,2$  і  $0,4$ ) вказує на зміну нахилу в області 2, яку можна розділити на дві області: область II(a) і область II(b). Провідність в областях II(a) і II(b) може бути атрибутом домінування n-типу чи p-типу провідності, відповідно. Однак, для  $x=0,8$  і  $1,0$  (тобто при найвищих вмістах іонів  $Ni^{2+}$ ) зміна між областями II(a) і II(b) зникає, і провідність в обох областях можна віднести до p-типу в усьому досліджуваному діапазоні температур [294].



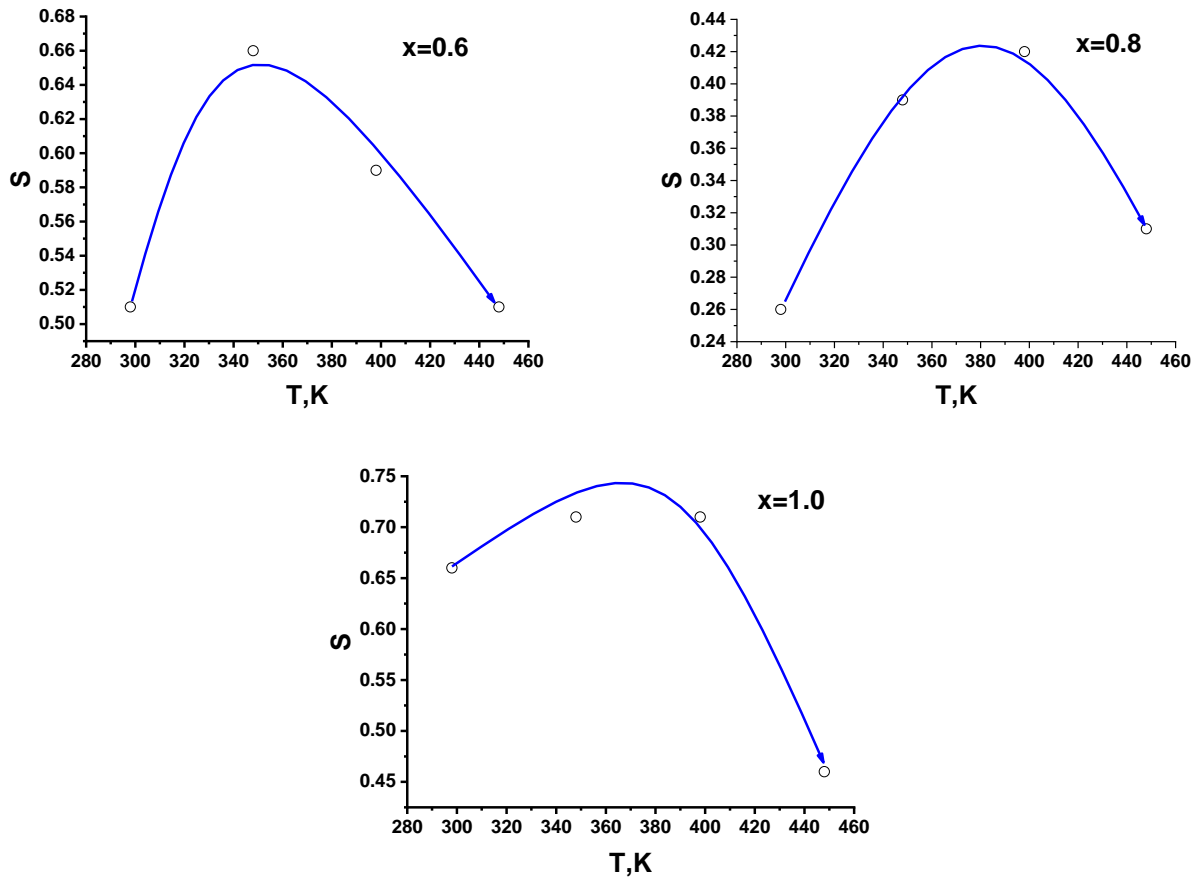


Рис. 5.22. Зміна експоненціального фактору  $S$  з температурою системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Ni_xO_4$ .

Для двох складів  $x=0,2$  і  $0,4$  нахил  $\ln \sigma T$  від  $T^{-1}$  є монотонний від  $T_L$  до  $T_H$ .

Вище значення  $T_H$  провідність зменшується зі збільшенням температури, особливо при високих частотах. Це явище є однаковим для всіх значень  $x$ . Зразки з низькою концентрацією  $Ni$  ( $x=0,2, 0,4$ ) при температурах, вищих за 894 К, ведуть себе як метали. Згідно до цієї залежності, можна застосувати правило Matthiessen's для загального опору ( $\rho_T$ ):

$$\rho_T = \rho_0 + \rho_P(T) \quad (5.9)$$

де  $\rho_0$  представляє домішкові дефекти і вони є домінуючими в області  $T < T_L$ .

Тоді як  $\rho_P(T)$  представляє опір розсіяння на фонах, амплітуда вібрацій яких більша при високих температурах ( $T > T_H$ ) і значення  $\rho_P$  буде найбільшим, тоді як

значенням  $\rho_0$  можна знехтувати. В цілому, провідність вище  $T_H$  може залежати від електрон-фононої взаємодії і зменшення рухливості носіїв.

### Визначення частотно-експоненціального фактору ( $s$ )

В дуже широкому класі матеріалів – кристалічних і некристалічних, значення АС провідності  $\tilde{\sigma}(\omega)$  змінюється як  $A\omega^s$ , де  $s$  має порядок (0,4 – 0,8) [295]. При низьких частотах цей доданок включає взаємодію з фононами, який дає  $\sigma \propto \omega^s$  і було вперше отримано для «Фермі-скла» [296]. В розрахунках домішкової провідності, провідність була представлена у формі закону [295]:

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (5.10)$$

де  $A$  слабо залежить від температури. Було висунуто припущення, що електрон проходить крізь бар'єр між двома станами. Pike [288] і Elliott [297] розглядали провідність  $\sigma(\omega) \propto \omega^s$  ( $s \leq 1$ ).

АС провідність  $\tilde{\sigma}(\omega)$  як функція частоти ( $f = 10^2 - 10^6$  Гц) при кімнатній температурі ( $RT = 300K$ ) в залежності від складу наведена на рис. 5.20 для всіх складів системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Ni_xO_4$ . Дисперсія  $\tilde{\sigma}$  з частотою може бути пояснена на основі теореми Купса [298], згідно якої ферит розглядається як багатошаровий конденсатор (зерна фериту і границі зерен) з різними властивостями.

Вплив багатошарового конденсатора збільшується з частотою, коли остання перевищує значення  $\sim 10^4$  Гц, і його вплив призводить до збільшення провідності. Провідність є комплексною величиною

$$\tilde{\sigma} = \sigma' + i\sigma'' \quad (5.11)$$

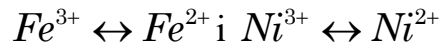
де дійсна і уявна компоненти задані наступним чином:

$$\sigma' = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \sigma'' = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (5.12)$$

В області низьких частот,  $\omega\tau \ll 1$ ,  $\sigma'' \ll \sigma'$ . Це означає, що електрони виявляють переважно резистивний характер.

При високих частотах значення  $\omega\tau \gg 1$ ,  $\sigma'' \gg \sigma'$ , і електрони виявляють індуктивний характер. Механізм електричної провідності можна пояснити на основі моделі перескоку електронів [257].

Стрибок електрона



здійснюється у випадку його перенесення між відповідними іонами, що перебувають в В-позиціях ґратки шпінелі. В результаті, обмін електроном викликає локальне зміщення електронів у напрямку прикладеного електричного поля.

Оскільки стрибковий механізм є основним у випадку  $Li-Ni$  фериту, АС провідність  $\tilde{\sigma}(\omega)$  описується рівнянням (5.11), в якому  $\tilde{\sigma}(\omega) \propto A\omega^s$ , де  $\omega$  - частота, при якій вимірювалася провідність  $\tilde{\sigma}(\omega)$ , то показник степеня  $s$ , який слабо залежить від частоти, можна визначити для досліджуваної сполуки.

Значення експоненційного фактору  $s$  можна отримати з формули:

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(v_{ph}/\omega)} \quad 5.13$$

На рис. 5.21 наведена залежність  $\log \tilde{\sigma}(\omega)$  від  $\log \omega$  для досліджуваних складів  $Li-Ni$  феритів. Ці залежності мають вигляд прямої лінії в околі частот від  $10^4$  до  $10^5$  Гц. Отримане значення показника степеню  $s$  наведене в таблиці 5.7. Також для кожного складу  $Li-Ni$  фериту була розрахована фононна частота при  $f = 5 \cdot 10^5$  Гц і ці дані співставлені з даними, отриманими з ІЧ спектрів [258]. Значення частоти фононів наведені в таблиці 5.7. Було виявлено, що значення  $v_{ph}$ , отримане з графіка залежності  $(\log \sigma - \log \omega)$ , нижчі, ніж розраховані з ІЧ спектрів для частот  $10^2 - 10^5$  Гц (Табл. 5.13).

$s$ -фактор був визначений двома способами: із залежності провідності від частоти при кімнатній температурі, і як функція температури на основі залежності  $\ln \sigma$  від  $T^{-1}$ , як показано на рис. 5.22. Відомо, що значення  $s$  є функцією механізму

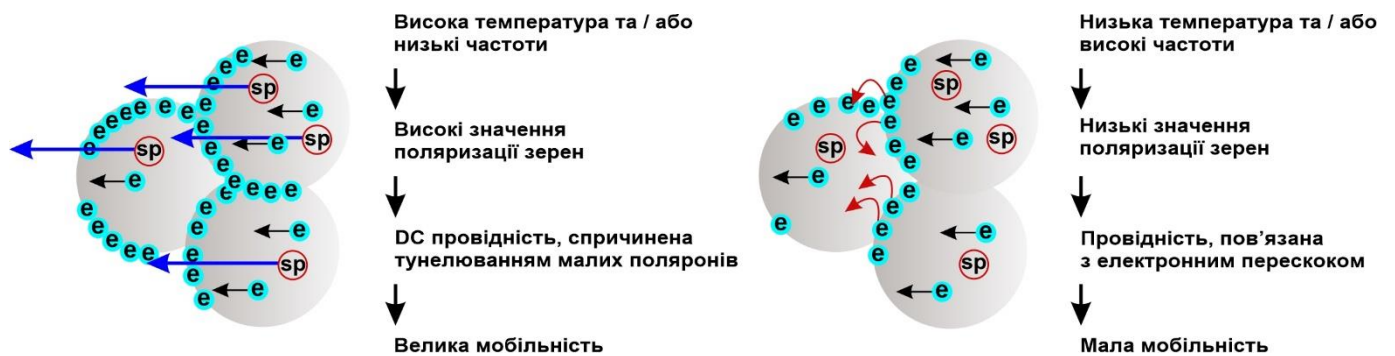


провідності [298].  $s$ -фактор в рівнянні (5.13) вважається температурно незалежним, однак він залежить від частоти. В деяких випадках  $s$  може бути і температурно залежним. На відміну від тунельної моделі, залежність від температури може виникати, якщо носії формують полярони з енергією зв'язку  $W_p$  (це було зазначено для DC провідності), коли ефективна частота фонона в цьому випадку може бути записана як [298]:

$$\nu_{ph} = \nu_0 \exp\left(\frac{-W_p}{2kT}\right) \quad (5.14)$$

де  $\nu_0$  - частота неспотвореної ґратки. Тоді вираз для  $s$  матиме вигляд [297]:

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(\nu_0/\omega) - W_p/2kT} \quad (5.15)$$



Схематичне зображення двох механізмів провідності що виявляється при різних температурах та у різних частотних зонах: сині стрілки представляють тунелювання малих поляронів, червоні стрілки – електронний перескок, чорні стрілки – рух електронів у кристалічній структурі між  $Fe^{3+}$  та  $Fe^{2+}$ .

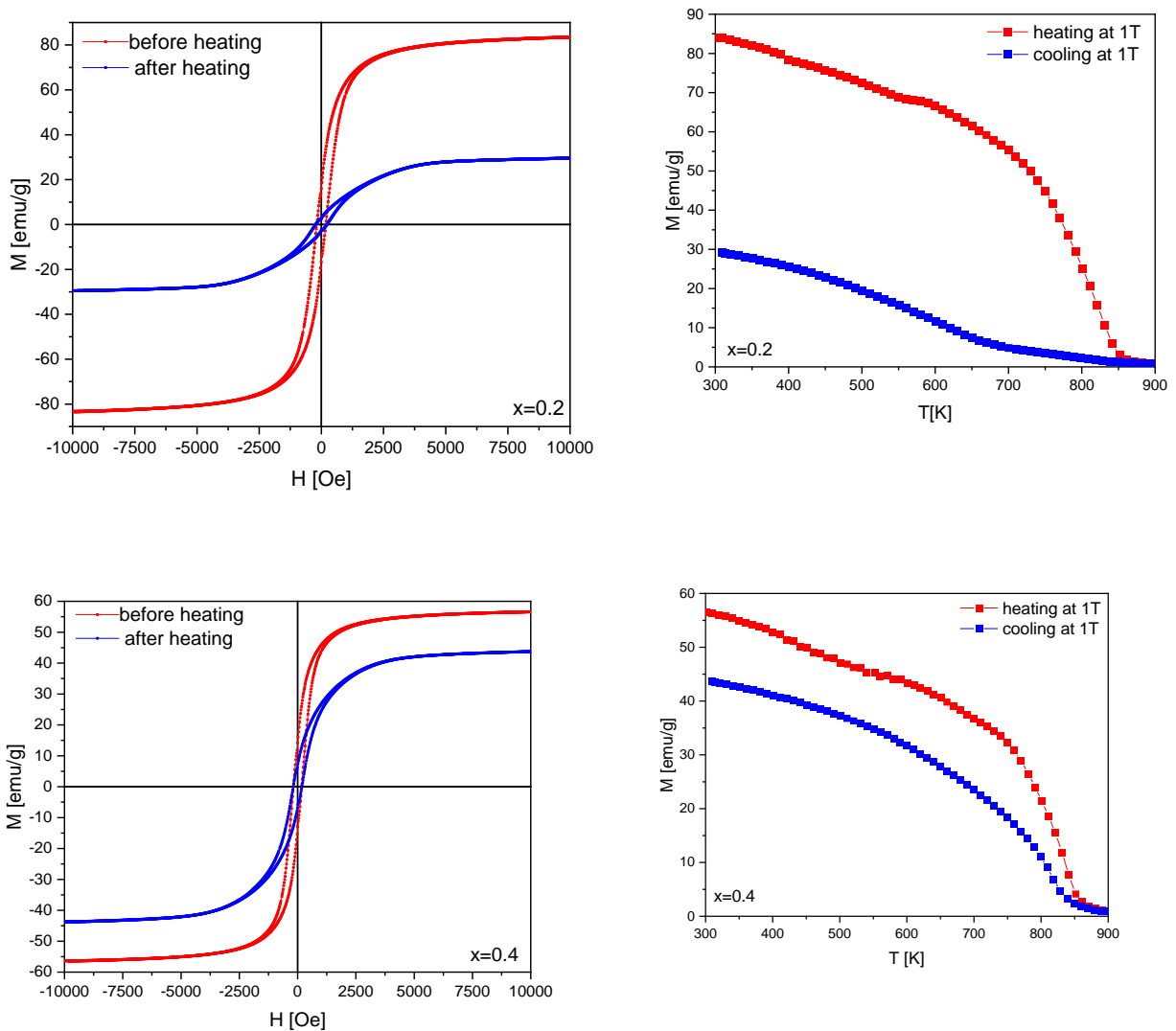
В даній роботі, на рис.5.22 для  $x=0$ ,  $s$  зменшується зі збільшенням температури і це корелює з моделлю стрибкового бар'єру, з якою зазвичай і асоціюється даний випадок [297]. Для інших зразків, що містять іони  $Ni$ , поведінка  $s$  з температурою в околі 300-500К, виявляє два механізми.

По-перше, для  $(T \leq (1/2)\theta_D)$ ,  $s$  збільшується зі збільшенням  $T$ , і це може бути наслідком формування малих поляронів, який можна розглядати як домінуючий

механізм в цій області. По-друге, для ( $T \geq (1/2)\theta_D$ ),  $s$  зменшується зі збільшенням  $T$ . Модель тунелювання малих поляронів і класична модель стрибка через бар'єр, що розділяє дві позиції [297], передбачає, що  $s$  зменшується з температурою.

### 5.3 Магнітні властивості літєвих феритів, заміщених іонами нікелю

Петлі гістерезису нанорозмірних літєвих феритів, заміщених іонами нікелю наведені на рис. 5.23. На цьому ж рисунку наведено залежності намагніченості насичення від температури для зразків кожного складу.



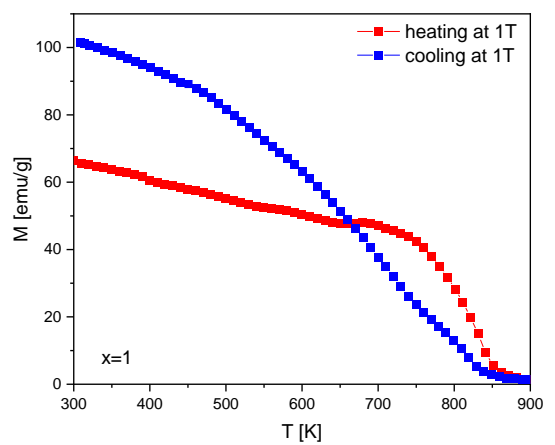
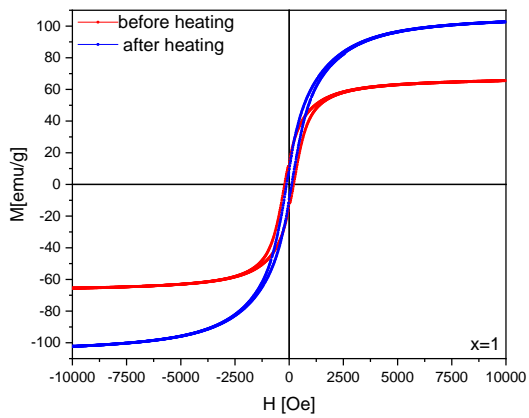
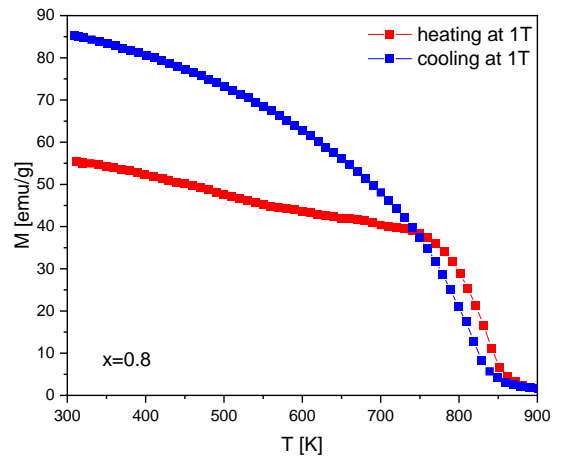
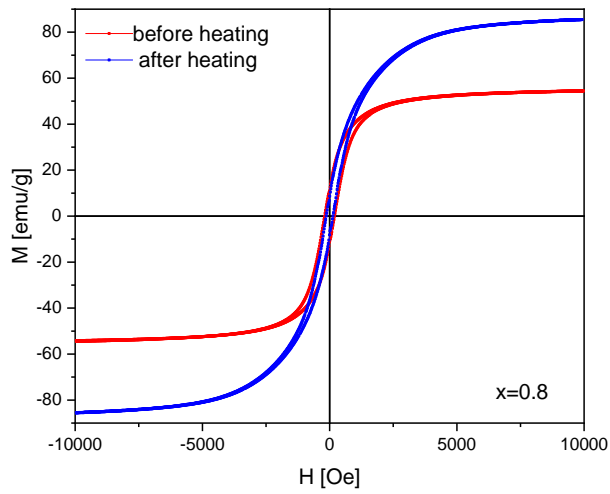
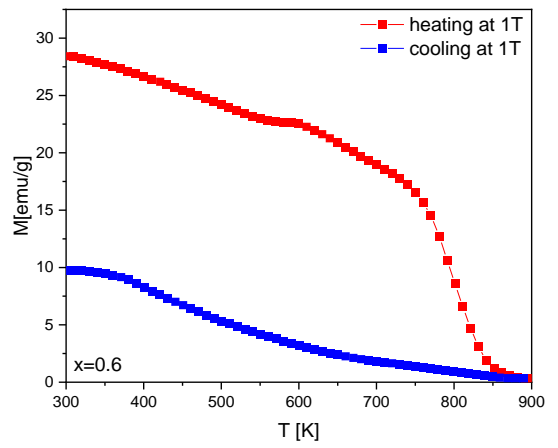
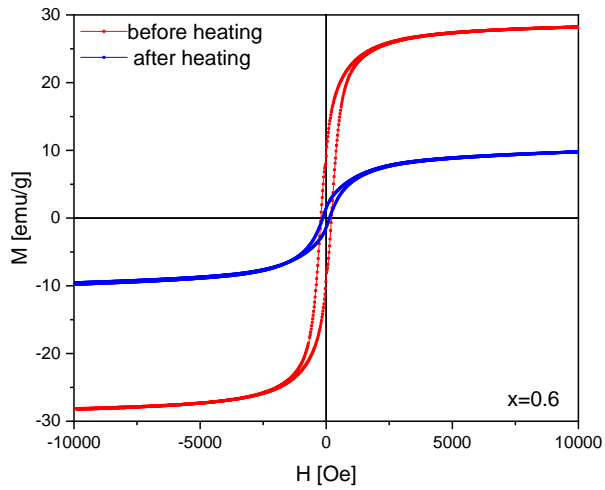


Рис. 5.23. Петлі перемагнічування (а) і залежність намагніченості насичення від температури (б) нікель-заміщених нанорозмірних літій-залізних феритів, синтезованих методом золь-гель автоспалювання.

Як видно з рисунків для всіх складів при значенні поля 5 кЕ всі зразки виходять на насичення в обох режимах: до і після нагрівання до 900 К. Причому, зі збільшенням вмісту іонів нікелю, характер поведінки петлі змінюється. Так для  $x=0,2 - 0,6$  значення намагніченості після нагрівання є меншим, ніж до нагрівання, а для зразків з  $x=0,8$  і  $1,0$  – тенденція протилежна. Відповідно, при збільшенні вмісту іонів нікелю температура Кюрі зменшується. Зменшення температури Кюрі зі збільшенням введеного  $Ni$  можна пояснити на основі зміни кількості магнітних іонів у двох підгратках і міжгратковою взаємодією. Збільшення  $Ni^{2+}$  в октаедричних позиціях витісняє з цих позицій  $Fe^{3+}$ . Це призводить до зменшення АВ взаємодії типу  $Fe_A^{3+} - O^{2-} - Fe_B^{3+}$ . В таблиці 5.8 наведені основні магнітні характеристики досліджуваних систем.

**Таблиця 5.8**

Основні магнітні характеристики досліджуваних систем

x	$M_s 1$	$M_s 2$	Hc1	Hc2	$M_r 1$	$M_r 2$	Tc1	Tc2	$m_{ef}$	K ×10 <sup>4</sup>	S %
0.2	84.08	29.24	179.9	226.9	15.9	2.56	825	621	3.2	1.6	3.0
0.4	56.50	43.68	178	186.7	13.6	6.7	838	818	2.2	1.0	24.1
0.6	28.43	9.79	206.8	132.6	9.0	1.42	795	830	1.1	0.6	5.0
0.8	54.98	85.31	195.5	133.8	11.0	7.98	836	819	2.3	1.1	20.0
1.0	66.37	101.63	209.2	121.0	11.7	8.96	833	818	2.9	1.4	17.6
похибки	±0.01	±0.01	±0.1	±0.1	±0.1	±0.01	±1	±1	±0.1	±0.1	±0.1

В таблиці використано наступні позначення: x – ступінь заміщення (вміст іонів нікелю);  $M_s 1$ ,  $M_s 2$  - намагніченість насичення до і після нагрівання до температури 900 К; Hc1 і Hc2 – коерцитивна сила до і після нагрівання;  $M_r 1$ ,  $M_r 2$  - початкова

магнітна проникність,  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  – температури Кюрі;  $m_{ef}$  - магнітний момент на формульну одиницю,  $K$  – коефіцієнт анізотропії;  $S$  - ступінь квадратності (відношення  $\frac{M_r}{M_s}$ )

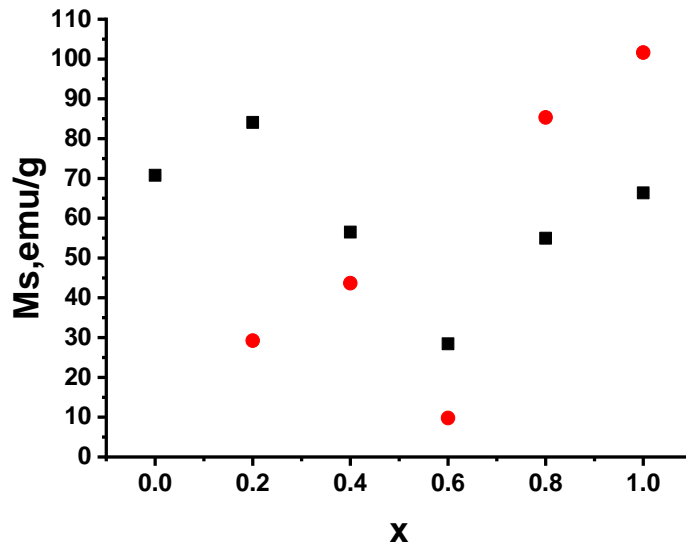


Рис. 5.24. Залежність намагніченості насичення від вмісту іонів нікелю до і після нагрівання системи  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Ni_xO_4$ .

На рис.5.24 наведена залежність намагніченості насичення від вмісту іонів нікелю. Цікаво відмітити, що намагніченість насичення спочатку зменшується до значення  $x=0,6$ , а потім починає зростати. Подібну тенденцію мають і інші магнітні характеристики, а саме початкова магнітна проникність, ефективний магнітний момент на формульну одиницю. Така поведінка, очевидно, пов'язана з особливостями механізму провідності в даних системах. Як було показано, при збільшенні вмісту іонів нікелю в системі  $Li_{0.5-x/2}Fe_{2.5-x/2}Ni_xO_4$  має місце трансформація провідності від n-типу до p типу. В результаті маємо суперпозицію двох механізмів провідності: електронний ( $Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$ ) і дірковий ( $Ni^{2+} + h^+ = Ni^{3+}$ ). Відповідно, зменшення магнітних характеристик при  $x=0.6$  пов'язане з переходом домінування від одного типу провідності до іншого.

Висновки до розділу.

Базовий літєвий ферит є чутливим до вмісту іонів нікелю, оскільки при цьому змінюються його структурні і діелектричні властивості. Синтезовані методом золь-гель автогоріння синтезовані зразки мають розміри кристалітів межах 25-45 нм, що дозволяє віднести їх до нанокристалічної структури. При збільшенні концентрації  $Ni$  параметр ґратки збільшується, а також зростає довжина перескоку між А- і В позиціями. Мессбауерівські спектри показали три магнітовпорядковані компоненти і парамагнітний дублет, параметри яких змінюються при зміні вмісту іонів нікелю.

Поведінка діелектричної сталої і тангенсу діелектричних втрат показують зменшення при збільшенні частоти, що є типовою частотною поведінкою феритових матеріалів. При збільшенні частоти АС провідність синтезованих зразків також збільшується. Таким чином, структурно-морфологічні, мессбауерівські параметри та провідні і діелектричні властивості є чутливими до вмісту іонів нікелю, що дає можливість цілеспрямовано модифікувати матеріал у відповідності до технологічних потреб.

Показано, що впровадження іонів  $Ni^{2+}$  замість  $Fe^{3+}$  призводить до важливих модифікацій електричних властивостей зразків, а саме механізму провідності чи типу провідності (від n- до p-типу).

Зміна електричної провідності в  $Li - Ni$  феритах з температурою може бути представлена на основі вузькозонного механізму провідності і формування малих поляронів.

Література до розділу

[246 – 298]

## РОЗДІЛ 6. ЗАМІЩЕННЯ ЗАЛІЗА ІОНАМИ АЛЮМІНІЮ У ЛІТІЙ-ЗАЛІЗНИХ ФЕРИТАХ

Ферити складають дуже хороший клас електричних матеріалів внаслідок їх високого опору і низьких втрат, а також можуть мати значні технологічні застосування в широкому діапазоні частот [299-303]. Ферити відіграють особливо важливу роль в області електроніки і телекомунікаційній індустрії внаслідок їх сучасних електричних властивостей, що роблять їх придатними в радіочастотних колах, високоякісних фільтрах, стержневих антенах, сердечниках трансформаторів, читаючих/записуючих голівках пристроїв з високою щільністю запису та інших пристроях [304-306]. Таким чином, важливим є дослідження їх діелектричної поведінки при різних частотах. Діелектричні властивості феритів залежать від ряду факторів, таких як метод приготування, температура обробки, умови спікання, хімічний склад, катіонний розподіл і розмір кристалітів [307-310].

Приготування феритів нанорозмірного діапазону викликає особливий інтерес, оскільки розміри феритових частинок визначають чи буде матеріал суперперпарамагнітним, однодоменним чи мультидоменним [311]. Існує багато методик, придатних для синтезу наночастинок, однак термічний розклад цитратних гелів показав хороші результати. Цей метод є простим, не вимагає високих температур і тривалого відпалу і дає можливість отримати доволі дрібні частинки [312-314]. Коли цитратний гель нагрівати на гарячій плиті, він загоряється внаслідок екзотермічних реакцій і, таким чином, суміш прекурсорів перетворюється безпосередньо у кінцевий продукт. Синтез, що само поширюється, має ряд переваг: він є дешевим, потрібний малий час для його приготування, не обов'язкове використання високих температур і простота методики. Таким чином,  $Al$ -заміщений літєвий ферит був нами синтезований методом золь-гель автогоріння. Літєві і заміщені літєві ферити відіграють важливу роль в мікрохвильовій техніці і комірках пам'яті внаслідок високої температури Кюрі, високої намагніченості насичення, хороших властивостей петель гістерезису і низької чутливості до напруг [315-317]. На додачу, літєві ферити

не містять дорогих інгредієнтів [318]. Літєві ферити поводять себе як напівпровідник n-типу зі структурою інверсної шпінелі, мають високий електричний опір ( $10^5 - 10^6$  Ом см) і високу температуру Кюрі ( $640 - 680^\circ\text{C}$ ), а також можуть бути використані у сенсорах газу [319].

При низьких температурах літєвий ферит проявляє себе як інверсна шпінель в якій  $Li^+$  і  $3/5Fe^{3+}$  займають В-позиції а решта іонів  $Fe^{3+}$  займають А позиції і утворюють просторову групу  $P_4332$ . При температурах вище  $735-755^\circ\text{C}$  заселеність октаедричних В-позицій стає розвпорядкованою і просторова група стає  $Fd3m$  [320]. Синтез і структурна стабільність літєвих феритів з домішками і без них залишаються на піку досліджень в області магнітних матеріалів. Для зміни фізико-хімічних властивостей здійснюють заміщення феритів муьтивалентними іонами, що робить їх придатними для особливих використань. Заміщення тривалентними катіонами, що забезпечують зарядову нейтральність, є одним з важливих напрямків модифікації структури. Такі змішані літєві ферити є унікальними, оскільки не містять ніяких двовалентних катіонів.

$Al^{3+}$  заміщені літєві ферити привертали до себе увагу в ряді досліджень. Miles [323], Carter та ін.[324], Trived та ін. [352], Schulkes і Blasse [326], Neto та ін.[327], Widatallah та ін.[318], George та ін.[328] досліджували  $Li - Al$  ферити і їх електричні та магнітні властивості. Schulkes та ін. [326] дослідили розподіл іонів в серії  $Al^{3+}$  заміщених літєвих феритів. Провівши ретельний аналіз рентгенівських дифрактограм, вони виявили, що  $Al^{3+}$  заміщує деякі іони  $Fe^{3+}$  як в тетраедричних, так і октаедричних позиціях шпінельної структури. Neto та ін. [327] досліджували електричні і магнітні властивості цих феритів, синтезованих за керамічною технологією. Широке використання літєвих феритів, зокрема в мікрохвильових пристроях, є обмеженим внаслідок ряду проблем, що виникають при спіканні матеріалу при високих температурах, необхідних для досягнення високої щільності. Високі температури, що використовуються при спіканні ( $>1000^\circ\text{C}$ ), призводять до



невідтворюваних втрат літію та кисню, результатом чого є зменшення намагніченості насичення внаслідок формування  $Fe_3O_4$ . Більше того, пониження зарядового стану  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  в результаті формування  $Fe_3O_4$  призводить до збільшення провідності. Таким чином, необхідним є процес, що не вимагає високих температур спікання для проходження твердотільної реакції.

В даному розділі представлено результати приготування  $Li_{0.5}Al_xFe_{2.5-x}O_4$  ( $x=0.0 - 1.0$ ) фериту методом цитрат-гель авто спалювання, в якому рН розчину =7. Порошки досліджувалися методом рентгенівської дифракції (XRD). Електричні властивості полікристалічних матеріалів вивчалися як функції частоти і складу при кімнатній температурі з використанням діелектричної та імпедансної спектроскопії. Вплив заміщення  $Al^{3+}$  на магнітні властивості літієвих феритів представлений на М-Н кривих при кімнатній температурі.

### **6.1. Вплив способу приготування і заміщення іонами алюмінію на морфологію і структуру нанорозмірних літій-залізних феритів**

Наночастинки  $Li_{0.5}Al_xFe_{2.5-x}O_4$  ( $x=0.0 - 1.0$ ) були отримані двома методами: традиційним твердофазним і методом цитрат-гель автоспалювання, для якого використовували аналітичні кількості  $LiNO_3$  (безводний),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  і  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  як вихідні матеріали. Нітрати металів, взяті у стехіометричному відношенні, розчинялись у мінімальній кількості дистильованої води і змішувались разом. До суміші нітратів металів додавався розчин лимонної кислоти у молярному відношенні 1:1,75. Значення рН чистого розчину було рівне 1. До суміші розчинів додавали по крапельно при постійному перемішуванні 30% розчин амонію до досягнення рН=7. Отриманий розчин витримувався в сушильній шафі при  $70^{\circ}C$  до формування гелю. Формування гелю мало місце в результаті зв'язування комплексів метал-карбоксил у тривимірну структуру. Сформований гель поміщали в муфельну піч і нагрівали до температури приблизно  $250^{\circ}C$ . При досягненні температури

активації процесу автогоріння відбувалася горіння, що активно само поширюється, і при його завершенні був отриманий кінцевий продукт.

Для порівняння властивостей і встановлення впливу поверхні на фізико-хімічні властивості матеріалу нами було здійснено синтез сполуки такого ж складу традиційним керамічним методом подвійного спікання. Вихідними прекурсорами служили порошки  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  та  $Li_2CO_3$  (марки ЧДА). Зважені у стехіометричному співвідношенні прекурсорів ретельно подрібнювалися і перемішувалися за допомогою планетарного млина протягом 5 годин. Після додавання зв'язуючого формувалися однакові за розміром кулі, які піддавалися попередньому спіканню при температурі  $950^{\circ}C$  протягом 5 год. Далі, охолоджені зразки піддавалися повторному розмелюванню і гомогенізації, після чого формувалися таблетки, які спікалися при температурі  $1200^{\circ}C$  протягом 5 год.

### 6.1.1. Рентгенодифракційні дослідження

Спечений порошок для встановлення фазової чистоти і кристалічності досліджувався на рентгенівському дифрактометрі Rigaku Ultima IV (Японія) в  $CuK\alpha$  випромінюванні при кімнатній температурі. Середній розмір кристалітів визначався за формулою Дебая-Шеррера (6.1)

$$t = \frac{0.98\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.1)$$

де  $\lambda$  - довжина хвилі  $CuK\alpha$  випромінювання ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  - ширина рефлексу на половині висоти ( $FWHM$ , в радіанах), за розрахунками при наближенні Гауса. Вклад внаслідок інструментального уширення також був взятий в розрахунок при обчисленні точності розмірів кристалітів [330]. В даній роботі інструментальне уширення встановлювалося з використанням стандартного кремнієвого зразка.

Рентгенівська густина синтезованих зразків розраховувалась за співвідношенням (6.2)

$$D_x = \frac{ZM}{Na^3} \quad (6.2)$$

де  $Z$  - число молекул на формульну одиницю (для феритів 8),  $M$  – молекулярна маса,  $\alpha$  - параметр ґратки і  $N$  - число Авогадро. Видима густина (експериментальна) розраховувалась виходячи з циліндричної форми таблетки з використанням співвідношення:

$$D_a = \frac{m}{v} = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (6.3)$$

де  $m, v, r, h$  - маса, об'єм, радіус і товщина зразка, відповідно.

Відносна пористість була розрахована на основі співвідношення:

$$P = 1 - \frac{D_a}{D_s} \quad (6.4)$$

### 6.1.2. Електричні вимірювання

Вимірювання ємності, діелектричних сталих та імпедансу проводились в діапазоні частот 0.01Гц – 10<sup>5</sup>Гц з використанням LCR HI-Tester (НІОКІ 3532-50). Зразки спресовувались у круглі диски у формі таблеток і покривались графітом з обох торців для створення паралельних обкладок конденсатора з феритовим матеріалом в якості діелектричного середовища.

Значення діелектричної сталої розраховувалося за співвідношенням:

$$\varepsilon' = \frac{C_p d}{\varepsilon_0 A} \quad (6.5)$$

де  $\varepsilon_0$  - діелектрична проникність вакууму рівна 8,854·10<sup>-12</sup> Ф/м,  $d$  - товщина таблетки і  $C_p$  - виміряне значення ємності таблетки.

Комплексна діелектрична стала ( $\varepsilon''$ ) і тангенс втрат ( $\tan \delta$ ) були розраховані з рівнянь (6.6) і (6.7):

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta \quad (6.6)$$

і

$$\tan \delta = \frac{1}{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \rho} \quad (6.7)$$

де  $\tan \delta$  - тангенс діелектричних втрат, який показує втрати енергії прикладеного поля в зразку (фактично ця енергія розсіюється у вигляді теплоти), і  $\epsilon$ , таким чином, діелектричними втратами,  $f$  - частота прикладеного поля і  $\rho$  - опір.

АС провідність феритових зразків розраховувалася на основі наступного співвідношення:

$$\sigma_{ac} = \epsilon' \epsilon_0 \omega \tan \delta \quad (6.8)$$

де  $\omega$  - циклічна частота і дорівнює  $2\pi f$ ,  $f$  - частота прикладеного поля. АС провідність залежить від температури і частоти і є атрибутом діелектричної релаксації, викликаній локалізацією носіїв електричного заряду, що описується законом:

$$\sigma_{ac}(\omega) = B\omega^n \quad (6.9)$$

де  $B$  і  $n$  - константи, що залежать від температури і складу,  $n$  - безрозмірна величина,  $B$  має розмірність електричної провідності.

### 6.1.3. Імпедансний аналіз

Метод імпедансної спектроскопії широко використовується для дослідження електричних властивостей матеріалів і їх границь з електродами, що володіють електронною провідністю. Імпедансні вимірювання матеріалу дають дані як активної (дійсна частина) так і реактивної (уявна частина) компонент опору. Вони можуть бути відображені на комплексній площині (діаграми Найквіста) у величинах будь-якої з чотирьох можливих комплексних характеристик, діелектрична проникність ( $\epsilon^*$ ), імпеданс ( $Z^*$ ), адмітанс ( $Y^*$ ) і діелектричний тангенс втрат ( $\tan \delta$ ) чи розсіюючий фактор. Це впливає з наступного співвідношення:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon}{\epsilon'} = \frac{M}{M'} = \frac{Z'}{Z''} = \frac{Y'}{Y''} \quad (6.10)$$

### 6.1.4. Магнітні вимірювання.

Магнітні вимірювання проводились з використанням вібраційного магетометра (Lake Shore 7305) для всіх зразків при кімнатній температурі. Магнітні властивості,

такі як намагніченість насичення ( $M_s$ ), коерцитивна сила ( $H_c$ ) і залишкова намагніченість ( $M_r$ ) були розраховані з  $M - H$  кривих.

### 6.1.5. X-променевиий аналіз

На рис.6.1 наведені x-променеви дифрактограми літєвих феритів складу  $\text{Li}_{0.5}\text{Al}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$  ( $x=0.0 - 1.0$ ), отриманих методом золь-гель автоспалювання (а) і традиційним методом подвійного спікання (б).

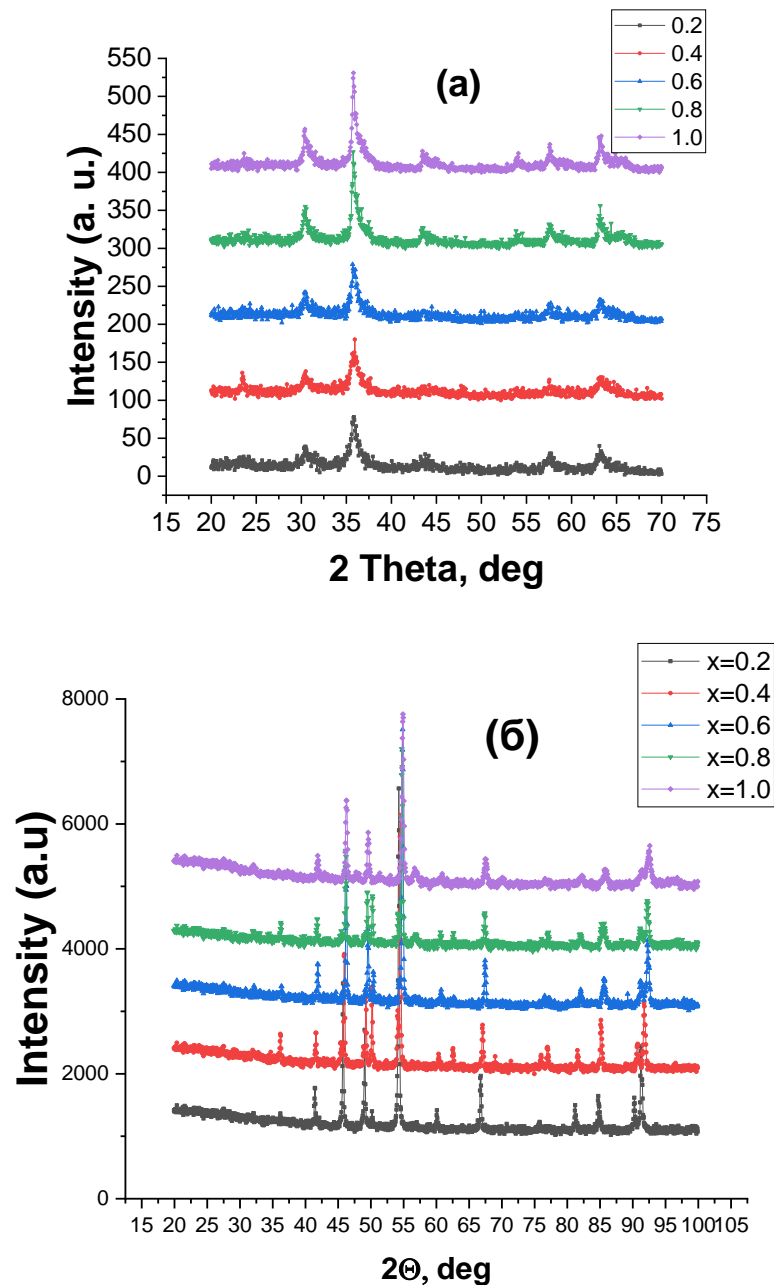


Рис. 6.1. Експериментальні X-променеві дифрактограми Al-заміщених літій-залізних шпінелей: а) отриманих методом золь-гель авто спалювання; б) керамічним методом.

X-променеві дані показують, що всі склади, отримані методом золь-гель автоспалювання виявляють однофазну кубічну шпінельну структуру просторової групи  $Fd3m$  і підтверджують відсутність будь-яких інших фаз. Експериментальні результати показують, що середній розмір кристалітів змінюється від 10 до 25 нм. Із заміщенням  $Al^{3+}$  інтенсивність центрального максимуму збільшується, а інтенсивність інших піків - зменшується. Це є наслідком зменшення розмірів кристалітів феритових частинок. Розміри кристалітів зразків визначали з вимірювання FWHM найбільш інтенсивного піка (311). Можна відмітити, що розміри кристалітів змінюються немонотонно із збільшенням вмісту  $Al$ . Зразки, отримані керамічним методом, виявили складну фазову структуру. Так, X-променевий аналіз показав крім шпінельної фази присутність  $\alpha - Fe_2O_3$  при  $x \leq 0.8$  і фази  $\sigma - Al_{2.667}O_4$  при  $x \geq 0.8$  (табл. 6.1)

**Таблиця 6.1**

Фазовий склад зразків складу  $Li_{0.5}Al_xFe_{2.5-x}O_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ), отриманих твердофазним методом

Фаза. %	Ступінь заміщення, x				
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$Li_{0.5}Al_xFe_{2.5-x}O_4$	100	74.45	93.17	94.54	92.08
$\alpha - Fe_2O_3$	0	21.55	6.83	5.06	0
$\sigma - Al_{2.667}O_4$	0	0	0	2.66	7.09

Розподіл катіонів за підгратками системи, отриманої твердофазним способом, наведений на рис. 6.2.

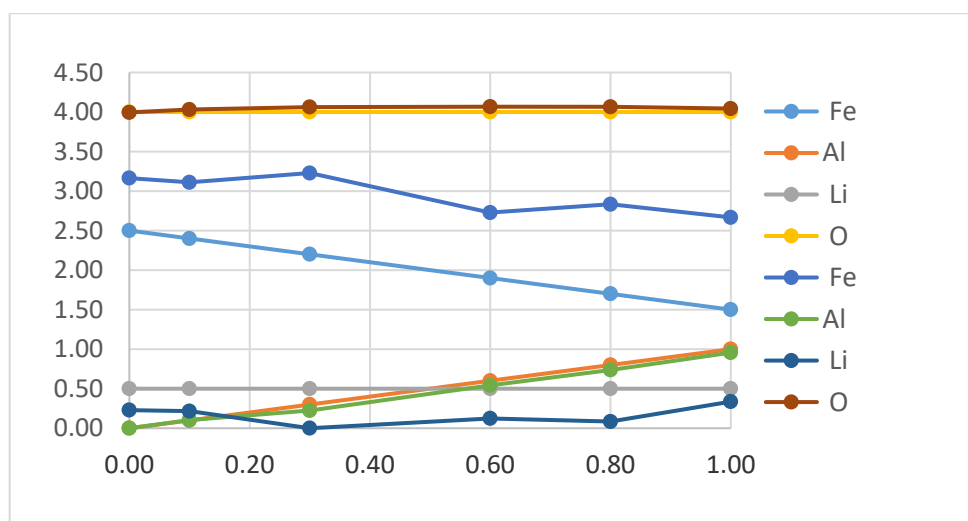


Рис.6.2. Розподіл катіонів за підґратками при збільшенні вмісту іонів  $Al^{3+}$  у феритах  $Li_{0.5}Al_xFe_{2.5-x}O_4$ .

Розподіл катіонів за підґратками у випадку зразків, отриманих керамічним способом, є наступний (таблиця 6.2): іони літію та алюмінію перебувають у октапозиціях, а іони заліза  $Fe^{3+}$  розподіляються як у окта-, так і в тетрапозиціях. Крім того, в умовах тривалої витримки при високих температурах і відносно повільному охолодженні, формується так звана упорядкована фаза шпінелі. Катіони  $Li^+(Fe^{3+}, Al^{3+})$  в октапідґратці розташовуються у співвідношенні 1:3 в кристалографічному напрямку (110), як це також спостерігається у випадку незаміщеної літій-залізної шпінелі. Тобто, в результаті фазового переходу «впорядкування - розвпорядкування» [332, 333] просторова група  $Fd\bar{3}m$  понижується до  $P4_132 / P4_332$ .

Для визначення процентної пористості синтезованих зразків обох серій використовували співвідношення:

$$P = 1 - \frac{D_a}{D_x} \quad (6.11)$$

де  $D_a$  - дійсна густина зразків, а  $D_x$  - X-променева густина.

Дійсна густина зразків була отримана за методом Архімеда і розраховувалася за формулою:

$$D_a = \frac{m}{V} = \frac{m}{S \cdot h} \quad (6.12)$$

де  $m, S, h$  - маса, об'єм, площа поверхні таблетки і її товщина, відповідно.

X-променева густина розраховувалася за співвідношенням:

$$D_x = \frac{ZM}{Na^3}$$

де  $Z$  - кількість молекул на елементарну комірку (для феритів - 8),  $M$  - молекулярна вага,  $a$  - параметр ґратки і  $N$  - число Авогадро.

Зміна X-променевої густини, природної густини і пористості зразків системи, отриманої методом золь-гель автоспалювання (система 1), і отриманої керамічним способом (система 2) з концентрацією іонів алюмінію ( $Al^{3+}$ ) наведена в таблиці 6.2.

**Таблиця 6.2 (а)**

Розраховані значення дійсної  $D_a$ , X-променевої густини  $D_x$  і зміна пористості Р% залежно від умов синтезу та ступеня заміщення

x	$D_x$ (г/см <sup>3</sup> )	$D_a$ (г/см <sup>3</sup> )	Р(%)	$D_x$ (г/см <sup>3</sup> )	$D_a$ (г/см <sup>3</sup> )	Р(%)
	Система 2 (твердофазний метод)			Система 1 (золь-гель автоспалювання)		
0.2	4.15	3.52	14.01	3.57	5.06	29.41
0.4	4.09	3.46	15.10	3.22	5.27	38.84
0.6	4.04	3.38	15.32	3.22	4.99	35.48
0.8	3.97	3.21	17.31	3.59	4.98	27.88
1.0	3.92	3.20	19.15	3.40	4.71	27.95
похибки	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01

X-променева густина зменшується при збільшенні концентрації іонів  $Al^{3+}$ . Це пов'язано з тим, що густина і атомна вага алюмінію (2,702 і 26,98 г/см<sup>3</sup>) є меншими, ніж у атомів заліза (7,86 і 55,847 г/см<sup>3</sup>). А також така поведінка системи може бути



наслідком поведінки росту зерен і рушійних сил переміщення границь зерен і затримуючих сил на порах. В процесі спікання ці сили сприяють ущільненню матеріалу. Коли рушійні сили границь зерен для кожного зерна є однорідні, спечена маса матиме однорідний розподіл розмірів кристалітів. Збільшення інтенсивності рушійних сил залежить від рухливості окремих зерен, температури спікання і пористості [334].

Параметр ґратки зменшується зі збільшенням вмісту  $Al^{3+}$ , як показано в таблиці 6.2, б. Значення параметра ґратки, отримане для синтезованих зразків, співмірне зі значеннями, типовими для феритів-шпінелей [335]. Зменшення параметра ґратки зі складом пояснюється на основі закону Вегарда [336]. Закон дає лінійну залежність параметра ґратки від іонного радіуса впровадженого та видаленого іонів. В даному випадку ми заміщуємо іон  $Fe^{3+}$  на  $Al^{3+}$ , оскільки іонний радіус  $Al^{3+}$  є меншим (0,067 нм) порівняно з іонним радіусом  $Fe^{3+}$  (0,073 нм). Таким чином, заміщення іона  $Fe^{3+}$  на  $Al^{3+}$  призводить до зменшення параметра ґратки фериту.

**Таблиця 6.2 (б)**

Основні структурно-морфологічні параметри системи нанорозмірних літій-залізних шпінелей, заміщених алюмінієм та отриманих методом золь-гель самоспалювання

Вміст іонів алюмінію, x	Молярна маса, М	Довжина стрибка $d_A$ , нм	Довжина стрибка $d_B$ , нм	Розмір кристалітів, нм	Величина мікронапруг, $\epsilon$	Стала ґратки, а, нм	Питома площа поверхні S ( $10^6$ см <sup>2</sup> /г)
0.2	201.274	0.2950	0.3612	10.27	0.0026	8.3426	0.534
0.4	195.49	0.2947	0.3610	9.63	0.0016	8.3366	0.330
0.6	189.72	0.2948	0.3610	13.56	0.0012	8.3376	0.394
0.8	183.95	0.2944	0.3606	14.24	0.0014	8.3274	0.523
1.0	178.17	0.2944	0.3606	23.57	0.0038	8.3271	0.242

Залежність рентгенівської густини (теоретична густина) і видимої густини (експериментальна густина) від концентрації іонів  $Al^{3+}$  наведена в таблиці 6.2, а. З таблиці видно, що рентгенівська густина зменшується зі збільшенням концентрації іонів  $Al^{3+}$ . Це можна пояснити на основі того факту, що густина і атомна вага атомів  $Al$  (2,702 і 26,98154 в/см<sup>3</sup>) є менші ніж атомів  $Fe$  (7,86 і 55,847 г/см<sup>3</sup>). Видима густина виявляє таку саму залежність, що і рентгенівська густина. Рентгенівська густина є вищою, ніж видима. Це є наслідком існування пор в зразках, що залежить від умов спікання.

В таблиці 6.2 наведена залежність пористості зразків від складу. Пористість зразків збільшується зі складом, це є наслідком меншої густини іонів  $Al^{3+}$ . Збільшення пористості також можна пояснити на основі розмірів кристалітів. Можна відмітити, що зі зменшенням розмірів частинок пористість збільшується в діапазоні 1,7 -10,3% [335].

Таким чином, порівнюючи структуру і морфологію зразків, синтезованих традиційним твердофазним способом і методом золь-гель авто спалювання, видно, що зразки, отримані хімічним способом володіють вищою однорідністю розподілу елементів за об'ємом, хорошою повторюваністю результату, високою кристалічністю, малим розміром кристалітів та досконалою стехіометрією. З точки зору економічності отримання, метод золь-гель автоспалювання не вимагає високотемпературної тривалої термічної обробки в процесі синтезу, на відміну від твердофазного методу, що дає можливість отримати високоякісні ферити з хорошими характеристиками при малих затратах.

## **6.2. Мессбауерівські дослідження**

Експериментальні мессбауерівські спектри обох систем наведені на рис. 6.3.

Як видно зі спектрів, розшифрованих за допомогою універсальної комп'ютерної програми UNIVEM та таблиці основних параметрів мессбауерівських спектрів,

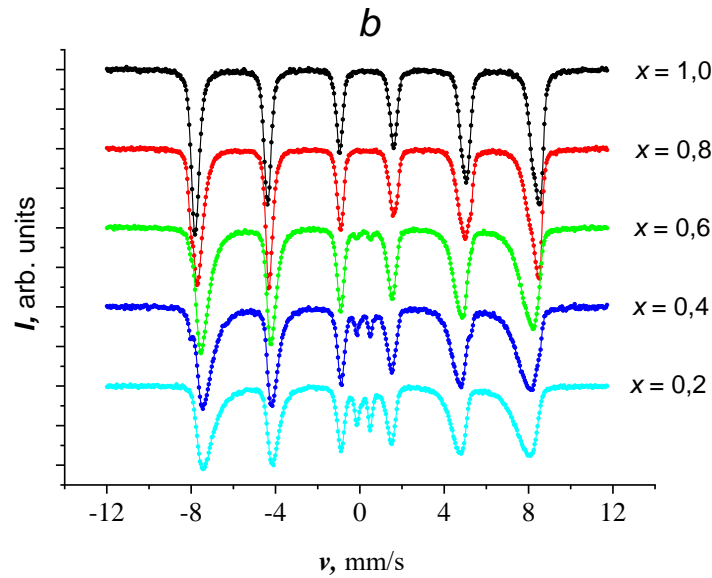
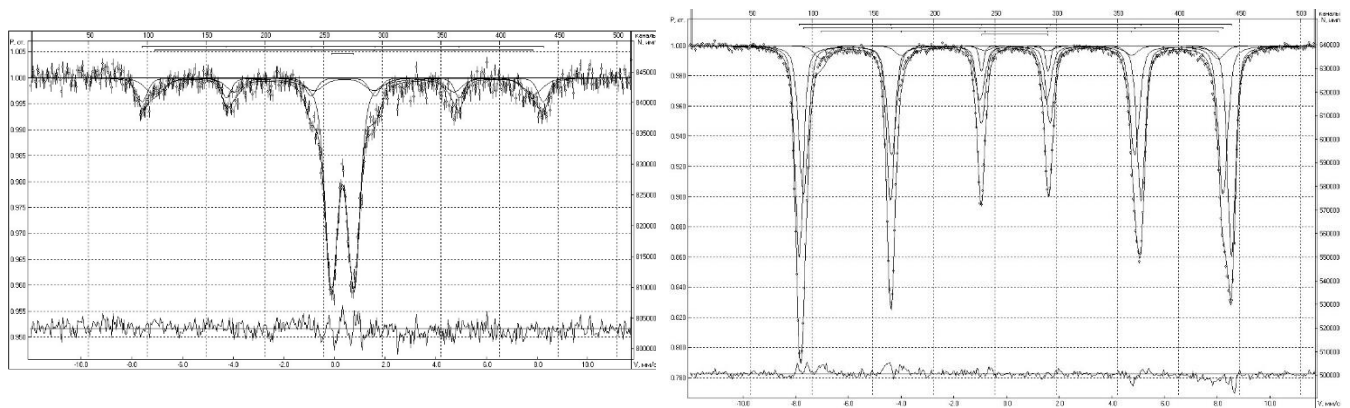


Рис. 6.3. Експериментальні мессбауерівські спектри синтезованих алюміній-заміщених літій-залізних шпінелей (система, отримана керамічним методом подвійного спікання).

система 2 (отримана керамічним методом) демонструє складні Зееманівські секстиплети, отримані як суперпозиція кількох секстиплетів різного оточення заліза як в окта- і тетрапідсистемі, так і окремих фаз.



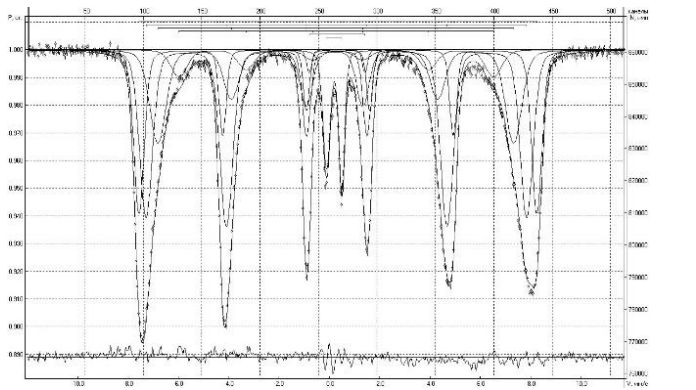
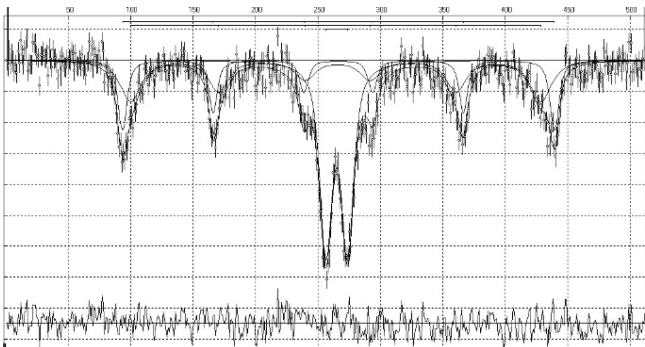
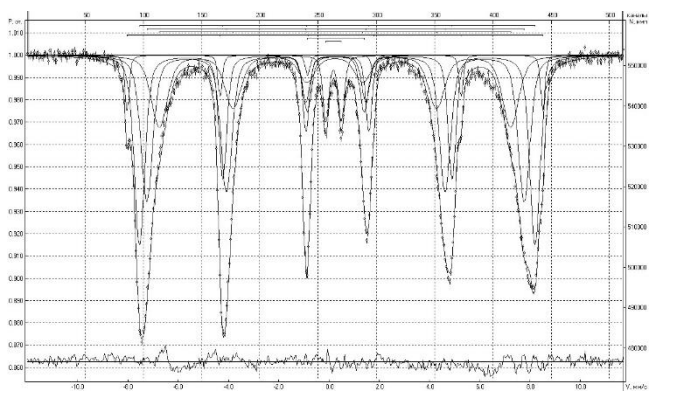
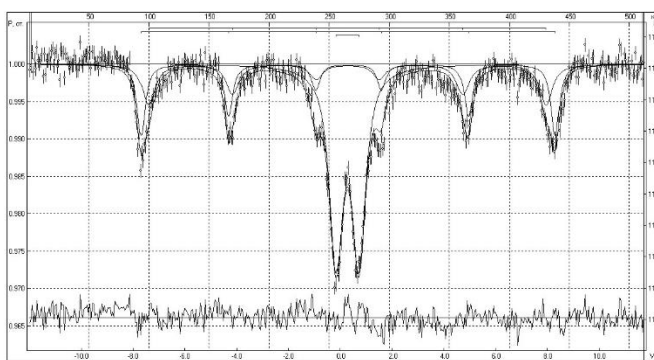
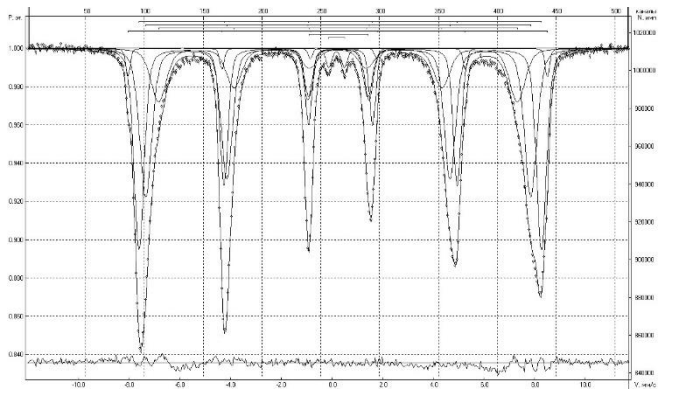
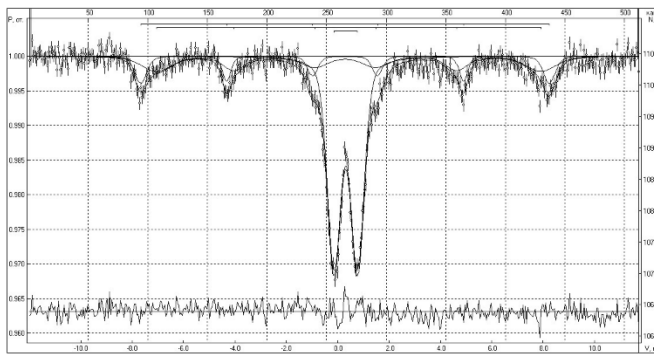
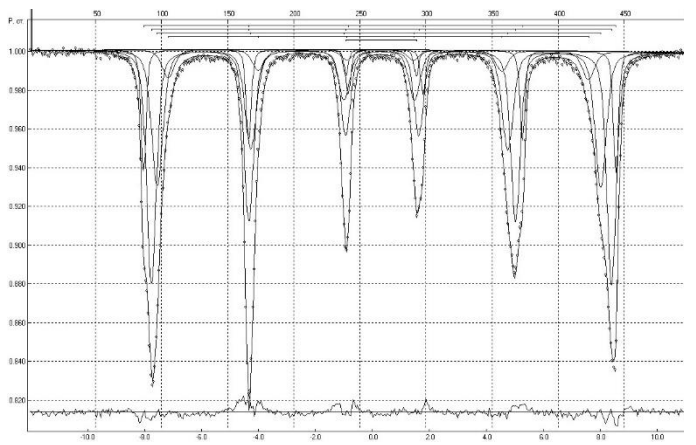
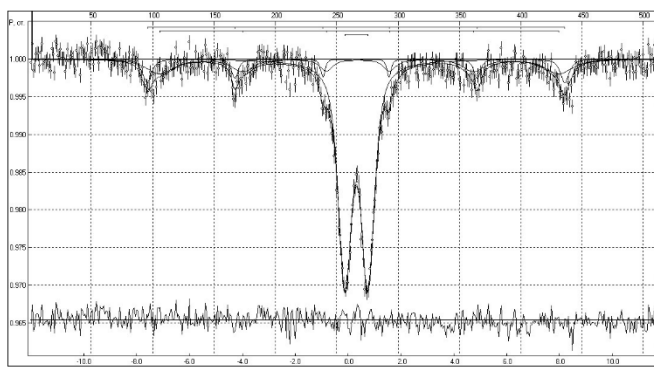


Рис. 6.4. Результати розшифрування спектрів: а) система, отримана методом золь-гель автоспалювання; б) система, отримана керамічним методом подвійного спікання.

**Таблиця 6.3**

Параметри компонент мессбауерівських спектрів системи 1

Ступінь заміщення x		Параметри парціальних компонент розкладу				
		Ізомерний зсув $I_s$ , мм/с	Квадрупольне розщеплення $Q_s$ , мм/с	Надобмінне магнітне поле на ядрі Н, Т	Площа під спектром, S, відн %	Ширина лінії G, мм/с
0.2	шестірка(B)	0.3336	-0.008	49.241	16.78	0.529
	шестірка(A)	0.383	-0.008	46.437	19.75	0.900
	дублет	0.322	0.877		63.46	0.597
0.4	шестірка(B)	0.299	0.000	49.079	10.29	0.400
	шестірка(A)	0.398	0.047	46.844	19.83	1.242
	дублет	0.311	0.870		69.89	0.591
0.6	Шестірка(B)	0.289	0.000	49.410	16.10	0.548
	Шестірка(A)	0.360	0.136	46.493	23.09	1.414
	дублет	0.313	0.911		60.81	0.629
0.8	Шестірка(B)	0.315	-0.020	49.672	22.76	0.387
	Шестірка(A)	0.286	-0.011	47.661	25.49	0.602
	дублет	0.278	0.885		51.76	0.618
1.0	шестірка(B)	0.327	0.009	49.839	24.77	0.397
	шестірка(A)	0.262	-0.059	47.322	33.91	0.931
	дублет(B)	0.262	0.808		41.32	0.542
похибки		±0.001	±0.001	±0.01	±0.01	±0.001

Таблиця 6.4

Параметри компонент мессбауерівських спектрів системи 2

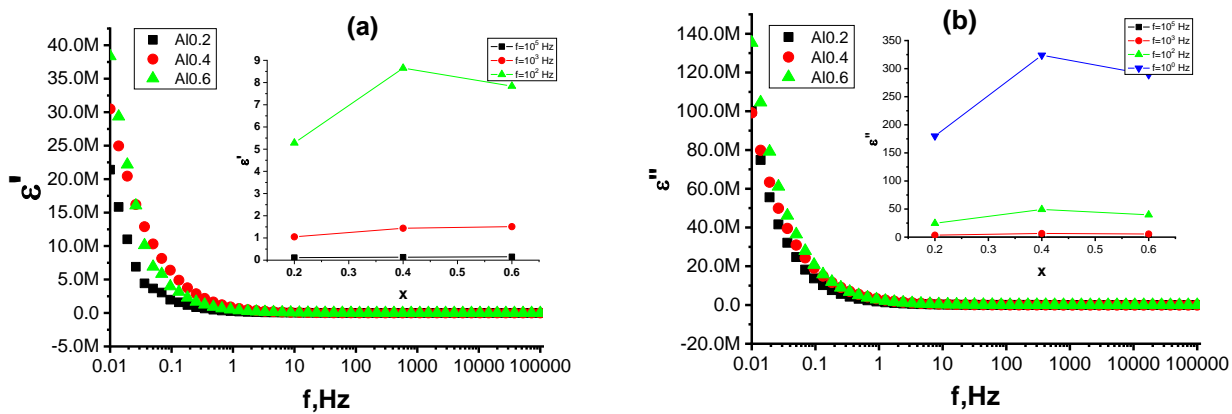
Ступінь заміщенн я х		Параметри парціальних компонент розкладу				
		Ізомерни й зсув $I_s$ мм/с	Квадрупольн е розщеплення $Q_s$ . мм/с	Надобмінн е магнітне поле на ядрі $H$ . Т	Площа під спектро м $S$ . відн%	Ширин а лінії $G$ . мм/с
0.2	Шпінель(В)	0.350	-0.015	50.988	51.18	0.365
	Шпінель(А)	0.262	0.002	49.467	42.09	0.427
	Шпінель(В)	0.444	0.125	46.848	5.07	0.579
	$Fe^{2+}$	0.321	2.257	0	1.66	0.204
	$\alpha - Fe_2O_3$	0.371	-0.206	51.488	13.06	0.214
0.4	Шпінель(В)	0.342	-0.025	50.138	46.34	0.398
	Шпінель(А)	0.245	-0.010	48.331	32.14	0.475
	Шпінель(В)	0.248	-0.063	45.803	7.19	0.508
	$Fe^{2+}$	0.313	2.479	0	1.27	0.2
0.6	$\alpha - Fe_2O_3$	0.353	-0.235	51.411	2.66	0.208
	Шпінель(В)	0.344	-0.014	49.322	36.52	0.472
	Шпінель(А)	0.261	-0.008	47.184	37.54	0.578
	Шпінель(В)	0.245	-0.004	43.959	17.64	0.736
	$Fe^{2+}$	0.265	2.328	0	4.47	0.428
	$\sigma - (Fe_{1-x}Al_x)O_3$	0.194	0.617	0	1.17	0.287
0.8	$\alpha - Fe_2O_3$	0.340				
	Шпінель(В)	0.340	-0.009	48.89	31.60	0.500

	Шпінель(А)	0.271	-0.011	46.64	33.47	0.570
	Шпінель(В)	0.243	0.004	43.43	22.16	0.770
	$Fe^{2+}$	0.276	2.264	0	4.46	0.412
	$\sigma-(Fe_{1-x}Al_x)O_3$	0.189	0.614	0	3.65	0.292
1.0	Шпінель(В)	0.343	-0.002	49.103	21.14	0.490
	Шпінель(А)	0.286	-0.016	46.979	40.57	0.616
	Шпінель(В)	0.232	-0.048	43.913	23.32	0.776
	Шпінель(В)	0.300	-0.040	38.83	7.30	0.776
	$Fe^{2+}$	0.308	2.218	0	0.92	0.242
	$\sigma-(Fe_{1-x}Al_x)O_3$	0.191	0.602	0	6.75	0.360
ПОХИБКИ		$\pm 0.001$	$\pm 0.001$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.001$

### 6.3. Електричні властивості

#### 6.3.1. Діелектрична константа

На рис.6.5 (а) і (б) наведена зміна дійсної та уявної частини діелектричної сталої нанорозмірних феритових зразків складу  $Li_{0.5}Al_xFe_{2.5-x}O_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) з частотою від 0,01 Гц до  $10^5$  Гц при кімнатній температурі.



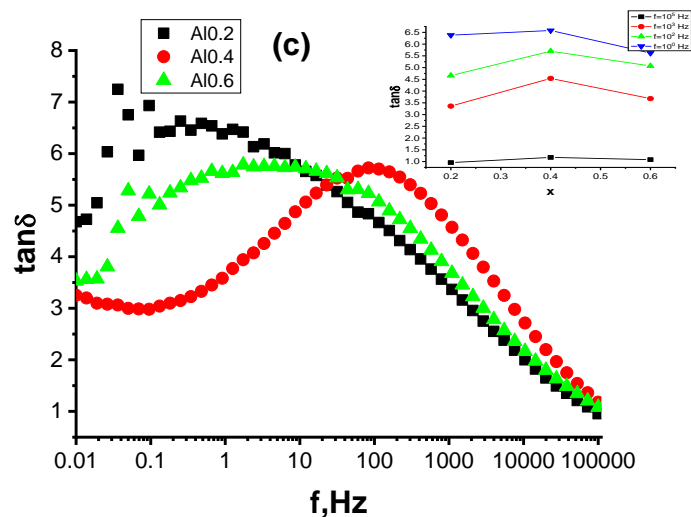
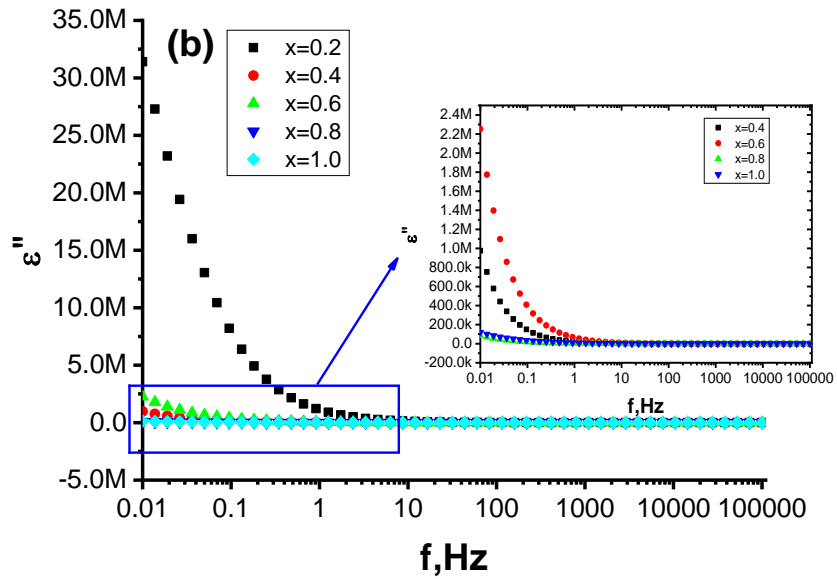
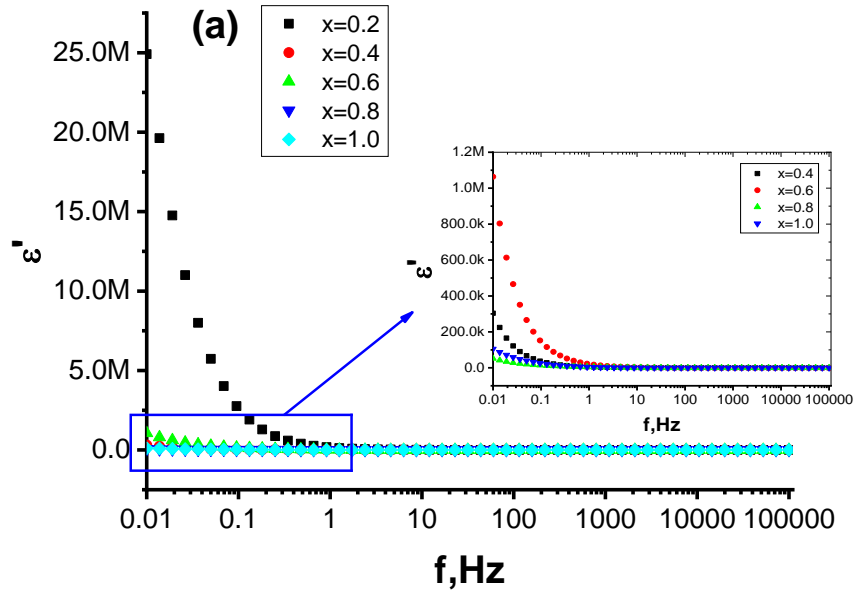


Рис. 6.5. Зміна (а) дійсної, (б) уявної частини діелектричної сталої і (в) тангенс втрат системи 1 (отриманої методом золь-гель автогоріння) складу  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  як функції частоти.

Як видно з рисунків, всі склади виявляють діелектричну дисперсію, де і дійсна і уявна частини діелектричної проникності швидко зменшуються зі збільшенням частоти в низькочастотній області і майже не залежать від частоти у високочастотній області. Зменшення уявної частини діелектричної сталої явно більше, порівняно з дійсною частиною. Криву діелектричної дисперсії можна пояснити на основі теорії Купса [271], що ґрунтується на моделі Максвелла-Вагнера для однорідної подвійної структури [337]. Згідно цієї моделі, діелектрична структура розглядається як композиція подвійних шарів. Перший шар є в деякій мірі добре провідний матеріал, який розділений другим тонким шаром (границею зерна) з відносно низькою провідністю. Границі зерен чинять більший вплив при низьких частотах, тоді як феритові зерна чинять більший вплив на високих частотах. Існування переважаючої кількості іонів  $\text{Fe}^{3+}$  і меншої кількості іонів  $\text{Fe}^{2+}$  роблять феритовий матеріал дипольним.





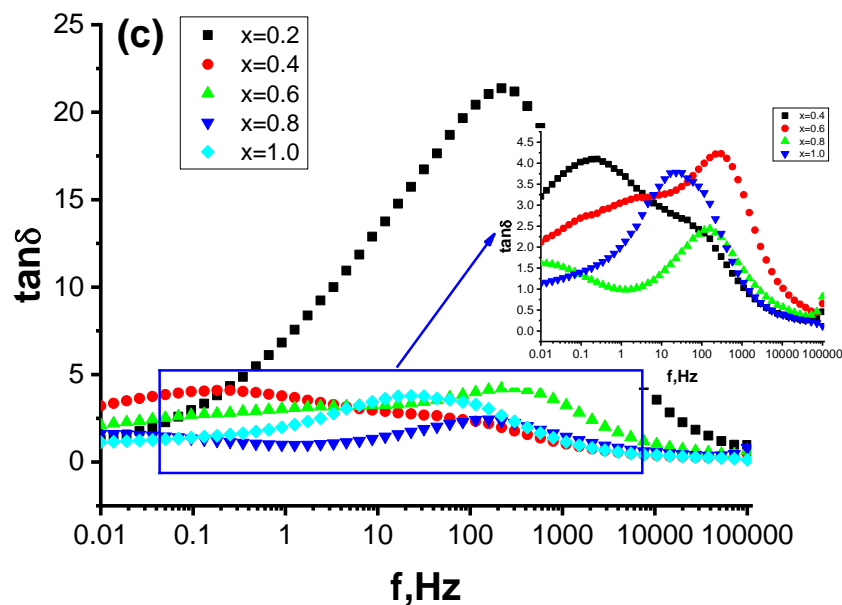


Рис. 6.6. Зміна (а) дійсної, (б) уявної частини діелектричної сталої і (в) тангенс втрат системи 2 (отриманої твердофазним методом) складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$  як функції частоти

Однак у випадку дрібних частинок границі зерен і зерна складають більшу кількість порівняно з об'ємним матеріалом, що робить явище більш складним. Так, в наноматеріалах створюються додаткові умови отримання високих значень діелектричної сталої внаслідок значної поверхневої поляризації за рахунок великої площі поверхні окремих зерен. В низькочастотній області поверхнева поляризація відіграє домінуючу роль порівняно з електронною чи іонною поляризаціями і визначає діелектричні властивості феритового матеріалу [271, 272]. В наших вимірюваннях  $\epsilon'$  є дуже великим, порядку  $10^5$  в чистому і  $Al$ -заміщеному нанокристалічному  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  феритах. Зменшення значення діелектричної сталої із збільшенням частоти є нормальною залежністю, що спостерігається в більшості феромагнітних матеріалів. Поляризація в феритах відбувається за механізмом, подібним до процесів провідності. Внаслідок електронного обміну між  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  виникає локальне зміщення електронів в напрямку прикладеного поля і ці електрони визначають поляризацію. Спостережуване зменшення діелектричної проникності зі

збільшенням частоти є атрибутом того факту, що просторові носії заряду в діелектрику мають обмежений час для орієнтації в напрямку зовнішнього прикладеного поля. Якщо частота змінного поля зростає, досягається момент, коли просторові носії заряду не встигають розвернутися в напрямку поля [338]; як результат, діелектрична проникність матеріалу зменшується. Коли частота поля постійно зростає, на деякій стадії просторові носії заряду тільки починатимуть свою переорієнтацію, коли напрямок поля вже змінився і, таким чином, віртуально не вноситимуть вкладу в поляризацію, а отже, і в діелектричну проникність матеріалу. Високі значення діелектричної сталої на низьких частотах є наслідком присутності в зразках іонів типу  $Fe^{2+}$ , кисневих вакансій, дефектів на границях зерен та ін., тоді як зменшення діелектричної сталої з частотою є наслідком того, що кожен з перелічених вкладів у поляризацію зразків буде відставати від зміни частоти прикладеного поля при високих і ультрависоких частотах [338].

### 6.3.2. Діелектричні втрати

На рис. 6.6(с) наведена зміна діелектричних втрат як функції частоти від 0,01Гц до  $10^5$ Гц при кімнатній температурі. Діелектричні втрати дають втрати енергії прикладеного поля в зразку. Це викликано резонансом доменних стінок. Виявлено, що при високих частотах втрати малі, оскільки рух доменних стінок сповільнений і намагніченість спричинена в основному орієнтацією доменів вздовж зовнішнього магнітного поля. Існує сильна кореляція між механізмом провідності і діелектричною поведінкою в феритах [339]. З рис. 6.6(с) видно, що діелектричні втрати мають пік для всіх складів і спостерігається незначний зсув положення максимуму. Також можна відмітити, що висота піку зменшується зі збільшенням концентрації  $Al$ . Умови для існування максимуму діелектричних втрат в діелектрику визначаються співвідношенням:

$$\omega\tau = 1 \quad (6.13)$$

де  $\omega = 2\pi f_{\max}$  і  $\tau$  - час релаксації. Зі співвідношення можна пов'язати час релаксації  $\tau$  з імовірністю стрибка за одиницю часу  $p$  (6.14) і (6.15)

$$\tau = \frac{1}{2p} \quad (6.14)$$

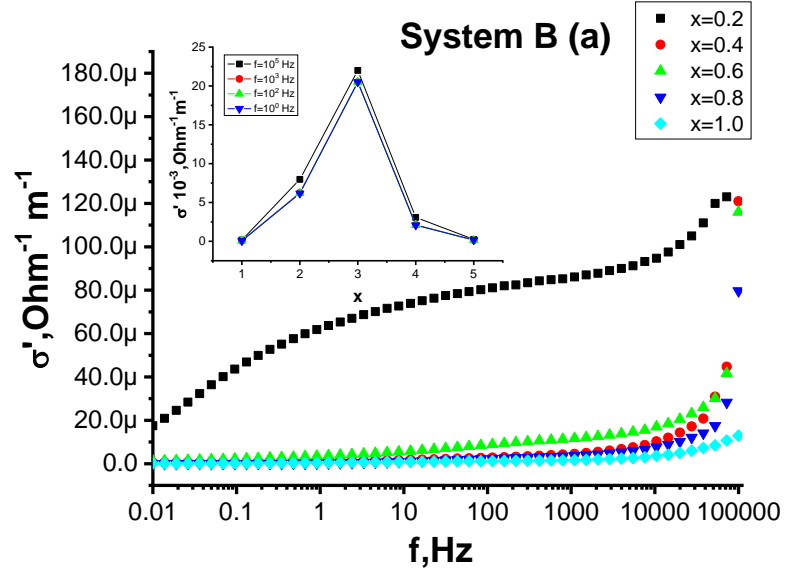
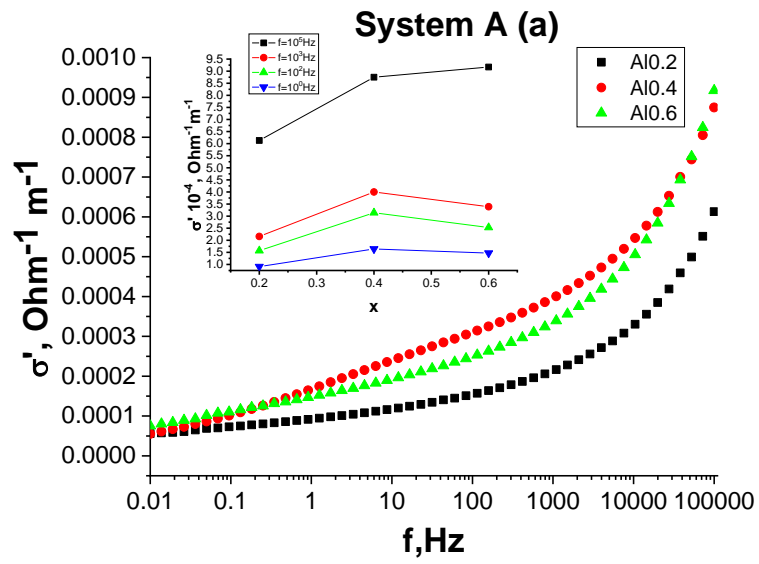
чи

$$f_{\max} \propto p \quad (6.15)$$

Таким чином, дані співвідношення показують, що максимум на залежності діелектричних втрат від частоти має місце тоді, коли частота стрибка електронів між  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  стає приблизно рівна частоті прикладеного поля. Отже, зсув максимуму в бік нижчих частот із збільшенням концентрації  $Al$  вказує на те, що імовірність стрибка зменшується зі збільшенням концентрації  $Al$ . Таке зменшення імовірності стрибка є атрибутом зменшення кількості іонів  $Fe^{3+}$  в В-позиціях, які є відповідальними за поляризацію у феритах. Зменшення висоти піку зі збільшенням заміщення іонами  $Al^{3+}$  є атрибутом збільшення опору зразків, що відбувається внаслідок загального зменшення іонів заліза і в тому числі внаслідок зменшення кількості пар іонів  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , відповідальних за процес провідності. В даному випадку зразки з  $x=0,2$  виявляють найвищі діелектричні втрати, що вказує на присутність значного числа іонів  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в октаедричних позиціях.

### 6.3.3. АС провідність

На рис.6.7 наведена зміна дійсної та уявної частин електричної провідності систем 1 і 2 з частотою від 0,01 Гц до  $10^5$  Гц.



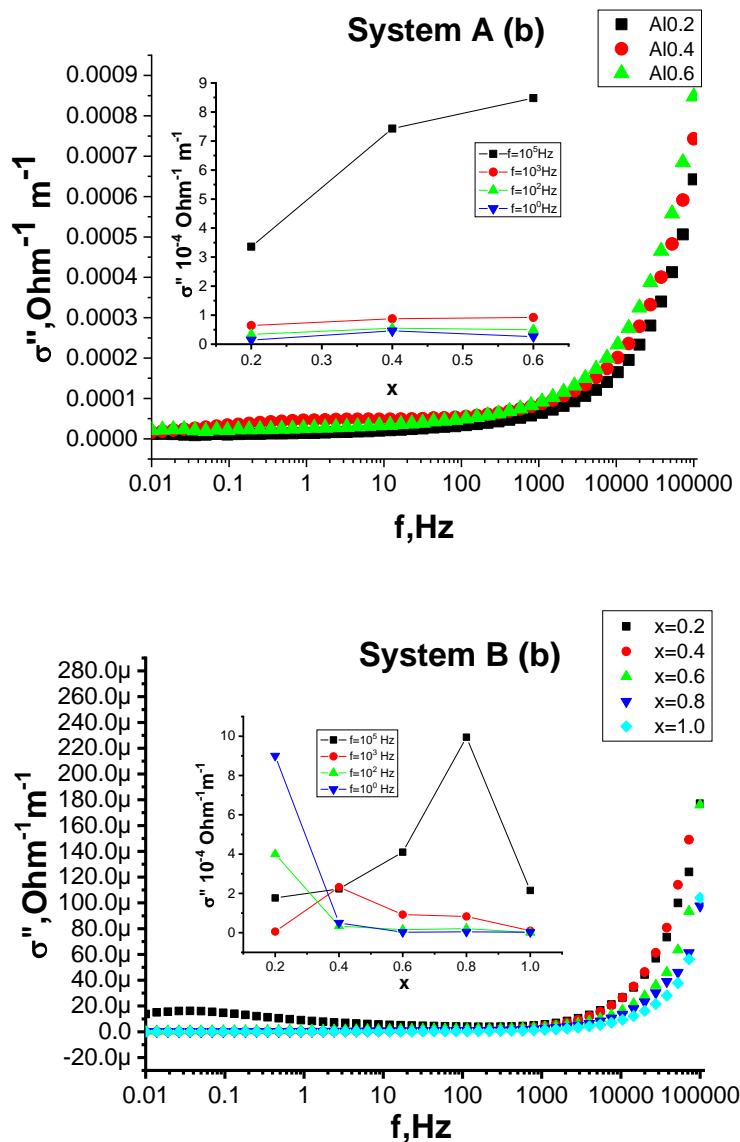


Рис. 6.7. Зміна дійсної та уявної частин провідності зразків  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  від логарифма частоти. Система А – синтезована методом золь-гель автоспалювання, система В – твердофазним методом.

Електрична провідність в феритах в основному викликана стрибком електрона між іонами того самого елемента, що присутній в більш як одному валентному стані, випадково розподілених по кристалографічно еквівалентних позиціях у ґратці. Ферити формують кубічну щільноупаковану кисневу ґратку, в якій катіони займають октаедричні (В) і тетраедричні (А) позиції. Відстань між двома іонами металу в (В) позиції менша, ніж відстань між двома іонами металу в (В) і (А) позиціях, таким чином

стрибок між (А) і (В) позиціями має значно меншу імовірність порівняно з В-В стрибком. Стрибка між А і А позиціями не існує, оскільки в них присутні тільки іони  $Fe^{3+}$ , а іони  $Fe^{2+}$  займають тільки В позиції [340]. Заряди можуть мігрувати під впливом прикладеного поля, вносячи вклад в електричний відгук системи. Було виявлено, що провідність є зростаючою функцією частоти у випадку стрибкового механізму і спадною у випадку зонної провідності. В цілому, загальна провідність є сумою зонної і стрибкової компонент і описується співвідношенням:

$$\sigma_{\omega T} = \sigma_0(T) + \sigma(\omega, T) \quad (6.16)$$

У рівнянні (6.16) перший доданок є DC провідність внаслідок зонної провідності; вона є частотно незалежним членом [341]. Другий доданок - це чиста AC провідність, наслідок стрибкового процесу по октаедричних позиціях.

AC провідність описується емпіричною формулою залежності від частоти:

$$\sigma_{ac}(\omega, T) = B\omega^n \quad (6.17)$$

де  $B$  і  $n$  - константи, що залежать від температури і складу;  $n$  - безрозмірна величина,  $B$  має розмірність провідності. В даній роботі AC провідність розраховувалася на основі діелектричних вимірювань. Можна відмітити, що значення провідності поступово збільшується зі збільшенням частоти прикладеного поля. Рівняння (6.16) говорить про збільшення провідності з частотою, що узгоджується з нашими результатами і є нормальною залежністю напівпровідникових матеріалів. Збільшення  $\sigma_{ac}$  з частотою можна пояснити тим, що змушуюча сила з боку прикладеного поля певної частоти, що допомагає в перенесенні носіїв заряду між різними локалізованими станами, може також звільняти захоплені заряди з різних центрів захвату. Такі носії заряду приймають участь в процесах провідності одночасно з електронами, що здійснюють обмін між іонами металу, що перебувають в різних валентних станах [342]. Показник експоненти  $n$  можна розрахувати як функцію складу для кожного із зразків на основі залежності  $\ln \sigma$  від  $\ln \omega$  згідно рівняння (6.17), як показано на рис. 6.8, що представлено залежністю  $\ln \sigma$  від  $\ln \omega$  з нахилом

рівним показнику експоненти  $n$ , а перетин лінії з вертикальною віссю при  $\ln \omega = 0$  дає значення  $B$ . Зміна  $n$  як функція вмісту  $Al$  наведена на рис. 6.8 (б).

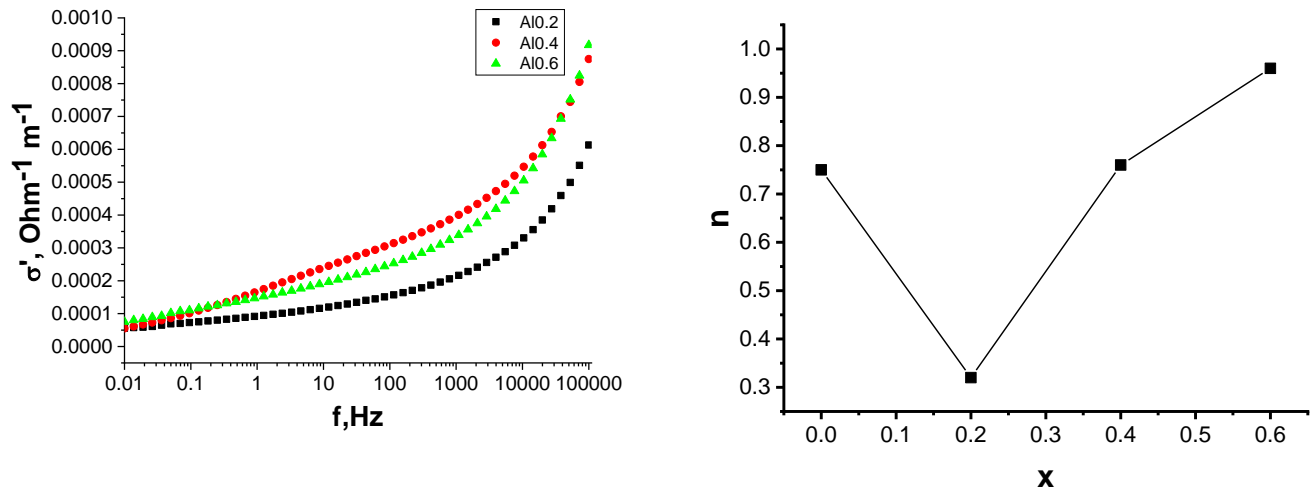


Рис. 6.8. Залежність дійсної частини провідності зразків  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$  від логарифма частоти (а); залежність степеневого фактору  $n$  від складу (б)

Як відомо з літературних джерел, значення  $n$  змінюється від 0 до 1. Коли  $n = 0$ , електропровідність не залежить від частоти тобто є DC провідність, однак, коли  $n \leq 1$ , провідність залежить від частоти, або AC провідність [343]. В даній роботі значення  $n$  змінюється в околі 0,293 – 0,995, що є підтвердженням AC провідності, яка є результатом перескоку зарядів.

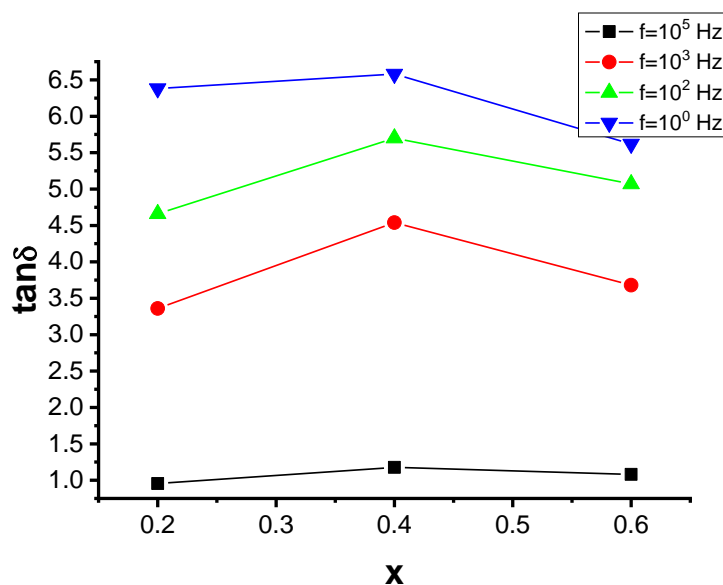
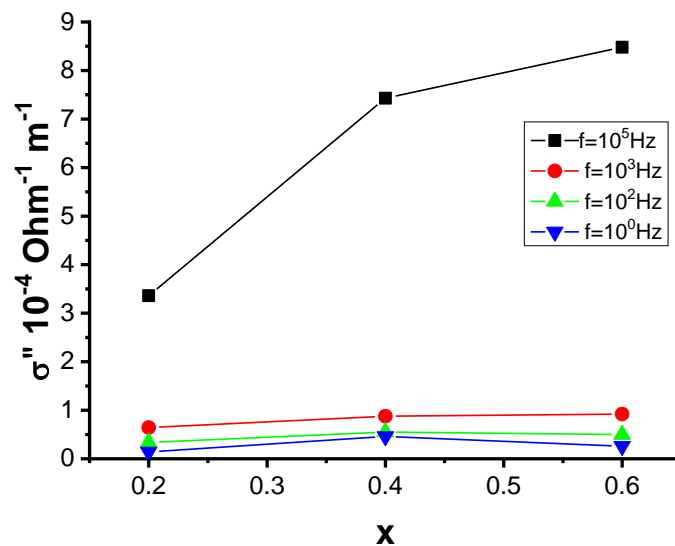
#### Залежність від складу

На рис. 6.9 наведена залежність дійсної, уявної частини діелектричної проникності, діелектричних втрат і AC провідності зразків  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$  від вмісту  $Al$ , отриманих при кімнатній температурі у досліджуваному діапазоні частот. Як можна бачити, всі параметри збільшуються при збільшенні вмісту  $Al^{3+}$  до  $x=0,4$ , і зменшуються при наступному збільшенні концентрації алюмінію у зразках  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$ . Це можна пояснити на основі того, що  $Li$  ферит має обернену шпінельну структуру і ступінь оберненості залежить від температури термообробки і способу отримання. Іони  $Al^{3+}$  мають перевагу до заповнення В-позицій, тоді як магнітні іони  $Fe$  займають як тетраедричні, так і октаедричні позиції. Можна бачити,



що суттєві покращення електропровідності  $Al$ -заміщеного  $Li_{0.5}Al_xFe_{2.5-x}O_4$  спостерігаються при найвищих і найнижчих частотах, провідність збільшується зі збільшенням вмісту іонів  $Al$  до  $x=0,4$ , а потім зменшується зі збільшенням концентрації  $Al$ .

i



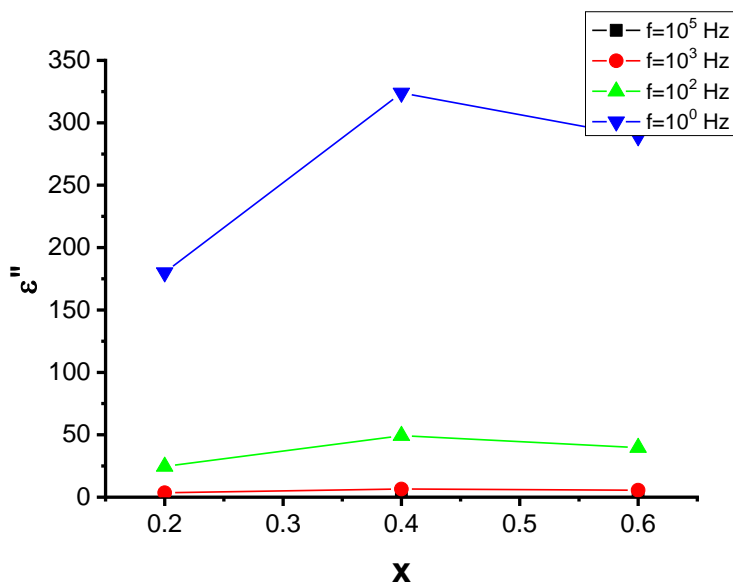
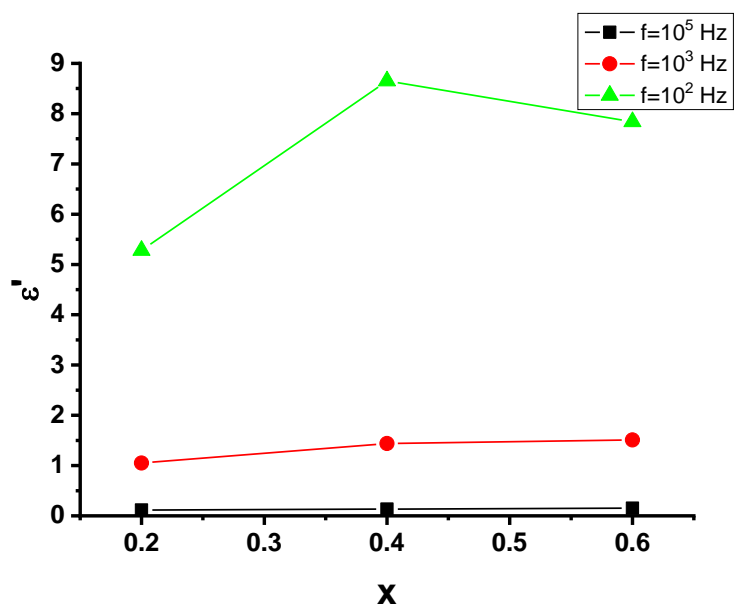
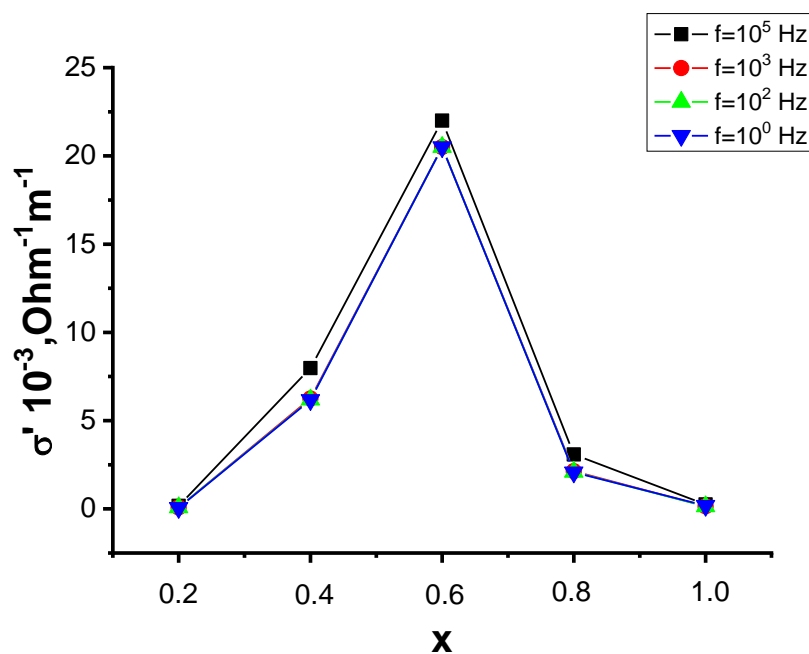


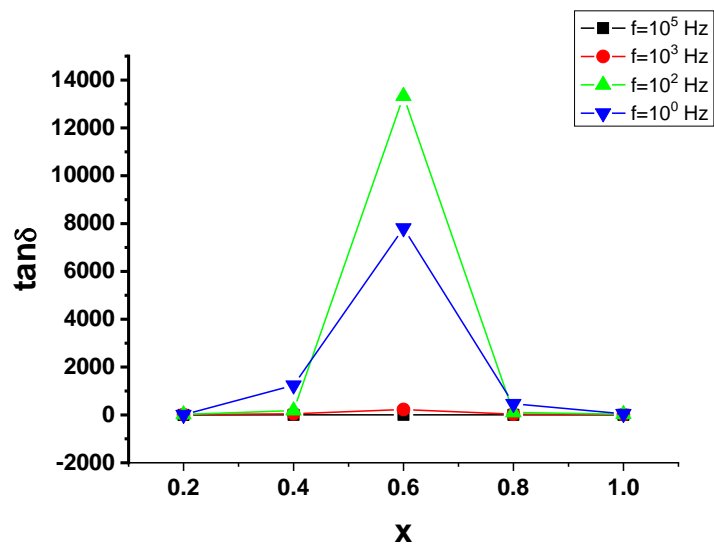
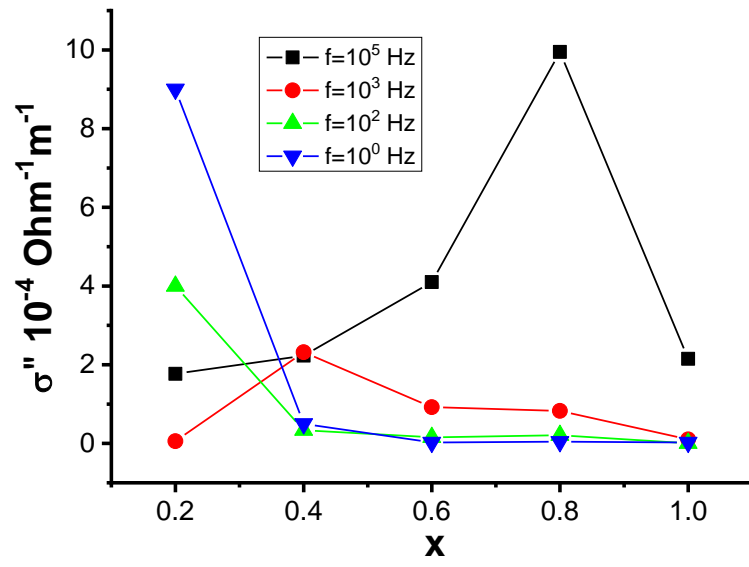
Рис. 6.9. Зміна діелектричних параметрів  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ , тангенсу втрат та дійсної і уявної частини провідності від вмісту іонів алюмінію у зразках  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  (система 1, золь-гель автоспалювання)

Описане явище можна пояснити на основі того, що частина іонів заліза  $\text{Fe}^{3+}$  зазвичай відновлюються до стану  $\text{Fe}^{2+}$  внаслідок процесу відпалу при підвищених температурах [344]. Іони  $\text{Fe}^{2+}$  переважно займають октаедричні позиції. В даному випадку електронна провідність має місце як результат стрибка електронів між  $\text{Fe}^{2+}$

і  $Fe^{3+}$  в октаедричних позиціях. Збільшення АС провідності до  $x=0,4$  можна пояснити на основі того, що при заміщенні іони  $Al$  змушують мігрувати іони  $Fe^{3+}$  з тетраедричних до октаедричних позицій. Збільшення кількості іонів  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  в октаедричних позиціях, і, таким чином, заміщення  $Al$  може призводити до збільшення значення  $\sigma_{ac}$ . Коли концентрація  $Al$  перевищує  $x=0,4$  це призводить до міграції іонів  $Fe^{3+}$  з октаедричної в тетраедричні позиції, таким чином, зменшується число пар  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  в В-позиціях, які є відповідальними за провідність у феритах.

На рис. 6.10 наведено зміну діелектричних параметрів  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ , тангенс втрат та дійсної і уявної частин провідності від вмісту іонів алюмінію для системи, отриманої твердофазним методом.





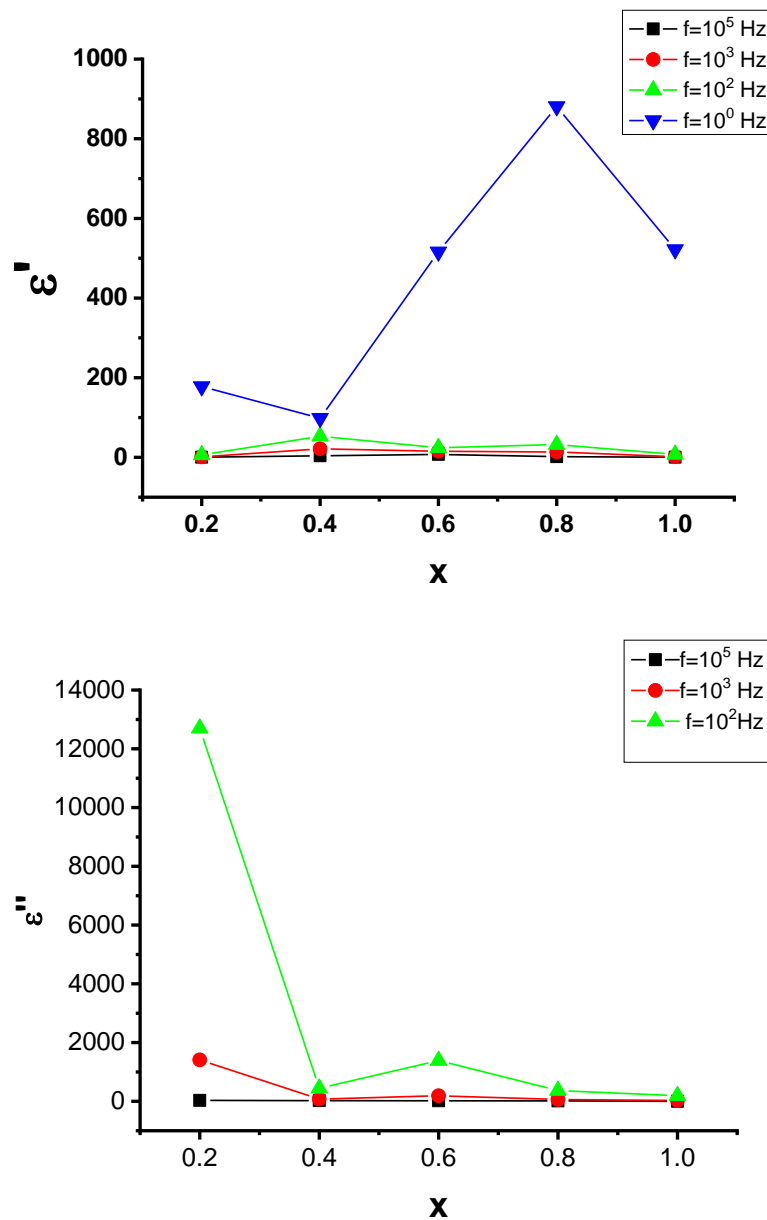


Рис. 6.10. Зміна діелектричних параметрів  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ , тангенс втрат та дійсна і уявна частини провідності від вмісту іонів алюмінію у зразках  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  (система 2, керамічний метод)

Порівнюючи залежності діелектричних параметрів від концентрації іонів алюмінію для систем  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ , отриманих різними способами, а також їх номінальні значення, можна зауважити, що зразки, отримані методом золь-гель автоспалювання володіють значно кращими параметрами порівняно із твердофазними зразками. Очевидно, це пов'язано з малим розміром кристалітів системи 1, а також

тим, що система 2, крім включень сторонньої фази, має доволі неоднорідний розподіл частинок за об'ємом. Особливо чітко відмінності діелектричної поведінки двох систем видно на концентраційних залежностях тангенса втрат. Так, максимальні значення  $\tan \delta$  для системи 1 (метод золь-гель автоспалювання) не перевищує для розглядуваних частот значення 6,38, тоді як зразки, що отримані твердофазним методом, показують значення тангенса втрат кілька сотень і навіть тисяч. Таким чином, метод золь-гель автоспалювання дозволяє отримати при низьких енергозатратах ферити з доволі хорошими значеннями діелектричних параметрів.

#### 6.4. Дослідження алюміній-заміщених літій-залізних феритів методом імпедансної спектроскопії

Імпедансні вимірювання проводились в діапазоні частот від  $10^{-2}$  Гц до  $10^5$  Гц при кімнатній температурі. На рис. 6.11(а) наведена зміна дійсної частини імпедансу як функції частоти для різних складів зразків  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ . З рис. 6.11(а) видно, що значення  $Z'$  зменшується зі збільшенням частоти, що вказує на збільшення АС провідності в зразках з частотою.

**Таблиця 6.5**

Результати моделювання діаграм Коул-Коула зразків, синтезованих твердофазним методом.

Склад x	$R_{gb}$ (експ). кОм	$R_{gb}$ (розрах) кОм	$C_g 10^{-4}$ (експ)	$C_g 10^{-4}$ (розрах)	похибки
0.2	91.82	95.93	2.73	0.63	0.09
0.4	1.68	1.206	3.2	3.8	0.3
0.6	34.34	35.76	1.94	2.9	0.4
0.8	34.93	38.48	1.74	2.2	0.6
1.0	51.86	62.33	1.01	1.98	0.6

Можна також відмітити, що значення дійсної частини імпедансу зменшується до  $x=0,2$ , а потім починає зростати зі збільшенням вмісту іонів  $Al^{3+}$ , у зразках  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$ . Це вказує на те, що дані результати узгоджуються з результатами діелектричних вимірювань. На рис. 6.11 (б) наведена зміна реактивної (уявної) частини імпедансу як функції частоти при кімнатній температурі. З рис. 6.11 (б) видно, що значення уявної частини ( $Z''$ ) імпедансу спочатку зменшується до певного значення частоти, потім починає зростати, і, нарешті, спостерігається пік у високочастотній області. Значення  $Z''$  зменшується при збільшенні вмісту іонів алюмінію  $x$  до  $0,2$ , а потім збільшується зі збільшенням вмісту  $Al$ , однак залишається меншим ніж при  $x=0,0$ .

Вимірювання комплексного імпедансу дають інформацію про дійсну і уявну компоненти в матеріалі. Залежність являє собою два півкола, що залежать від електричних властивостей матеріалу. Перше півколо в низькочастотному діапазоні представляє опір границь зерен. Друге, отримане при вищих частотах, відповідає опорі зерен чи об'ємних властивостей. Спостережувані півкола можна описати рівняннями (6.19) і (6.20) [331]. Комплексний імпеданс системи в залежності від частоти прикладеного поля можна писати як суму дійсної і уявної частин

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (6.18)$$

де  $Z'$  і  $Z''$  імпедансу можна записати як

$$Z' = \frac{R_g}{(1 + \omega_g C_g R_g)^2} + \frac{R_{gb}}{(1 + \omega_{gb} C_{gb} R_{gb})^2} \quad (6.19)$$

$$Z'' = \frac{R_g^Z}{(1 + \omega_g C_g R_g)^2} + \frac{R_{gb}^Z}{(1 + \omega_{gb} C_{gb} R_{gb})^2} \quad (6.20)$$

$R_g$  і  $C_g$  представляють опір і ємність границь, а  $R_{gb}$  і  $C_{gb}$  відповідають границям зерен, тоді як  $\omega_g$  і  $\omega_{gb}$  - частота вершин півкіл для зерен і границь зерен, відповідно. Опір був розрахований з перетину арки півкола з віссю  $Z'$ , тоді як ємність визначалася з положення максимуму арки півкола. Максимальна висота кожного півкола є

$Z' = -Z''$ , тому, використовуючи ці умови і співвідношення (6.19) і (6.20), ми можемо розрахувати ємності для зерен і границь зерен за допомогою співвідношень (6.21) і (6.22)

$$C_g = \frac{1}{R_g \omega_g} \quad (6.21)$$

$$C_{gb} = \frac{1}{R_{gb} \omega_{gb}} \quad (6.22)$$

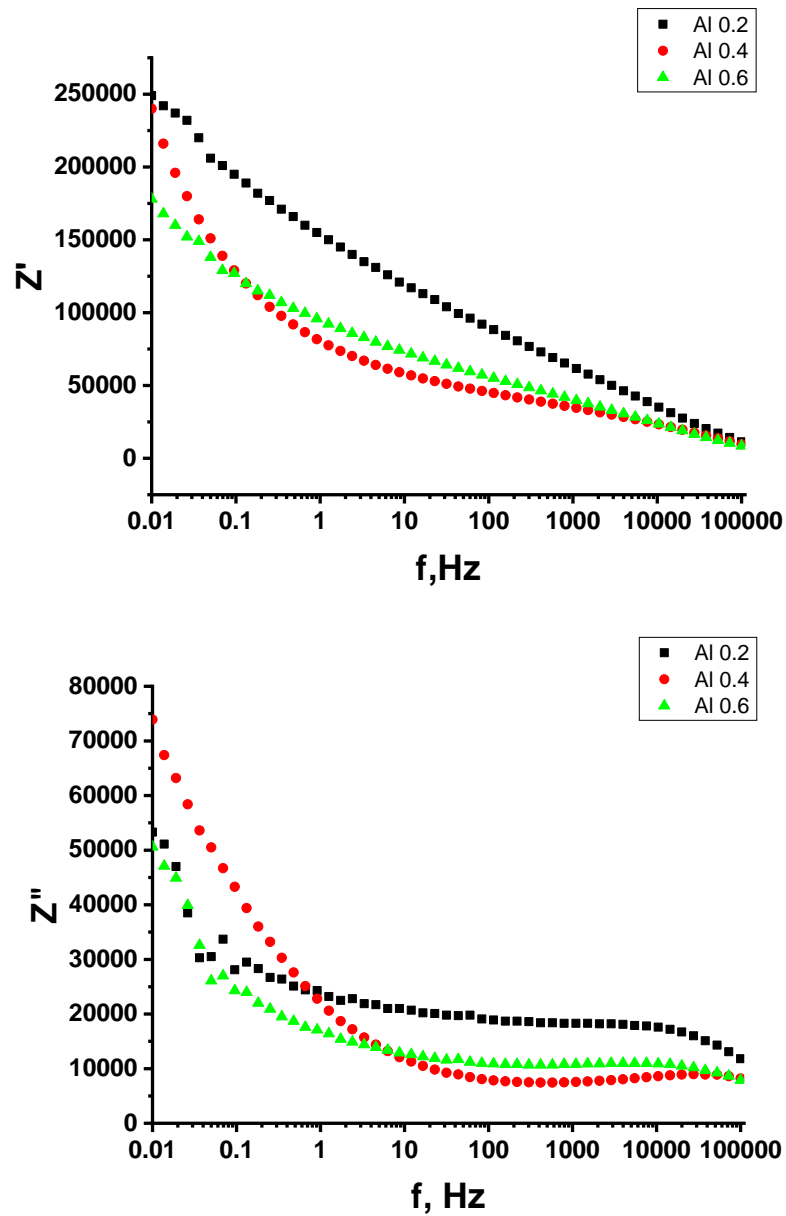


Рис 6.11. Зміна а) дійсної ( $Z'$ ) та б) уявної ( $Z''$ ) частин імпедансу від частоти зразків  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ , отриманих методом золь-гель автоспалювання.

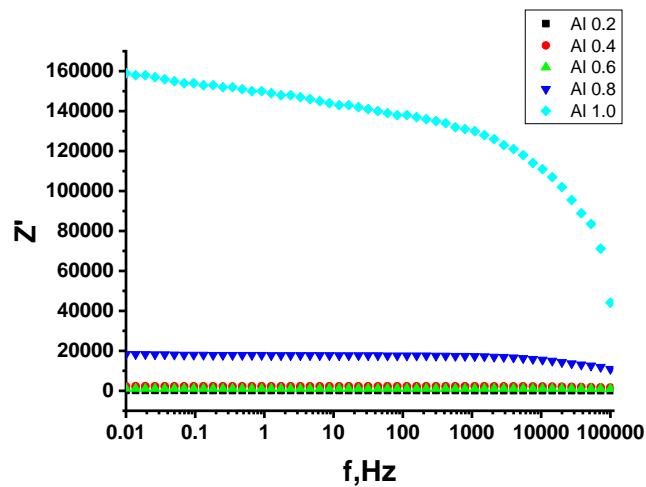


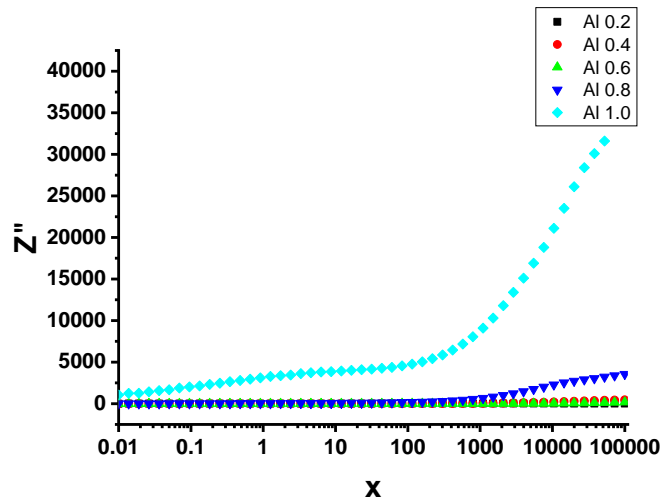
Результати моделювання діаграм Коул-Коула для систем, синтезованих методом золь-гель автоспалювання наведені в таблиці 6.6

**Таблиця 6.6**

Результати моделювання діаграм Коул-Коула зразків, синтезованих методом золь-гель автоспалювання.

Склад x	$R_{gb}$ (експ). кОм	$R_{gb}$ (розрах) кОм	$C_g 10^{-4}$ (експ)	$C_g 10^{-4}$ (розрах)	похибки
0.2	91.82	95.93	2.73	0.63	0.09
0.4	1.68	1.206	3.2	3.8	0.28
0.6	34.34	35.76	1.94	2.9	0.38
0.8	34.93	38.48	1.74	2.2	0.64
1.0	51.86	62.33	1.01	1.98	0.65





**Рис 6.12** Зміна а) дійсної ( $Z'$ ) та б) уявної ( $Z''$ ) частин імпедансу від частоти зразків  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ , отриманих методом золь-гель автоспалювання.

З використанням цих співвідношень був розрахований час релаксації для зерен і границь зерен за співвідношеннями (6.23) і (6.24)

$$\tau_g = \frac{1}{\omega_g} = C_g R_g \quad (6.23)$$

$$\tau_{gb} = \frac{1}{\omega_{gb}} = C_{gb} R_{gb} \quad (6.24)$$

Різні розраховані електричні параметри наведені в таблицях 6.5 і 6.6. З огляду на відмінності у вкладах від зерен і границь зерен, графік комплексного імпедансу або залежність Коула-Коула отримана як залежність дійсної складової від уявної. Як видно з рис. 6.13 і 6.14, всі зразки демонструють одне повне півколо, що є наслідком вкладу зерен, і одне неповне півколо, що є наслідком впливу границь зерен. Це вказує на те, що опір границь зерен виходить за межі вимірювального діапазону.

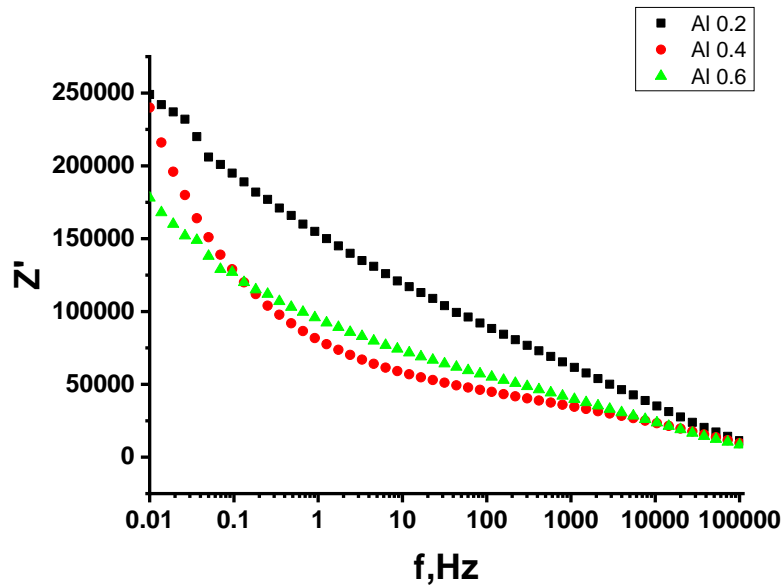
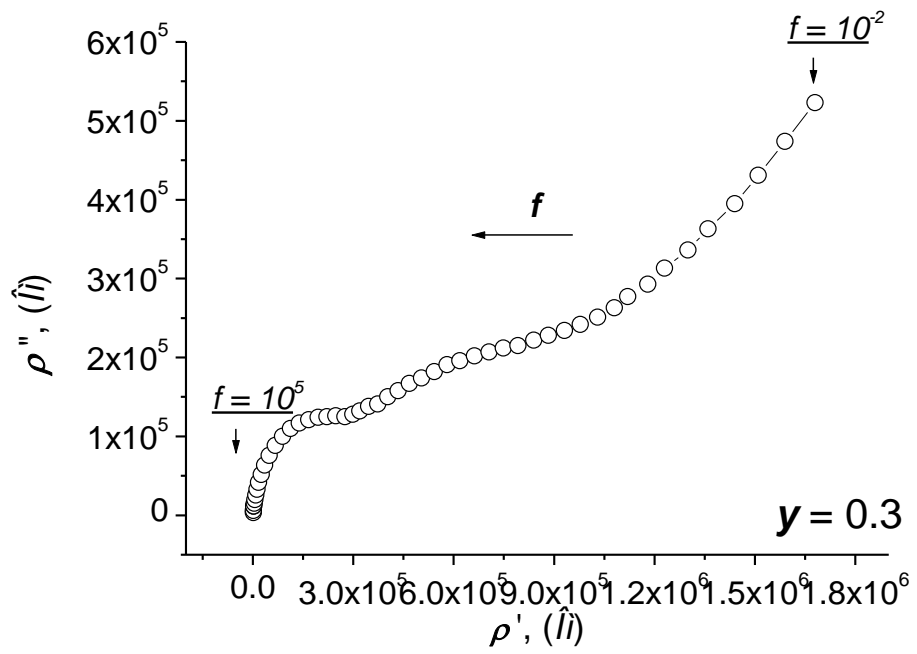
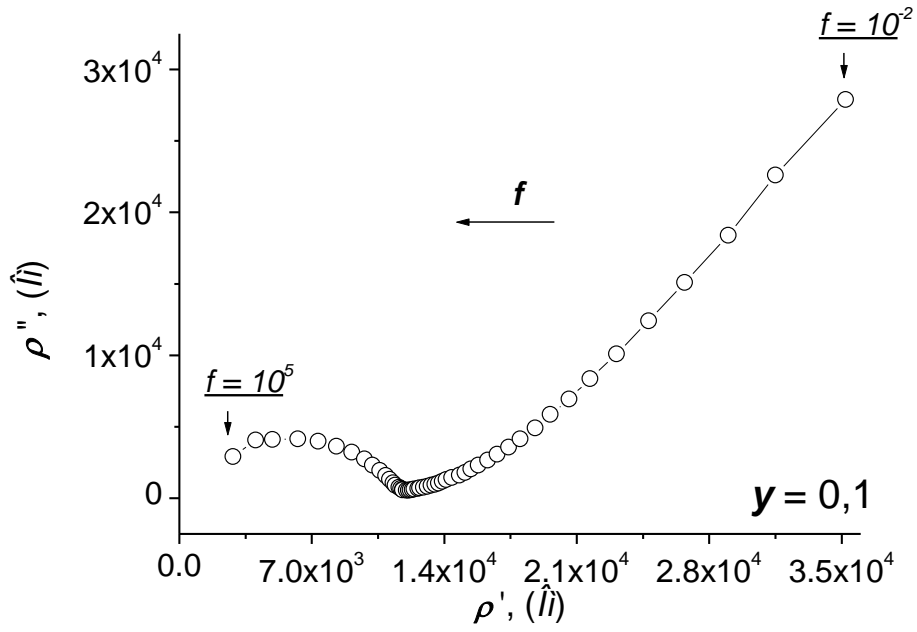
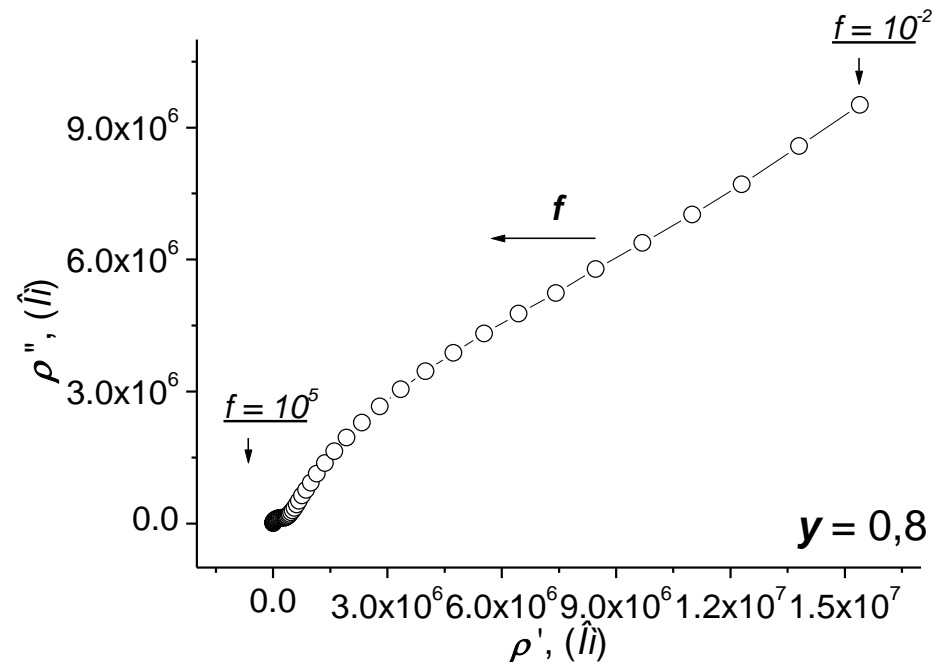
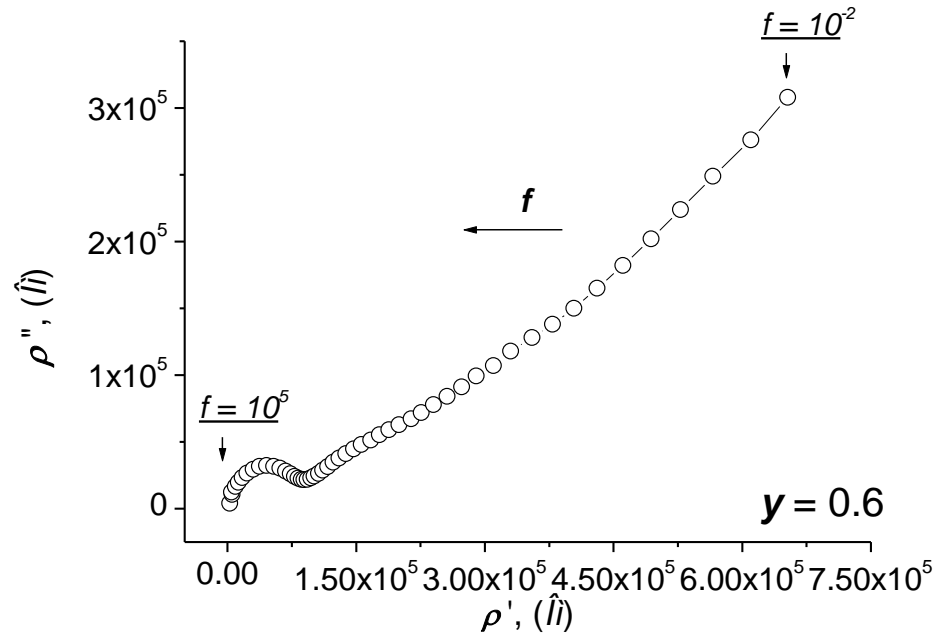


Рис. 6.13. Діаграми Коул-Коула зразків системи  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$ , синтезованих методом золь-гель автоспалювання.

Параметри зерен і границь зерен а саме ємність і опір були отримані з даних імпедансу використовуючи метод нелінійного наближення найменших квадратів (*NLIS*). Ці результати показали, що значення границь зерен є надто великі, порівняно зі значеннями зерен, так що значення для границь зерен із комплексного імпедансу виходять за межі вимірюваного діапазону. Також це може бути наслідком присутності деякої додаткової часової константи, що виходить за межі діапазону частот вимірювання [331].

На рис. 6.14 наведені діаграми Коул-Коула для систем, отриманих твердофазним методом





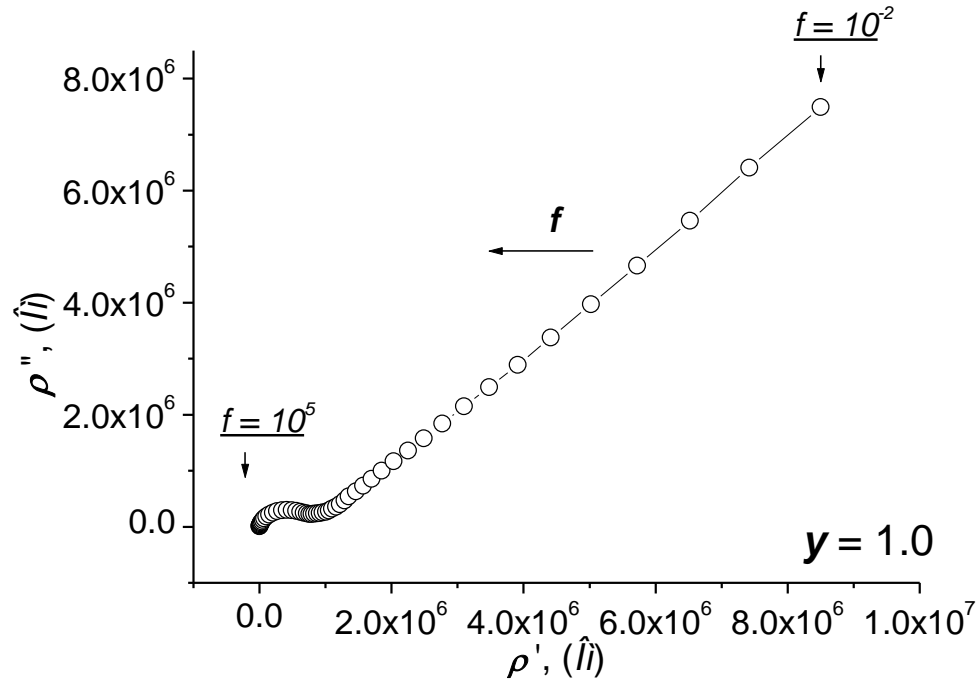


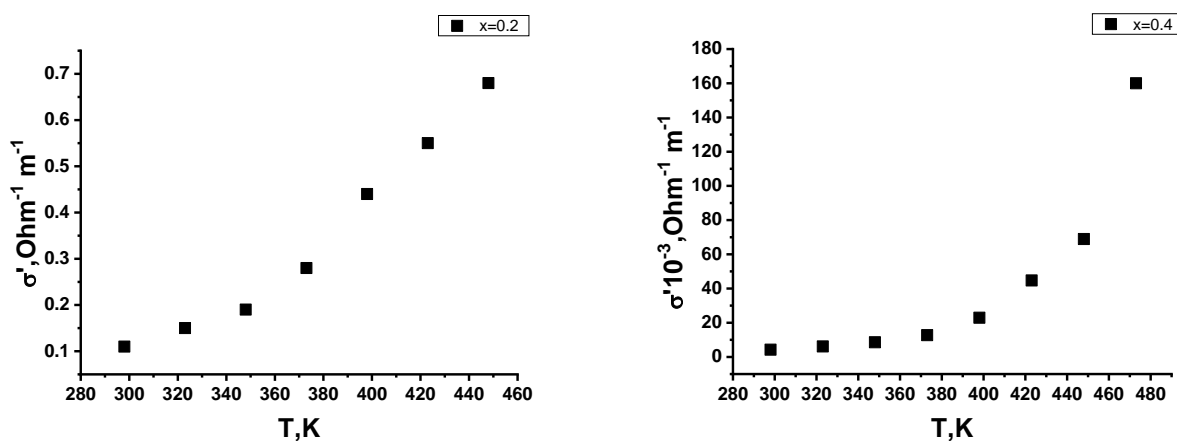
Рис. 6.14. Діаграми Коул-Коула зразків систем  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$ , синтезованих твердофазним методом.

На відміну від аналогічних діаграм від зразків, отриманих методом ЗГА, у випадку твердофазного синтезу спостерігається більш виразний вклад опору і ємності зерен, тоді як на діаграмах зразків, отриманих методом ЗГА спостерігається в основному тільки вплив границь зерен. Це є ще одним підтвердженням того, що при зменшенні розмірів кристалітів до нанометрового діапазону вплив границь зерен має домінуючу роль, що вносить свій вклад в електрофізичні властивості досліджуваних систем.

Дані, наведені в табл.6.5 і табл.6.6, показують, що спостережуване значення опору і ємності границь зерен є більші, ніж відповідні спостережувані значення зерен. Опір зерен і границь зерен зменшується при переході до значення  $x=0,2$ , а потім збільшується із подальшим збільшенням вмісту алюмінію, що добре узгоджується з електричними вимірюваннями.

## 6.5. Температурні імпедансні дослідження

Полікристалічні ферити за кімнатної температури характеризуються в основному електронною провідністю, яка реалізується за стрибковим механізмом. Стрибковий механізм електричної провідності реалізується шляхом перескоку електрона між іонами одного і того самого елемента, що перебуває в різних валентних станах. У досліджуваних феритах зі структурою шпінелі таким елементом є залізо, що може перебувати у станах  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$ . Оскільки перебування іону  $Fe^{2+}$  в тетраедричних порожнинах шпінелі малоймовірне (за рахунок великого іонного радіуса), то стрибок електрона може здійснюватися між іонами заліза, що перебувають в октаедричних підгратках. Однак, при підвищенні температури крім стрибкового механізму в досліджуваній системі може також реалізуватися і активаційний механізм провідності, зумовлений дрейфом вільних носіїв заряду в електричному полі, які генеруються в зону провідності або з валентної зони (випадок власної провідності), або з донорних рівнів (домішкова провідність). Залежність провідності від температури вказує на те, що при зростанні температури провідність збільшується (рис. 6.15).



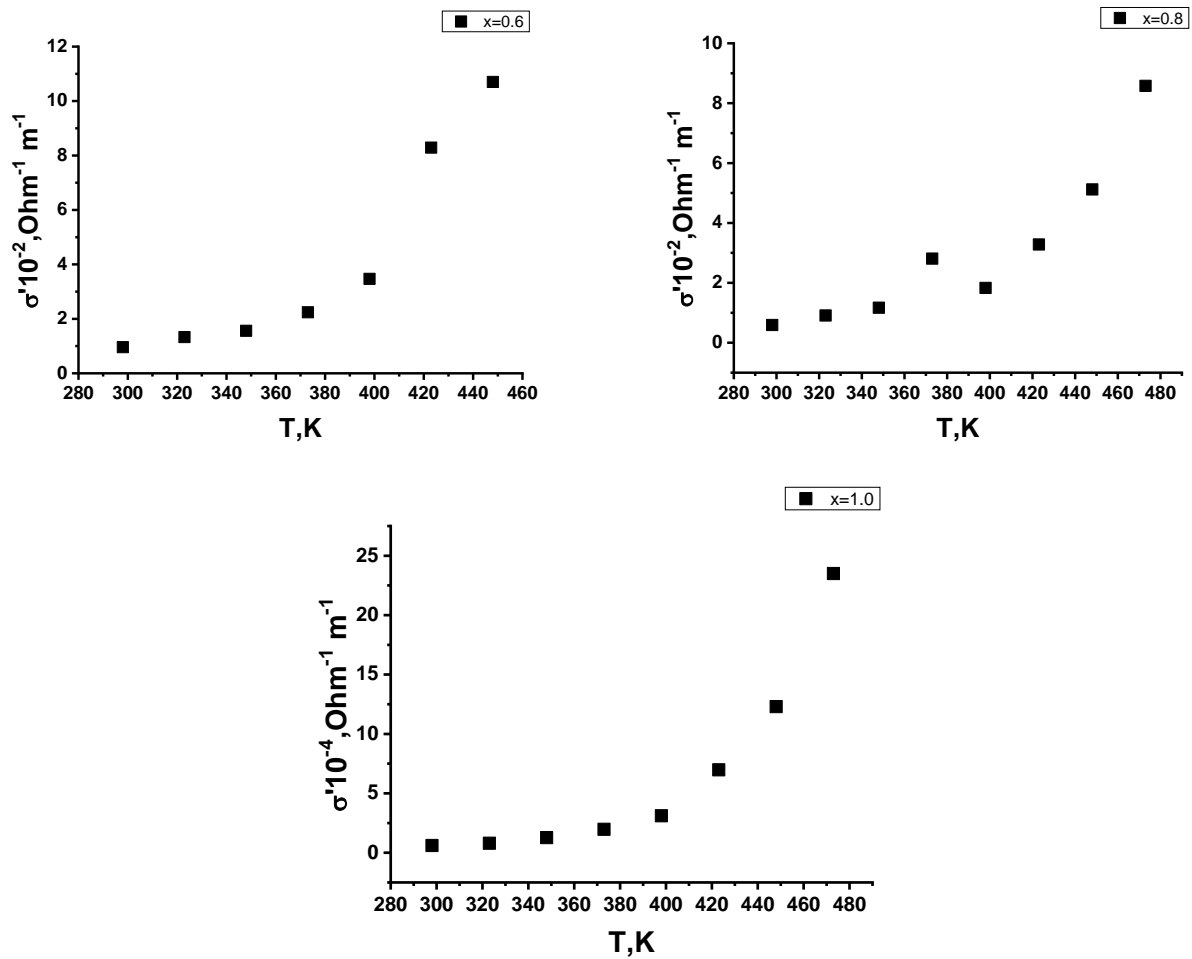
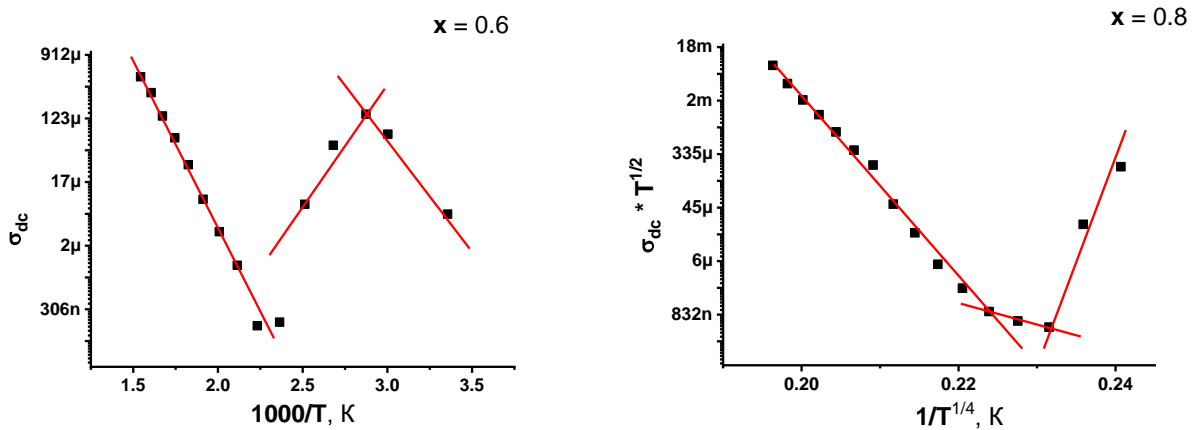


Рис. 6.15. Зміна дійсної частини провідності з температурою при різних значеннях заміщення феритів складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$ .

Залежності Арреніуса для всіх складів наведені на рис. 6.16





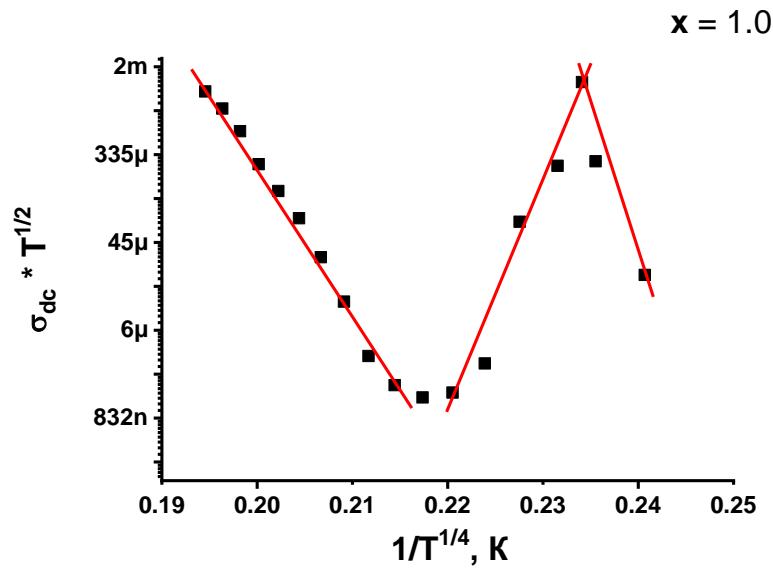


Рис. 6.16 Залежності Арреніуса для систем зразків  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$ , де  $x=0,6, 0,8, 1,0$

Енергії активації провідності, розраховані на основі температурних залежностей провідності, наведені в таблиці 6.7

**Таблиця 6.7**

Залежність середніх значень енергії активації провідності  $\Delta E$  від вмісту алюмінію

x	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$\Delta E_1, eV$	0.14	0.33	0.30	0.33	0.43
$\Delta E_2, eV$	0.09	0.14	0.09	0.13	0.12

Для зразків з  $x=0,6, 0,8$  і  $1,0$  спостерігається ділянка апроксимуючої кривої, що має додатній нахил до осі температур (рис. 6.16). Такий характер провідності подібний до металічної. Даний факт вказує на існування в діапазоні температур (350 – 400К) сегнетоелектричних властивостей. Для підтвердження даної гіпотези нами були проведені дослідження температурної поведінки дійсної частини діелектричної проникності

На рис. 6.17 наведено залежність дійсної частини діелектричної проникності від температури для зразків із заміщенням іонами алюмінію  $x=0,6$ .

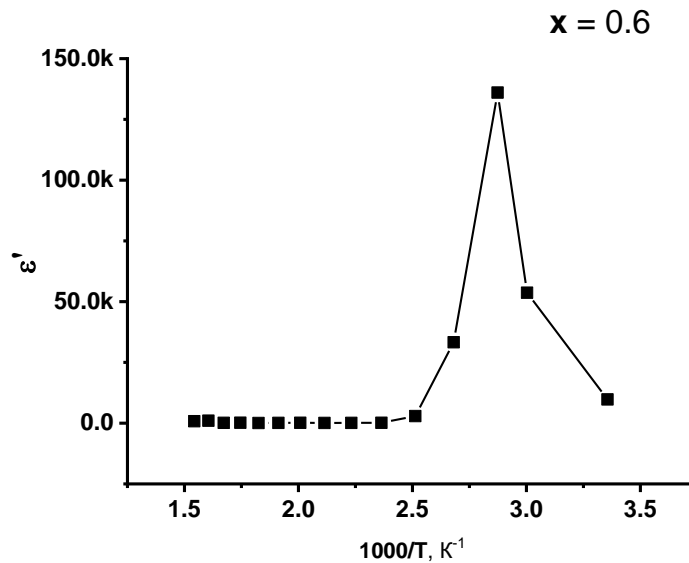


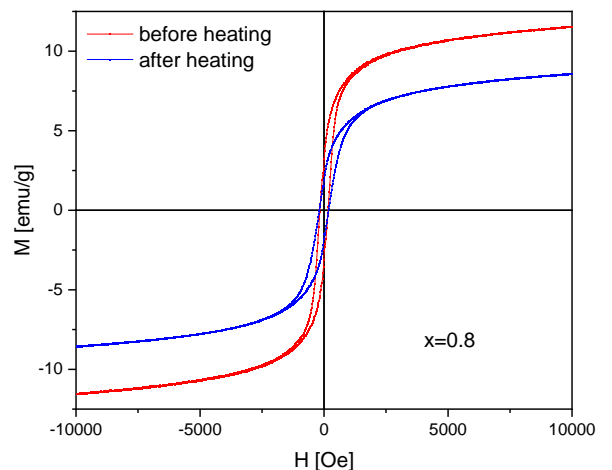
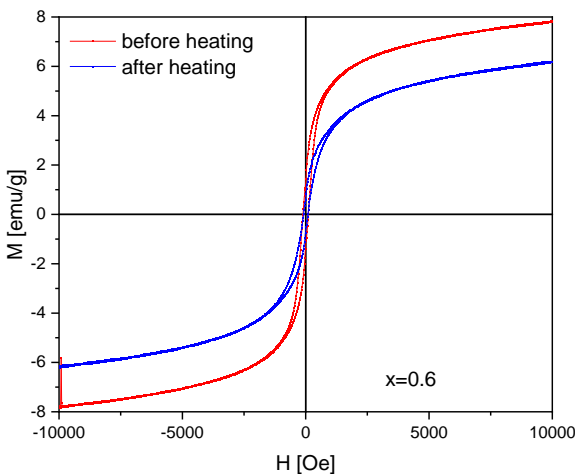
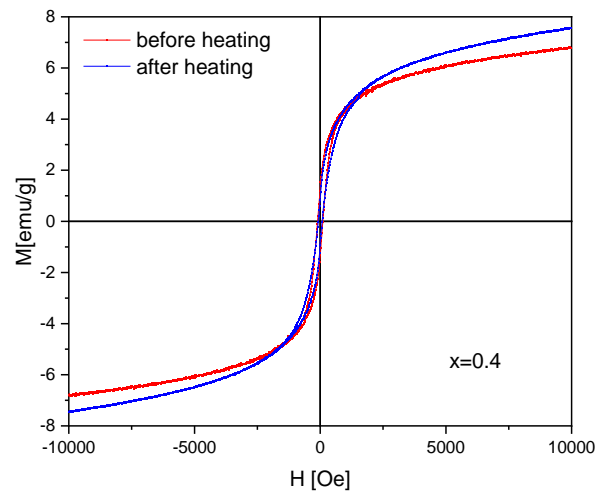
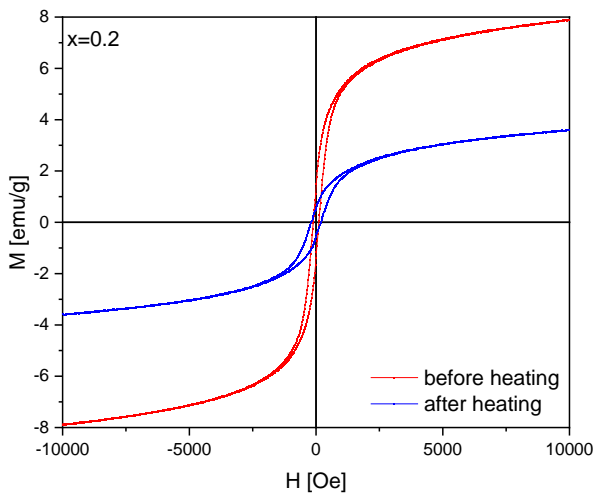
Рис. 6.17 Залежність дійсної частини діелектричної проникності від температури для зразка  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Al}_{0.6}\text{O}_4$

Спостережуваний характерний максимум у залежності свідчить про існування сегнетоелектричних доменів в області температур 350 – 400К. Слід відмітити, що подібний характер температурної поведінки діелектричної проникності також спостерігається у незаміщеному літєвому фериті. Очевидно, додатній нахил залежності кривих Арреніуса зразків  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  при заміщенні іонами алюмінію з  $x= 0,6, 0,8$  і  $1,0$  в розглядуваному околі температур пояснюється залишковою поляризацією границь зерен мікрообластей під дією зовнішнього поля.

### 6.6. Магнітні властивості

$M - H$  петлі для всіх зразків були отримані при максимальному полі 10 кЕ при кімнатній температурі в двох режимах: до і після нагрівання до температури 900К, як показано на рис.6.18. Виявлено, що намагніченість насичення повільно збільшується для зразків з вмістом алюмінію від  $x=0,2$  до  $x=0,8$ , однак при  $x=1.0$  спостерігається раптове зменшення. Таку поведінку можна пояснити на основі двопідграткової моделі

Нееля [333]. Відомо, що літєві ферити є інверсними шпінелями, в яких іони  $Li^+$  і  $Fe^{3+}$  займають октаедричні (В) позиції у відношенні 1:3 і тетраедричні (А) позиції заповнені тільки іонами  $Fe^{3+}$   $[Fe_1^{3+}]_A [Li_{0.5}^{1+} Fe_{1.5}^{3+}]_B O_4$ . В алюміній-заміщених феритах  $Li_{0.5} Fe_{2.5-x} Al_x O_4$  іони  $Fe^{3+}$ , що займають В позиції, заміщуються іонами  $Al^{3+}$   $[Fe_1^{3+}]_A [Li_{0.5}^{1+} Al_x^{3+} Fe_{1.5-x}^{3+}]_B O_4$ . Магнітний момент в обернених феритах в основному викликаний результуючим магнітним моментом А та В позицій. В феритах-шпінелях кожен іон в А позиції має 12 іонів в В-позиціях як найближчих сусідів, в той час як іон в В-позиції має 6 сусідів в А-позиціях і 6 сусідів В позиціях.



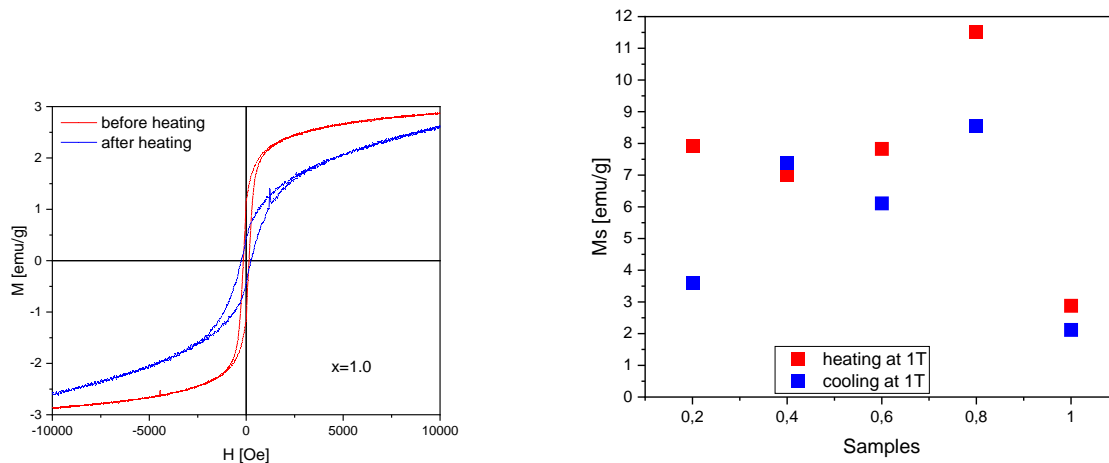
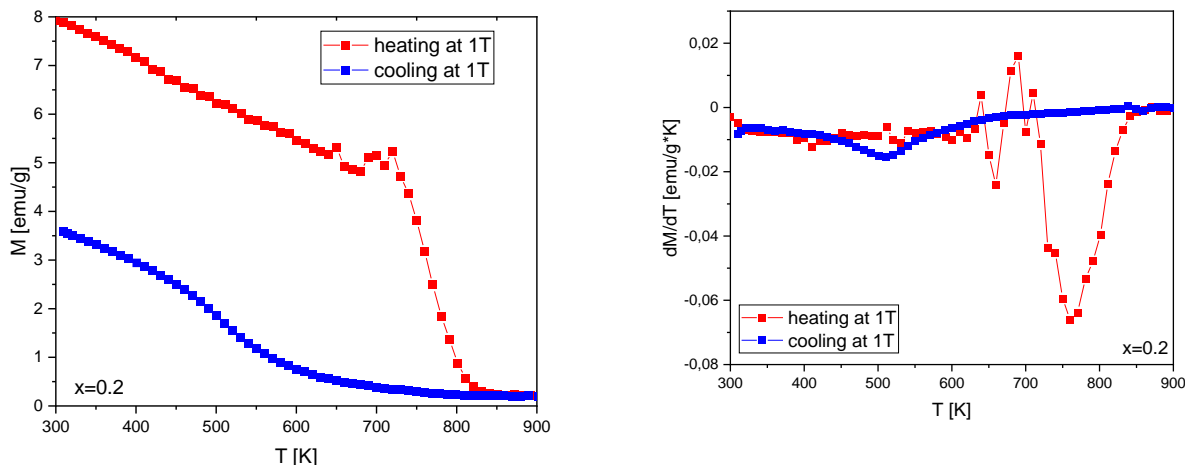
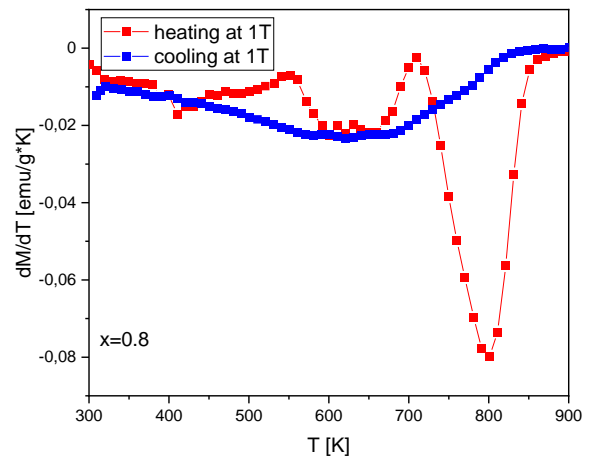
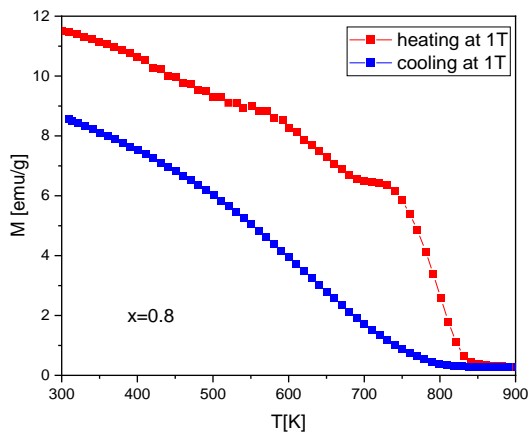
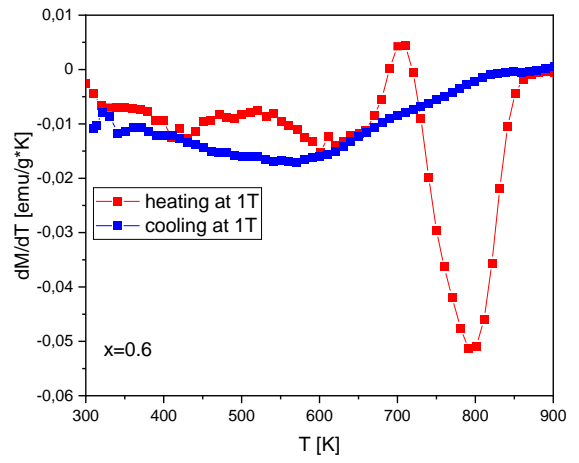
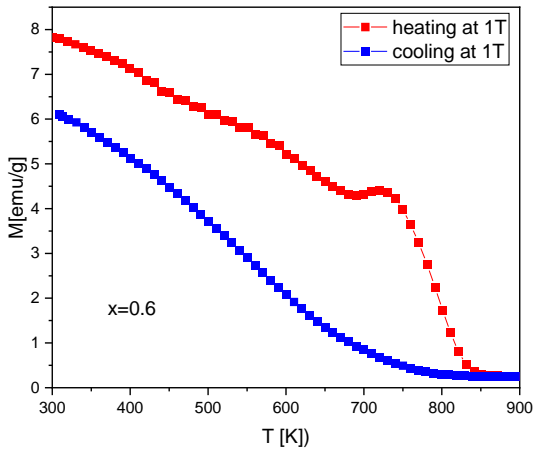
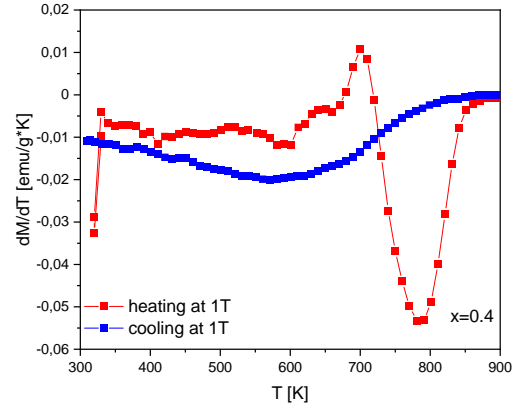
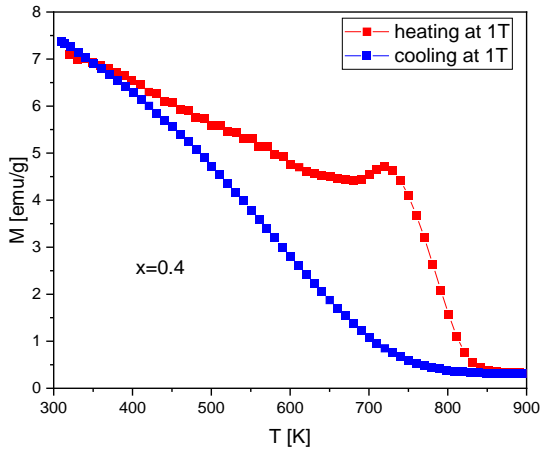


Рис. 6.18. М-Н криві і зміна намагніченості насичення  $M_s$  зі складом системи  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$

Згідно моделі молекулярного поля Нееля [345], А-В надобмінна взаємодія є домінуючою над А-А і В-В взаємодіями. Так, магнітний момент на формульну одиницю задається як  $\mu = \mu_B - \mu_A$ . Оскільки ми заміщуємо залізо на немагнітний іон  $\text{Al}^{3+}$  в В позиції, це призводить до зменшення результуючого магнітного моменту в фериті  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ .

На рис. 6.19 наведено залежність намагніченості насичення від температури при нагріванні та охолодженні від кімнатної температури до 900К.





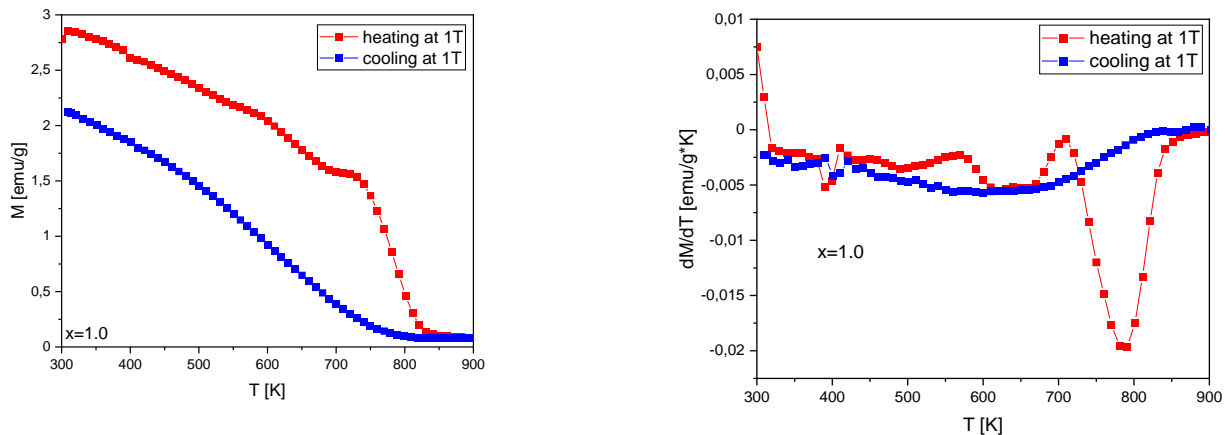


Рис. 6.19. Залежність намагніченості насичення від температури та її диференціалу зразків  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ .

Як видно з температурної поведінки намагніченості насичення, при збільшенні вмісту іонів алюмінію в системі, значення температури Кюрі зростає. Так, з таблиці 6.8 бачимо, що для найменшого вмісту алюмінію (система  $x=0,2$ ) температура Кюрі складає 762 К, тоді як максимального значення вона набуває для зразка з  $x=0,8$  (801 К). Далі значення температури Кюрі дещо зменшується і для зразка з  $x=1,0$  набуває значення 787 К. Така поведінка систем, очевидно, пов'язана з тим, що присутність іонів алюмінію в ґратці збільшує енергію повертання спінів.

Основні магнітні параметри, отримані з петель переманічування в режимах до і після нагрівання, наведені в таблиці 6.8.

**Таблиця 6.8**

Основні магнітні параметри алюміній-заміщених літій-залізних шпінелей, отриманих методом золь-гель авто горіння до і після нагрівання до температури 900 К.

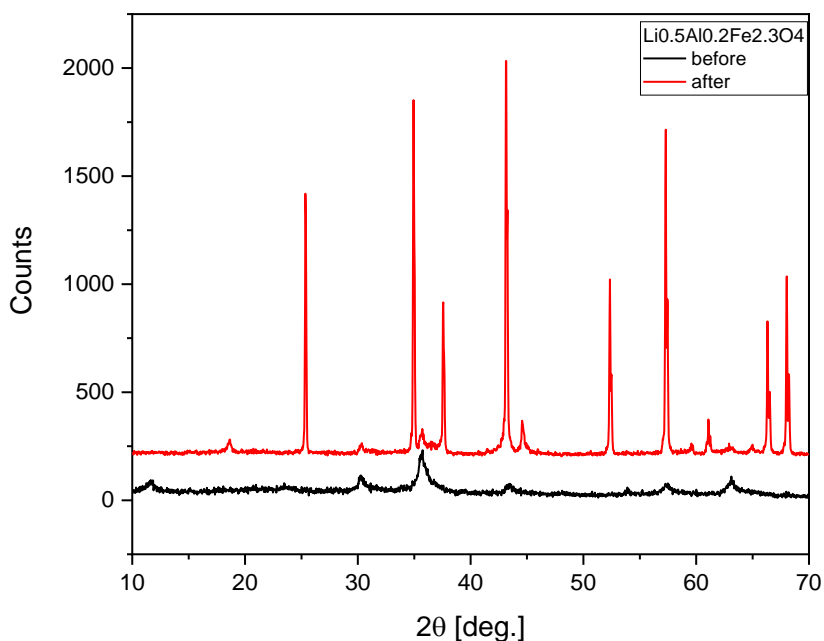
Зразок	Ms1	Ms2	Hc1	Hc2	Mr1	Mr2	T1	T2	T3	T4	T4
0.2	7.92	3.59	111.8	198.8	1.35	0.56	762				510
0.4	6.99	7.38	104.8	76.2	1.38	0.82	786	700			570
0.6	7.83	6.11	108.5	87.2	1.28	0.65	797	705	421		540

0.8	11.52	8.55	166.7	185.9	2.97	1.68	801	708	411	550	620
1	2.88	2.12	146.3	245.8	1.17	0.44	787	710	389	570	603

В таблиці використано наступні позначення:  $x$  – ступінь заміщення (вміст іонів нікелю);  $M_s1$ ,  $M_s2$  - намагніченість насичення до і після нагрівання до температури 900 К;  $H_c1$  і  $H_c2$  – коерцитивна сила до і після нагрівання;  $M_r1$ ,  $M_r2$  - початкова магнітна проникність,  $T1$ ,  $T2$ ,  $T3$ ,  $T4$  – температури, для яких спостерігається зміна намагніченості.

В процесі проведення магнітних досліджень, а саме при нагріванні і охолодженні при двох крайніх температурах (кімнатній і 900 К) одночасно виконували XRD-вимірювання.

На рис. 6.20 наведено рентгенограми зразків, знятих до і після нагрівання до температури 900 К.



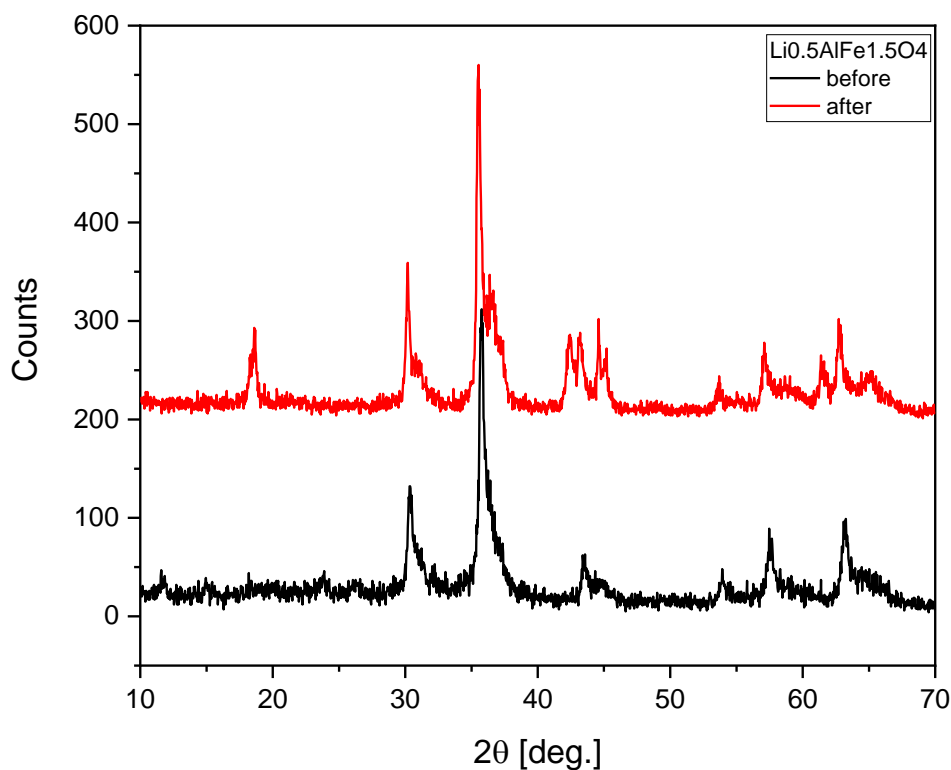


Рис. 6.20. X-променеві дифрактограми систем зразків  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  з  $x=0,2$  і  $x=1,0$ , знятих до і після нагрівання до температури 900К

Як видно з дифрактограм, для зразка з низьким вмістом алюмінію ( $x=0,2$ ) нагрівання вносить суттєвий вклад у загальний вигляд картин. Так, після нагрівання піки стають більш вузькими та інтенсивними, що свідчить про додаткову окристалізованість в процесі нагрівання, що, очевидно, супроводжується укрупненням кристалітів. Стосовно ж великих доз заміщення ( $x=1,0$ ), то особливих змін в інтенсивності не спостерігалось. Однак, після нагрівання на дифрактограмі зникли піки, що відповідають за надструктуру. Очевидно, в процесі нагрівання упорядкована структура трансформувалася в розвпорядковану.

Висновки.

Нанорозмірний ферит складу  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  був синтезований методом цитрат гелю автоспалюванням при  $\text{pH}=7$ . Середній розмір кристалітів складав від 38 до 41 нм. Параметр ґратки, розмір кристалітів і густина зменшуються з вмістом  $\text{Al}$ , що



пояснюється на основі іонного радіуса і густини іонів  $Al^{3+}$ . Діелектричні властивості показали нормальну залежність від частоти. Така залежність у випадку феритів ґрунтується на теорії Купса і моделі Максвелла-Вагнера. АС провідність спочатку зростає при зміні  $x$  від 0 до  $x=0,1$ , а потім зменшується зі зростанням вмісту  $Al$ . Намагніченість насичення зменшується з вмістом  $Al^{3+}$  в літєвому фериті. Вимірювання комплексного імпедансу показали наявність двох півкіл для всіх зразків, що свідчить про те, що ємність і опір зразків пов'язані з властивостями зерен і границь зерен. З вимірювань і отриманих даних можна зробити висновок, що заміщення  $Al^{3+}$  відіграє важливу роль в модифікації магнітних і електричних властивостей літєвих феритів, придатних для мікрохвильових застосувань і пристроях для генерації енергії.

Література до розділу

[299 – 346]

## РОЗДІЛ 7. ЗАМІЩЕННЯ ЗАЛІЗА ІОНАМИ МАГНІЮ У ЛІТІЙ-ЗАЛІЗНИХ ФЕРИТАХ

### 7.1 Вплив заміщення магнієм на структуру і фізичні властивості літієвого фериту

#### 7.1.1. Структура і морфологія магній-заміщеного літієвого фериту

Літієві ферити  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ , що мають обернену структуру шпінельного типу привертають до себе увагу привабливими технологічними властивостями. Їх висока температура Кюрі, висока намагніченість насичення і властивості петлі гістерезису часто створюють переваги над іншими шпінельними структурами, що традиційно застосовуються в мікрохвильовій області та для комірок пам'яті. В  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  всі іони  $Li^+$  і три п'ятих всіх іонів  $Fe^{3+}$  займають октаедричні В позиції, тоді як решта іонів  $Fe^{3+}$  займають тетраедричні А позиції. Магнітні моменти кожної з цих позицій є антипаралельними і домінуючий вклад в намагніченість вносять іони, що знаходяться в октаедричних позиціях. Заміщення іонів у  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  може впливати на магнітні властивості матеріалу. Наприклад, намагніченість може зростати чи спадати внаслідок заміщення немагнітними іонами іонів  $Fe^{3+}$  в тетраедричних А чи октаедричних В позиціях, відповідно. Метал-заміщені літієві ферити в основному отримувалися традиційним спіканням оксидів, виділених прекурсорів чи гідротермальним процесом при температурах, що перевищують  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Інші методи отримання можуть включати високотемпературний синтез що самопоширюється, чи синтез шляхом плавлення. Високі температури, що використовуються в усіх цих методах знижують намагніченість внаслідок розкладу  $\alpha - Fe_2O_3$  чи формування  $Fe_3O_4$ . Більше того, реакція перетворення  $Fe^{3+}$  у  $Fe^{2+}$  внаслідок формування  $Fe_3O_4$  призводить до збільшення електричної провідності, яка обмежує використання матеріалу, наприклад, в мікрохвильовій області, де вимагаються високий опір і мінімум діелектричних втрат.

В даній роботі ми показуємо результати синтезу магній-заміщеного  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ , отриманого методом золь-гель автогоріння при  $250^{\circ}C$  з суміші кристалогідратів нітратів магнію, заліза та літію, таким чином уникнувши вищеописаних проблем, пов'язаних з високотемпературним синтезом. Ми також пропонуємо результати дослідження структури електричних і магнітних властивостей матеріалу.

Останнім часом посилену увагу привертають полікристалічні ферити з розміром частинок, які знаходяться в межах від одиниць до кількох десятків нанометрів. Відома низка методів синтезу нанорозмірних феритів, в тому числі механо-хімічної активації [346], хімічного співосадження [347], золь-гель методу [348], і ряд інших. Серед хімічних (мокрих) методів отримання особливої уваги заслуговує метод золь-гель автоспалювання [349], який є придатним для приготування добре окристалізованих нанорозмірних феритів зі структурою шпінелі і цей спосіб приготування є досить простим, має відносно низьку вартість, оскільки використовуються доступні і недорогі прекурсори, і швидким (час реакцій складає порядку хвилин) і даний метод отримання не вимагає використання високих температур, оскільки основне тепло, необхідне для перебігу реакції виділяється за рахунок екзотермічних реакцій горіння. Ферити, синтезовані за методом золь-гель автогоріння, за своїми характеристиками, в тому числі і за швидкістю перебігу реакції, не поступаються отриманим при мікрохвильовому чи гідротермальному синтезі. Однак устаткування, необхідне для формування продукту методом ЗГА, є значно дешевшим, а сам метод значно простіший. Шпінельні порошки з хорошою хімічною однорідністю, високою чистотою і кристалічністю були отримані і досліджувались в роботі [350] методом автогоріння.

Одним з потужних методів покращення властивостей феритів малих розмірів є заміщення немагнітних та магнітних іонів у підгратки шпінелі. Залежно від локалізації заміщених іонів вдається в широких межах змінювати морфологію і властивості літієвих феритів [351-354]. Зокрема, в роботі [352] досліджувався вплив заміщення іонів кадмію і алюмінію на структурні параметри синтезованої шпінелі, в

тому числі на значення сталої ґратки, катіонний розподіл, х-променевої густини, розмір частинок та кисневий параметр. Подібні дослідження проводилися роботі [355], в якій такі ж параметри визначалися для гадоліній-заміщених марганець-цинкових феритів за допомогою х-променевої дифракції з використанням методу Рітвелда. Також в цій роботі вивчалася поведінка таких феритів у магнітному полі. Однак систематичного дослідження взаємозв'язку методу отримання, структури і електричних та магнітних параметрів немає.

В розділі 7 представлено результати дослідження впливу заміщення іонів магнію на структуру нанорозмірного літієвого фериту загальної формули  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$  ( $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) синтезованого методом золь-гель автоспалювання, а також з'ясування умови отримання, необхідних для формування у синтезованому фериті властивостей, бажаних для застосування їх у різних галузях промисловості.

Синтез магній-заміщених літієвих феритів здійснювався наступним чином: як вихідні реагенти використовувались водні розчини кристалогідратів нітратів металів ( $FeNO_3 \cdot 9H_2O$ ,  $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ ,  $MgNO_3 \cdot 3H_2O$ ), які розраховувались для отримання матеріалу згідно стехіометрії очікуваної сполуки, і лимонна кислота. Кристалогідрати металів розчиняли у дистильованій воді і змішували при постійному перемішуванні. Для синтезу вибиралося молярне відношення металів до лимонної кислоти 1:1. Для видалення води отримані розчини поміщали в сушильну шафу і витримували до утворення в'язкого гелю. Наступне висушування при температурі 383 К проводилось у печі для повного видалення адсорбованої води. Висушений гель нагрівали до температури 473-493 К. При досягненні критичної температури розкладу ксерогелю починалася реакція автоспалювання, яка супроводжувалася виділенням теплоти, в результаті впливу якої формувалася ферит. На рис.7.1 наведено фотографії розчину прекурсорів, висушеного гелю і продукту, що утворився після спалювання. Отриманий продукт являв собою сильно пористе, дуже легке дендритне утворення з розвиненою площею поверхні.



Рис. 7.1. Приготування феритового порошку літій-залізної шпінелі методом золь-гель автоспалювання

а) розчин прекурсорів; б) ксерогель; в) синтезована шпінель

Для оцінки фазового складу і структури отриманого матеріалу X-променеві дифрактограми піддавалися декодуванню шляхом використання повнопрофільного методу Рітвелда, а також програми *powdersell*.

На рис. 7.2 представлені експериментальні X-променеві дифрактограми незаміщеної системи (рис. 7.2.а) і системи з вмістом іонів магнію  $x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ . Аналіз X-променевих дифрактограм показав, що всі отримані сполуки є однофазними шпінелями, незаміщена система складу  $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$  ( $x=0,0$ ) має просторову групу симетрії  $R4_332$  або надвпорядкованої шпінельної структури, на що вказує присутність на X-променевих дифрактограмах надструктурних піків (110), (210) та (211). Така надструктура має місце при закономірному розміщенні іонів літію і заліза у співвідношенні 1:3 в кристалографічному напрямку [110] [169]. Така структура в літературі носить назву впорядкованої фази шпінелі. У випадку заміщення магнію симетрія понижується до розвпорядкованої фази  $Fd3m$ , очевидно, присутність іонів

заміщеного магнію в октапідгратці порушує впорядковане чергування у розташуванні іонів заліза та літію.

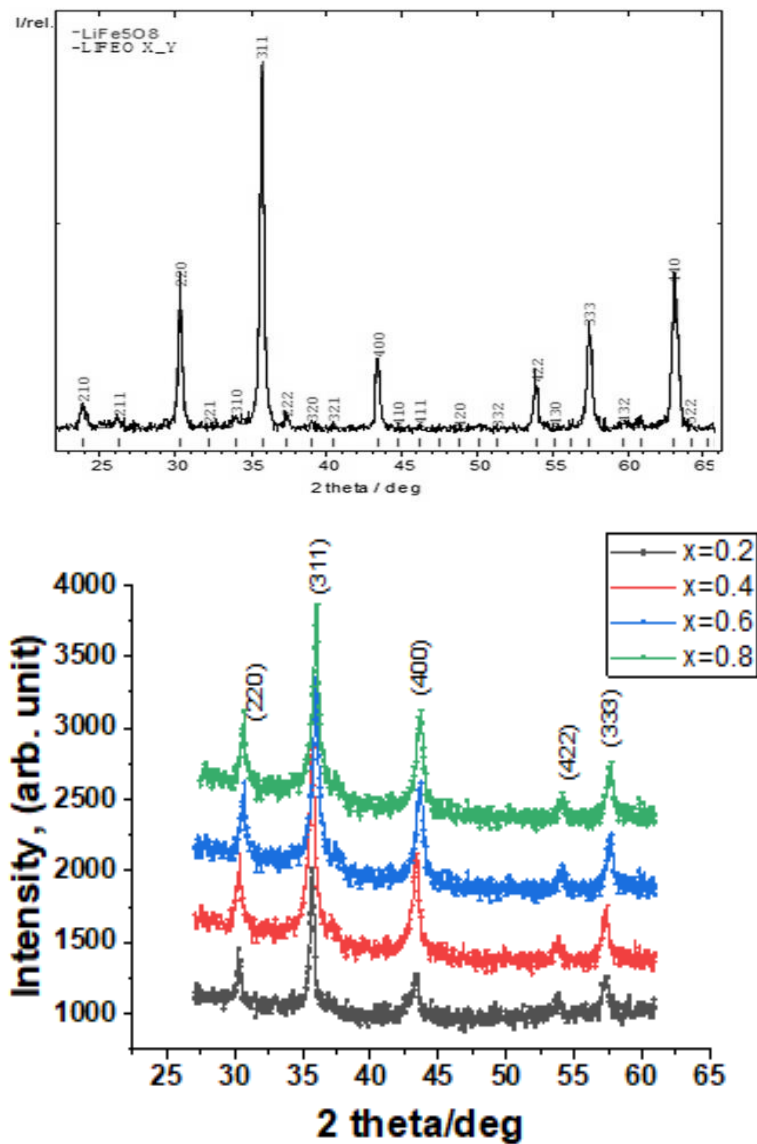
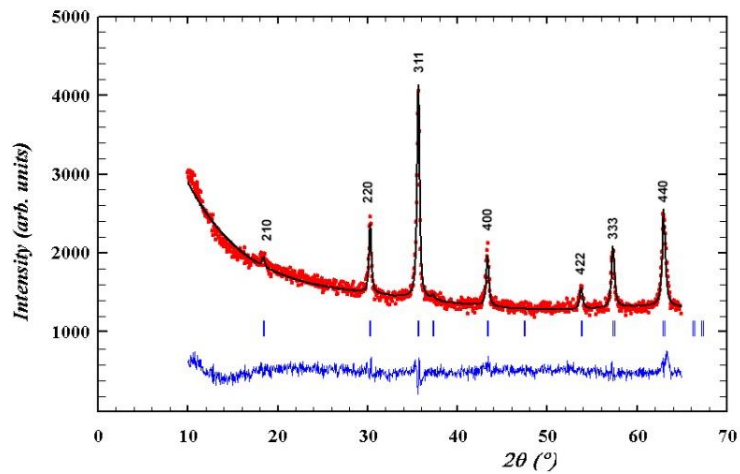


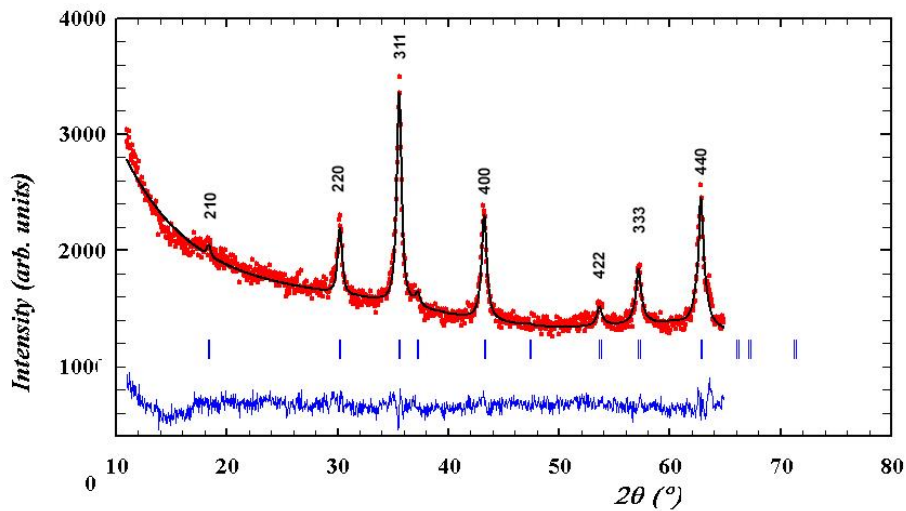
Рис.7.2. X-променеві дифрактограми систем  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  (а), та  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) (б), отриманих методом золь-гель автоспалювання

На рис. 7.3 приведено результати наближення експериментальних дифрактограм з використанням повнопрофільного методу Рітвельда зразків складу  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.1}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_4$

(а) і  $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$  (б) (точки) та їх наближення з використанням повнопрофільного методу Рітвельда (суцільна лінія). Внизу представлений різницевий спектр.



а)  $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$



б)  $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$

Рис.7.3. Дифрактограми складів  $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$  (а) і  $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$  (б) (точки) та їх наближення з використанням повнопрофільного методу Рітвельда (суцільна лінія). Внизу представлений різницевий спектр.

Як видно з рис. 7.3, всі виражені піки відповідають структурі шпінелі, що є свідченням однофазності системи в межах точності вимірювального приладу.

На рис. 7.4 наведено залежність сталої ґратки від вмісту заміщених іонів магнію, отримана з результатів розшифровки експериментальних дифрактограм. Точність визначення даних значень не перевищувала  $\pm 0,002 \text{ \AA}$

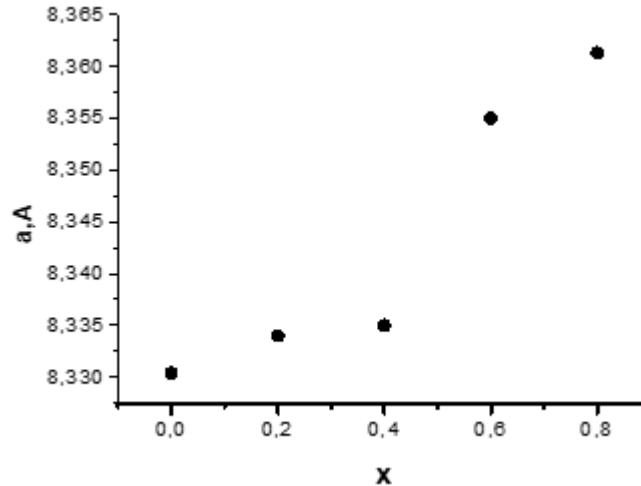


Рис.7.4 Залежність сталої ґратки від вмісту іонів магнію

Стала ґратки поступово зростає зі збільшенням  $x$ . Зростання сталої ґратки із заміщенням було відмічено в роботі [356], в якій магній-заміщені літій-залізні шпінелі були синтезовані керамічним методом подвійного спікання. Збільшення значення сталої ґратки із заміщенням автори пояснювали значною кількістю дефектів у ґратці шпінелі, зумовлене недостатньою гомогенізацією шихти і особливостями процесу синтезу. Однак, в нашому випадку значення сталої ґратки для кожного складу є дещо вищими, ніж у згадуваній роботі. Очевидно, такий характер зміни сталої ґратки при заміщенні викликаний не стільки впливом впровадження іонів магнію (іони заліза і магнію мають приблизно однакові іонні радіуси ( $Fe^{3+}(0.64)$  та  $Mg^{2+}(0.64)$ )), а збільшення значення сталої ґратки при впровадженні може бути спричинено спотворенням елементарної комірки за рахунок утворенням заряджених катіонних чи аніонних вакансій, які утворюються в структурі, щоб забезпечити електронейтральність зразка, оскільки в даному випадку здійснюється заміщення тривалентного іона на двовалентний. Збільшені значення сталої ґратки у випадку синтезу автоспалюванням, порівняно зі значеннями, отриманими твердофазним



методом, пояснюється, в основному, розмірним фактором, а саме впливом поверхні. Ці результати узгоджуються з результатами, отриманими в роботі [357].

Катіонний розподіл синтезованих систем приведений в таблиці 7.1.

**Таблиця 7.1**

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

$x$	А-позиція	В-позиція	$a \cdot \text{Å}$	$\Delta a \cdot \text{Å}$
0.0	$Fe_{1.0}$	$Li_{0.5}Fe_{1.41}$	8.330	$\pm 0.002$
0.2	$Mg_{0.16}Fe_{0.92}$	$Li_{0.5}Fe_{1.38}Mg_{0.04}$	8.334	$\pm 0.002$
0.4	$Mg_{0.32}Fe_{0.84}$	$Li_{0.5}Fe_{1.26}Mg_{0.08}$	8.335	$\pm 0.002$
0.6	$Mg_{0.48}Fe_{0.76}$	$Li_{0.5}Fe_{1.14}Mg_{0.12}$	8.355	$\pm 0.002$
0.8	$Mg_{0.64}Fe_{0.68}$	$Li_{0.5}Fe_{1.02}Mg_{0.16}$	8.361	$\pm 0.002$

Іони літію надають перевагу тільки В-позиції, в той час як іони  $Fe^{3+}$  і  $Mg^{2+}$  перерозподіляються за А- і В-підгратками. Співвідношення іонів заліза відповідає 4:6 (4 іони заліза локалізуються в тетрапідгратці, а 6 – в октапідгратці). Стосовно іонів магнію, то його розподіл можна визначити як 8:2. За результатами Х-променевої дифрактометрії імовірність локалізації в В-позиції складових шпінелі наступні:  $Li^+ \succ Fe^{3+} \succ Mg^{2+}$ .

Також з Х-променевого аналізу отримано значення кисневого параметру ( $u$ ), використовуючи який, а також з врахуванням катіонного розподілу, були розраховані значення іонних радіусів для тетраедричної і октаедричної порожнин  $r_A$  і  $r_B$  за формулами [352]:

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

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

У формулах використано позначення:  $r(Li^+)$ ,  $r(Mg^{2+})$ ,  $r(Fe^{3+})$  - це іонні радіуси літію, магнію і заліза, а  $C_{AMg}$ ,  $C_{AFe}$ ,  $C_{BMg}$ ,  $C_{BFe}$ ,  $C_{BLi}$  - їх концентрації у А- та В підгратці. Отримані значення іонних радіусів тетраедричної та октаедричної порожнини для кожного складу наведені в таблиці 7.2.

**Таблиця 7.2**

Основні структурні параметри синтезованої шпінелі та експериментальні і розраховані значення сталої ґратки та радіусів порожнин окта- та тетрапідґраток всіх синтезованих систем, отриманих методом золь-гель автоспалювання.

Концентрація $x$	$a_{\text{exp}} \cdot (\text{Å})$	$a_{\text{th}} \cdot (\text{Å})$	$r_A \cdot (\text{Å})$	$r_B \cdot (\text{Å})$	$\bar{r} \cdot (\text{Å})$	$u \cdot (\text{Å})$
0.0	8.330	8.208	0.640	0.626	0.633	0.2600
0.2	8.334	8.295	0.691	0.629	0.660	0.2604
0.4	8.335	8.305	0.742	0.604	0.673	0.2608
0.6	8.355	8.316	0.794	0.578	0.686	0.2612
0.8	8.361	8.327	0.845	0.553	0.699	0.2616

При збільшенні вмісту магнію ( $x$ ) спостерігається тенденція поступового збільшення тетраедричних радіусів і зменшення октаедричних. Загальний іонний радіус  $\bar{r}$  ( $\bar{r} = \frac{r_A + r_B}{2}$ ) збільшується повільніше, в результаті чого значення сталої ґратки збільшується. Домінуючу роль у залежності сталої ґратки від складу відіграє заміщення в тетраедричну позицію. Розрахунок теоретичного значення сталої ґратки здійснювався з використанням рівняння Мазена [354]:

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

В даному співвідношенні  $R_0$  - радіус іонів кисню (1,32 Å). Відносно вищі значення експериментальної сталої ґратки порівняно з теоретичною викликані впливом поверхні, що проявляється внаслідок малих розмірів кристалітів. Як показано в роботі [355], у випадку, коли розміри кристалітів <100 нм, в системі проявляється вплив поверхні кристалів, результатом якого є збільшення значення сталої ґратки.

Розміри кристалітів, які в даному випадку приймалися рівними областям когерентного розсіювання (ОКР), оцінювалися за формулою Селякова-Шеррера

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_1 \cos \theta},$$

в якій  $\lambda$  - довжина хвилі Х-випромінювання,  $\theta$  - кут дифракції,  $\beta_{\frac{1}{2}}$  -

півширина відбивання. Для уточнення результату розміри ОКР були отримані з використанням інтерполяційного методу Вільямсона-Холла, який полягає в побудові

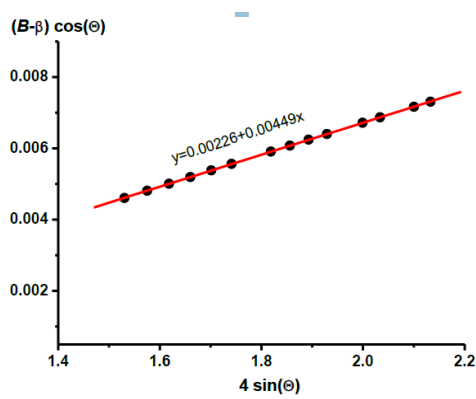
залежності  $\beta \cos \theta$  від  $\sin \theta$  на основі рівняння  $\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta$  (при

наближенні функціями Лоренца або Коші) або рівняння

$$\beta^2 \cos^2 \theta = \left( \frac{\lambda}{D} \right)^2 + (4\varepsilon \sin \theta)^2$$

(при використанні функції Гаусса). Проведена

апроксимація прямою дає значення наступних величин: кут нахилу прямої є пропорційний величині мікронапруг ( $\varepsilon$  чи  $\varepsilon^2$ ), а точка перетину апроксимуючої прямої з вертикальною віссю – величину, обернено пропорційну до розміру ОКР ( $D$  чи  $D^2$ ).



На рис. 7.5, як приклад, наведена залежність Вільямсона-Холла для зразка складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ , а в таблиці 7.3 – наведені розраховані за даними Х-променевого аналізу значення розмірів частинок для всіх синтезованих систем, отриманих обома методами.

Рис.7.5. Залежність Вільямсона Холла

для системи складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$

**Таблиця 7.3**

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

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

Аналіз даних таблиці 7.3 показав, що всі синтезовані зразки є нанорозмірними. Більші значення ОКР у випадку застосування методу Селякова-Шеррера пов'язані з тим, що до розрахунку не бралось значення мікронапруг, які закономірно виникають при заміщенні. Зміна х-променевої густини від складу наведена на рис. 7.6.

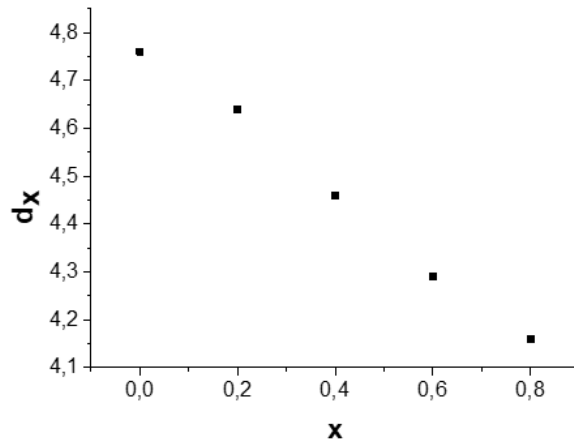


Рис.7.6. Залежність X-променевої густини  $d_x$  від концентрації

X-променева густина для кожного складу розраховувалася з використанням співвідношення [317]:

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

в якому  $Z$  - число молекул на елементарну комірку (для шпінелі  $Z=8$ ),  $M$  - маса молекули зразка,  $N$  - число Авогадро і  $a$  - стала ґратки.

Збільшення X-променевої густини при зменшенні  $x$  викликано тим, що атомна маса  $Mg^{2+}$  (24,31) є меншою, ніж у  $Fe^{3+}$  (55,8).

В таблиці 7.4 приведені розраховані значення природної густини  $\rho$  за методом Архімеда, значення відносної пористості  $P, \%$ , та площа активної поверхні  $S$ , розрахована для кожного складу.

**Таблиця 7.4**

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

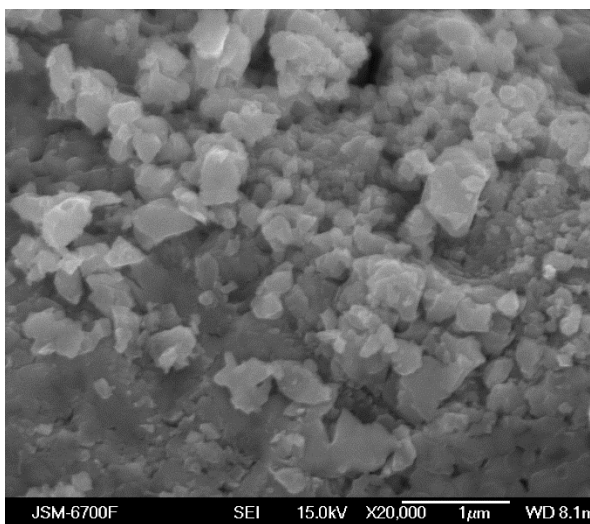
отриманих методом золь-гель автоспалювання

Вміст іонів магнію $x$	Стала ґратки $a$ , нм	Рентгенівська густина $d_x$ г/м <sup>3</sup>	Природна густина $\rho$ , г/м <sup>3</sup>	Розміри кристалітів $D$ , нм	Молярна маса $M$ , г/моль	Відносна пористість $P$ , %	Активна площа

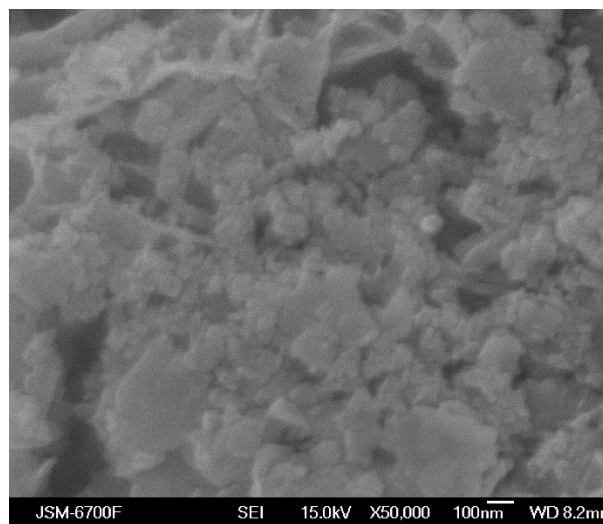
							поверх ні S, м <sup>2</sup>
0.2	0.833	4.64	2.13	16.79	200.7	0.54	167.7
0.4	0.833	4.46	2.42	21.33	194.46	0.46	116.4
0.6	0.835	4.29	1.99	15.04	188.16	0.54	200.4
0.8	0.836	4.16	1.56	14.35	181.85	0.63	268.3
похибк и	±0.00 1	±0.01	±0.01	±0.01	±0.01	±0.01	±0.1

З розрахунків цих величин було показано, що синтезовані зразки є нанорозмірними, оскільки середній розмір кристалітів складає 14 - 21 нм, а площа поверхні складає 116 - 268 м<sup>2</sup>/г. Розміри кристалітів і питома площа поверхні знаходяться в оберненій залежності. Чим менші розміри кристалітів, тим більшу площу активної поверхні матиме синтезований матеріал, що впливає на властивості феритів.

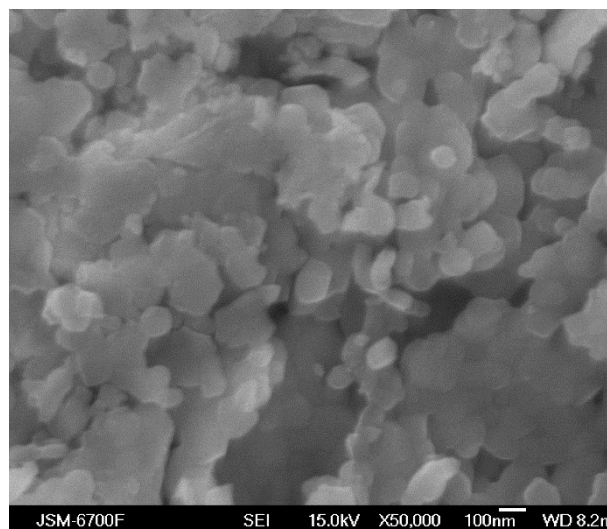
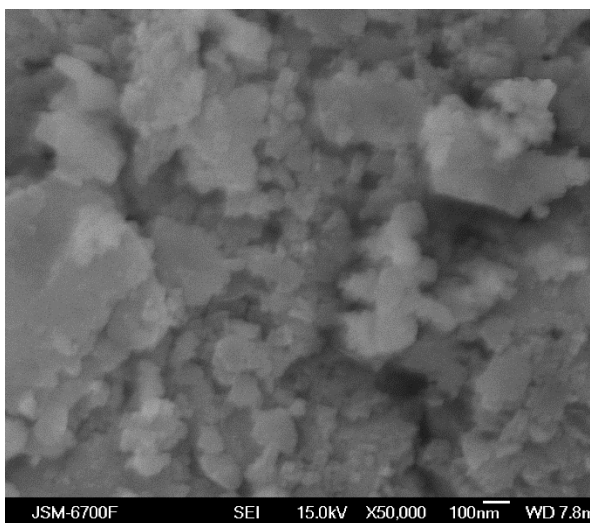
На рис. 7.7 представлені SEM зображення синтезованих систем.



а)  $\text{Li}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4$  pH=3,8



б)  $\text{Li}_{0.5}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$  pH=3,5



в)  $\text{Li}_{0.5}\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  pH=3,3

г)  $\text{Li}_{0.5}\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$  pH=3,5,

Рис. 7.7 Мікрозображення систем  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$  (а),  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_4$  (б),  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_4$  (в), і  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.7}\text{Mg}_{0.8}\text{O}_4$  (г), отриманих за допомогою скануючого електронного мікроскопа

Середній розмір частинок також оцінювався на основі мікрозображень, отриманих методом *SEM*. Виявилось, що на мікрофотографіях розміри частинок складають значення в околі 78-87 нм. Більші розміри частинок, отриманих з мікрозображень порівняно X-променевими даними пов'язані з тим, що кожна частинка, видима на зображенні, має складну структуру. Вони є агломератом більш дрібних частинок. Агломерація кристалітів може бути причиною магнітної природи об'єктів. Частинки можуть злипатися між собою за рахунок того, що кожен кристаліт володіє залишковою намагніченістю, що призводить до їх злипання.

На рис.7.8. наведено схематичне зображення конфігурації іонних пар в шпінелях з характерними відстанями між ними і значеннями кутів ефективних магнітних взаємодій [319]. Значення довжин міжкатіонних ( $b, c, d, e, f$ ) ( $Me - Me$ ) і катіон-аніонних ( $p, q, r, s$ ) ( $Me - O$ ) відстаней були отримані на основі даних X-променевих досліджень, в тому числі значень сталої ґратки і величини кисневого параметру ( $u$ ) згідно співвідношень:

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

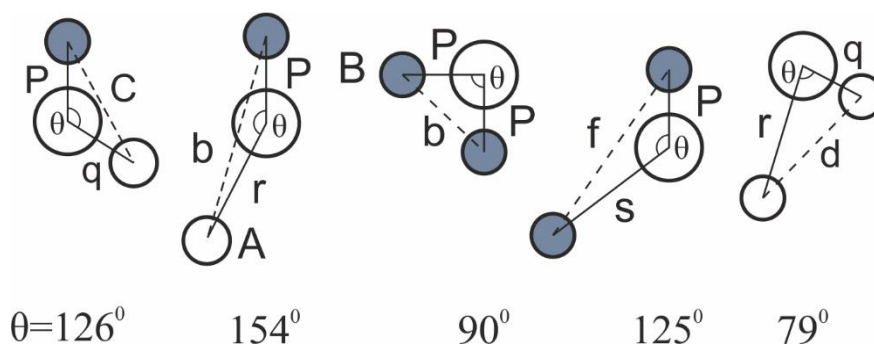


Рис.7.8. Конфігурація іонних пар в феритах зі структурою шпінелі з прийнятними відстанями і кутами для ефективних магнітних взаємодій

**Таблиця 7.5**

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

$x$	$a a$ , Å	$u u$ , Å	$Me - O$				$Me - Me$				
			$p p$ , Å	$q q$ , Å	$r r$ , Å	$s s$ , Å	$b b$ , Å	$c c$ , Å	$d d$ , Å	$e e$ , Å	$f f$ , Å



00.0	88.3 30	00.3 85	00.9 58	33.7 51	36.8 57	12.4 53	22.9 45	33.4 54	33.6 07	55.4 11	55.1 01
00.2	88.3 34	00.3 85	00.9 55	13.7 59	36.8 71	12.4 56	22.9 47	33.4 55	33.6 09	55.4 13	55.1 04
00.4	88.3 35	00.3 86	00.9 52	13.7 65	36.8 83	12.4 58	22.9 47	33.4 56	33.6 09	55.4 14	55.1 04
00.6	88.3 55	00.3 86	00.9 51	13.7 80	36.9 10	12.4 66	22.9 54	33.4 64	33.6 18	55.4 27	55.1 16
00.8	88.3 61	00.3 87	00.9 48	13.7 88	36.9 25	12.4 70	22.9 56	33.4 66	33.6 20	55.4 31	55.1 20
похиб ки	±0.0 01	±0.0 01	±0.0 01	±0.0 01	±0.0 01	±0.0 01	±0.0 01	±0.0 01	±0.0 01	±0.0 01	±0.0 01

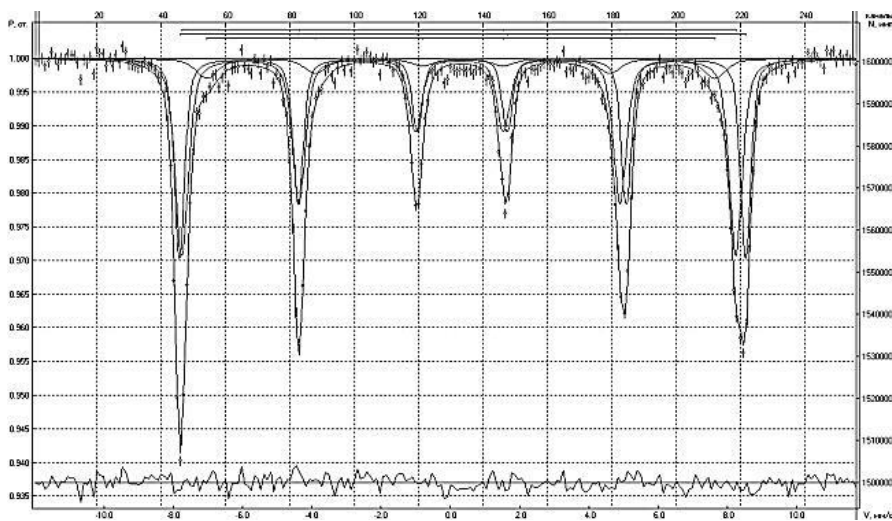
Збільшення параметрів  $Me-O$  і  $Me-Me$ , що має місце при заміщенні, призводять до послаблення магнітної взаємодії. Крім цього, заміщення магнітних іонів  $Fe^{3+}$  на немагнітні  $Mg^{2+}$  також буде викликати зменшення магнітної взаємодії в фериті. Однак, збільшення відстаней між катіонами, що перебувають в октапорожнинах, призводить до збільшення довжини стрибка електронів між однотипними іонами, що мають різну валентність. Збільшення таких відстаней призводить до зменшення імовірності перескоку електрона при стрибковому механізмі провідності.

### 7.1.2. Вплив заміщення іонів магнію на магнітну мікроструктуру дрібно розмірних феритів. Аналіз мессбауерівських спектрів

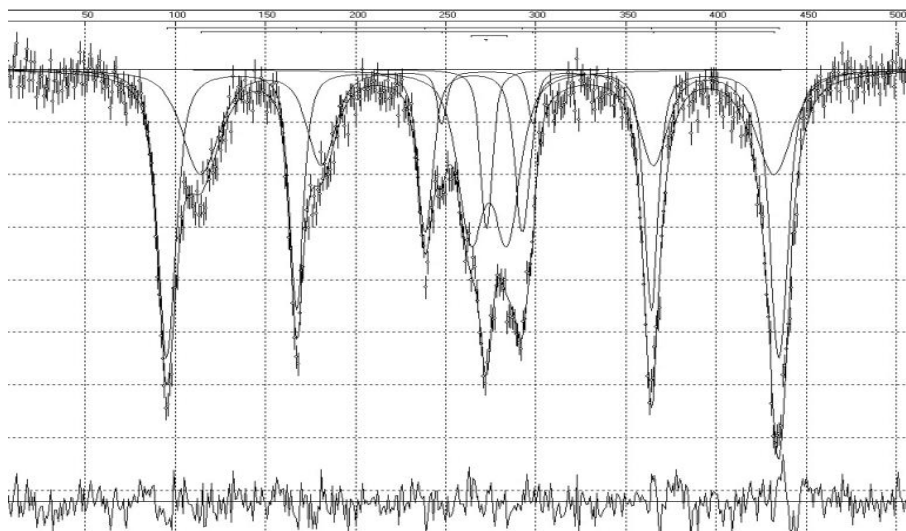
Заміщення немагнітного катіона в структуру шпінелі може суттєвим чином впливати на результуючі магнітні характеристики отриманого фериту. Значний вплив в даному аспекті чинить магнітне і немагнітне оточення магнітного іона структури (в даному випадку іонів заліза, що перебувають в тетра- чи октаоточенні). Значну

інформацію про величину надобмінної взаємодії, властивості ядер заліза в присутності магнітного і немагнітного оточення, а також конфігурацію градієнта електричного поля на ядрах заліза надає мессбауерівська спектроскопія.

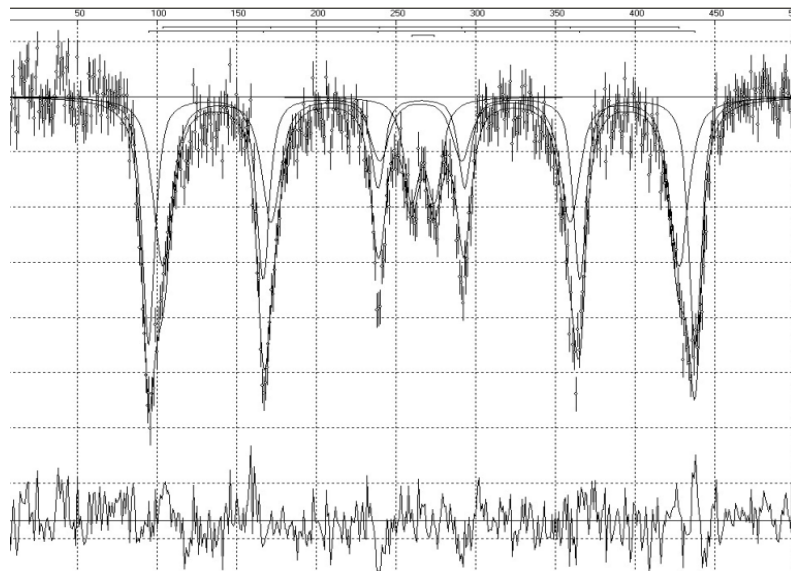
На рис. 7.9 наведені мессбауерівські спектри  $^{57}\text{Fe}$  систем  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ , де  $x = 0.0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$ , отриманих при температурі 300К. Розшифровки спектру незаміщеного зразка ( $x=0.0$ ) з використанням програми UNIVEM показали, що в спектрі присутні тільки магнітовпорядковані компоненти. Підспектр із значенням надобмінного поля 507.8 кЕ відноситься до ядра заліза, що знаходиться в октаедричному оточенні, а 496.9 кЕ - до тетраедричного. На спектрі також присутній магнітовпорядкований секстиплет із значенням поля, що на кілька десятків кілоерстед менше, ніж для окта- і тетраоточення ( $H=455,5$  кЕ). В зв'язку з тим, що ядра, які перебувають в поверхневому стані, позбавлені частини надобмінних зв'язків, тому шістку можна віднести до ядер заліза, що знаходяться в поверхневому стані.



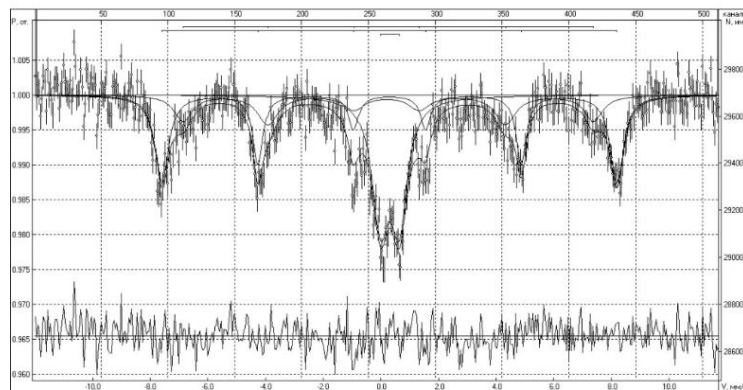
Система  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$



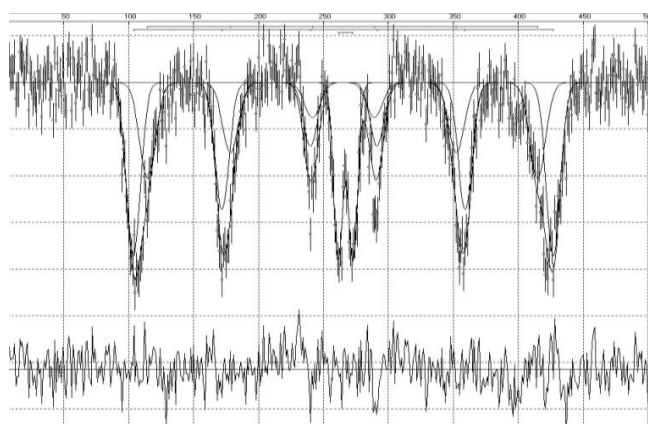
Система  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$



Система  $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$



Система  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$



Система  $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$

Рис.7.9 Мессбауерівські спектри  $^{57}Fe$  магній-заміщених літєвих феритових систем, отриманих при кімнатній температурі

При заміщенні на мессбауерівських спектрах з'являється парамагнітний дублет з малим значенням квадрупольного розщеплення. При збільшенні вмісту іонів магнію інтенсивність такого дублету зростає.

Результати розшифровки експериментальних мессбауерівських спектрів синтезованих феритів наведені в таблиці 7.6.

**Таблиця 7.6**

Визначення параметрів мессбауерівських спектрів при заміщенні іонів магнію

Зра- ЗОК	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$
Is	0.3557	0.2761	0.2862	0.2330	0.2620
Qs	0.0080	-0.0271	0.0076	0.0592	-0.0336
H <sub>ef</sub> f	507.76	489.64	466.87	442.01	433.07
S	40.29	47.95	45.30	24.42	32.30
G	0.3500	0.5657	0.6631	0.7721	0.6697
Is	0.2606	0.6365	0.3102	0.3014	0.2801
Qs	-0.0169	0.0008	0.011	-0.0063	-0.0091
H <sub>ef</sub> f	496.87	458.42	494.40	490.24	465.98
S	51.04	29.83	44.87	40.17	51.34
G	0.4525	1.1230	0.4450	0.3677	0.5898
Is	0.3356				
Qs	-0.504				

$H_{ef}$	455.53				
S	8.67				
G	0.7760				
Is		0.6788	0.3512	0.3107	0.3555
Qs		0.9258	0.6723	0.6526	0.5293
S		18.14	9.82	35.40	16.36
G		0.8030	0.5205	0.6915	0.3896
Is		0.6141			
S		4.08			
G		0.3600			

Значення ізомерного зсуву складає 0,2 – 0,4 м/с, що є атрибутом присутності заліза в тривалентному стані, електронна конфігурація якого  $3d^5 4s^0$ .

Сферична симетричність поля на ядрі підтверджується малим значенням квадрупольного розщеплення, яке мало відрізняється від нуля.

На рис. 7.10 наведено залежність надобмінних полів на ядрах  $^{57}Fe$ , що перебуває в тетра- і октаоточенні. При збільшенні заміщення значення обох полів зменшуються, що підтверджує входження магнію в обидві підґратки шпінелі.

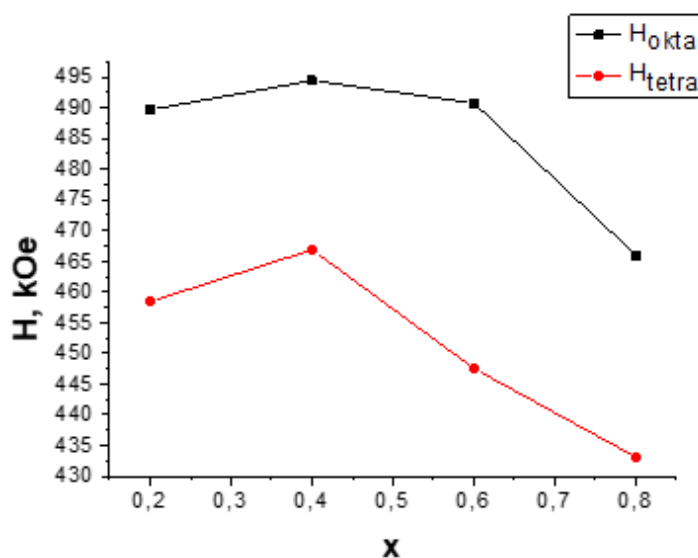
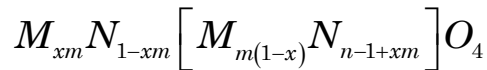


Рис. 7.10. Залежність магнітичних полів на ядрах  $^{57}Fe$  для тетра- і октапідґратки від вмісту магнію в системі  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ ,  $x = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$

Поява дублету на мессбауерівському спектрі у суперпозиції з секстиплетом можна пояснити наступним чином [358-363]: якщо магнітний атом оточений трьома і більше немагнітними сусідами, то він буде виключатися з непрямої обмінної взаємодії, яка формує магнітну мікроструктуру фериту. Швидкість релаксації ізольованого ядра заліза в фериті відбувається відносно швидше, ніж ядра, включеного в магнітну взаємодію, тоді як зміна часу релаксації зумовлена зміною найближчого оточення, до якого входять немагнітні іони. В роботах [364-369], які стосуються дослідження мессбауерівських спектрів малих частинок, такий ефект називають явищем суперпарамагнетизму. Набір ізольованих атомів в системі поводить себе подібно до парамагнітних систем. Відповідальними за це є релаксаційні ефекти. В роботах [370-372] при дослідженні систем  $(1-x)FeTiO_3 - x(\alpha - Fe_2O_3)$  проводили статичні вимірювання намагніченості насичення, дифракцію нейтронів та мессбауерівські дослідження. Результати показали, в досліджуваному температурному діапазоні, в якому мало місце короткодіюче магнітне впорядкування, мессбауерівські спектри мають вигляд спектрів парамагнітних атомів. В роботі [373] при дослідженні систем  $ZnFe_2O_4 - NiFe_2O_4$  показано, що в даній системі присутні кластери різного розміру. Про можливість співіснування квадрупольного дублету поряд з магнітовпорядкованою компонентою доповідалося в роботі [374] з частинками  $\alpha - FeOOH$  розміром  $<200 \text{ \AA}$ . В роботах [375, 376] досліджувалися дуже малі частинки розміром  $\sim 50 \text{ \AA}$ . Показано, що частинки малого розміру дають вклад у парамагнітний дублет з малим значенням квадрупольного розщеплення, тоді як частинки великого розміру відповідальні за утворення магнітовпорядкованої компоненти. Іншими словами, великі частинки є носіями магнітовпорядкованої компоненти, в той час як малі – парамагнітної. В роботі [376] при дослідженні  $Fe - Al$  сплавів співіснування магнітовпорядкованої і парамагнітної компонент пояснили на основі взаємодії магнітного іона з найближчими сусідами. При цьому була запропонована поправка для сусідів другого порядку.

Співіснування дублету і магнітовпорядкованої компоненти для всіх магній-заміщених зразків можна трактувати наступним чином: а) основний вклад в парамагнітну частину спектру вносять атоми заліза в тетраедричних-позиціях; б) зміни, викликані заміщенням кожного атома магнію в В-позиції, в найближчому оточенні тетраедричних позицій є суттєво більші, ніж відповідні зміни, що виникають за рахунок заміщення іона заліза в А-позиції. Відомо, що у шпінельних сполуках найбільш сильною є міжграткова А-В взаємодія. Як показав катіонний розподіл, отриманий з XRD даних, більшість атомів магнію заміщуються в А-позиції [368], тому центроїд квадрупольного дублету є більш негативним порівняно з магнітовпорядкованою компонентою і тетраедричні позиції є більш ковалентні, порівняно з В позиціями. Тобто, іони, що перебувають в тетраедричному оточенні, володіють більшою 4s-гібридизацією і відзначаються більш негативним ізомерним зсувом і меншими значеннями магнітних полів. Згідно Zeng [377], шпінель можна представити як  $M_m N_n O_4$ , а її катіонний розподіл як



де  $M$  і  $N$  відповідають магнітним і немагнітним атомам, у квадратних дужках показані катіони, що перебувають в октаедричних позиціях. Для розглядуваного випадку  $m = (2.5 - x)$  і  $n = (0.5 + x)$ .  $F_k^{AB}$  є імовірність оточення, іншими словами, дана величина показує максимальне число сусідів з В-позицій, що перебуває у взаємодії з будь-яким катіоном А-позиції,  $K$ -виражає число немагнітних сусідів, тоді  $F_k^{AB}$  задається біноміальним розподілом

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

Подібний вираз можна записати для  $F_k^{AA}$ ,  $F_k^{BB}$ ,  $F_k^{BA}$ . Для найближчих взаємодіючих сусідів  $Z_{AA}=4$ ,  $Z_{AB}=12$ ,  $Z_{BB}=6$  і  $Z_{BA}=6$ . Як відмічалось вище, сума  $(F_{10}^{AB} + F_{11}^{AB} + F_{12}^{AB})$  визначає вклад фракції магнітних іонів А-позицій у

квадрупольний дублет. Для здійснення такого аналізу катіонний розподіл було взято з робіт [379], де представлений точний катіонний розподіл системи до значення  $a = 1,0$ . Для здійснення розрахунків у випадку високих концентрацій магнієвого заміщення, необхідна інформація стосовно точного катіонного розподілу елементів за підгратками, оскільки від нього сильно залежить відношення площі дублету до площі секстиплету розподілу. При високих значеннях  $x$ , значна кількість магнію локалізується у В-позиції і тому при розрахунках необхідно враховувати також і вклад фракції атомів, що перебувають у В-позиції, оскільки вони також вноситимуть свій вклад у дублет.

Шпінельні системи, розглядувані в даному розділі, містять іони літію. Оскільки мала кількість електронів даного елемента робить неможливим однозначно вказати на основі Х-променевої даних місця локалізації цих іонів, то уточнення катіонного розподілу можна здійснити на основі опосередкованого способу. На основі Х-променевого аналізу доволі однозначно встановлюємо розподіл за підгратками іонів заліза та магнію, а з врахуванням великого іонного радіуса літію можна здійснити розрахунки по його імовірному розташуванню. Можливість підтвердити розподіл іонів заліза мессбауерівським способом призводить до більш правомочного катіонного розподілу літійвмісних шпінельних структур.

В таблиці 7.7 представлено розподіл заліза за тетра- і октапідгратками, виходячи з Х-променевої і мессбауерівських даних.

**Таблиця 7.7**

Розподіл іонів заліза за підгратками шпінелі на основі Х-променевої і мессбауерівських методів

система	Х-променевої аналіз		Мессбауерівський аналіз	
	тетрапідгратка	октапідгратка	тетрапідгратка	октапідгратка
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	1.0	1.41	0.98	1.42
$Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$	0.92	1.39	0.88	1.35



$Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$	0.84	1.20	0.84	1.17
$Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$	0.76	1.14	0.76	1.14
$Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$	0.68	1.02	0.65	1.05
похибка	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$

Розподіл іонів заліза за тетраедричною і октаедричною позиціями, отриманий з використанням двох незалежних методів, слабо відрізняються один від одного, що є свідченням коректності отриманих результатів.

### 7.1.3. Вплив рН реакційного середовища і температури відпалу на структуру, морфологію і властивості феритів, заміщених іонами магнію

Метод приготування, умови синтезу, в тому числі значення рН реакційного середовища, відіграють суттєву роль у формуванні фізико-хімічних властивостей синтезованих речовин. Метою даного дослідження є встановлення того факту, як зміна рН реакційного середовища буде впливати на морфологію, електричні та магнітні властивості наноферитів. З цією метою шляхом додавання розчину аміаку нами було вибрано три розчини прекурсорів, які кардинально відрізняються один від одного рівнем рН: кисле середовище (рН=3), нейтральне (рН=7) і лужне (рН=9).

X-променеві дифрактограми нанорозмірних феритів, синтезованих методом золь-гель автоспалювання загального складу  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ , наведені на рис. 7.11. Зразки мають однаковий вміст іонів магнію, однак відрізняються значенням рН розчинів прекурсорів.

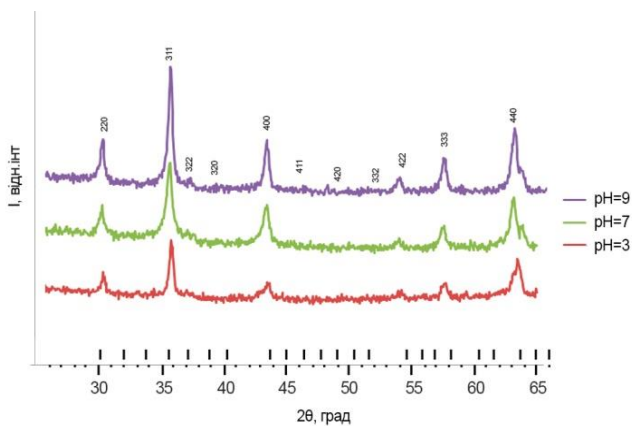


Рис.7.11. X-променеві дифрактограми системи  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ , що відрізняється значенням рН реакційного середовища (а –рН=3; б – рН=7; в –рН=9)

Присутність на дифрактограмах головних відбиваючих площин (220), (311), (400), (422), (511) і (440) є атрибутом утворення феритової шпінелі. На дифрактограмах не спостерігаються ніякі сторонні максимуми, які відповідали б іншим фазам, чи залишкам прекурсорів, утворених в результаті недосконалого синтезу. Таким чином, можна говорити про утворення однофазного фериту з кубічною шпінельною ґраткою. Максимальне значення інтенсивності дифракційного максимуму (311) свідчить про переважання даного напрямку над іншими. Дифрактограми показали, що магній повністю замістився в систему при всіх значеннях рН. Катіонний розподіл, що був отриманий на основі даних дифракції X-променів з використанням повнопрофільного методу Рітвелда, має наступний вигляд. Він є однаковим для всіх зразків з різним значенням рН реакційного середовища. Розподіл катіонів можна представити формулою  $(Mg_{0.40}Fe_{0.76})[Li_{0.5}Fe_{1.14}Mg_{0.12}]O_4$ , де в квадратних дужках вказано катіони, що займають октаедричну підґратку, а в круглих – тетраедричну. Звідси видно, що катіони  $Li^+$  займають тільки В-позиції, а іони  $Fe^{3+}$  і  $Mg^{2+}$  розподіляються як по А- так і по В-підґратках. Таким чином, літєвий ферит, заміщений іонами магнію, є змішаною шпінеллю з ступенем оберненості  $\delta = 0.24$  і відноситься до просторової групи  $Fd\bar{3}m$ .

Зміна сталої ґратки залежно від рН реакційного середовища наведена на рис.7.12.

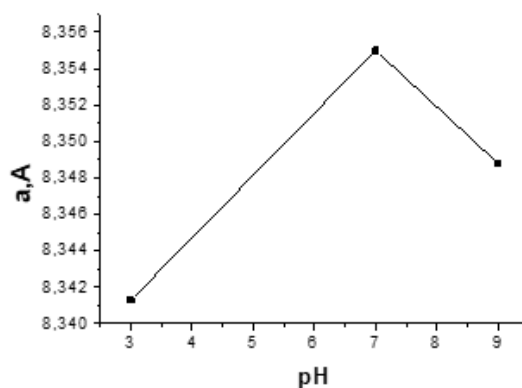


Рис.7.12. Зміна сталої ґратки як функції від рН реакційного середовища для зразка складу  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ , отриманого методом золь-гель автоспалювання.

Для досліджуваної системи розміри частинок визначалися методом Селякова-Шеррера і з використанням методу Вільямсона Холла. Розраховані значення розмірів частинок залежно від вибору рН реакційного середовища для феритів складу  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$  представлені в таблиці 7.8.

**Таблиця 7.8**

Значення розміри ОКР для системи складу  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$  розрахованих за методами Селякова-Шеррера і Вільямсона Холла для різних значеннях рН реакційного середовища

рН	ОКР, нм	
	Метод Селякова-Шеррера	Метод Вільямсона Холла
3	20.6	19.3
7	15.0	15.0
9	19.0	18.7
похибки	±0.1	±0.1

Дані таблиці 7.8 свідчать про те, що рН реакційного середовища є визначальним у формуванні мікроструктури синтезованих зразків. Таким чином, у випадку магній-заміщених нанорозмірних літєвих феритів найбільш оптимальним є нейтральне

реакційне середовище, оскільки саме для нього було отримане найменше значення кристалітів (15 нм) порівняно з кислим (20,6 нм) чи лужним (19,1 нм) середовищами.

В розділі 5, при дослідженні впливу заміщення іонами кобальту детально розглянуто вплив рН реакційного середовища на мікроструктуру синтезованих систем, а також особливо відзначено роль водного розчину аміаку, який використовувався для регулювання рівня рН.

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

У наведеному співвідношенні  $Z$  - число молекул на елементарну комірку (у випадку ґратки шпінелі  $Z=8$ ),  $M$  - маса молекули феритового зразка,  $N$  - число Авогадро і  $a$  - стала ґратки.

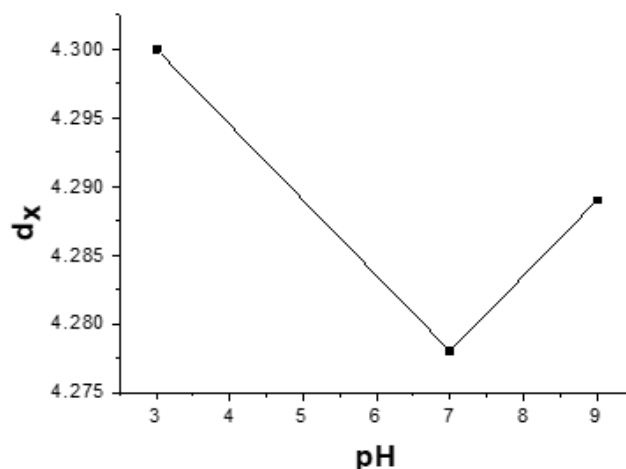


Рис.7.13. Залежність рентгенівської густини  $d_x$  від рН реакційного середовища

Як видно з рисунку 7.13, значення X-променевої густини немонотонно залежить від рівня кислотності суміші прекурсорів. При значенні рН=7 спостерігається зменшене значення X-променевої густини, порівняно з рН=3 і рН=9. Така поведінка системи зумовлена тим, що в умовах нейтрального (чи близького до нейтрального середовища) реакція автоспалювання проходить швидко і бурхливо. Такий характер перебігу реакції забезпечує утворення порівняно невеликих кристалітів. Крім цього, висока швидкість горіння є причиною того, що частинки в процесі синтезу не

встигають агломеруватися, що дає на виході дрібнодисперсний порошок, з розмірами частинок меншими за 20 нм. Для таких частинок, як показали X-променеві дослідження, стала гратки збільшується, що, в свою чергу, викликає зменшення значення X-променевої густини.

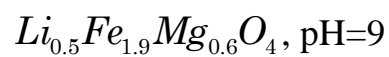
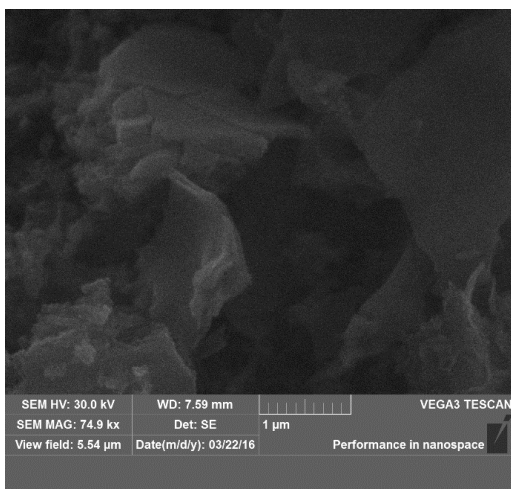
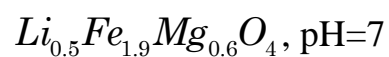
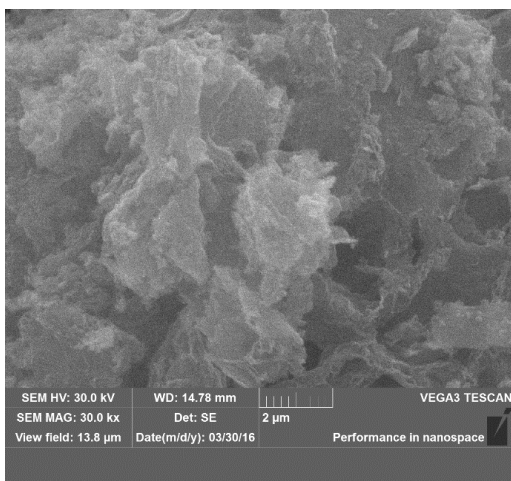
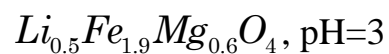
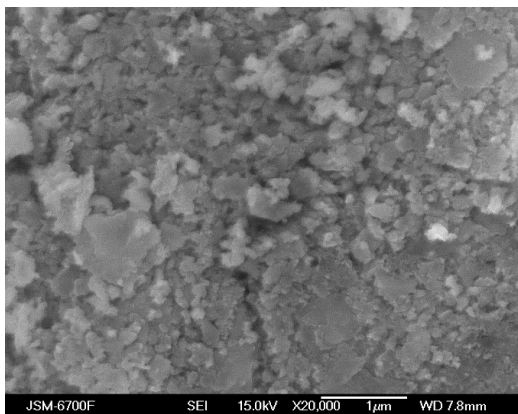
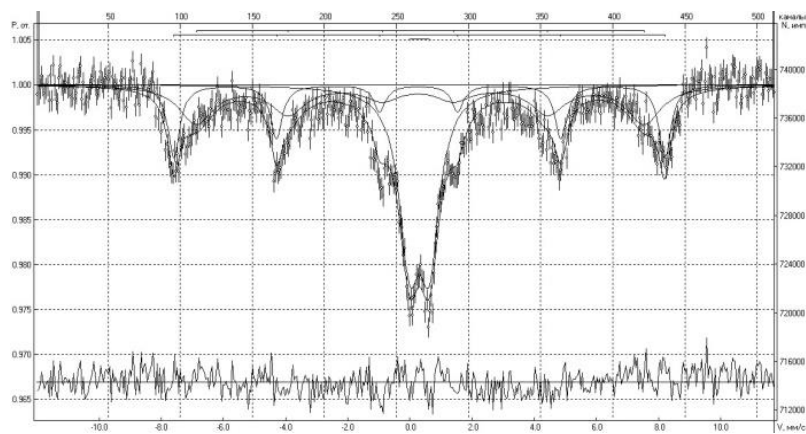


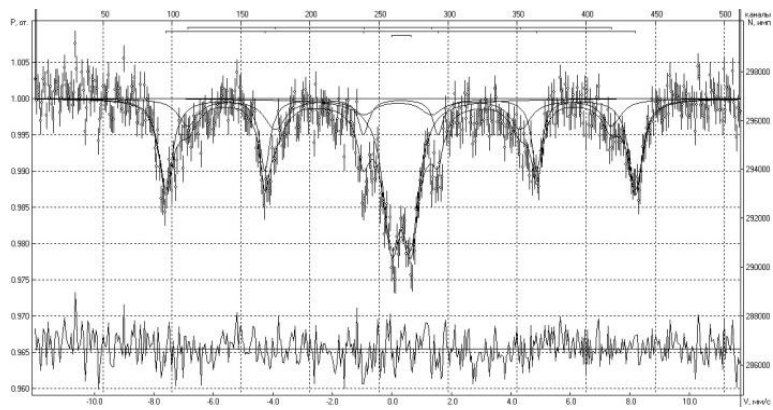
Рис.7.14. Мікрображення системи  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ , отриманої при значеннях рН=3;7;9

Мікрображення, отримані з використанням скануючого електронного мікроскопа (SEM), наведені на рис. 7.14. Як видно з рис. 7.14, морфологія зразків літійового фериту, заміщеного іонами магнію складу  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ , отриманих методом золь-гель автоспалювання при різних значеннях рН реакційного середовища відрізняється для кожного зразка. Спостерігається більш дрібнозерниста структура у випадку нейтрального реакційного середовища, а для кислого (рН=3) чи лужного (рН=9) середовищ розміри кристалітів більші. З мікрображень видно, що всі отримані ферити мають малі розміри частинок, середні розміри яких не перевищують 100 нм. Аналізуючи мікрображення, можна вказати, що у випадку системи, отриманої при рН=7 (в нейтральному середовищі) спостерігається характерна розмита поверхня, викликана високою температурою та малим часом синтезу. Такий характер перебігу реакції автоспалювання має місце у випадку формування пористого ксерогелю, який забезпечує доставку значної кількості атмосферного кисню, що проникає в структуру завдяки значній кількості пор. Таким чином, процес автоспалювання при рН=7 є більш інтенсивним.

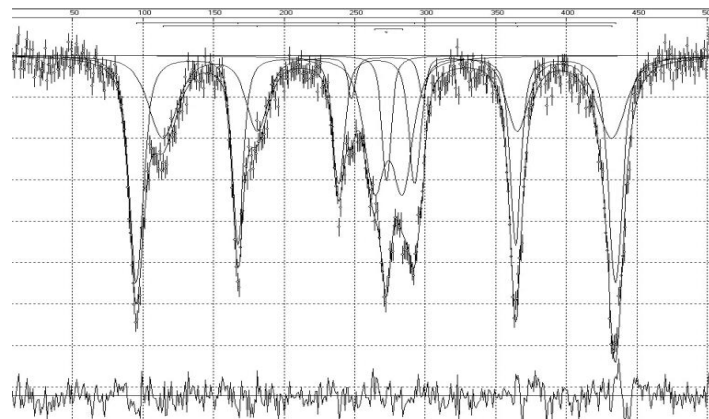
На рис. 7.15 наведені месбауерівські спектри  $^{57}Fe$  системи  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ , синтезованої в умовах рН=3;7;9 і зняті при температурі 300К.



а)



б)



в)

Рис.7.15. Мессбауерівські спектри  $^{57}\text{Fe}$  системи  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_4$ , отриманої при значеннях рН=3 (а);7(б);9(в) при кімнатній температурі

Аналіз спектрів показав, що для всіх зразків спостерігається співіснування магнітовпорядкованої компоненти (секстиплети) і парамагнітного дублету. Магнітовпорядковану компоненту можна розділити на два підспектра з різними значеннями ефективних надобмінних полів, що відповідають тетраедричному і октаедричному оточенню заліза в підгратках шпінелі. Ці значення магнітних полів складають 490 і 447 кЕ, відповідно. Підспектр з більшим значенням надобмінного поля можна віднести до октаедричного оточення, а інший – до тетраедричного. Оскільки дослідження впливу рН реакційного середовища здійснювалося для досить великого заміщення ( $x=0,6$ ), на мессбауерівських спектрах виділяється парамагнітний дублет з квадрупольним розщепленням близьким до 0,64. Виникнення такого дублету

викликане немагнітним заміщенням, при якому деякі атоми заліза виключаються з надобмінної взаємодії, коли число немагнітних сусідів перевищує три на атом заліза, то останній виключається з надобмінної взаємодії і такий атом на мессбауерівських спектрах проявляється як парамагнітна частинка. В результаті, на спектрах спостерігається поява дублету з малим значенням квадрупольного розщеплення. Таким чином, поява і ріст парамагнітного дублету з малим значенням квадрупольного розщеплення викликана немагнітним оточенням деякого атома заліза.

В таблиці 7.9 наведені розраховані параметри мессбауерівських спектрів систем, отриманих в кислому, нейтральному і лужному середовищах.

**Таблиця 7.9**

Параметри мессбауерівських спектрів системи при різних значеннях рН реакційного середовища

Значення рН		Ізомерний зсув $I_s$ , мм/с	Квадрупольне розщеплення $Q_s$ , мм/с	Магнітні поля на ядрах Н, кЕ	Площа підспектру $S$ , %	Ширина лінії $G$ , мм/с
3	1-й секстиплет	0.295	0.078	447.51	34.82	0.840
	2-й секстиплет	0.295	0.022	490.75	23.73	0.469
	дублет	0.306	0.640	-	41.44	0.7982
7	1-й секстиплет	0.220	0.040	440.00	20.12	0.766
	2-й секстиплет	0.306	-0.008	489.75	35.60	0.530
	дублет	0.313	0.660	-	44.28	0.695



9	1-й секстиплет	0.233	0.059	442.01	24.42	0.772
	2-й секстиплет	0.301	-0.006	490.24	40.17	0.568
	дублет	0.311	0.653	-	35.40	0.692

Роль рН середовища синтезу проявляється у зміні значень надобмінних полів, формі і ширині ліній, тощо. Прослідковується чіткий взаємозв'язок між умовами синтезу, морфологією частинок і характеристиками мессбауерівських спектрів. Такі зміни викликані, в основному, зміною морфології синтезованих частинок. Оскільки рН реакційного середовища впливає передусім на розміри частинок, то, відповідно, їх зміна призводить до зміни мессбауерівських параметрів. Так, мінімальний розмір частинок зафіксовано у випадку рН=7, відповідно і значення надобмінних полів для такої системи є мінімальним, оскільки зростання магнітних параметрів має місце при збільшенні розмірів частинок. Іншими словами, зменшення розмірів кристалітів призводить до зменшення значень полів в тетра- і октапідгратках і збільшується вклад в парамагнітну компоненту спектра.

Для встановлення впливу температури відпалу на морфологію отриманих систем, зокрема на розмір отриманих частинок, нами проведено відпал зразка складу  $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$  при температурах 573; 673; 773; 883; і 993К протягом 3 годин. Зміну розмірів частинок від температури відпалу наведено на рис 7.15.

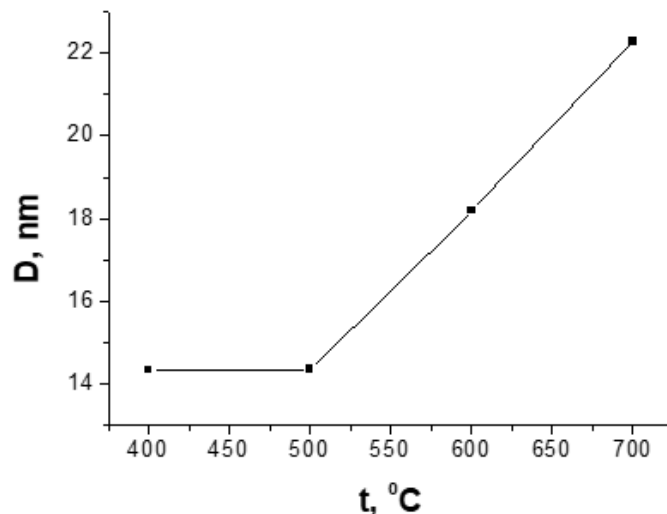


Рис. 7.16. Залежність розмірів частинок системи  $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$  як функції температури відпалу

На рис.7.16 показано, що залежність розмірів частинок від температури відпалу носить нелінійний характер. Так, в діапазоні температур 300 – 773К розміри частинок змінюються слабо. Можна сказати, що у випадку відпалу при температурах з даного околу вплив температури на ріст кристалітів чи їх агломерацію не відчутний. При збільшенні температури відпалу вище за 873К спостерігається швидке збільшення розмірів частинок. Очевидно, при застосуванні температур менших 873К, термічна енергія відпалу є недостатньою для активації процесів агломерації та росту кристалів.

## 7.2. Електричні та магнітні властивості нанодисперсного магній-заміщеного літійового фериту

### 7.2.1. Встановлення механізму провідності у магній-заміщених літій-залізних шпінелях.

Для напівпровідникових матеріалів типовими механізмами провідності вважаються активаційний і стрибковий [379].

Активаційний механізм провідності реалізується у випадку [380], низької концентрації локалізованих станів на рівні Фермі. Такий механізм провідності має місце зазвичай при високих температурах, термічна складова енергії активації якої

співмірна ширині забороненої зони. Електропровідність у цьому випадку викликана дрейфом носіїв заряду, що переміщуються з рівня Фермі в зону провідності або у зону валентності.

Стосовно стрибкового механізму провідності, то електрон, перебуваючи у зв'язаному стані здійснює стрибок між іонами одного і того ж елементу, що перебуває в різних валентних станах. Оскільки для активації стрибкового процесу потрібна значно менша енергія, ніж для активаційного, то такий механізм провідності може реалізуватися і при кімнатних температурах. Для ініціації стрибкового механізму електропровідності необхідним є забезпечення достатньо високої густини локалізованих станів поблизу рівня Фермі. Таким чином, стрибковий механізм електропровідності домінує при низьких і кімнатних температурах, а активаційний – при високих.

В умовах, коли для матеріалу властивий тільки якийсь один механізм провідності, то залежність логарифма провідності від оберненої температури утворює однаковий кут з віссю обернених температур. Іншими словами, в розглядуваному діапазоні температур нахил цієї залежності не змінюється.

Залежності логарифма питомої електропровідності від оберненої температури, що побудовані в координатах  $\lg \sigma(T^{-1})$ , носять назву залежностей Арреніуса, в якій електропровідність описується рівнянням

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

У даному співвідношенні  $\Delta E$  - енергія активації електропровідності в еВ,  $k$  - стала Больцмана,  $\sigma_0$  - значення електропровідності при нулі температур ( $T=0$ ) (апроксимоване значення).

Для того, щоб визначити енергії активації із залежності Арреніуса, необхідно мати значення  $\sigma_0$  (провідність при нулі температур). Щоб уникнути використання такої величини, використовують наступну методику: на кінцях прямолінійної ділянки

залежності електропровідності від оберненої температури вибирають значення, які відповідно мають координати  $\sigma_1, \sigma_2, T_1, T_2$ .

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

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

Для вилучення значення  $\sigma_0$  віднімаємо почленно рівняння, вказані вище.

Одержуємо:

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

Тоді вираз для розрахунку енергії активації має вигляд:

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

Для дослідження повного комплексного імпедансу, а також для розрахунку провідних та діелектричних властивостей магній-заміщеної шпінелі складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ , де  $x = 0.2, 0.4, 0.8$ , використовували імпедансний спектрометр Autolab PGSTAT 12/Fra-2 в діапазоні частот 0,01 Гц – 100 кГц. Після нагрівання до певної температури (крок зміни температури складав 50 градусів) здійснювалася ізотермічна витримка протягом 20 хвилин. Діапазон температур, для якого проводились імпедансні температурні дослідження, складав 295 – 723 К.

Питомі характеристики систем, а саме, дійсна і уявна частини питомого опору, провідності та діелектричних характеристик були розраховані з імпедансних спектрів.

На рис. 7.17 наведено залежність уявної частини питомого опору від дійсної. Така залежність є аналогом повного імпедансу, однак перехід до питомих величин дає можливість здійснити порівняльний аналіз поведінки системи, абстрагуючись від геометрії зразків. Як видно з рис. 7.17, при збільшенні температури зйомки опір системи зменшується. Свідченням цього є зменшення висоти і ширини дуг арок. При

збільшенні температури провідність збільшується і при порівнянні даного значення при мінімальній (295 K) і максимальній температурах дає ріст питомої провідності у чотири порядки.

Для аналізу провідностей і побудови залежностей Арреніуса виникає необхідність знайти апроксимоване значення провідності при постійному струмі  $\sigma_{dc}$  для різних температур. Для отримання значення  $\sigma_{dc}$  використовують різні методи [381]:

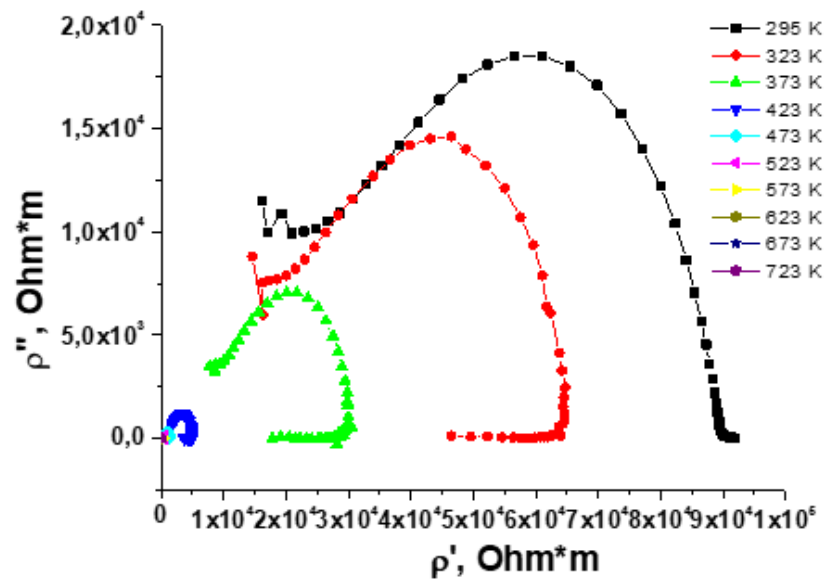


Рис.7.17. Залежність  $\rho'' = f(\rho')$  при різних температурах для системи  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$

На рисунку 7.18 проілюстровано отримання значення  $\sigma_{dc}$  апроксимаційним методом. Для знаходження  $\sigma_{dc}$  будують залежності  $\sigma''(\sigma')$ . Апроксимуючи побудовані криві до осі абсцис, отримують наближене значення шуканої величини. Така апроксимація є правомочною, оскільки в області низьких частот ці залежності наближаються до лінійних.

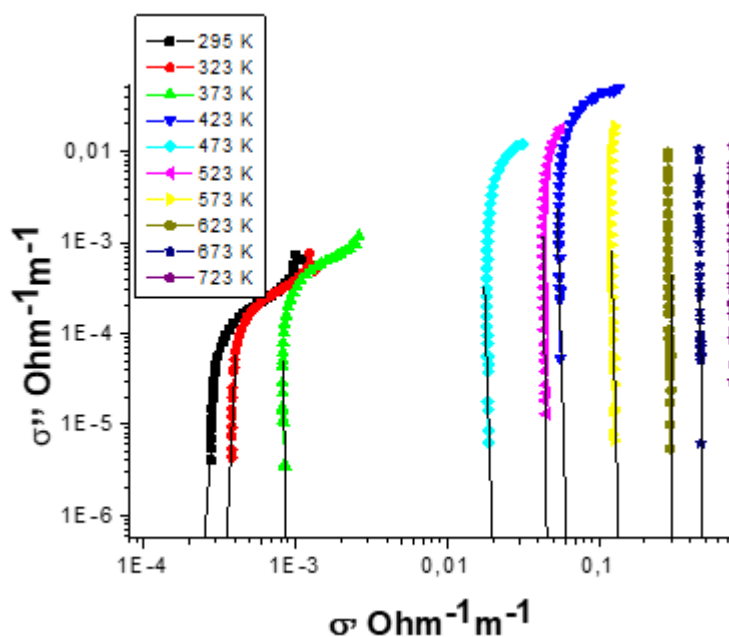


Рис.7.18. Залежність  $\sigma''(\sigma')$  при різних температурах для системи  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$

Іншим методом обчислення значення  $\sigma_{dc}$  можна, апроксимувавши частотну залежність дійсної частини провідності за формулою Дебая [382]

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

Значення  $\sigma_{dc}$  нами визначалося обома методами. Отримані значення наведено в таблиці 7.10. Порівнюючи значення  $\sigma_{dc}$  отримані різними методами, видно, що вони майже співпадають.

**Таблиця. 7.10.**

Розраховані значення питомої провідності на постійному струмі

$\sigma_{dc}^*$  - отримано із залежності  $\sigma''(\sigma')$ , а  $\sigma_{dc}^{**}$  - за релаксаційною формулою,

$T, K$	$\sigma_{dc}^* \cdot 10^{-4}, (Om \cdot m)^{-1}$	$\sigma_{dc}^{**} \cdot 10^{-4}, (Om \cdot m)^{-1}$	$\Delta E_{dc}, eV$
295	2.69	2.50	1.42
323	4.04	3.50	
373	9.00	8.00	

423	51.00	48.00	2.46
473	191.00	180.00	
523	443.00	420.00	
573	1200.00	1195.00	
623	2800.00	2820.00	
673	4500.00	4480.00	
723	7650.00	7680.00	
похибки	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$

На рис. 7.18 наведені криві Арреніуса для трьох систем ( $x=0,2$ ,  $x=0,4$  і  $x=0,8$ ).

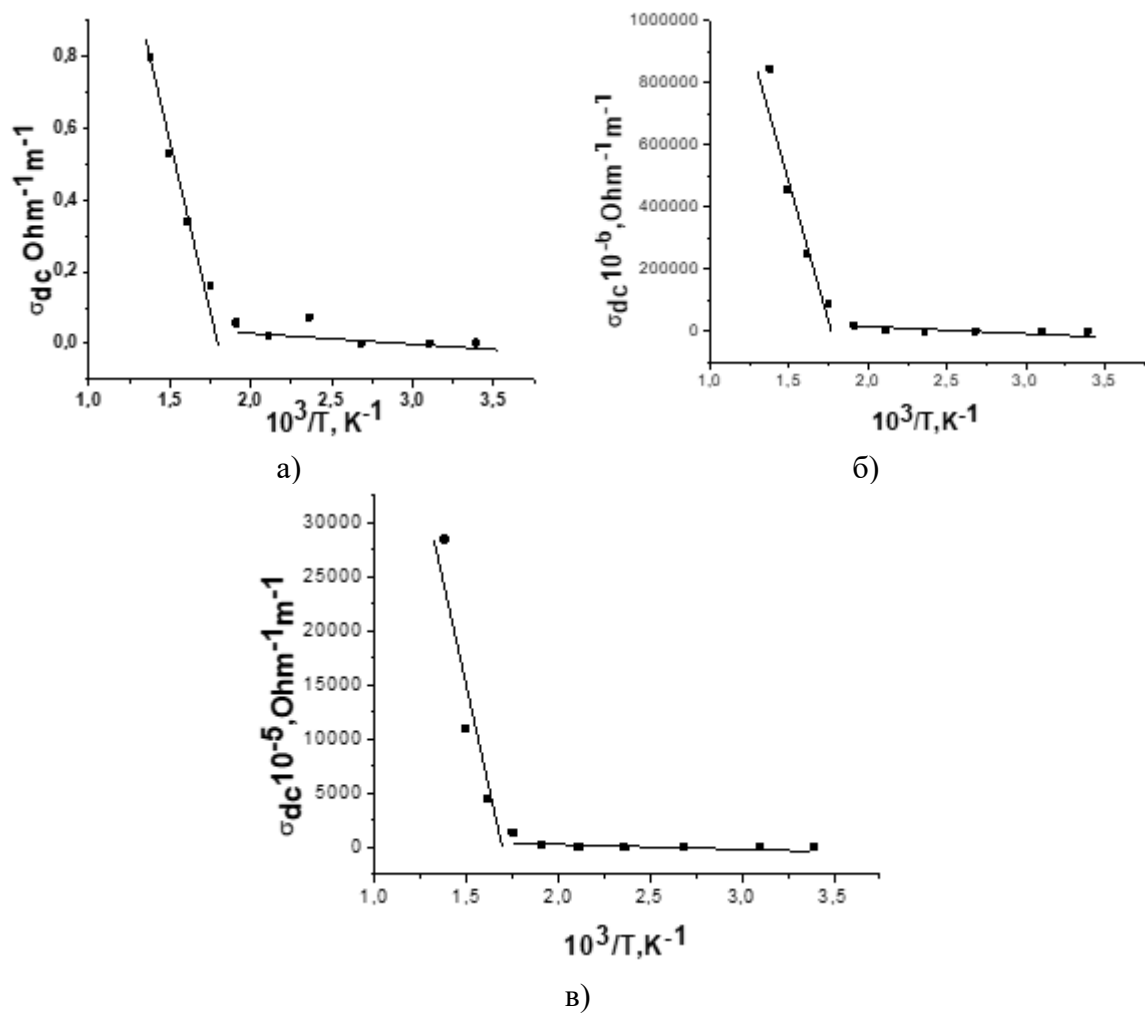


Рис.7.18. Криві Арреніуса для систем з вмістом іонів магнію: а)  $x=0.2$ , б)  $x=0.4$ , в)  $x=0.8$

Як видно з рисунку 7.18, відрізки прямих, які описують дану залежність, утворюють різний нахил до осі абсцис в області низьких і високих температур. Для отриманих значень розраховувалася енергія активації провідності. Зміна нахилу залежності Арреніуса є свідченням зміни механізму провідності. Кожен з механізмів описується значенням енергії активації провідності на постійному струмі  $\sigma_{dc}$  [383].

Зміна енергії активації провідності при збільшенні вмісту іонів магнію, наведена на рис. 7.19.

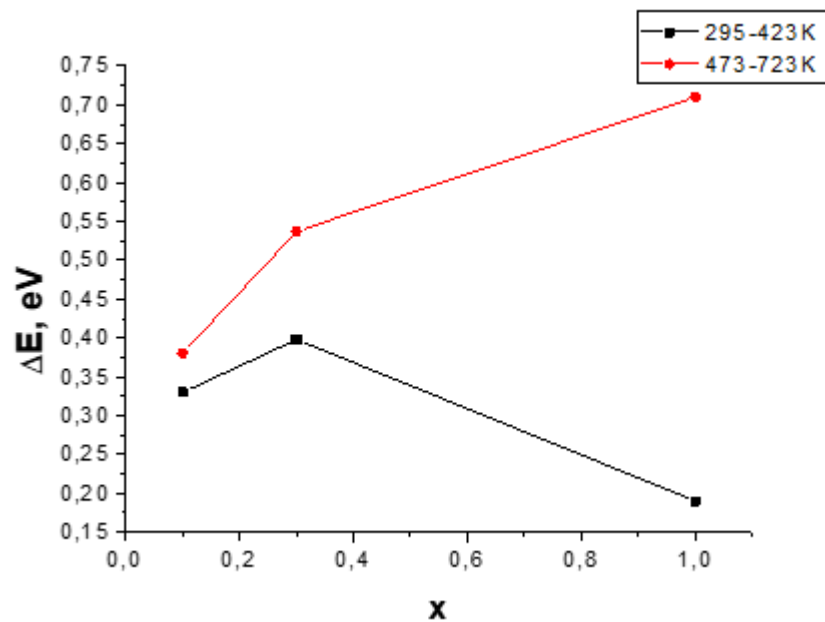


Рис. 7.19. Залежність енергії активації провідності як функція складу

Отримана залежність складається з двох частин. Одна з них представляє зміну високотемпературної складової енергії активації провідності при зміні складу, а інша – низькотемпературну складову. При збільшенні вмісту магнію значення високотемпературної складової енергії збільшується, а низькотемпературної - спадає. Характер зміни провідності систем, що є близьким за своєю поведінкою до напівпровідників, також можна описати залежністю  $\lg \sigma \left( T^{-\frac{1}{4}} \right)$  [381]. На рис.7.20 така температурна залежність описується рівнянням Мотта [381]:



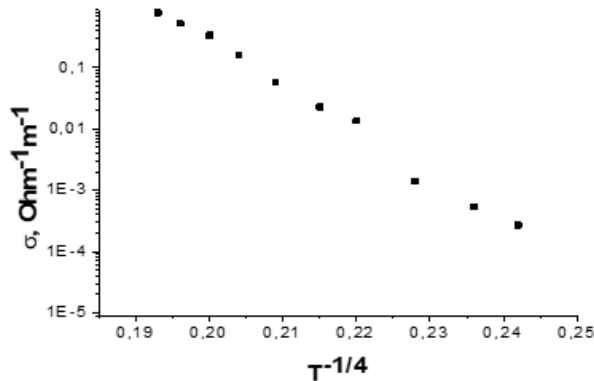


Рис.7.20. Залежність провідності

$$\sigma_{dc} \text{ від } T^{-\frac{1}{4}}.$$

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

або

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

На основі даних залежностей можна розрахувати густину станів поблизу рівня Фермі  $N(E_F)$  за співвідношенням: [382]:

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

де  $T_0$  – стала, яку можна визначити з нахилу кривої в координатах Мотта  $\lg \sigma \left( T^{-\frac{1}{4}} \right)$ ,  $a$  - величина, яка описує затухання хвильової функції при збільшенні відстані від вузла;  $k_b$  - стала Больцмана.

Значення  $T_0$  можна визначити із залежності  $\lg \sigma \left( T^{-\frac{1}{4}} \right)$  по аналогії з методом визначення енергії активації провідності. Значення  $\sigma_1, \sigma_2, T_1, T_2$  знаходимо за координатами крайніх точок прямолінійної ділянки залежності Мотта:

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

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

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

Тоді

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

Визначення абсолютного значення густини станів поблизу рівня Фермі є проблематичним, оскільки вираз містить невідому величину  $a$ . Однак можна знайти відносну зміну густини станів поблизу рівня Фермі, коли концентрація впроваджених іонів магнію змінюється

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

Нормуючою системою при даних розрахунках була вибрана вихідна шпінель складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ .

На рис.7.21. наведена залежність відносної зміни густини станів поблизу рівня Фермі як функція вмісту магнію у структурі

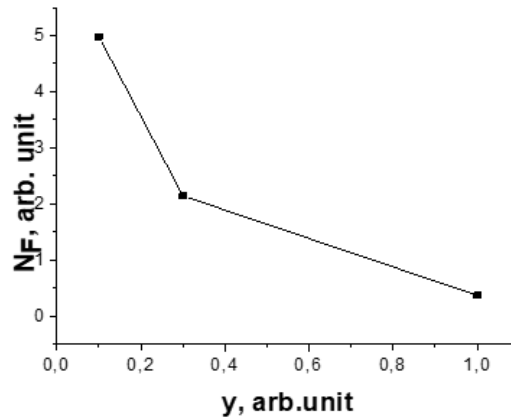


Рис.7.21. Залежність відносної зміни густини станів поблизу рівня Фермі при збільшенні концентрації іонів магнію

При зростанні вмісту іонів магнію, що заміщується в літій-залізну шпінель, відносна зміна густини станів поблизу рівня Фермі зменшується, якщо порівнювати її з вихідним пентаферитом літію. Так, при вмісті магнію, що дорівнює 0,2, значення

$$\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_0} = 4,98 .$$

Такий результат свідчить про те, що стрибковий механізм провідності є домінуючим. При збільшенні концентрації іонів магнію відносна зміна густини

станів набуває наступних значень: при  $x=0,4$  -  $\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_0} = 2,14$ , а при  $x=0,8$  -  $\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_3} = 0,37$ . Іншими словами, зменшення густини станів є результатом збільшення вмісту іонів магнію в системі, який має відносно низький вміст електронів у атомі, порівняно із залізом, вміст якого зменшується внаслідок заміщення.

Присутність іонів літію в системі, які відносно слабо зв'язані з остовом кристалічної ґратки, дає можливість реалізації ще одного механізму провідності - іонного, пов'язаного з дрейфом іонів  $Li^+$  у зовнішньому прикладеному електричному полі. Величина такої провідності залежить від концентрації літію, що здатний дрейфувати вздовж каналів шпінельної структури. Температурна залежність провідності при такому механізмі описується рівнянням:

Присутність іонів літію в системі, які відносно слабо зв'язані з остовом кристалічної ґратки, дає можливість реалізації ще одного механізму провідності - іонного, пов'язаного з дрейфом іонів  $Li^+$  у зовнішньому прикладеному електричному полі. Величина такої провідності залежить від концентрації літію, що здатний дрейфувати вздовж каналів шпінельної структури. Температурна залежність провідності при такому механізмі описується рівнянням:

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

У вищенаведеному співвідношенні  $\sigma(T)$  - термічно активована електропровідність,  $\Delta E$  - енергія активації провідності,  $T$  – абсолютна температура,  $k_b$  - стала Больцмана,  $A$  – коефіцієнт пропорційності, який визначається транспортними властивостями іонів літію

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

$n, q, \lambda$  - відповідно концентрація, величина заряду і довжина вільного пробігу носіїв іонного типу провідності,  $\nu$  - частота коливань іонів у вузлах кристалічної ґратки. Враховуючи, що при заміщенні магнію значення  $q, \lambda, \nu$  не змінюються, створюється можливість здійснення оцінки зміни концентрації іонів літію, які відповідальні за перенесення заряду при іонному типі провідності. У таблиці 7.11 наведено розраховані значення енергії активації та коефіцієнта  $A$  для літій-вмісних сполук.

**Таблиця 7.11**

Розраховані значення параметрів електропровідності іонного типу

х	Енергія активації $\Delta E$ , еВ	Коефіцієнт пропорційності $A \cdot 10^3, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$
0.2	0.38	1.06
0.4	0.54	1.45
0.8	0.71	0.01
похибки	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$

У випадку збільшення концентрації заміщених іонів магнію енергія активації іонного типу провідності зростає, причому значення енергії активації з концентрацією

змінюється немонотонно: спостерігається максимальне значення для заміщення  $x=0,4$  і воно сильно зменшується при подальшому зростанні  $x$  до  $0,8$ .

Як показують залежності Арреніуса, у досліджуваних системах присутні два механізми провідності: активаційний (при високих температурах) та стрибковий (при кімнатних і близьких до них температурах). При температурах 423-473К здійснюється перехід від одного механізму до іншого.

В результаті заміщення заліза іонами магнію відбувається зростання густини станів на рівні Фермі, є атрибутом домінування стрибкового механізму над активаційним. У випадку збільшення вмісту заміщених іонів магнію (до  $x=0,8$ ), густина станів сильно зменшується. Ширина забороненої зони при цьому зростає, що підтверджується збільшенням значення енергії активації носіїв струму в області високих температур.

Концентрація іонів літію, які можуть мігрувати в системі під дією зовнішнього поля, є максимальною, коли концентрація магнію складає  $x=0,4$ . Однак при збільшенні їх концентрації до  $x=0,8$  – вміст іонних носіїв струму зменшується, що, очевидно викликано посиленням зв'язків у ґратці. Заміщення іонів магнію замість заліза є причиною порушення електронейтральності, що при великих дозах заміщення викликає утворення структурних точкових дефектів типу катіонних чи аніонних вакансій, які, можливо, призводять до зменшення концентрації іонів літію, що в даному випадку виступають як носії іонного типу провідності. Однак встановлення механізму іонної провідності і його залежності від складу чи температури потребує додаткових досліджень.

### **7.2.2. Діелектрична дисперсія магній-заміщених літєвих феритів**

Дійсна і уявна частини діелектричної проникності магній заміщених літєво-залізних феритів досліджувались в діапазоні частот від  $0,01$  до  $10^5$  Гц. В даному частотному діапазоні спостерігається сильна частотна дисперсія [384]. В області низьких частот як дійсна, так і уявна частини діелектричної проникності набувають великих значень. Як показано на рис. 7.22, на якому наведена залежність обох частин

діелектричної проникності від частоти, залежно від вмісту іонів магнію їх значення може змінюватись від  $10^5$  до  $10^7$ . При збільшенні частоти діелектрична проникність різко зменшується і починаючи від частоти 100 Гц набуває майже сталого значення. Поведінка уявної частини діелектричної проникності носить подібний характер. Це означає, що вплив частоти однаково чинно впливає як на поляризацію феритів, так і на діелектричні втрати.

Згідно класичних уявлень, дисперсія діелектричної проникності описується з врахуванням чотирьох основних фундаментальних механізмів, що спричиняють поляризацію в матеріалах [385]. Цими механізмами є електронна, іонна, дипольна або орієнтаційна, а також міжгранічна поляризація. Електронна поляризація виникає внаслідок зміщення електрона відносно ядра в атомі. Посилення розділення позитивного та негативного зарядів на іонах спричиняє іонну поляризацію, яка проявляється в основному у іонних кристалах. Такі поляризації проявляються при дуже високих частотах в області 1 ГГц-1 ТГц.

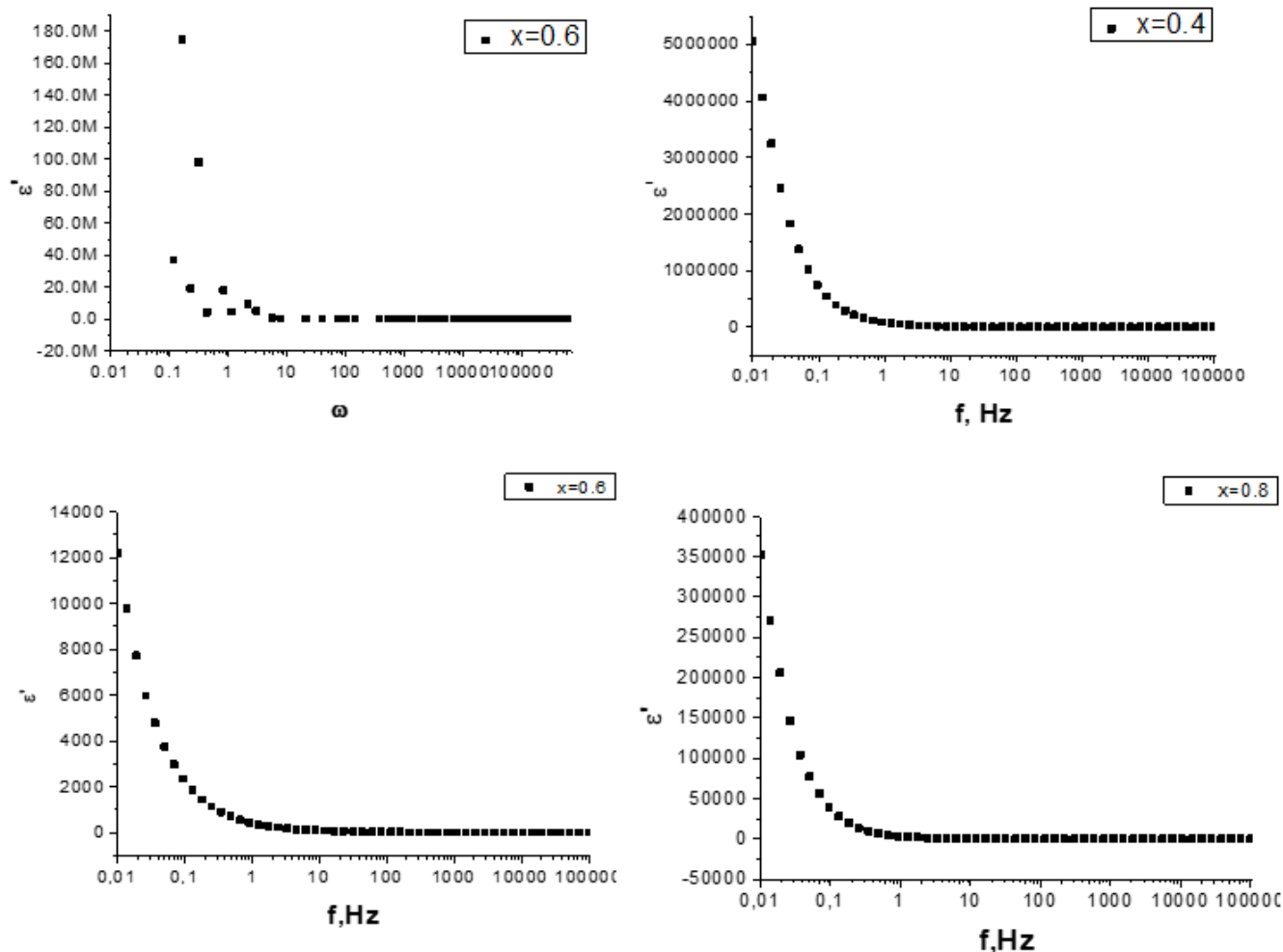


Рис. 7.22. Залежність дійсної частини діелектричної проникності ( $\epsilon'$ ) від частоти прикладеного поля систем  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ ,  $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$ ,  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$  та  $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ , синтезованої методом золь-гель автоспалювання.

Розвертання диполя вздовж напрямку прикладеного поля спричиняє появу і ріст дипольної поляризації, а накопичення зарядів на міжзеренних чи міжфазних границях є відповідальними за міжзеренну чи міжграничну поляризацію. При дослідженні діелектричних властивостей нанорозмірних феритів, ми зупинилися на з'ясуванні природи останніх двох поляризацій, а саме дипольно-орієнтаційної і міжграничної, оскільки діапазон частот у даному дослідженні обмежений можливостями приладу і не перевищує  $10^5$  Гц. Магній-заміщені літєві ферити, отримані методом золь-гель автоспалювання володіють дрібнозернистою мікроструктурою. В цих зразках питома

доля границь розділу співмірна з питомою долею об'ємних утворень, тому в досліджуваних матеріалах і в даному діапазоні частот достатньо обмежитись міжграничною і дипольно-орієнтаційною поляризаціями, оскільки їх вклад буде максимальний. Електронний обмін типу  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$  є відповідальним за зростання значень діелектричної проникності, що описується зміщенням заряду внаслідок стрибка електрона. Це спричиняє у фериті локальне зміщення електронів в напрямку електричного поля [385]. Ще одним фактором, що має важливе значення у процесах накопичення зарядів на міжзеренних границях, є утворення структурних неоднорідностей за рахунок часткової втрати іонів літію і кисню, яка особливо актуальна у випадку традиційних способів синтезу, що супроводжуються використанням високих температур, тривалого часу синтезу, а також при наступному відпалі матеріалу. Як наслідок, в таких структурах можливе формування літій-кисневих вакансій, що переміщуються в бік поверхні зерна і, нагромаджуючись на міжзеренних границях, є відповідальними за збільшення низькочастотної поляризації. Однак, у методі отримання досліджуваних нанорозмірних феритів ініціація процесу самогоріння відбувається при температурах 533 – 550 К, а під час екзотермічної реакції хоча і досягаються високі температури (1600 К), сам процес є настільки короткотривалий, що суттєвої втрати іонів літію чи кисню не спостерігається. Таким чином, різке зростання діелектричної проникності в області низьких частот викликано, в основному, двома описаними механізмами - дипольно-орієнтаційним і міжграничним.

Зміна тангенсу діелектричних втрат ( $\tan \delta$ ) при кімнатній температурі при зміні частоти наведена на рис. 7.23.

У випадку нанорозмірних феритів значення  $\tan \delta$  має тенденцію до зменшення при зростанні частоти і є типовою для більшості феритів [386]. Швидкість його зменшення є високою при малих частотах, при збільшенні частоти швидкість зменшення спадає і в області високих частот практично не змінюється, досягаючи значення 0,1-0,5 при частотах  $> 100$  Гц. Поведінка тангенсу діелектричних втрат





максимуми в залежності з вершинами в області частот 10 і 1000 Гц). На рис. 7.24 (б) для встановлення впливу методу отримання на діелектричні властивості феритів наведено залежність тангенсу діелектричних втрат від частоти системи, отриманої твердофазним методом. Порівняно з дрібнодисперсними зразками, при керамічному методі отримання положення піків зміщене в область вищих частот. Очевидно, така поведінка пов'язана з порівняно великими розмірами частинок (порядку мікрметрів) і відносно низьким парціальним вкладом у систему міжзеренних і міжфазних границь.

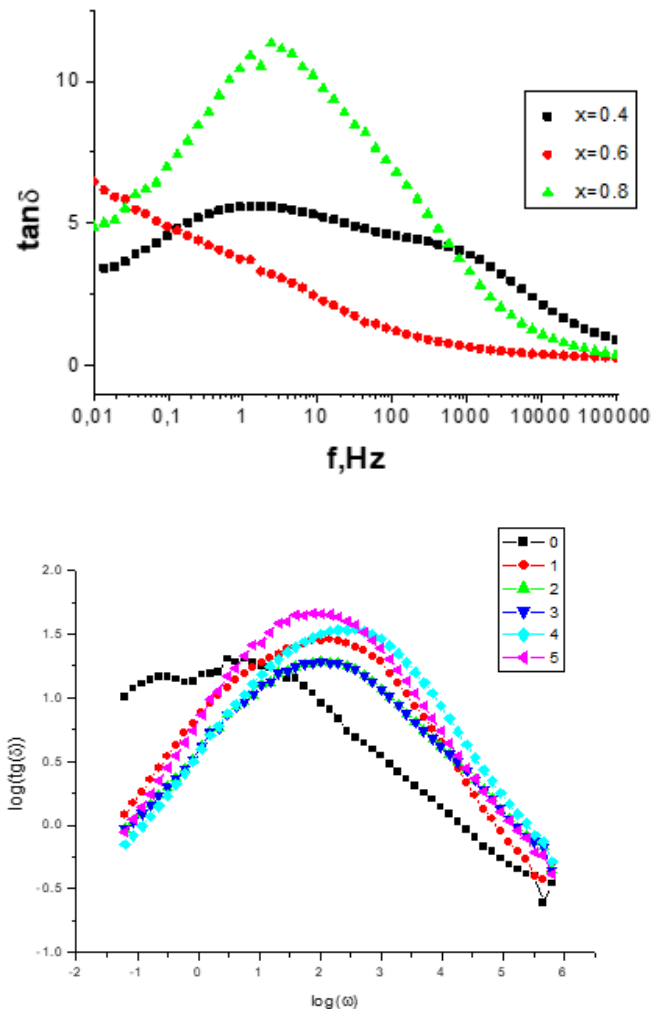


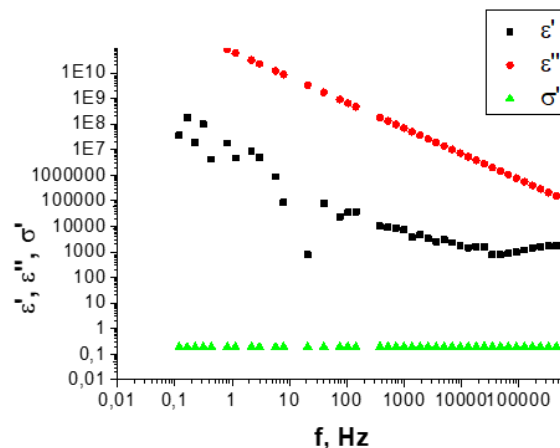
Рис. 7.24. Залежність діелектричного тангенсу втрат ( $\tan \delta$ ) від частоти систем  $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$ ,  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$  та  $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ , синтезованих методом золь-гель автоспалювання (а) та твердофазним методом (б)

Максимум в залежності  $tg\delta(f)$  має місце у випадку, коли частота стрибка електрона між іонами заліза співмірна з частотою зовнішнього прикладеного поля. Умови утворення максимуму в залежності  $tg\delta(f)$  наступні [388]:

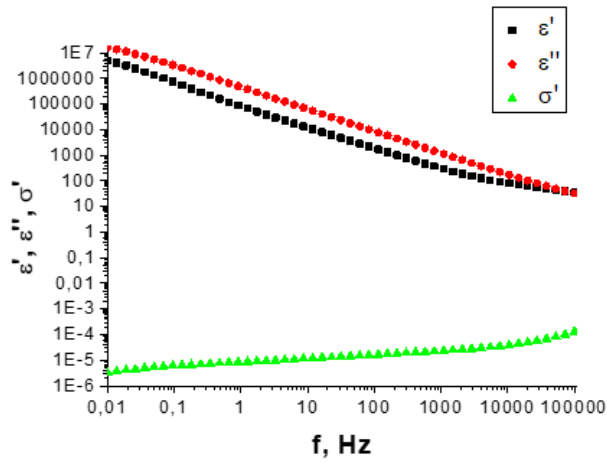
$$\omega'\tau \approx 1$$

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

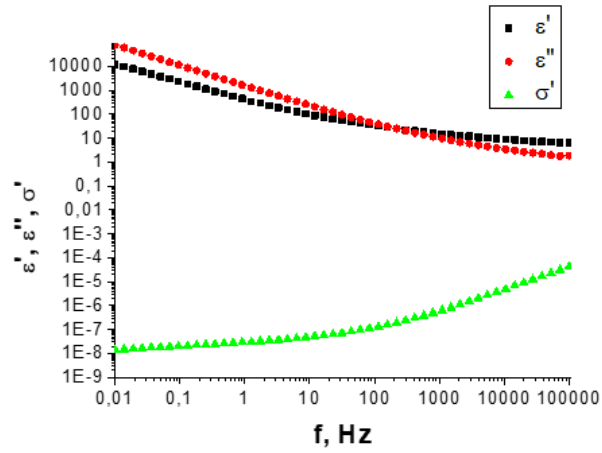
Оскільки тангенс діелектричних втрат визначається як відношення уявної частини діелектричної проникності до дійсної, то виникнення піка у частотній залежності тангенсу втрат можна пояснити на основі зміни поведінки діелектричної проникності. В цьому випадку враховується дисперсія дійсної і уявної частини діелектричної проникності. Утворення такого максимуму пов'язано з тим, що зменшення дійсної частини діелектричної проникності для частот  $f < f_{\max}$  відбувається з меншою швидкістю, ніж уявної, а при  $f > f_{\max}$  тенденція стає протилежною (як це показано на рис. 7.24). Подвійний пік, який спостерігається для зразків складу  $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$ , імовірно, спричинений як процесами перескоку електронів, так і поляризацією границь зерен. Частотні залежності дійсної, уявної частин діелектричної проникності та провідності досліджуваних систем наведені на рис. 7.25. Залежності представлені в логарифмічному масштабі для обох осей для оцінки впливу концентрації іонів магнію на зміну поведінки частотних залежностей провідних і діелектричних величин.



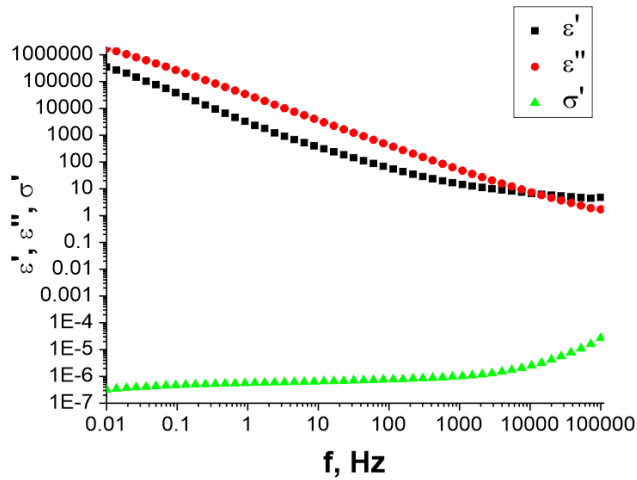
Система  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$



Система  $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$



Система  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$



Система  $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$

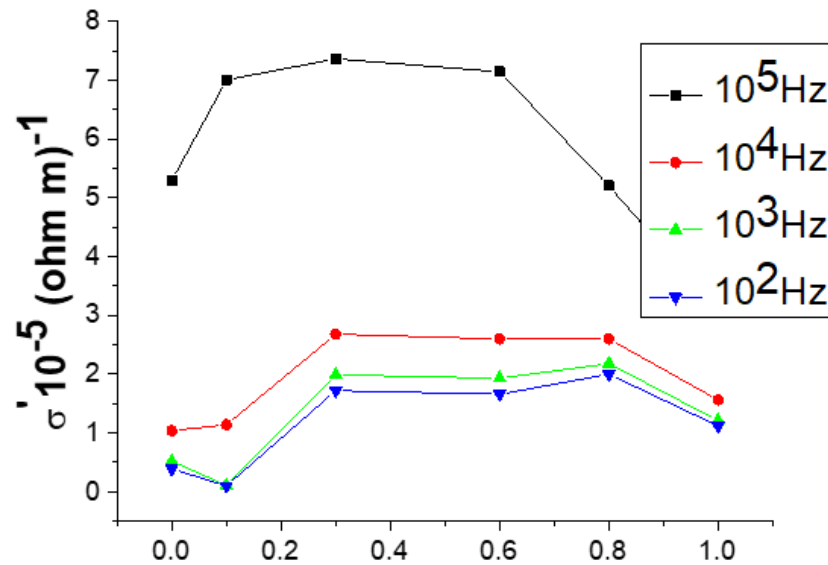
Рис. 7.25. Частотні залежності дійсної, уявної частин діелектричної проникності та провідності для систем  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ ,  $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$ ,  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$  та  $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$ , синтезованих методом золь-гель автоспалювання

Спільною ознакою всіх зразків є те, що значення  $\varepsilon'$  і  $\varepsilon''$  зменшуються при збільшенні частоти  $f$ . У подвійному логарифмічному масштабі чітко видно, що уявна частина діелектричної проникності змінюється лінійно, а в частотній залежності дійсної частини спостерігається широкий мінімум. Такий характер поведінки залежності дійсної частини діелектричної проникності з частотою ( $\varepsilon(f)$ ) викликаний поляризаційними процесами у фериті. З точки зору дипольно-орієнтаційного механізму процесів поляризації у фериті результатом електронного обміну  $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$  є виникнення локального зміщення електрона в напрямку прикладеного електричного поля [389]. Поляризація відповідальна за пониження електричного поля всередині зразка. При збільшенні частоти електричного поля вище певного значення процес електронного обміну між іонами  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  не може реалізуватися, оскільки частота перескоку відставатиме від частоти зміни напрямку поля.

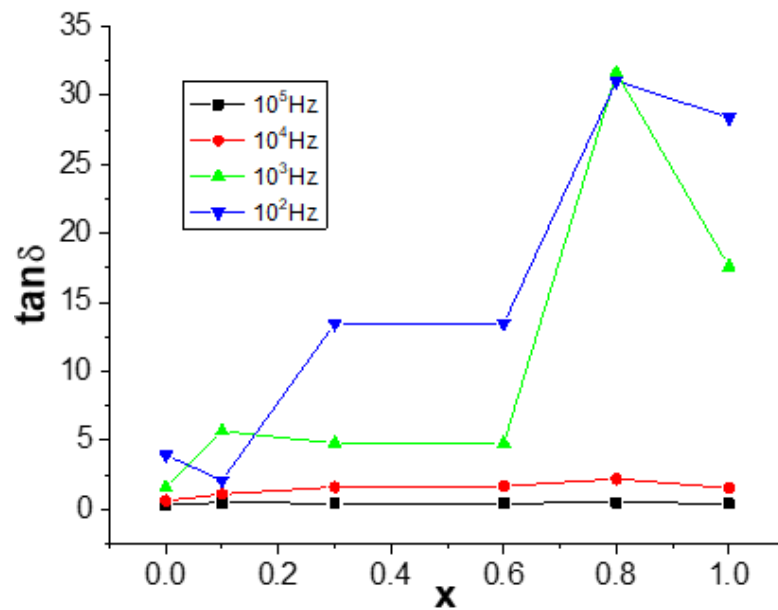
У роботі [389] при дослідженні діелектричних властивостей системи  $Li_{0.5}Fe_{2.4}Mg_{0.1}O_4$  було встановлено, що для цієї системи існує два значення власної діелектричної проникності при постійному полі, які мають, відповідно, значення  $\varepsilon_1 = 46,6$  та  $\varepsilon_2 = 873$ . Існування двох значень діелектричної проникності пов'язано з тим, що у поляризацію вносять свій вклад як зерна, так і міжзеренні границі, значення діелектричної проникності яких сильно відрізняються один від одного. Частоти, для яких було отримано ці значення відповідають частотам, що співпадають з максимумами, що присутні на частотній залежності тангенса втрат. Зміна характеру частотної зміни діелектричної проникності відрізняється для зерен і міжзеренних

границь. Прояв такої дисперсії проявляється у асиметричній формі частотної залежності тангенса втрат. Резонансний характер зміни частотної залежності тангенсу втрат характерний для випадку магній-заміщених літій-залізних шпінелей.

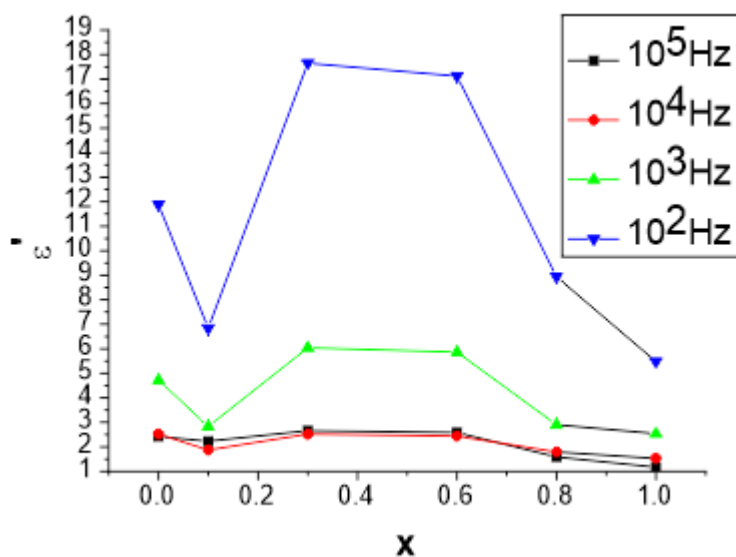
Концентраційні залежності діелектричних і провідних параметрів ( $tg\delta, \epsilon', \sigma'$ ) магній-заміщених феритів, синтезованих методом автоспалювання, представлені на рис. 7.26.



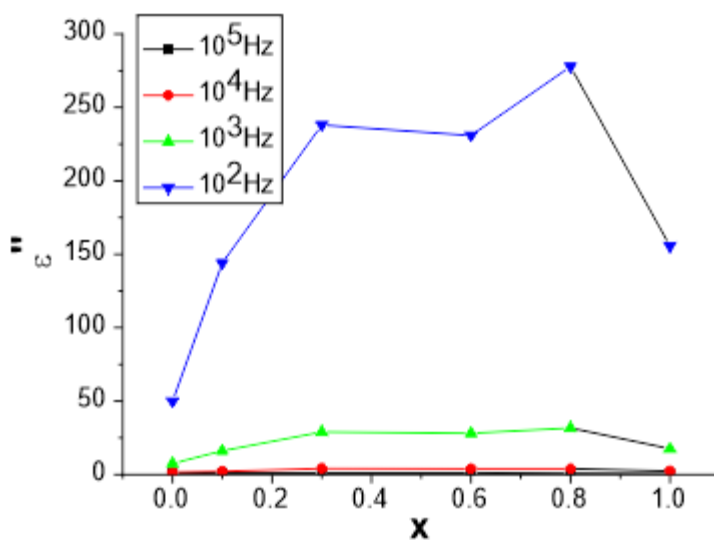
a)



б)



в)



г)

Рис. 7.26. Зміна електричних параметрів: провідності (а), тангенсу втрат (б), дійсної (в) і уявної (г) частин діелектричної проникності із зміною вмісту іонів магнію у системах  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ .

Залежності, наведені на рис. 7.26, носять відмінний характер, залежно від концентрації іонів магнію у системах  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ . З рисунка видно, що властивості систем відрізняються для  $x < 0.5$  і для  $x > 0.5$ . Така відмінність згідно

результатів X-променевиx та мессбауерівських досліджень викликана тим [389], що в концентраційній області  $x < 0.5$  переважаючим є дальній порядок, а для  $x > 0.5$  - ближній. Тобто, має місце вплив структури на процеси поляризації, а отже, на діелектричні властивості досліджуваних систем. Вплив структури на діелектричні властивості, в тому числі і при заміщенні, викликаний тим, що обмінна взаємодія  $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$  є причиною локального зміщення електронів у напрямку електричного поля; таким чином, система поляризується [385]. В процесі електронного обміну важливу роль відіграють іони  $Fe^{2+}$ , що є відповідальними за поляризацію при вмісті іонів магнію  $x < 0.5$ , однак, при вищих заміщеннях, число іонів  $Fe^{2+}$  зменшується внаслідок загального зменшення кількості іонів заліза, а також при заміщенні заліза на двовалентний магній, для забезпечення електронейтральності, двовалентне залізо переходить у тривалентний стан, що зменшує імовірність перескоку електрона. При цьому зменшується поляризація. Присутність в системі іонів  $Fe^{2+}$  відіграє основну роль в процесах діелектричної поляризації.

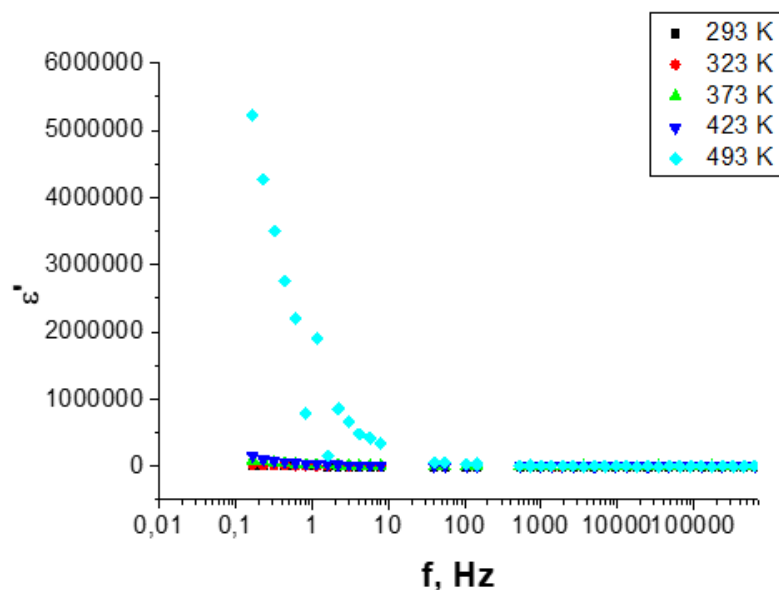
Збільшення частоти призводить до зростання провідності досліджуваних систем (рис. 7.26, а), а значення тангенсу втрат (рис. 7.26, б) і діелектричної проникності (рис. 7.26, в, г) зменшується і при високих частотах ці параметри набувають практично сталого малого значення. При збільшенні частоти до  $10^5$  Гц втрати систем стають дуже малі, що вказує на можливість використання синтезованих нанорозмірних феритів для роботи при високих частотах.

### **7.2.3. Температурна залежність діелектричної проникності системи $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$**

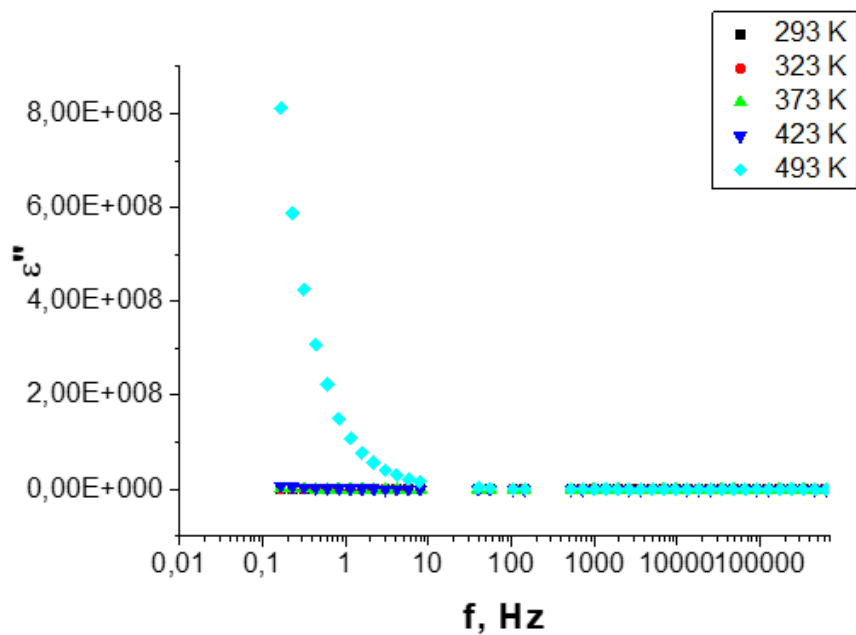
Важливі закономірності і можливість проаналізувати діючі механізми поведінки досліджуваної системи в присутності зовнішнього електричного поля в нанорозмірних системах надають температурні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності та залежності інших параметрів від температури.



Зміну діелектричної сталої ( $\epsilon'$ ) з частотою при різних температурах наведено на рис. 7.27.



а)



б)

Рис. 7.27. Залежності дійсної частини діелектричної проникності від частоти при різних температурах системи  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ , а) зміна дійсної частини діелектричної проникності, б) – уявної.

Частотні залежності діелектричної проникності мають характерний вигляд, властивий для феритів. Відмітимо, що при збільшенні температури низькочастотна ділянка залежності зростає, а область залежності, що приймає сталі значення, зміщується в бік вищих частот. Такий вигляд температурних залежностей  $\varepsilon'$  і  $\varepsilon''$  зумовлений збільшенням рухливості електронів і, таким чином, зростанням поляризації. В роботах [391, 392] зазначалося, що механізм діелектричної поляризації, як і механізм провідності, є результатом взаємодії під час обміну електронами згідно схеми  $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$  і, як було зазначено вище, такий обмін спричиняє до локального зміщення електронів в напрямку електричного поля. Зростання температури призводить до підвищення рухливості носіїв заряду, і таким чином збільшується просторова поляризація, викликана обміном електронів. В результаті, зростають значення діелектричної проникності [385].

Збільшення  $\varepsilon'$  є швидшим в області кімнатних і близьких до кімнатних температур ( $T < 500K$ ), а при переході в високотемпературну область ( $T > 500K$ )  $\varepsilon'$  досягає стабільного значення. В області низьких температур поляризація збільшується при зростанні електричного поля, а також число носіїв струму збільшується при збільшенні температури. Таким чином, збільшення  $\varepsilon'$  зумовлене як збільшенням температури, так і зростанням частоти. В області високих температур створення носіїв заряду досягає насичення і обмін електронів не встигає за частотою зміни напрямку поля, що призводить до зменшення значення діелектричної проникності.

На рис. 7.28 наведена залежність дійсної частини діелектричної проникності від температури. Результати отримані для зразка складу  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$  при різних значеннях частоти.

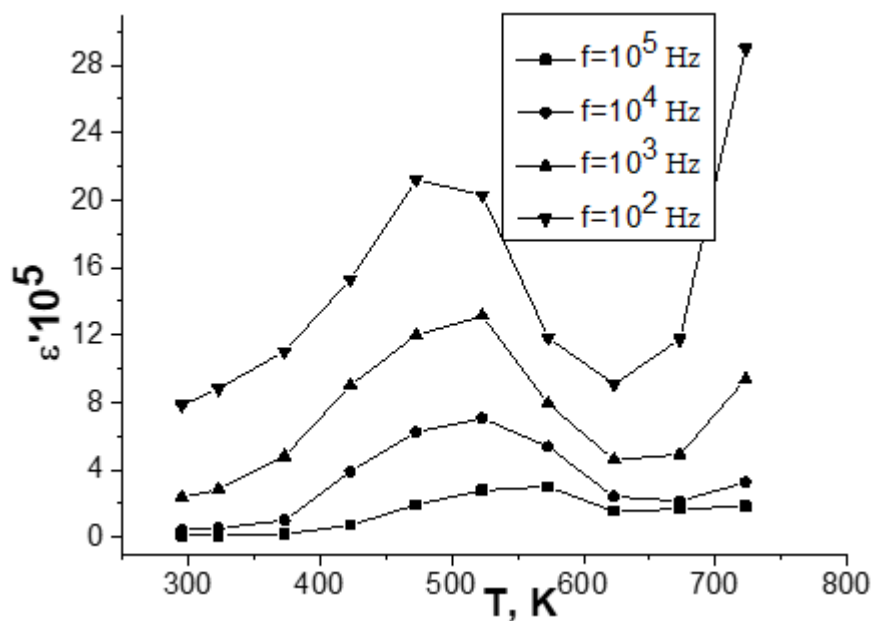


Рис.7.28. Залежність дійсної частини діелектричної проникності від температури при різних частотах системи  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ , синтезованої методом золь-гель автоспалювання

Різде зростання діелектричної проникності в околі температур 500 К носить резонансний характер. При зростанні частоти інтенсивність максимуму зменшується, а його положення зміщується в бік вищих температур. Така поведінка системи може бути пов'язана з фазовими переходами в системі. В роботі [212] спостерігали появу піків на температурній залежності дійсної частини діелектричної проникності при температурах 250 і 430 °С. Існування другого піка автори [212] пов'язували з фазовим переходом феромагнетик-парамагнетик. Поява піка при нижчій температурі пояснена не була. Подібні залежності нами спостерігалися практично для всіх заміщень, однак, найбільш яскраво така поведінка спостерігалася для алюміній-заміщених літій-залізних шпінелей. У розділі 6 така поведінка діелектричної проникності з температурою, разом з аналізом залежностей Арреніуса, трактувалася як прояв сегнетоелектричних властивостей. Інше можливе пояснення появи максимуму на температурній залежності в роботах [393, 394] пов'язане з існуванням хімічної неоднорідності, що також може бути причиною появи аномальної поведінки на температурній залежності діелектричної сталої. Однак вищенаведені твердження не в

силі надати чітке пояснення резонансному характеру залежності дійсної частини діелектричної проникності від температури, тим більше, що він описується не одним, а принаймні двома піками. Тому більш імовірним є пояснення, що ґрунтується на фазових переходах системи.

Температурна залежність діелектричної сталої може бути описана на основі релаксаційного механізму Дебая [395], яка може бути записана як

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (7.2)$$

В даному співвідношенні  $\varepsilon'(\omega)$  - діелектрична проникність при частоті  $\omega$ ,  $\varepsilon_0$  і  $\varepsilon_\infty$  - низько і високочастотні значення діелектричної проникності і  $\tau$  - час релаксації. Релаксація проявляється в околі температур, де  $\omega\tau = 1$ .

Величина  $\Delta\varepsilon$  означена як релаксаційна довжина і визначається як  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  і в багатьох випадках її можна розглядати як сталу величину. Коли релаксаційний процес релаксації викликаний просторовою флуктуацією поля, що має місце при перескоку зарядів, він утворює дипольну і просторову зарядну релаксацію Максвелла-Вагнера, яка проявляється у випадку переносу зарядів. Релаксаційну довжину розраховують за наступним рівнянням [396, 397]

$$\Delta\varepsilon = \frac{N\mu^2}{3k_B T} \quad (7.3)$$

В цьому рівнянні  $\mu$  - дипольний момент, а  $N$  - число актів перескоку зарядів, які змінюються при збільшенні температури, що визначається із співвідношення [396]

$$N = N_0 \exp(E/k_B T) \quad (7.4)$$

В даній формулі  $N_0$  це передекспоненційний коефіцієнт,  $E$  - енергія активації процесу,  $k_B$  - стала Больцмана. Звідси

$$\Delta\varepsilon = N_0 \exp(E/k_B T) * (\mu^2/3k_B T) \quad (7.5)$$

Для системи  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ , що була отримана за методом золь-гель автоспалювання, був розрахований час релаксації згідно рівняння (7.1), який складає величину  $10^{-6}$  с. Частота і температура, були вибрані такими, що відповідають умовам утворення піка. Розраховане значення часу релаксації за своїм значенням є більшим, ніж для сполук, синтезованих твердофазним методом [398], однак такий результат пояснюється малим розміром частинок синтезованих систем.

#### 7.2.4. АС провідність

Зміна дійсної частини провідності як функція частоти наведена на рис.7.29.

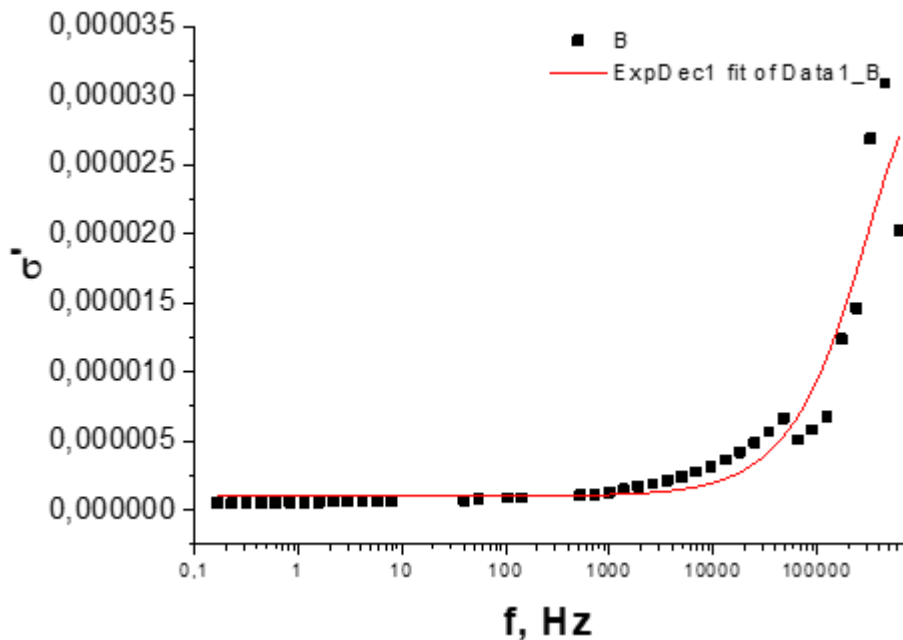


Рис.7.29. Залежність дійсної частини провідності ( $\sigma'$ ) від частоти системи  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ , синтезованої методом золь-гель автоспалювання

Провідність набуває майже сталого значення в області малих частот при  $f \leq 10^4$  Гц. При збільшенні частоти за значення  $f > 10^4$  Гц провідність різко зростає [399]. Збільшення провідності зі зростанням частоти трактують на основі теореми Купса [397]. Згідно положень цієї теореми, порошковий ферит як і іншу подібну систему, представляють у вигляді багат шарового конденсатора. Причому властивості зерен і

границь зерен сильно відрізняються. Зростання провідності з частотою зумовлене впливом багаточарового конденсатора, який зростає при збільшенні частоти і, відповідно, зростає провідність. Частотну залежність провідності  $\sigma$  описують з використанням релаксаційних формул [399]:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_{nc} + \frac{\sigma_{nc} - \sigma_{vc}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (7.6)$$

У співвідношенні 7.6 індекси *nc* і *vc* у значеннях  $\sigma_{nc}$  і  $\sigma_{vc}$  відносяться до обмежень при низькій (близько  $10^{-2}$  Гц) і високій (близько  $10^5$  Гц) частоті.  $\tau$  - час релаксації, що є часовою константою у феритах і  $\omega = 2\pi f$ .

Час релаксації  $\tau$  розраховувався за формулою (7.6), а потім отримане значення використовувалося для наближення експериментальної кривої  $\sigma(f)$  (рис. 7.28 і 7.29).

В роботі [384] провідність, що залежить від частоти (АС провідність), в феритах трактується на основі поляронного механізму. Суть такого механізму в наступному: рух електронів у прикладеному електричному полі в феритах зі структурою перовскіту чи шпінелі призводить до спотворення ґратки і формування поляронів. У випадку, коли розміри такого спотворення чи деформації мають порядок сталої ґратки, то має місце формування малих поляронів. У випадку, коли деформація перевищує сталу ґратки, то формуються великі полярони. Модель великих поляронів має місце, коли  $\sigma_{ac}$  зменшується при збільшенні частоти, тоді як модель малих поляронів використовується у випадку збільшення  $\sigma_{ac}$  з частотою. З рисунку 7.29, маємо зростання  $\sigma_{ac}$  з частотою, що дає можливість застосовувати модель малих поляронів для пояснення особливостей провідності.

На рис. 7.30, а наведена зміна дійсної частини провідності з частотою при різних концентраціях іонів. Для кожного складу (рис. 7.30 б, в, г) здійснено наближення залежностей за фрактально-степеневим законом  $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$

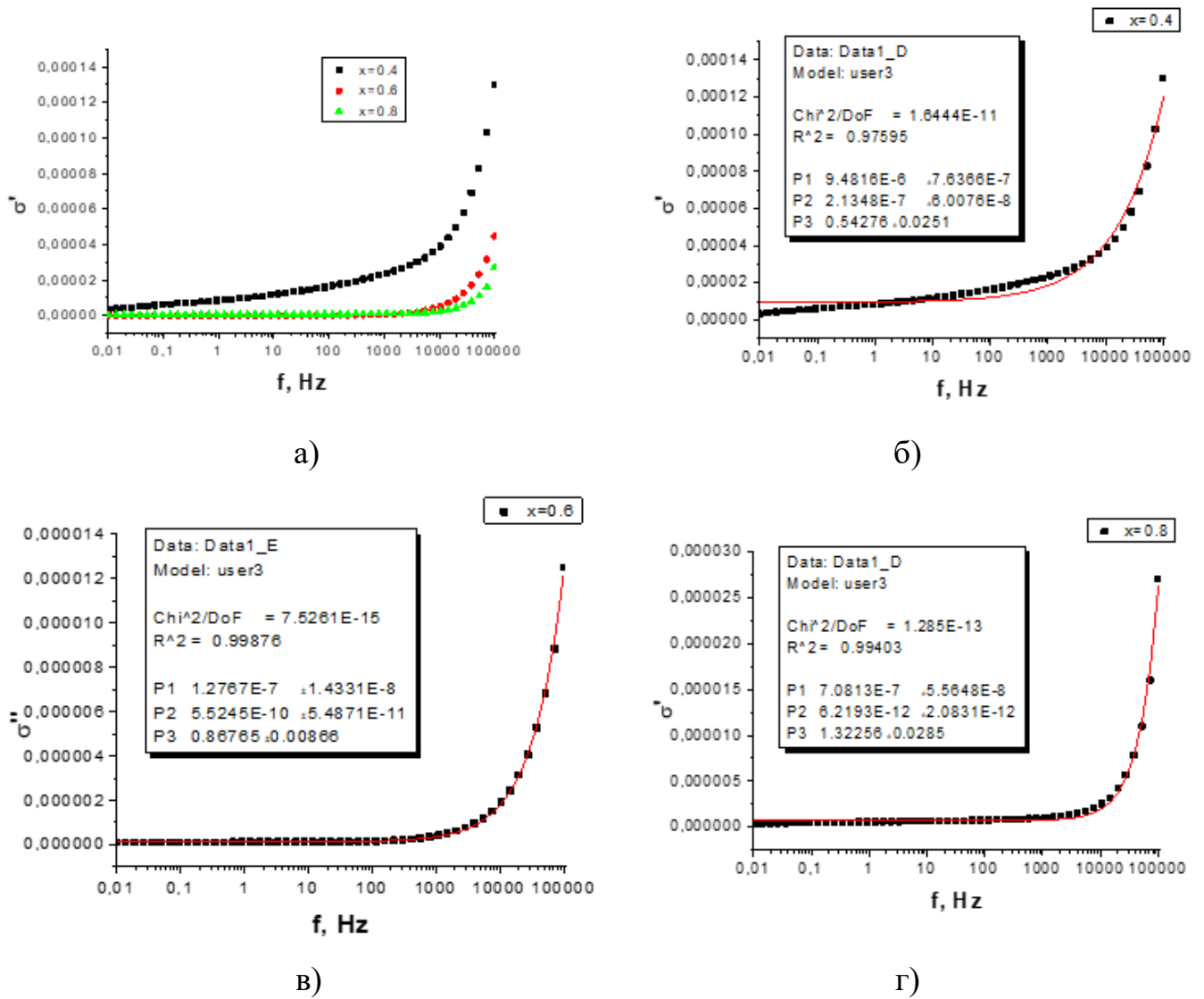


Рис. 7.30. Залежність дійсної частини питомої провідності від частоти для систем складів  $Li_{0.5}Fe_{2.1}Mg_{0.4}O_4$ ,  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$  і  $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$  (а); моделювання частотних залежностей (б, в і г) за фрактально-степеневим законом  $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$  при різному вмісті іонів магнію.

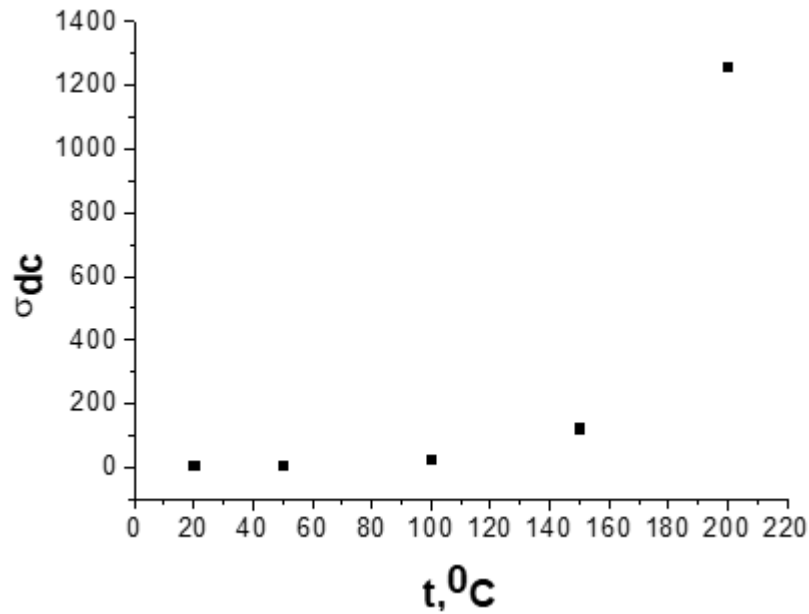


Рис.7.31. Залежність провідності на постійному струмі ( $\sigma_{dc}$ ) як функція температури для зразка  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ , отриманого методом золь-гель автогоріння

Температурна залежність провідності, яка наведена на рис. 7.31, містила апроксимоване значення  $\sigma_{dc} = \sigma_{нч}$ , яке було отримане з використанням співвідношення 7.6.

З отриманої залежності провідності від температури видно, що синтезована система показала зростання провідності з температурою, тобто виявила напівпровідниковий характер провідності, який можна описати співвідношенням виду  $\sigma = \sigma_0 \exp[-E_0 / (kT)]$ ,  $\sigma_0$ - значення електропровідності апроксимоване до нуля температур ( $T=0$ ),  $E_0$  - енергія активації провідності,  $k$  - стала Больцмана,  $T$  – абсолютна температура.

Результат апроксимування температурної залежності провідності в координатах Арреніуса  $\ln \sigma_{dc} (10^3 / T)$  виявив присутність двох ділянок, які мають лінійну залежність і наближаються прямими фрагментами для високих (523-773К) і низьких (295-373К) температур. Зміна кута нахилу з додатнім напрямом осі абсцис є атрибутом зміни механізму провідності. Очевидно, високотемпературна ділянка залежності описує активаційний механізм провідності, а низькотемпературна –



стрибковий. Для кожного з механізмів властиве зростання провідності з температурою, що виражається у від'ємному нахилі апроксимуючої прямої. Точка зміни нахилу вказує на перехід від активаційної до стрибкової провідності при зменшенні температури.

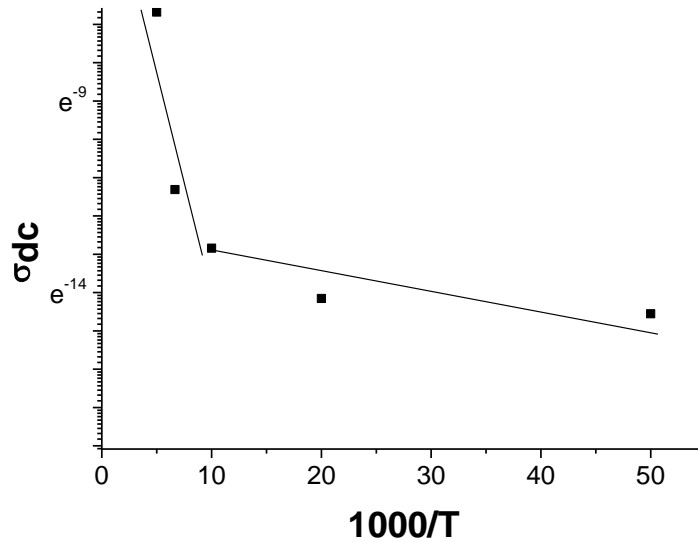


Рис.7.32. Залежність Арреніуса для системи  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ , що синтезована методом золь-гель автоспалювання

Значення енергій активації для високотемпературної і низькотемпературної областей мають значення 2,46 еВ і 1,42 еВ, відповідно. Для низьких температур переважаючим є стрибковий механізм провідності, при якому стрибок електрона має місце для зв'язаного стану, який здійснюється в результаті стрибка електрона між іонами різновалентного заліза. За результатами X-променевого аналізу довжина стрибка для тетраедричних ( $d_A$ ) і октаедричних ( $d_B$ ) позицій, складають значення, які розраховувались за формулами 7.7.

$$\begin{aligned} d_A &= 0.25a\sqrt{3} \\ d_B &= 0.25a\sqrt{2} \end{aligned} \quad (7.7),$$

Отримані значення складають  $3,610 \pm 0,002 \text{ \AA}$  ( $d_A$ ) і  $2,950 \pm 0,002 \text{ \AA}$  ( $d_B$ ). Іони двовалентного заліза  $Fe^{2+}$  локалізується тільки в октапорожнині, таким чином, стрибок може здійснюватися тільки по октапідградці. Ще одним можливим шляхом здійснення електронного обміну може бути міграція електрона по границях зерен, по структурних дефектах [400].

На рис. 7.33 представлена залежність дійсної частини провідності системи  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$  при різних температурах від частоти.

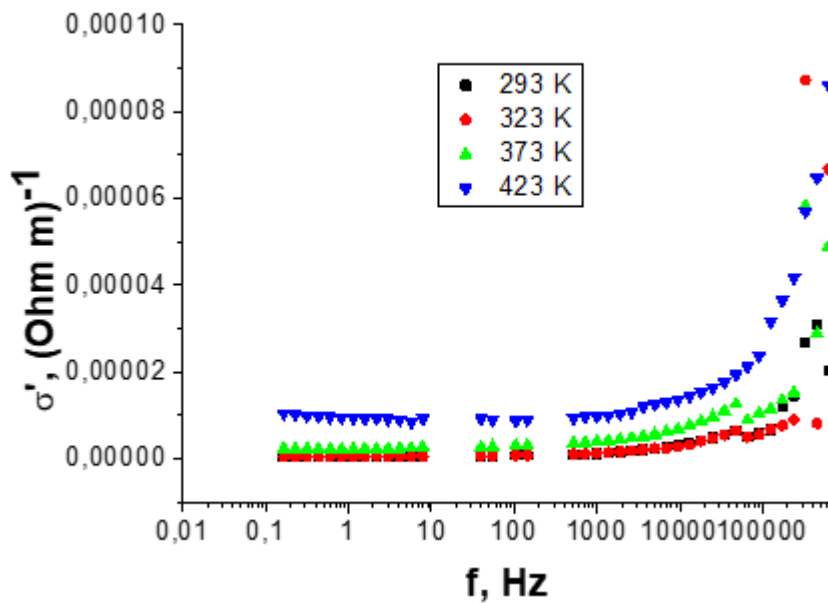


Рис. 7.33. Дійсна частина провідності як функція частоти

При збільшенні температури спостерігається зростання провідності, однак характер залежності в області температур до 473 К для всіх залежностей залишається практично однаковим, оскільки у горизонтальній області залежності залишаються практично паралельними між собою. Наближення залежності провідності від частоти за законом Йончера (фрактально-степеневим законом)  $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$  наведено на рис. 7.34, де  $\sigma_0$  - значення провідності, що не залежить від частоти (dc провідність), А – коефіцієнт, що є функцією частоти і температури, а показник степеню s характеризує механізм провідності.

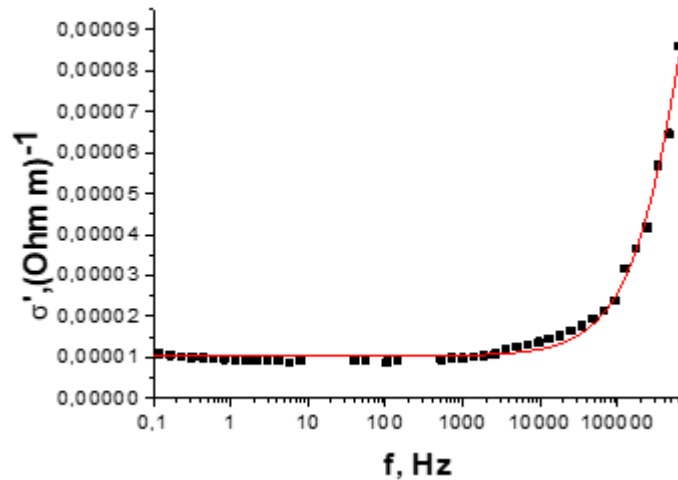


Рис. 7.34. Залежність провідності від частоти при кімнатній температурі та її наближення за фрактально-степеневим законом

При частотах  $f \leq 10^4$  Гц  $\sigma$  з частотою не змінюється. При збільшенні частоти ( $f > 10^4$  Гц) провідність швидко зростає. Немонотонна зміна АС провідності з частотою пояснюється на основі теореми Купса [271]. Характер частотної поведінки провідності зумовлений збільшенням впливу багат шарового конденсатора, яким згідно гіпотези Купса можна представити зернисту феритову систему, і показано, що при збільшенні частоти вище  $f \approx 10^4$  Гц провідність зростає, оскільки збільшується вплив такого конденсатора.

Зміна дійсної (а) і уявної (б) частин питомого опору як функції частоти наведена на рис. 7.35.

Залежності дійсної та уявної частин питомого опору від частоти є немонотонними. Зокрема, на залежності уявної частини питомого опору від частоти в області частот 100 – 1000 Гц спостерігається різке збільшення останньої. Зростання температури супроводжується зменшенням величини питомого опору, і, як видно з рис.7.35, його положення зміщується в бік вищих частот. Таку поведінку залежності можна трактувати наступним чином: основними джерелами опору системи є структурні дефекти, що скупчуються на границях зерен. За присутність і вплив таких дефектів є відповідальними як механізм поляризації, так і механізми провідності. Те,

що опір системи зменшується при збільшенні температури, впливає з напівпровідникового характеру провідності.

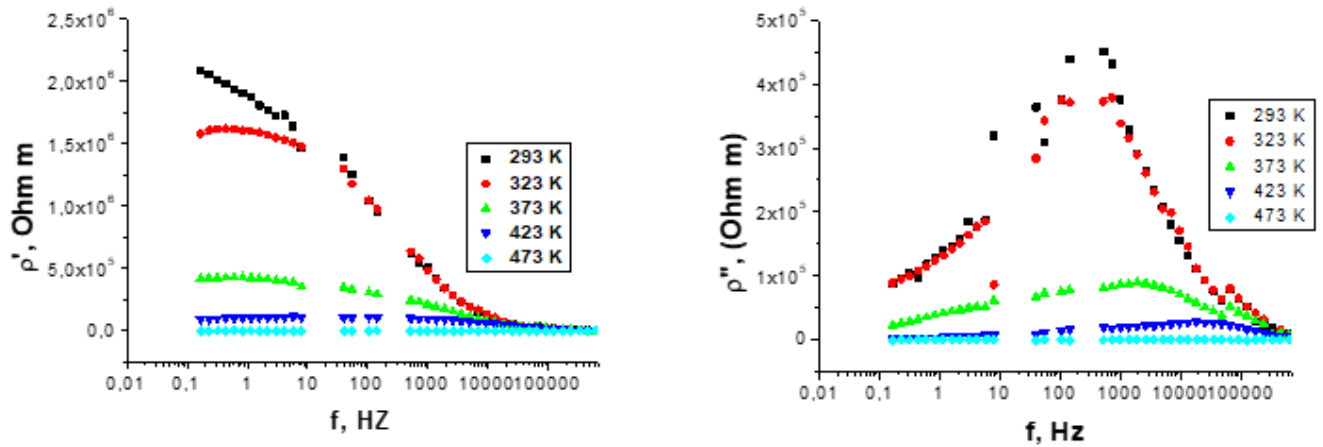


Рис.7.35. Залежність дійсної і уявної частин питомого опору як функції частоти при різних температурах.

Зміна дійсної та уявної частин діелектричної проникності і питомого опору з температурою представлені на рис. 7.36 і рис. 7.37.

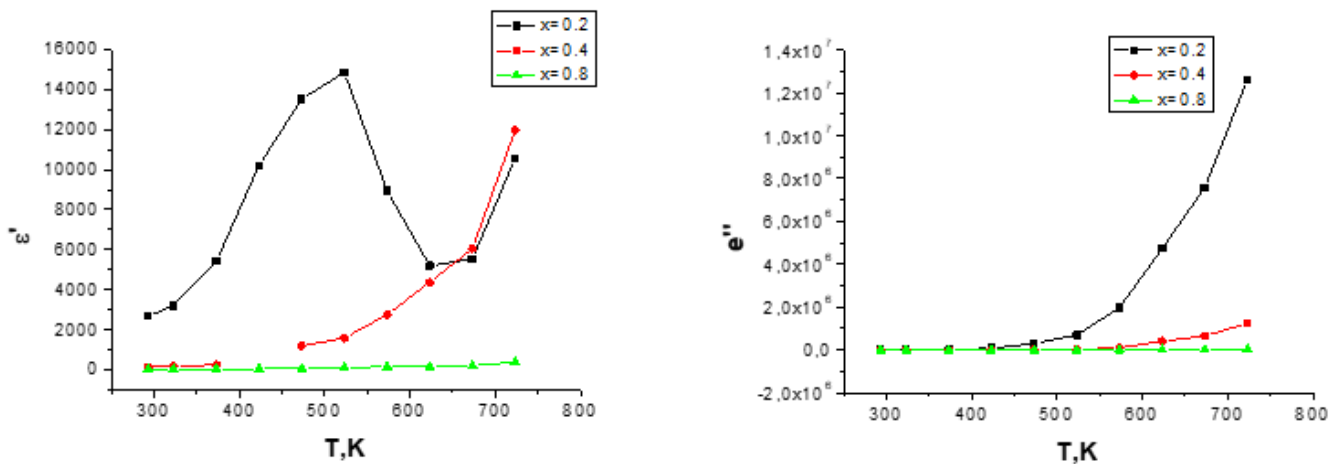


Рис. 7.36. Температурна залежність дійсної (а) і уявної (б) частин діелектричної проникності для систем складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ , де  $x=0,2; 0,4$  і  $0,8$

Аномальна поведінка дійсної частини діелектричної проникності (рис. 7.36, а) яскраво виражена у випадку системи  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ . При збільшенні заміщення ( $x \geq 0.4$ ), залежність діелектричної проникності від температури  $\epsilon'(T)$  є

монотонною, що є типовим у випадку більшості феритів. Температурна залежність уявної частини діелектричної проникності є аналогічною для всіх складів (рис. 7.36,б).

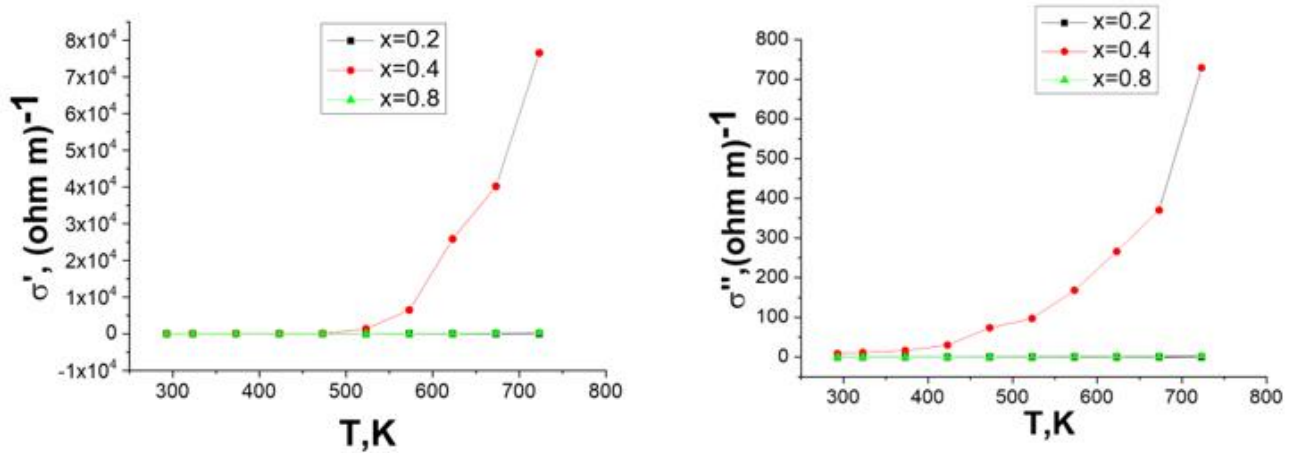


Рис. 7.37 Залежність дійсної (а) і уявної (б) частини питомої провідності для систем складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ , де  $x=0,2; 0,4$  і  $0,8$ .

Температурна залежність тангенсу втрат наведена на рис. 7.38

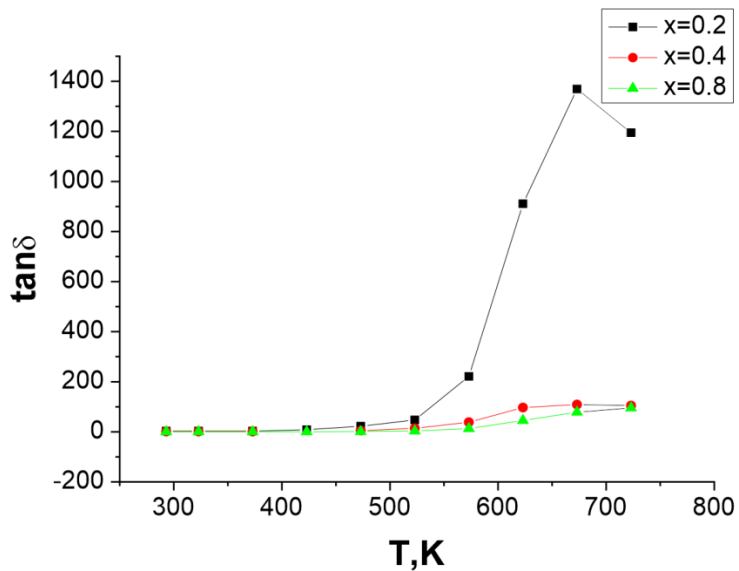


Рис. 7.38. Температурна залежність тангенса втрат

Для температур менших за 500 К значення тангенсу втрат для всіх досліджуваних складів є малим. При збільшенні температури ( $T > 500K$ ) значення тангенсу втрат системи  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$  різко зростає і набуває максимального значення поблизу температури  $\sim 650K$ . Пояснення такої поведінки ґрунтується на

аномальній поведінці залежності дійсної частини діелектричної проникності від температури для зразка складу  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ . Різде зростання значення дійсної частини діелектричної проникності при температурі  $\sim 650\text{K}$  у випадку зразка складу  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ , можливо, пов'язане з проявом сегнетоелектричних властивостей. При збільшенні заміщення ( $x \geq 0.4$ ) діелектричні втрати різко зменшуються (рис. 7.38), однак при збільшенні температури вони зростають.

Зменшення тангенсу втрат у широкому температурному діапазоні пов'язане зі збільшенням вмісту магнію.

Зміна провідності синтезованих зразків при зміні температури, частоти і складу наведена на рис. 7.39, на якому показана зміна залежності  $\ln \sigma T$  від  $T^{-1}$  при різних частотах.

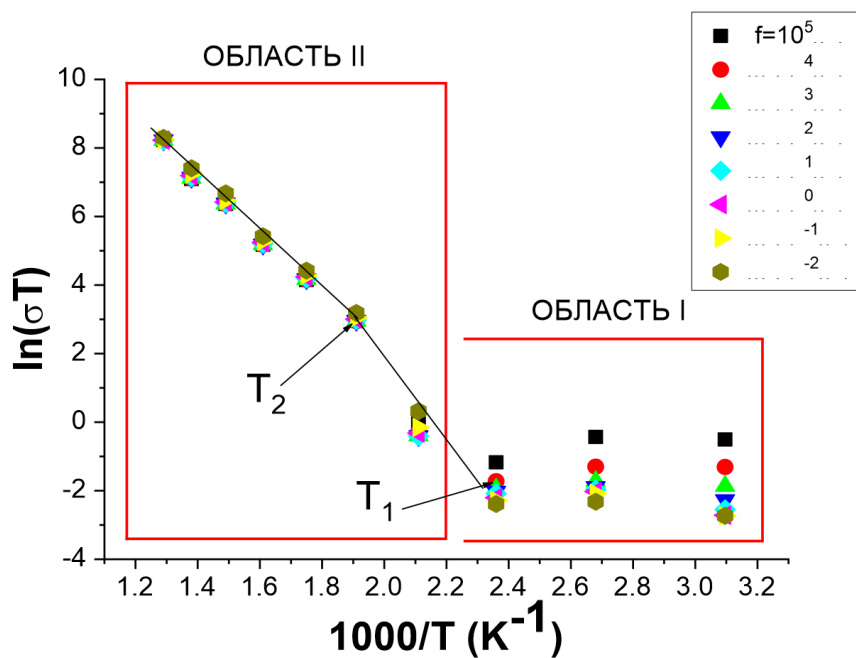


Рис.7.39. Залежність провідності від оберненої температури на частотах від  $10^{-2}$  до  $10^5$  Гц для системи складу  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$ , синтезованого методом автогоріння.

Для всіх частот провідність системи зростає при збільшенні температури, причому має місце зміна нахилу при температурах 300 і 423 К (рис. 7.39, позначено

стрілками). Залежність провідності від температури за стрибковим механізмом виражається формулою [272]:

$$\sigma = \frac{ne^2d^2\nu}{kT} \exp\left(\frac{-W_H}{kT}\right) \quad (7.8)$$

У представленому співвідношенні  $e$  - заряд електрона,  $n$  - кількість носіїв заряду,  $d$  - довжина стрибка електрона, що була вибрана як усереднена відстань між В позиціями (згідно XRD даних у випадку досліджуваних сполук вона складає  $\sim 0,295$  нм [273]),  $k$  - стала Больцмана,  $\nu$  - гранична частота активації стрибкового процесу (на основі ПЧ спектрів було встановлено, що вона приблизно рівна  $1,7 \cdot 10^{13}$  Гц [315]),  $W_H$  - енергія активації перескоку. Величина  $W_H$  містить дві складові:

$$W_H = E_\mu + E_\sigma \quad (7.9)$$

де  $E_\mu$  - енергія активації рухливості, що визначається температурою, а  $E_\sigma$  - енергія активації провідності, яку розраховують з рівняння Арреніуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_\sigma}{kT}\right) \quad (7.10)$$

Значення енергій активації  $W_H$ ,  $E_\sigma$  і  $E_\mu$  наведено в таблиці 7.12.

**Таблиця 7.12**

Значення енергій активації провідності системи  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$  при частотах від  $10^{-2}$  до  $10^5$  Гц

f, Hz	$W_H$ , eV	$E_\sigma$ , eV	$E_\mu$ , eV
$10^5$	0.67	0.57	0.09
$10^4$	0.64	0.58	0.07
$10^3$	0.61	0.57	0.04
$10^2$	0.59	0.57	0.02
$10^1$	0.58	0.57	0.02
$10^0$	0.58	0.57	0.02
$10^{-1}$	0.58	0.56	0.02

$10^{-2}$	0.57	0.55	0.02
похибки	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$

Низькотемпературна провідність (область 1) викликана міграцією електронів по дефектах включень і границях розділу. Для цього виду провідності характерним є те, що вона не залежить від температури, однак спостерігається залежність від частоти – збільшення частоти викликає зменшення провідності. В даному температурному діапазоні границі розділу між кристалітами системи і скупчені на ній домішки є основними шляхами руху електронів провідності. Зміна провідності з частотою в цій області зумовлена механізмами поляризації у фериті. Механізм такого процесу можна описати наступним чином: при електронному обміні за схемою  $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e^{-}$  має місце зміщення електрона, яке є відповідальним за поляризацію фериту і провідність у фериті. За рахунок поляризації має місце пониження електричного поля всередині зразка.

В температурній області II спостерігається збільшення електричної провідності при збільшенні температури. В околі температури  $T_2$  має місце зміна нахилу залежності (рис. 7.39). Процес провідності у феритах і напівпровідниках має деякі відмінності, а саме: збільшення провідності у напівпровідниках викликане в більшій мірі збільшенням кількості носіїв заряду, і, в меншій мірі, підвищенням їх рухливості. Стосовно ж феритів, то для них кількість носіїв заряду від температури залежить слабо, їх концентрація залишається майже сталою і складає значення порядку  $10^{22} \text{ см}^{-3}$  [247], тому основний вклад у збільшення провідності вносить збільшення рухливості при збільшенні температури. Для феритових систем локалізація носіїв заряду має місце на магнітних іонах і провідність реалізується за рахунок обміну  $3d$ -електронів від  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  [261]. Іншими словами, за механізм провідності в даному околі температур відповідальними є катіони заліза, що локалізуються в октапідгратці.

В області температур II залежність Арреніуса змінює свій нахил, що дозволяє здійснити поділ цієї області на дві частини. При температурах вищих за  $T_2$ ,



провідність не залежить від частоти, а є температурно залежною. В області температур провідність залежить і від частоти, і від температури (рис.7.39).  $T_1$  пов'язана з температурою Дебая ( $T_1 \approx (1/2)\theta_D$ ), яку розраховують, використовуючи інфрачервоні спектри [247].

На рис.7.40 наведена зміна енергії активації провідності  $W_H$  з частотою, з якої видно, що  $W_H$  збільшується зі збільшенням частоти.

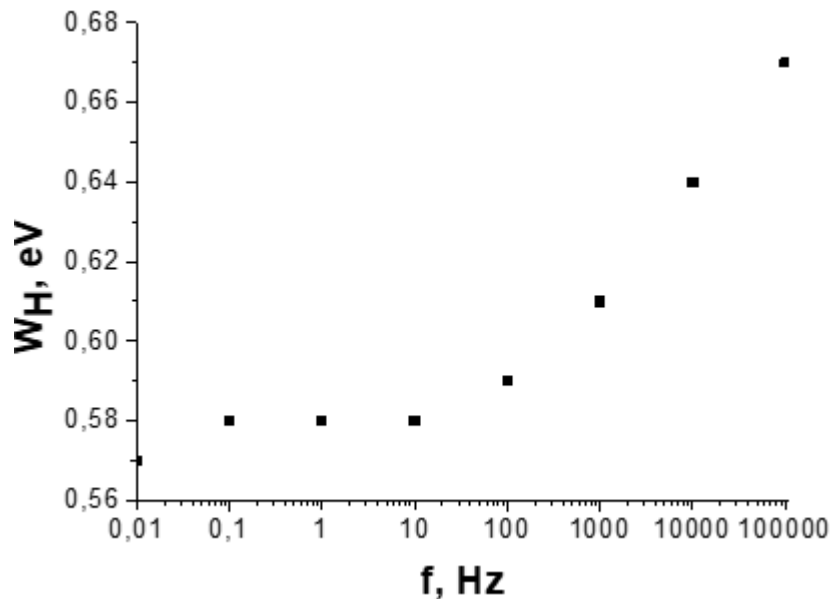


Рис.7.40. Зміна енергії активації провідності з частотою нанодисперсної системи складу  $Li_{0.5}Fe_{2.3}Mg_{0.2}O_4$

Зміна нахилу залежності  $\ln \sigma T$  від  $T^{-1}$  є атрибутом зміни механізму провідності, існування при даній температурі фазових переходів, що можуть включати перехід від феромагнітного до парамагнітного стану, а також трансформаціями структури. Однак згідно [401], заміщення іонів магнію не викликає зміни структури, проте значення енергії активації заміщеного зразка майже вдвічі перевищує значення енергії активації вихідного, незаміщеного зразка (для  $x=0,0$   $W_H=0,36$  eВ [337], а для  $x=0,2$   $W_H=0,57$  eВ). Також такий ефект не може бути викликаний фазовим переходом типу феромагнетик – парамагнетик в зв'язку з тим, що температури, при яких здійснювалося дослідження, є нижчими за температуру фазового переходу

(температуру Кюрі). Виглядає допустимим, що подібне зростання енергії активації при включенні в систему іонів магнію, викликане зменшенням кількості іонів змінної валентності і збільшенням довжини стрибка, за рахунок збільшення відстані між сусідніми В-позиціями [402].

Зміна провідності  $\sigma(\omega)$  з частотою для феритів змінюється за фрактально-степеневим законом  $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$ , де  $s$  може приймати значення 0,4 – 0,8 [403].

Моделювання частотної залежності провідності з використанням рівняння Йончера  $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$  для систем з  $x=0,6$  і  $x=0,8$  представлено на рис.7.41. Значення отриманого параметра  $s$  наведено в таблиці 7.13.

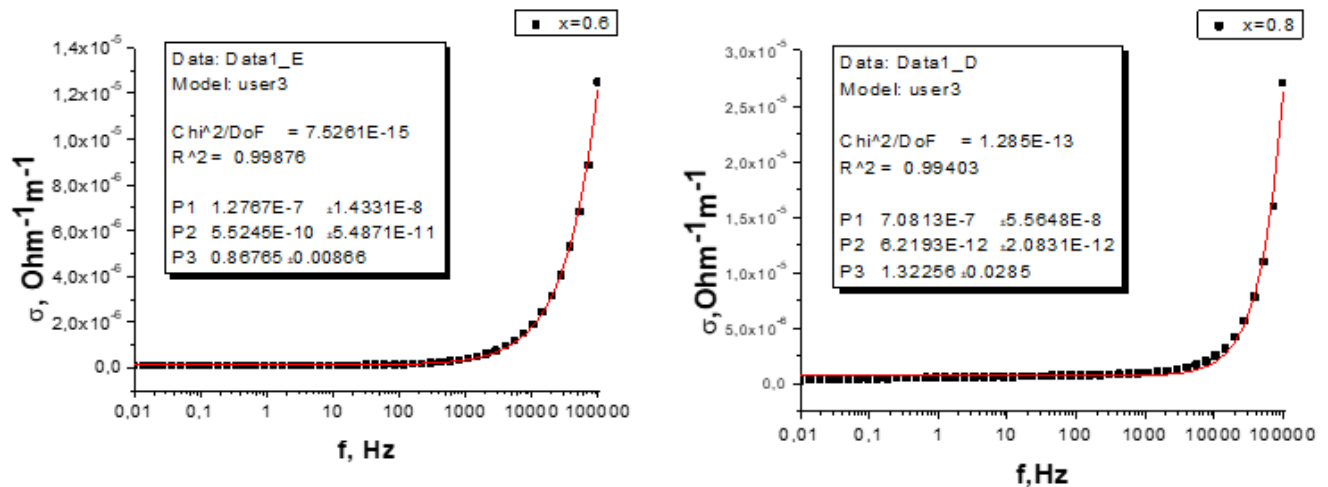


Рис. 7.41. Залежність провідності від логарифма частоти систем  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$  (а) і  $Li_{0.5}Fe_{1.7}Mg_{0.8}O_4$  (б) і її наближення за фрактально-степеневим законом  $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$ .

Комплексна провідність є сумою її дійсної і уявної частини

$$\tilde{\sigma} = \sigma' + i\sigma'', \quad (7.11)$$

які можна виразити наступними співвідношеннями:

$$\sigma' = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \sigma'' = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (7.12)$$

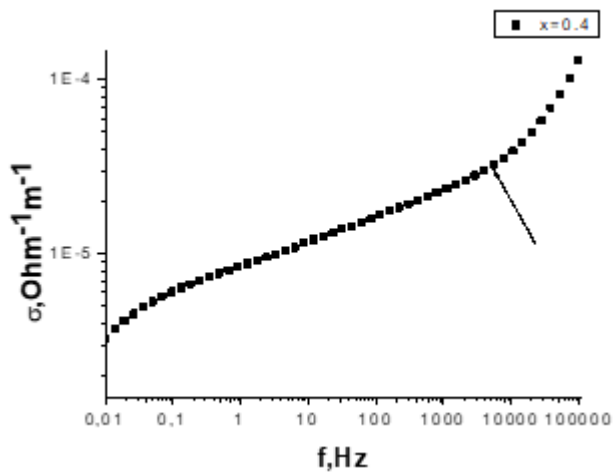
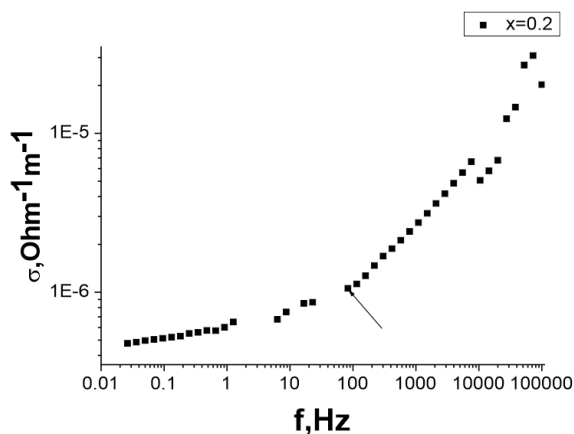
При низьких частотах,  $\omega\tau \ll 1$ ,  $\sigma'' \ll \sigma'$ , спостерігається резистивний характер електронів.

Для високих частот  $\omega\tau \gg 1$ ,  $\sigma'' \gg \sigma'$ , поведінка електронів має переважно індуктивний характер [381].

У випадку магній-заміщеного літійового фериту основним механізмом провідності є стрибковий, тому з частотної залежності провідності  $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$ , можна отримати значення  $s$ :

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(v_{ph}/\omega)} \quad (7.13)$$

Залежності  $\log \tilde{\sigma}(\omega)$  від  $\log \omega$  (рис. 7.42) можна розділити на області, що утворюють різним нахил з віссю абсцис. Область переходу відмічена стрілкою. Значення показника степеню  $s$ , отриманого з вищенаведених залежностей наведено в таблиці 7.13.



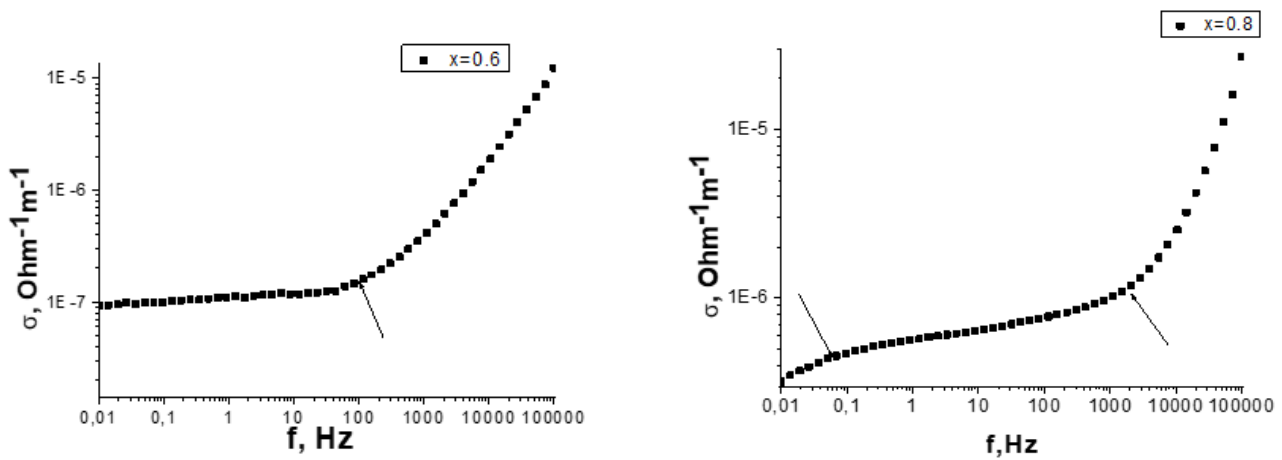


Рис. 7.42 Залежність логарифма провідності від логарифма частоти нанодисперсних систем складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ , отриманих методом золь-гель автоспалювання

Для лінійної ділянки залежності провідності від частоти розраховувалась фононна частота у випадку складів  $x=0,4$  і  $x=0,6$ . Отримані значення наведені в таблиці 7.13. У випадку зразка з  $x=0,8$  отримали значення  $s > 1$ . В даному випадку має місце прояв суперлінійної залежності (*SPL*) ( $\sigma'(\omega)A\omega^s, s \geq 1$ ). Такий спектр провідності описується модифікованим рівнянням а саме:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A(T)\omega^n + B(T)\omega^m \quad (7.14)$$

де другий доданок з  $n < 1$  відповідає фрактально-степеневому закону (*JPL*), і третій член  $B(T)$  є температурно залежний параметр з  $m = 1$  у випадку суперлінійної залежності. Кожен доданок співвідношення 7.14 має зміст провідності. Так, перший член в рівнянні (7.14)  $\sigma_{dc}$  є добре відома *dc* провідність, реалізація якої здійснюється за рахунок самовільного стрибка електрона між іонами, другий доданок - *JPL* (процес має місце при обмеженому перескоку між іонами) і останній - *SPL*, так звана суперлінійна залежність, що виникає в результаті існування дворівневої системи [382] або збудженням мод коливань з низькою енергією [384]. Фононна частота для зразка з  $x=9$  для області *JPL* розраховувалась при значенні  $n = 0.32$ .

**Таблиця 7.13**

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

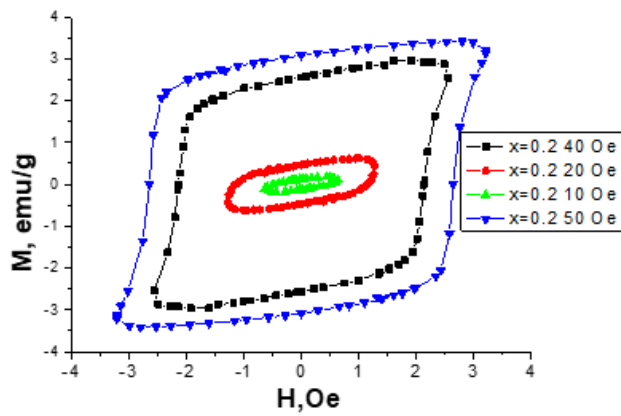
$x$	$s$ Моделювання за законом $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$	$s$ Із залежності $\log \tilde{\sigma}(\omega)$ від $\log \omega$	$\nu_{ph}$
0,4	0,54	0,48	$1,38 \cdot 10^9$
0,6	0,87	0,80	$9,43 \cdot 10^9$
0,8	1,32	1,22	$2,88 \cdot 10^{11}$
похибки	$\pm 0,010$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01 \cdot 10^9$

Ознакою прояву суперлінійної залежності є те, що значення експоненційного фактору  $s$  перевищує одиницю. Пояснення існування такої суперлінійної залежності ґрунтується на основі моделі асиметричної подвійної потенціальної ями (ADWP). Дана модель може застосовуватись у низькочастотному діапазоні при відносно низьких температурах. Пояснення такої моделі полягає в тому, що в системі груп атомів чи іонів можуть виникати нееквівалентні позиції. Атоми чи іони в асиметричній подвійній потенціальній ямі є розділеними асиметрією енергії і висотою бар'єру. При фіксованій температурі провідність матеріалу, залежна від частоти (у випадку зразка з  $x=0,8$ ) змінюється з частотою суперлінійно ( $s > 1$ ) [404-408].

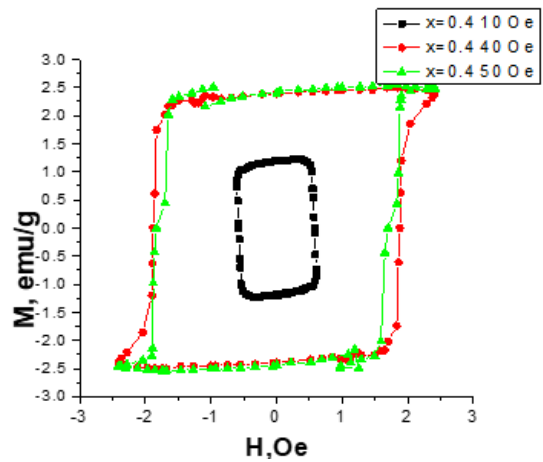
### 7.3. Магнітні властивості

Для здійснення магнітних вимірювань при кімнатній температурі з використанням ферометра Ф-64 феритові зразки пресувались у формі кільця, внутрішній і зовнішній діаметри яких складали 20 і 10 мм відповідно при висоті 3 мм. Зразки піддавалися додатковому відпалу при 723 К протягом 4 год з швидкістю

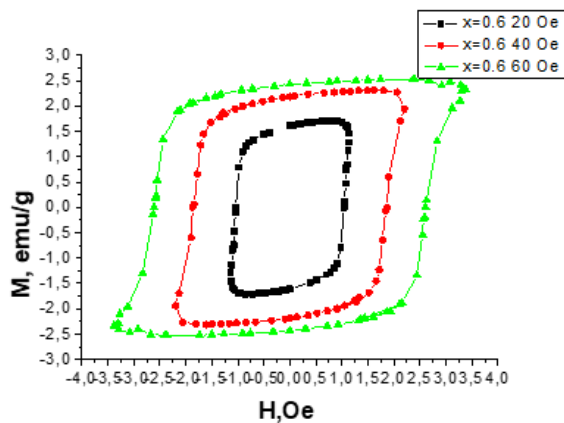
нагрівання  $4^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ . Для проведення експериментів на кільця намотувалось 20 витків первинної котушки і 600 витків вторинної. Отримані таким чином петлі переманічування для всіх  $\text{Li}-\text{Mg}$  феритів наведені на рис.7.43 і показують залежність значення намагніченості ( $M$ ) від прикладеного магнітного поля ( $H$ ).



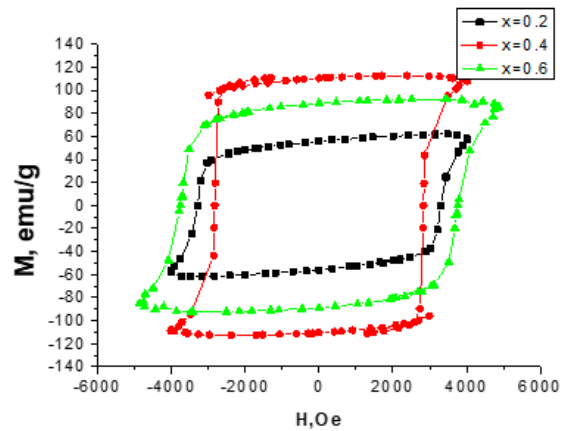
а)



б)



в)



г)

Рис. 7.43 Петлі гістерезису систем складу  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$  (а),  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_4$  (б),  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_4$  (в). (г) петлі для всіх складів при зовнішньому полі 60 Е.

На основі петлі гістерезису було отримано наступні магнітні параметри: намагніченість насичення  $M_S$ , залишкова намагніченість -  $M_r$ , коерцитивна сила -

$H_c$  (таблиця 7.14). Ці магнітні параметри використовувались для характеристики магнітних властивостей синтезованих магній-заміщених літій-залізних феритових матеріалів. Виміряні магнітні параметри ( $M_s$ ,  $M_r$  і  $H_c$ ) для всіх нанорозмірних синтезованих зразків в прикладеному магнітному полі ( $H$ ) наведені в таблиці 7.14.

**Таблиця 7.14**

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

Вміст магнію х	Молярна маса $\mu$	Коерцитивна сила $H_c$	Початкова магнітна проникність $M_r$	Намагніченість насичення $M_s$	Коефіцієнт анізотропії $K \cdot 10^3$	Ефективний магнітний момент $m_{ef}$	Ступінь квадратності $M_r/M_s$
0.2	200.78	3289.7	33,35	36,8	126	1,32	0.91
0.4	194.46	2829.3	135,37	138,07	651	4,81	0.98
0.6	188.16	3763.9	97,95	101,57	398	3,43	0.96
похибки	$\pm 0,01$	$\pm 0,1$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	1	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$

Зразок з ступенем заміщення 0,4 показав високі значення намагніченості насичення і початкової магнітної проникності. Заміна магнітних іонів на немагнітні в цілому повинна була б призводити до зменшення магнітних властивостей систем. Для досліджуваних зразків була виявлена немонотонна залежність магнітних характеристик від вмісту іонів магнію. Такий результат викликаний тим, що для феритів магнітний момент є результатом А-В підграткової взаємодії. Антипаралельна орієнтація магнітних моментів тетраедричної і октаедричної підграток є причиною того, що результуючий момент визначається кількістю немагнітних іонів у підгратках.

Катіонний розподіл показав, що іони магнію входять як в А, так і в В підгратку, однак їх вміст в цих підгратках не однаковий. Тому більший вміст немагнітних іонів в тетрапідгратці призводить до збільшення результуючого магнітного моменту, що спостерігається у випадку заміщення  $x=0,4$ . При подальшому заміщенні спостерігається зменшення всіх магнітних параметрів (для  $x=0,6$ ) і таке зменшення викликане загальним зменшенням кількості магнітних атомів у зразку.

Магнітні вимірювання, зокрема значення ефективного магнітного моменту на формульну одиницю, дає можливість розрахувати розподіл заліза за підгратками. В таблиці 7.15 наведено значення розподілу іонів заліза за підгратками, отриманого на основі X-променевої і магнітних вимірювань.

**Таблиця 7.15**

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

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

Вміст заліза в тетра- та октапідгратці, отриманий за результатами аналізу X-променевої і магнітних вимірювань, співпадають. Вищі значення вмісту Fe в тетрапідгратці для зразків складу  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.4}O_4$  і  $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$  отримані на основі X-променевої даних можна пояснити наступним чином: у випадку високих ступенів заміщення немагнітними іонами частина атомів заліза будуть містити в найближчому оточенні три і більше немагнітних сусідів. В такому разі залізо буде виключаються з магнітної взаємодії. Даний факт підтверджується результатами



мессбауерівської спектроскопії, оскільки на мессбауерівських спектрах при заміщенні з'являється парамагнітний дублет з малим значенням квадрупольного розщеплення, інтенсивність якого збільшується при збільшенні вмісту іонів магнію. Близькі значення вмісту заліза, локалізованого у підгратках шпінелі, що розраховані за двома незалежними методами, підтверджують достовірність отриманого результату.

Таким чином, результати досліджень впливу заміщення магнію на електричні та магнітні властивості синтезованих нанорозмірних феритів показали:

Дипольно-орієнтаційна і міжгранична поляризації є відповідальними за поляризаційні процеси досліджуваних зразків. Високі значення діелектричної проникності при малих частотах викликані, в основному, за рахунок накопичення носіїв заряду на міжфазних і міжзеренних границях, питома вага яких збільшується при зменшенні розмірів частинок. У випадку наночастинок вплив поверхні стає особливо відчутним і значення діелектричної проникності набуває порядку  $10^5 - 10^7$ . Електронний обмін  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ , що існує у феритах, викликає локальне зміщення у фериті в напрямку прикладеного електричного поля і є відповідальним за процеси поляризації і провідності.

Температурний характер провідності літєвого фериту, заміщеного іонами магнію, подібний до напівпровідникового, однак основна відмінність між ними полягає в тому, що при зростанні температури у феритах концентрація носіїв заряду не змінюється, а зростання провідності з температурою пов'язане зі збільшенням їх рухливості. Залежності Арреніуса для цих систем показали існування двох механізмів провідності. Один з них домінує при високих температурах (активаційний механізм провідності), а інший - стрибковий, домінування якого має місце при кімнатних і близьких до них температурах. Зміна механізму провідності проявляється на залежностях Арреніуса у зміні нахилу ділянок прямих до осі обернених температур. Енергії активації відрізняються для активаційного і стрибкового механізмів і мають значення 2,46 еВ для активаційного і 1,42 еВ для стрибкового механізмів. Стрибок електронів здійснюється по октапозиціях з довжиною стрибка  $\sim 2,950 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

Магнітні властивості немонотонно залежать від ступеня заміщення. Найбільше значення намагніченості насичення є у зразку із заміщенням  $x=0.4$ . Відповідальними за немонотонну зміну магнітних параметрів є катіонний розподіл і міжграткова непряма магнітна А-В взаємодія. Зменшення магнітних параметрів при збільшенні заміщення ( $x=0.6$ ) викликане загальним зменшенням кількості магнітних іонів.

Література до розділу

[103, 104, 210, 212, 247, 2361, 271 – 273, 346 – 408]

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

В даній роботі вперше встановлено загальні взаємозв'язки між способом і умовами отримання, структурно-морфологічними характеристиками і фізичними властивостями нанорозмірних літій-залізних шпінелей, заміщених іонами кобальту, нікелю, алюмінію і магнію. При цьому:

1. Встановлено, що отримані системи літій-залізного фериту  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ , синтезовані твердофазним і золь-гель автоспалювання методами, є однофазними шпінелями просторової групи  $\text{P4}_3\text{32}$ , причому в результаті синтезу методом ЗГА утворюються нанорозмірні стехіометричні порошки з високодосконалою структурою, високою дисперсністю та значною питомою площею поверхні.

2. Методом золь-гель автогоріння синтезовано кобальт-заміщені літієві ферити загального складу  $\text{Li}_{0.5-x/2}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.5-x/2}\text{O}_4$ , де  $x=0.0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0$ . Показано, що структура синтезованого матеріалу є чутливою до вмісту кобальту. Спостерігається трансформація структури від впорядкованої шпінелі  $\text{P4}_3\text{32}$  до розвпорядкованої  $\text{Fd3m}$ , що зумовлене локалізацією частини іонів кобальту в октапідгратці. Розміри кристалітів отриманих систем знаходяться в межах 36-43 нм.

3. Із збільшенням концентрації кобальту в літієвих феритах, синтезованих методом золь-гель автоспалювання, магнітні параметри, в тому числі ефективний магнітний момент на формульну одиницю збільшується до  $x \leq 0.8$ , а потім зменшується. Це пов'язано з тим, що іони  $\text{Co}^{2+}$ , що мають магнітний момент  $3\mu_B$ , заміщують немагнітний літій. Це призводить до збільшення результуючого магнітного моменту літій-кобальтового фериту. Однак, при заміщенні  $x=1,0$  заміщуються тільки іони заліза, магнітний момент якого  $5\mu_B$  і, в результаті, має місце зменшення магнітних характеристик. Заміщення іонами кобальту призводять до зростання ширини кривої перемагнічування і, в результаті, магнітом'який ферит трансформується у магнітожорсткий.

4. Показано, що значний вплив на морфологію нанорозмірних феритів синтезованих методом золь-гель автоспалювання чинить рН реакційного середовища.

Мінімальний розмір кристалітів має місце при синтезі в нейтральному середовищі (рН=7). Показана роль аміаку, присутність якого в розчині прекурсорів сприяє формуванню пористої структури ксерогелю шляхом збільшення хелатування катіонів металу з цитратами.

5. Заміщення іонів  $Ni^{2+}$  у базовий літєвий ферит відіграє важливу роль у зміні структури, що є відповідальною за діелектричні властивості нікель-заміщених феритів малих розмірів. При збільшенні вмісту Ni параметр ґратки зростає, що призводить до збільшення довжини стрибка електрона між сусідніми В позиціями.

6. Показано, що впровадження іонів  $Ni^{2+}$  замість  $Fe^{3+}$  призводить до важливих модифікацій електричних властивостей зразків, а саме до зміни механізму і типу провідності (від n- до p-типу). Зміна електричної провідності в Li-Ni феритах з температурою представлена на основі вузькозонного механізму провідності і пов'язана з формуванням малих поляронів.

7. Нанорозмірний ферит складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$  був синтезований методом цитрат гелю автоспалюванням при рН=7. Середній розмір кристалітів складав від 38 до 41 нм. Параметр ґратки, розмір кристалітів і густина зменшуються з вмістом Al, що пояснюється на основі іонного радіуса і густини іонів  $Al^{3+}$ .

8. Діелектричні властивості алюміній-заміщених зразків показали нормальну залежність від частоти, яка трактується з позицій теорії Купса і ґрунтується на моделі Максвелла-Вагнера. При збільшенні вмісту іонів алюмінію ас провідність зростає при переході від  $x=0$  до  $x=0,2$ . При збільшенні вмісту іонів алюмінію заміщення провідність алюміній-заміщених зразків зменшується.

9. Температурна залежність провідності і дійсної частини діелектричної проникності в області температур 350 – 400К носить аномальний характер, що дає підставу стверджувати про прояв сегнетоелектричних властивостей в даному околі температур.

10. У магній-заміщених літій залізних шпінелях встановлено існування двох механізмів провідності. Один з них домінує при високих температурах (активаційний

механізм провідності), а інший - стрибковий, домінування якого має місце при кімнатних і близьких до них температурах. Зміна механізму провідності проявляється на залежностях Арреніуса у зміні нахилу ділянок прямих до осі оберненої температури. Енергії активації відрізняються для активаційного і стрибкового механізмів і мають значення 2,46 еВ для активаційного і 1,42 еВ для стрибкового механізмів. Стрибок електронів здійснюється по октапозиціях з довжиною стрибка  $\sim 2,950 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

11. У випадку заміщення іонами магнію атомів заліза у літій залізних шпінелях магнітні властивості немонотонно залежать від ступеня заміщення. Найбільше значення намагніченості насичення спостерігається у зразку при заміщенні  $x=0.4$ . Відповідальними за немонотонну зміну магнітних параметрів є катіонний розподіл і міжграткова непряма магнітна А-В взаємодія. Зменшення магнітних параметрів при збільшенні заміщення ( $x=0.6$ ) викликане загальним зменшенням кількості магнітних іонів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Patil K.C., Hegde M.S., Tanu Rattan, Aruna S.T. Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications. *Singapore: World Scientific*. 2008.
2. Merzhanov A.G., Mukasyan A.S. Combustion of solid flame. *Moscow: Torus Press*; 2007. P.336.
3. Mukasyan A.S., Martirosyan K., editors. Combustion of heterogeneous systems: fundamentals and applications for material synthesis. *Kerala, India: Transworld Research Network*. 2007. P.234.
4. Borisov A.A., De Luca L, Merzhanov A.G., editors. *Self-propagating hightemperature synthesis of materials*. *New York: Taylor and Francis*; 2002. P.337.
5. Segadaes A.M. Oxide powder synthesis by the combustion route. *Eur Ceram News Lett*. 2006. V.9. P.1–5.
6. Varma A., Diakov V., Shafirovich E. Heterogeneous combustion: recent developments and new opportunities for chemical engineers. *AIChE J* 2005. V.51. P.2876–84.
7. Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. Combustion synthesis: an update. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2002. V.6. P.507–12.
8. Merzhanov AG, Borovinskaya IP, Sytchev AE. SHS of nano-powders. In: Baumard J-F, editor. *Lessons in nanotechnology from traditional materials to advanced ceramics*. *Dijon, France: Techna Group Sr*. 2005. P. 1–27.
9. Mukasyan AS, Rogachev AS. Discrete reaction waves: gasless combustion of solid powder mixtures. *Prog Energ Comb Sci*. 2008. V.34. P.377–416.
10. Filimonov IA, Kidin NI. High-temperature combustion synthesis: generation of electromagnetic radiation and the effect of external electromagnetic fields. *Comb Explos Shock Waves* 2005. V. 41. P.639–56.
11. Ekambaram S, Patil KC, Maaza M. Synthesis of lamp phosphors: facile combustion approach. *J Alloys Comp*. 2005. P. 39381–92.

12. Mukasyan AS, Epstein P, Dinka P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proc Comb Inst*. 2007. V.31. P.1789–95.
13. Roth P. Particle synthesis in flames. *Proceed Combust Inst* 2007. V.31.P.1773–88.
14. Sun Z, Axelbaum BH, Chao A. A multicomponent sectional model applied to flame synthesis of nanoparticles. *Proc Comb Inst*. 2002. V.29. P.1063–9.
15. Stobierski L, Wegrzyn Z, Lis J, Buck M. SHS synthesis of nanocomposite AlN–SiC powders. *Int J Self-Prop High-Temp Synth* 2001. V.10. P.217–28.
16. Bernard F, Gaffet E. Mechanical alloying in SHS research. *Int J Self-Prop HighTemp Synth* . 2001. V.10. P.109–32.
17. Borovinskaya IP, Ignat'eva TI, Vershinnikov VI, Khurtina GG, Sachkova NV. Preparation of ultra fine boron nitride powders by self-propagating hightemperature synthesis. *Inorg Mater* 2003. V.39. P.588–93.
18. Nersisyan HH, Lee JH, Won CW. SHS for a large-scale synthesis method of transition metal nanopowders. *Int J Self-Prop High-Temp Synth*. 2003. V.12. P.149–58
19. Nersisyan HH, Lee JH, Won CW. The synthesis of nanostructured molybdenum under self-propagating high-temperature synthesis mode. *Mater Chem Phys*. 2005.V.89. P.283–8.
20. Nersisyan HH, Lee JH, Won CW. A study of tungsten nanopowder formation by self-propagating high-temperature synthesis. *Combust Flame* 2005. V.142. P,241–8.
21. Nersisyan HH, Won HI, Won CW, Lee JH. Study of the combustion synthesis process of nanostructured WC and WC-Co. *Mater Chem Phys* 2005. V.94. P.153–8.
22. Martirosyan KS, Luss D. Carbon combustion synthesis of oxides: process demonstration and features. *AIChE J* 2005. V.51. P.2801–10.
23. Martirosyan KS, Luss D. Carbon combustion synthesis of oxides. US2006/0097419 A1 2006.

24. Muenchausen RE, McKigney EA, Jacobsohn LG, Blair MW, Bennett BL, Cooke DW. Science and application of oxyorthosilicate nanophosphors. *IEEE Trans Nucle Sci* 2008. V.55. P.1532–5.
25. Song H, Chen D. Combustion synthesis and luminescence properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphor. *Lumin* 2007. V.22.P.554–8.
26. Qiu Z, Zhou Y, Lü M, Zhang A, Ma Q. Combustion synthesis of threedimensional reticular -structured luminescence SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Dy nanocrystals. *Solid State Sci* 2008. V.10. P.629–33.
27. Ekambaram S. Solution combustion synthesis and luminescent properties of perovskite red phosphors with higher CRI and greater lumen output. *J Alloys Comp* 2005. V.390. L7–9.
28. Jin Y, Qin WP, Zhang JS, Wang Y, Cao CY. Synthesis of Gd<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanospheres via a facile combustion method and optical properties. *J Solid State Chem.* 2008. V.181.P.724–9.
29. Lou X.M., Chen D.H. Synthesis of CaWO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> phosphor powders via a combustion process and its optical properties. *Mater Lett.* 2008.V.62. P.1681–4.
30. Qiu Z, Zhou Y, Lu M, Zhang A, Ma Q. Combustion synthesis of long-persistent luminescent MA<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, R<sup>3+</sup> (M = Sr, Ba, Ca, R = Dy, Nd and La) nanoparticles and luminescence mechanism research. *Acta Mater.* 2007. V.55.P. 2615–20.
31. Krsmanovi' C. R, Morozov V.A., Lebedev O.I., Polizzi S, Speghini A, Bettinelli M, et al. Structural and luminescence investigation on gadolinium gallium garnet nanocrystalline powders prepared by solution combustion synthesis. *Nanotech.* 2007. V.18. P.325604–13.
32. Xu L, Wei B, Zhang Z, Lü Z, Gao H, Zhang Y. Synthesis and luminescence of europium doped yttria nanophosphors via a sucrose-templated combustion method. *Nanotech.* 2006. V.17.P.4327–31.



33. Liu B, Zhang Y, Zhang L. Characteristics of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3δ</sub>–La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3δ</sub> composite cathode for solid oxide fuel cell. *J Power Sour.* 2008. V.175. P.189–95.
34. Saha S, Ghanawat SJ, Purohit RD. Solution combustion synthesis of nanoparticle La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> powder by a unique oxidant-fuel combination and its characterization. *J Mater Sci.* 2006. V.41. P.1939–43.
35. Nair S.R., Purohit R.D., Tyagi A.K., Sinha P.K., Sharma B.P. Role of glycine-to-nitrate ratio in influencing the powder characteristics of La(Ca)CrO<sub>3</sub>. *Mater Res Bull.* 2008.V.43. P.1572–82.
36. Mohebbi H, Ebadzadeh T, Hesari FA. Synthesis of nano-crystalline (Ni/NiO)-YSZ by microwave-assisted combustion synthesis method: the influence of pH of precursor solution. *J Power Sour.* 2008. V.178. P.64–8.
37. Lan A, Mukasyan A.S.. Perovskite-based catalysts for direct methanol fuel. *J Phys Chem. C.* 2007. V.111. P.9573–82.
38. Agrafiotis C, Roeb M, Konstandopoulos A.G., Nalbandian L, Zaspalis V.T., Sattler C, et al. Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors. *Solar Energy.* 2005. V.79. P.409–21.
39. A. Abu El-Fadl, A.M. Hassan, M.H. Mahmoud, T. Tatarchuk, I.P. Yaremiy, A.M. Gismelssed, M.A. Ahmed, Synthesis and magnetic properties of spinel Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.0 ≤ x ≤ 1.0) nanoparticles synthesized by microwave combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2019. V. 471. № 1. P. 192-199.
40. Wen Y.X., Xiao H, Gan Y.L., Su H.F., Wang F. Self-propagating high temperature synthesis of LiCoO<sub>2</sub> as cathode material for lithium ion batteries. *J Inorg Mater.* 2008. V.23. P.286–90.
41. Wang C.M., Chung S.L. Dye-sensitized solar cell using a TiO<sub>2</sub> nanocrystalline film electrode prepared by solution combustion synthesis. In: *Technical proceedings of the nanotechnology conference and trade show.* 2007. V. 4;. P. 606–9.

42. Nagabhushana B, Sreekanth Chakradhar R.P., Ramesh K.P., Prasad V, Shivakumara C, Chandrappa G.T. Magneto-resistance studies on barium doped nanocrystalline manganite. *J Alloys Comp.* 2008. V.450. P.364–8.
43. Dinka P, Mukasyan A.S. In situ preparation of oxide-based supported catalysts by solution combustion synthesis. *J Phys Chem. B.* 2005. V.109. P.21627–33.
44. Sharma S, Hegde M.S. Single step direct coating of 3-way catalysts on cordierite monolith by solution combustion method: high catalytic activity of Ce<sub>0.98</sub>Pd<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>d. *Catal Lett.* 2006. V.112. P.69–75.
45. Russo N, Mescia D, Fino D, Saracco G, Specchia V. N<sub>2</sub>O decomposition over perovskite catalysts. *Ind Eng Chem Res.* 2007. V.46. P.4226–31.
46. Ribeiro NFP, Souza MMVM, Schmal M. Combustion synthesis of copper catalysts for selective CO oxidation. *J Power Sour.* 2008. V.179. P.329–34.
47. Roy S, Hegde M.S. Pd ion substituted CeO<sub>2</sub>: a superior de-NO<sub>x</sub> catalyst to Pt or Rh metal ion doped ceria. *Catal Commun.* 2008. V. 9. P.811–5.
48. Schuyten S, Dinka P, Mukasyan A.S., Wolf E. A novel combustion synthesis preparation of CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Pd for oxidative hydrogen production from methanol. *Catal Lett.* 2008. V.121. P.189–98.
49. Chen Y.Z., Zhou W, Shao Z.P., Xu N.P. Nickel catalyst prepared via glycine nitrate process for partial oxidation of methane to syngas. *Catal Commun.* 2008. V.9. P.1418–25.
50. Naik M.A., Mishra B.G., Dubey A. Combustion synthesized WO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> nanocomposites as catalyst for the solvent-free synthesis of coumarins. *Collo Surf A Physicochem Eng.* 2008. V.317. P.234–8.
51. Morales W, Cason M, Aina O, de Tacconi N.R., Rajeshwar K. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline WO<sub>3</sub>. *J Am Chem Soc.* 2008. V.130. P.6318–9.
52. Aarthi T, Madras G. Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano-TiO<sub>2</sub>. *Catal Commun.* 2008. V.9. P.630–4.

53. Nagappa B, Chandrappa G.T. Mesoporous nanocrystalline magnesium oxide for environmental remediation. *Micropor Mesopor Mater.* 2007. V.106. P.212–8.
54. Aruna S.T., Bindu C.N., Ezhil Selvi V, William Grips V.K., Rajam K.S. Synthesis and properties of electrodeposited Ni/ceria nanocomposite coatings. *Surf Coat Technol.* 2006. V.200. P.6871–80.
55. Aruna S.T., William Grips V.K., Ezhil Selvi V., Rajam K.S. Synthesis and properties of electrodeposited nickel/yttria doped ceria nanocomposite coatings. *J Appl Electrochem.* 2007. V.37. P.991–1000.
56. Aruna S.T., William Grips V.K., Rajam K.S. Ni-based electrodeposited composite coating exhibiting improved microhardness, corrosion and wear resistance. *J Alloys Comp.* 2009. V. 468. N. 1–2. P. 546-
57. Luo Z-L, Geng B, Bao J, Gao C. Parallel solution combustion synthesis for combinatorial materials studies. *J Comb Chem.* 2005. V.7. P.942–6.
58. Pine T, Lu X, Daniel R, Mumm G, Scott BrouwerJ. Emission of pollutants from glycine–nitrate combustion synthesis processes. *J Am Ceram Soc.* 2007. V.90. P.3735–40.
59. Ianos R, Lazau I, Pacurariu C, Barvinschi P. Peculiarities of  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  formation by using low-temperature combustion synthesis. *Eur J Inorg Chem.* 2008. V.6. P.925–30
60. Edriss M, Norouzbeigi R. Synthesis and characterization of alumina nanopowders by combustion of nitrate-amino acid gels. *Mater Sci Pol.* 2007. V.25. P.1029–40.
61. Ma J, Jiang C, Zhou X, Meng G, Liu X. A facile combustion synthesis of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  powders by in situ assembly of polymer. *J Alloys Comp.* 2008. V.455. P.364–8.
62. Vivekanandhan S, Venkateswarulu M, Satyanarayana N. Ammonium carboxylates assisted combustion process for the synthesis of nanocrystalline  $\text{LiCoO}_2$  powders. *Mater Chem Phys.* 2008. V.109. P.141–8.
63. Aruna S.T., Rajam K.S. Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  nanocomposite. *Mater Res Bull.* 2004. V.39.P.157–67.

64. Sasikumar S, Vijayaraghavan R. Solution combustion synthesis of bioceramic calcium phosphates by single and mixed fuels—a comparative study. *Ceram Int*. 2008. V.34. P.1373–9.
65. Devi P.S., Banerjee S. Search for new oxide-ion conducting materials in the ceria family of oxides. *Ionics*. 2008. V.14. P.73–8.
66. Ianos R, Lazau I, Pacurariu C, Barvinschi P. Application of new organic fuels in the direct  $MgAl_2O_4$  combustion synthesis. *Eur J Inorg Chem*. 2008. V.6. P.931–8.
67. Mukasyan A.S., Dinka P. Apparatus for synthesizing nanopowder, has carrier substrate, solution applicator, dryer and combustion chamber having ignition source for igniting impregnated carrier substrate to initiate combustion synthesis. WO2007019332-A1.
68. Burkes D.E., Moore J.J., Ayers R.A. Method for producing calcium phosphate powders using an auto-ignition combustion synthesis reaction. US2008/ 0112874 A1.
69. Badini C, Fino P, Pavese M, Biamino S, Saracco G. Deposition of catalyst oxide, e.g. cerium oxide, on porous support of catalytic device, e.g. catalytic trap for diesel soot, the oxide being synthesized in situ by combustion process. WO200608488999-A1.
70. Badini C, Fino P, Biamino S, Sabbadini S, Zanon G. Formation of protective layer on metallic substrate for turbine used in aerospace field, involves contacting substrate with aqueous solution containing salt and/or alkoxide and organic substance having carbonyl or amino group. EP1679390-A2; CA2530086-A1; US2007048535-A1.
71. Chandrappa G.T. Method of preparing nanocrystalline MgO and ZnO products and using same for removing fluoride and arsenic from contaminated water. 007261/DEL/2007.
72. Kingsley J.J., Patil K.C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$ -alumina and related oxide materials. *Mater Lett*. 1988. V.6. P.427–32.
73. Guo X, Qi Y, Li X, et al. Preparation, characterization and photocatalytic properties of nanometer zinc ferrite. *Journal of University of Science and Technology Beijing*. 2004. V.11, №5. P. 474– 476.

74. Hwang C-C., Tsai J-S, Huang T-H, et al. Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite powder — influence of oxygen balance value. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. V.178, №1. P.382–389.
75. Costa A. C. F. M., Morelli M. R, Kiminami R. H. G. A. Combustion synthesis: Effect of urea on the reaction and characteristics of Ni–Zn ferrite powders. *Journal of Materials Synthesis and Processing*. 2001. V. 9, №6. P.347–352.
76. Selvan R. K., Augustin C O, Berchmans L J, et al. Combustion synthesis of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Materials Research Bulletin*. 2003. V.38, №1. P. 41–54.
77. Mangalaraja R. V., Ananthakumar S, Manohar P, et al. Initial permeability studies of Ni–Zn ferrites prepared by flash combustion technique. *Materials Science and Engineering A*. 2003. V.355, № 1–2. P.320–324.
78. Mangalaraja R.V., Ananthakumar S, Manohar P, et al. Characterization of Mn<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by flash combustion technique. *Materials Science and Engineering A*. 2004. V.367, №1– 2. P.301–305.
79. Sertkol M., Kōseoglu Y, Baykal A, et al. Synthesis and magnetic characterization of Zn<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano particles via microwaveassisted combustion route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. V.322, №7. P.866–871.
80. Costa A. C. F. M., Silva V J, Xin C C, et al. Effect of urea and glycine fuels on the combustion reaction synthesis of Mn–Zn ferrites: Evaluation of morphology and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. V.495, №2. P.503–505.
81. Wu K. H., Ting T H, Li M. C., et al. Sol–gel auto-combustion synthesis of SiO<sub>2</sub>-doped NiZn ferrite by using various fuels. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006. V.298, №1. P.25– 32.
82. Srinivas Reddy, G., Sharma, H., Bhaskar, P., & Manjunatha, M. (2020). Effect of type of fuel used and calcination temperature on the disorder-order transformation of zinc aluminate spinel during combustion synthesis. *Materials Chemistry and Physics*, 253, 123388. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123388>.

83. Costa A. C. F. M., Morelli M R, Kiminam R H G A. Microstructure and magnetic properties of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthesized by combustion reaction. *Journal of Materials Science*. 2007. V.42, №3. P.779–783.
84. George M., Mary John A, Nair S S, et al. Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol–gel synthesized  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006. V.302, №1. P.190–195.
85. A. Kumar Das, R. Govindaraj, A. Srinivasan, Structural and magnetic properties of solgel derived  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2017. V. 451, P. 526-531.
86. Qamar, S., Akhtar, M. N., Batoor, K. M., & Raslan, E. H. (2020). Structural and magnetic features of Ce doped Co-Cu-Zn spinel nanoferrites prepared using sol gel self-ignition method. *Ceramics International*, 46(10), 14481–14487. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.246>.
87. Patil J. Y., Khandekar M S, Mulla I S, et al. Combustion synthesis of magnesium ferrite as liquid petroleum gas (LPG) sensor: Effect of sintering temperature. *Current Applied Physics*. 2012. V.12, №1. P.319–324.
88. Hwang C. C., Wu T Y, Wan J, et al. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. *Materials Science and Engineering B*. 2004. V.111, №1. P.49–56.
89. Wu K. H., Ting T H, Yang C C, et al. Effect of complexant/fuel on the chemical and electromagnetic properties of  $\text{SiO}_2$ -doped Ni–Zn ferrite. *Materials Science and Engineering B*. 2005. V.123, №3. P.227–233.
90. Costa A. C. F. M., Vieira D A, Silva V J, et al. Synthesis of the Ni–Zn–Sm ferrites using microwaves energy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V.483, №1–2. P.37–39.
91. Costa A. C. F. M., Silva V J, Xin C C, et al. Effect of urea and glycine fuels on the combustion reaction synthesis of Mn–Zn ferrites: Evaluation of morphology and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. V.495, №2. P.503–505.

92. Hu P., Pan D, Wang X F, et al. Fuel additives and heat treatment effects on nanocrystalline zinc ferrite phase composition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011. V.323, №5. P.569–573.

93. Verma S., Karande J, Patidar A, et al. Low-temperature synthesis of nanocrystalline powders of lithium ferrite by an autocombustion method using citric acid and glycine. *Materials Letters*. 2005. V.59, №21. P.2630–2633.

94. Costa A. C. F. M., Leite A M D, Ferreira H S, et al. Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. V.28, №10. P.2033–2037.

95. Gingasu, Dana Mindru, Ioana Culita, Daniela Patron, Luminita Calderon-Moreno, Jose Maria Preda, Silviu Oprea, Ovidiu Osiceanu, Petre Morena Pineda, Eufemio. Investigation of nanocrystalline zinc chromite obtained by two soft chemical routes. *Materials Research Bulletin*. 2013. V.49. P. 0025-5408.

96. Kambale R. C., Adhate N R, Chougule B K, et al. Magnetic and dielectric properties of mixed spinel Ni–Zn ferrites synthesized by citrate-nitrate combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. V.491, №1–2. P.372–377.

97. Qiu J., Liang L, Gu M. Nanocrystalline structure and magnetic properties of barium ferrite particles prepared via glycine as a fuel. *Materials Science and Engineering A*. 2005. V.393, №1–2. P.361–365.

98. Yue Z., Li L, Zhou J, et al. Preparation and characterization of NiCuZn ferrite nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate–citrate gels. *Materials Science and Engineering B*. 1999. V.64, №1. P.68–72.

99. Liu C., Zou B, Rondinone A J, et al. Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings. *Journal of the American Chemical Society*. 2000. V.122, №26. P.6263–6267.

100. Azadmanjiri J., Seyyed Ebrahimi S A, Salehani H K. Magnetic properties of nanosize NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles synthesized by sol–gel auto combustion method. *Ceramics International*. 2007. V.33, №8. P.1623–1625.

101. Xue H., Li Z, Wang X, et al. Facile synthesis of nanocrystalline zinc ferrite via self-propagating combustion method. *Materials Letters*. 2007. V.61, №2. P.347–350.

102. Liu J., Zhang W, Guo C, et al. Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol–gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M). *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V.479, № 1–2. P.863–869.

103. Waqas H., Qureshi A H. Influence of pH on nanosized Mn–Zn ferrite synthesized by sol–gel auto combustion process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009. V.98, №2. P.355–360.

104. Yue Z., Guo W, Zhou J, et al. Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol–gel combustion process: the influence of pH value of solution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. V.270, №1–2. P.216–223.

105. Kapse V. D., Ghosh S A, Raghuwanshi F C, et al. Nanocrystalline spinel Ni<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: A novel material for H<sub>2</sub>S sensing. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V.113, №2–3. P.638–644.

106. Vivekanandhan S., Venkateswarlu M, Satyanarayana N. Effect of ethylene glycol on polyacrylicacid based combustion process for the synthesis of nano-crystalline nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). *Materials Letters*. 2004. V.58, №22–23. P.2717–2720.

107. Vijaya Bhasker Reddy P., Ramesh B, Gopal Reddy C. Electrical conductivity and dielectric properties of zinc substituted lithium ferrites prepared by sol–gel method. *Physica B: Condensed Matter*. 2010. V.405, №7. P.1852–1856.

108. Kadu A. V., Jagtap S V, Chaudhari G N. Studies on the preparation and ethanol gas sensing properties of spinel Zn<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials. *Current Applied Physics*. 2009. V.9, №6. P.1246–1251.



109. Wu K. H., Yu C H, Chang Y C, et al. Effect of pH on the formation and combustion process of sol–gel auto-combustion derived NiZn ferrite/SiO<sub>2</sub> composites. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. V.177, №11. P.4119–4125.

110. Costa A. C. F. M., Tortella E, Morelli M R, et al. Effect of heating conditions during combustion synthesis on the characteristics of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders. *Journal of Materials Science*. 2002. V.37, №17. P.3569–3572.

111. Toksha B. G., Shirsath S E, Patange S M, et al. Structural investigations and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol–gel auto combustion method. *Solid State Communications*. 2008. V.147, №11–12. P.479–483.

112. Xiang J., Shen X, Meng X. Preparation of Co-substituted MnZn ferrite fibers and their magnetic properties. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V.114, №1. P.362–366.

113. Zhang G., Li C, Cheng F, et al. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tubes: Synthesis and application to gas sensors with high sensitivity and low-energy consumption. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007. V.120, №2. P.403–410.

114. Xiang J., Shen X, Song F, et al. One-dimensional NiCuZn ferrite nanostructures: Fabrication, structure, and magnetic properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2010. V.183, №6. P.1239–1244.

115. Zhang C-Y., Shen X-Q, Zhou J-X, et al. Preparation of spinel ferrite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fibres by organic gel-thermal decomposition process. *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. 2007. V.42, №1. P.95–100.

116. Nilar Lwin, Radzali Othman, Ahmad Fauzi Mohd Noor, Srimala Sreekantan, Tan Chou Yong, Ramesh Singh, Chin-Che Tin Influence of pH on the physical and electromagnetic properties of Mg–Mn ferrite synthesized by a solution combustion method. *Materials Characterization*. 2015. V.110. P.109–115.

117. Manish Srivastava, Animesh K. Ojha, S. Chaubey, Prashant K. Sharma, Avinash C. Pandey Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase cobalt doped lithium ferrites nanoparticles synthesized by sol–gel method. *Materials Science and Engineering B*. 2010. V.175. P.14–21.

118. Wu K.H., Yu C.H., Chang Y.C, Horng D.N. Effect of pH on the formation and combustion process of sol–gel auto-combustion derived NiZn ferrite/SiO<sub>2</sub> composites. *J. Solid State Chem.* 2004. V.177. P.4119–4125.

119. Wu K.H., Huang W.C., Wang G.P., Wu T.R. Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase cobalt doped lithium ferrites nanoparticles synthesized by sol–gel method. *Mater. Res. Bull.* 2005. V.401. P.822–1831.

120. Ferreira, L. S., Silva, T. R., Silva, V. D., Simões, T. A., Araújo, A. J. M., Morales, M. A., & Macedo, D. A. (2020). Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M = Cu, Co, Ni). *Advanced Powder Technology*, 31(2), 604–613. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.11.015>.

121. Xu G., Ma H., Zhong M., Zhou J., Yue Y., He Z. Influence of pH on characteristics of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder prepared by sol–gel auto-combustion. *J. Magn. Mater.* 2006. V.301. P.383–388.

122. Yu H.F, Huang K.C. Effects of pH and citric acid contents on characteristics of ester-derived BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder. *J. Magn. Mater.* 2003. V.260. P.455–461.

123. Faiyas A.P.A. Vinod E.M., Joseph J., Ganesan R., Pandey R.K. Dependence of pH and surfactant effect in the synthesis of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles and its properties. *J. Magn. Mater.* 2010. V.322. P.400–404.

124. Aravind G., Raghasudha M., Ravinde D., Vijaya Kumar R. Magnetic and dielectric properties of Co doped nano crystalline Li ferrites by auto combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2016. V.406. P.110–117.

125. Aravind G., Raghasudha M., Ravinder D. Electrical transport properties of nano crystalline LiNi ferrites. *Journal of Materiomics.* 2015. V.xx, P. 1e9.

126. Nilar Lwin, Radzali Othman, Ahmad Fauzi Mohd Noor, Srimala Sreekantan, Tan Chou Yong, Ramesh Singh, Chin-Che Tin Influence of pH on the physical and electromagnetic properties of Mg–Mn ferrite synthesized by a solution combustion method. *Materials Characterization.* 2015. V.110. P.109–115.

127. Hsiang H.I., Tsai J.Y. Titanate coupling agent effects on nonaqueous CoZn ferrite suspensions dispersion. *J. Mater. Sci.* 2006. V.41. P. 6339–6346.
128. Radyum I., Putri R.A.S., Wahyu B.W., Agus S., Nurul T.R. Effect of PH variation on particle size and purity of nano zinc oxide synthesized by sol–gel. *IJET*. 2012. V.12. P.5–9.
129. M.R. Loghman-Estarki, S. Torkian, R.A. Rastabi, A. Ghasemi, Effect of annealing temperature and copper mole ratio on the morphology, structure and magnetic properties of  $Mg_{0.5-x}Cu_xZn_{0.5}Fe_2O_4$  nanoparticles prepared by the modified Pechini method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 442. N 15. P. 163-175.
130. A.Sutka, G. Mezinskis. Sol–gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. *Front Mater Sci*, 2012, 6(2): 128-141.
131. S.V. Bhandare, R. Kumar, A.V. Anupama, H.K. Choudhary, V.M. Jali, B. Sahoo, Annealing temperature dependent structural and magnetic properties of  $MnFe_2O_4$  nanoparticles grown by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V, 433, N 1. P. 29-34.
132. S. Anandan, T. Selvamani, G.Guru Prasad, A. M. Asiri, J. J. Wu, Magnetic and Catalytic Properties of Inverse Spinel  $CuFe_2O_4$  Nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 432. N 15. P. 437-443.
133. Thakur S., Katyal S. C., Singh M. Structural and magnetic properties of nano nickel–zinc ferrite synthesized by reverse micelle technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. V.321, №1, P.1–7.
134. Nejeh Hamdaoui, Yashar Azizian-Kalanderagh, Mouadh Khelifi, Lotfi Beji Cd-doping effect on morphologic, structural, magnetic and electrical properties of  $Ni_{0.6-x}Cd_xMg_{0.4}Fe_2O_4$  spinel ferrite ( $0 \leq x \leq 0.4$ ). *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V.803. P.964e970.
135. Md.D. Rahaman, T. Nusrat, R. Maleque, A.K.M. Akther Hossain, Investigation of structural, morphological and electromagnetic properties of  $Mg_{0.25}Mn_{0.25}Zn_{0.5-x}Sr_xFe_2O_4$  Ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 451. N 1. P. 391-406.

136. Xiangyu Dua, Hua Sua, Huaiwu Zhanga, Yulan Jinga, Zhenhua Zhoua, Gongwen Gana, Xiaoli Tanga. Effects of Li-ion substitution on the microwave dielectric properties of lowtemperature sintered ceramics with nominal composition  $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{SiO}_4$  *Ceramics International*. 2017. V.44. N2.

137. S.A. Mazen, H.A. Dawoud and N.I. Abu-Elsaad, Thermoelectric Power and DC Conductivity of Li-Cu ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 428. N 15. P. 119-124.

138. E. De Fazio, P.G. Bercoff, S.E. Jacobo a Electromagnetic properties of manganese–zinc ferrite with lithium substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011. V.323. P.2813–2817

139. D.U.Tulyaganov, S.Agathopoulos J.M.Ventura M.A.Karakassides O.Fabrichnaya J.M.F.Ferreira. Synthesis of glass–ceramics in the  $\text{CaO–MgO–SiO}_2$  system with  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{CaF}_2$  additives. *Journal of the European Ceramic Society*. 2006. V. 26, N 8. P. 1463-1471.

140. Li, T. M., Zeng, W., Long, H. W., and Wang, Z. C. Nanosheet-assembled hierarchical  $\text{SnO}_2$  nanostructures for efficient gas-sensing applications. *Sens. Actuators B*. 2016. V.231. P.120–128. doi: 10.1016/j.snb.2016.03.003.

141. Dharamvir Singh Ahlawat, Rekha Kumari, Rachna Ahlawat, Indu Yadav. Synthesis and Characterization of Sol–Gel Prepared Silver Nanoparticles . *International Journal of Nanoscience*. 2014. V.13. N.01.

142. S. P. Gaikwad, S. R. Dhage, H. S. Potdar, Violet Samuel, V. Ravi. Co-Precipitation Method for the Preparation of Nanocrystalline Ferroelectric  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  Ceramics. *Journal of Electroceramics*. 2005. V. 14. P.83–87.

143. Vivek Vermaa, M. Abdullah Dar, Vibhav Pandeya, Anterpreet Singh, S. Annapoorni R.K. Kotnala. Magnetic properties of nano-crystalline  $\text{Li}_{0.35}\text{Cd}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$  ferrite prepared by modified citrate precursor method. *Materials Chemistry and Physics*. 2010. V.122. P.133.

144. Y.C. Venudhar, K. Satya Mohan. Dielectric behaviour of lithium– cobalt mixed ferrites. *Materials Letters*. 2002. V.54. P.135 – 139.

145. Yen-Pei Fu, Shao-Hua Hu. Electrical and magnetic properties of magnesium-substituted lithium ferrite. *Ceramics International*. 2010. V.36. N.4 P. 1311-1317.

146. N.I.Abu-Elsaad. Elastic properties of germanium substituted lithium ferrite. *Journal of Molecular Structure*. 2014. V. 1075. P. 546-550.

147. P. Iranmanesh, Sh. Tabatabai Yazdi, M. Mehran, S. Saeednia, Superior magnetic properties of Ni ferrite nanoparticles synthesized by capping agent-free one-step coprecipitation route at different pH values, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 449. N 1. P. 172-179.

148. M.Dasari, G.R.Gajula, D.H.Rao. Lithium ferrite: The study on magnetic and complex permittivity characteristics. *Processing and Application of Ceramics*. 2017. V.11, №1. P. 7-12.

149. Muhammad Tahir Farid, Ishtiaq Ahmad, Muddassra Kanwal, Ghulam Murtaza, Irshad Ali and Sajjad Ahmad Khan, The Role of Praseodymium Substituted Ions on Electrical and Magnetic Properties of Mg Spinel Ferrites by Sol-Gel Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. V. 428. N 15. P. 136-143.

150. M.H. Abdellatif, G.M. El-Komy, A.A. Azab, Magnetic Characterization of Rare Earth Doped Spinel Ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 442. N 15. P. 445-452.

151. Mohd. Hashim, M. Raghasudha, S.S. Meena, J. Shah, Sagar.E. Shirsath, S. Kumar, D. Ravinder, P. Bhatt, Alimuddin, R. Kumar, R.K. Kotnala, Influence of rare earth ion doping (Ce and Dy) on electrical and magnetic properties of cobalt ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 449. N 1. P. 319-327.

152. Thakur S., Katyal S C, Singh M. Structural and magnetic properties of nano nickel–zinc ferrite synthesized by reverse micelle technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. V.321, №1, P.1–7.

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

154. Mouallem-Bahout M., Bertrand S, Pena O. Synthesis and characterization of  $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  spinels prepared by citrate precursor. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. V.178, №4. P.1080–1086.

155. Gul I. H., Ahmed W, Maqsood A. Gul I H. Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by coprecipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008. V.320, №3–4. P.270–275.

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

157. Chavan S. M., BabrekarMK, More S S, et al. Structural and optical properties of nanocrystalline Ni–Zn ferrite thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. V.507, №1., P.21–25.

158. Thakur S., Katyal S C, Singh M. Structural and magnetic properties of nano nickel–zinc ferrite synthesized by reverse micelle technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. V.321, №1, P.1–7.

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

160. Yao Y.D., Ho J.C., Oliver S.A. Ferrimagnetic zinc ferrite fine pouders. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1995. Vol.36 №6 part 2. P. 3808-3810.

161. М.Г.Исаенко, Ю.А.Перлович, В.И.Скрытный. Рентгенографическое определение макронапряжений: учебное пособие. – М. Из-во МИФИ, 2007. 48 с.

162. Арисова В.Н. Структра и свойства КМ: учебное пособие/ В.Н.Арисова – Волгоград: ВолГТУ, 2008. 94 с

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

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

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

166. Kambale R.C., Song K.M., Koo Y.S., Hur N. Low temperature synthesis of nanocrystalline Dy<sup>3+</sup> doped cobaltferrite: structural and magnetic properties. *J. Appl.Phys.*2011. P.110053910–053910-7.

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

168. P.D. Baba, G.M. Argentina, *IEEE T. Magn.* 1972. M.8. P. 83.

169. Угорчук О.М., Угорчук В.В., Карпець М.В., Кайкан Л.С. (2015). Літієвий ферит у ролі катоду хімічних джерел струму: перспективи застосування золь-гель методу синтезу. *Журнал нано- та електронної фізики.* 7(2), 02012-1-02012-7.

170. І.М. Гасюк. Катодні матеріали літійових джерел струму на основі Li<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub>. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* 2006. V.4. № 3. P.616.

171. Morando, C., Cofrancesco, P., & Tealdi, C. (2020). Zn ion diffusion in spinel-type cathode materials for rechargeable batteries: the role of point defects. *Materials Today Communications*, 25, 101478. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101478>.

172. X. Wang, I. Gao, L. Li, H. Zheng, Z. Zhang, W. Yu, Y. Qian. Low temperature synthesis of metastable lithium ferrite: magnetic and electrochemical properties. *Nanotechnology.* 2005. V.16. P. 2677.

173. Е.Г. Ледовская, С.В. Габелков, Л.М. Литвиненко, Д.С. Логвинков, А.Г. Миронова, М.А. Одейчук, Н.С. Полтавцев, Р.В. Тарасов. Низкотемпературный синтез

магний-алюминиевой шпинели. *Вопросы атомной науки и техники*. 2006. V.15. № 1 P.160.

174. Гасюк, І. М., Угорчук, В. В., Угорчук, О. М., Кайкан, Л. С., Січка, М. Я., & Депутат, Б. Я. (2011). Визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в катодному матеріалі на основі Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 1 (8 (49)), 4-12.

175. В.С. Первов, И.В. Кедринский, Е.В. Манохина. “Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей”. *Неорганические Материалы*. 1997. Т. 33. №9. С. 1031-1040.

176. Гасюк І.М., Угорчук В.В., Кайкан Л.С., Депутат Б.Я. (2010). Структурне моделювання процесу розряду в літій-іонних джерелах живлення. *Фізика і хімія твердого тіла*. 11(2). 493-498

177. Гасюк І.М., Угорчук В.В., Угорчук О.М., Кайкан Л.С. (2011). Визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> методами циклічної вольтамперометрії та спектроскопії електродного імпедансу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 12(1). 244-252.

178. H.F. Zhang, H.L. Yan, H. Yu, Z.W. Ji, Q.M. Hu, N. Jia. The effect of Co and Cr substitutions for Ni on mechanical properties and plastic deformation mechanism of FeMnCoCrNi high entropy alloys. *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. V.48 P.146-155

179. J. Liu, W. Zhang, C. Guo, et al. Tailoring the damping and mechanical properties of porous NiTi by a phase leaching process. *J. Alloy. Compnd.* 2009. V.479. P. 863.

180. Alexander G. Bannov, Maxim V. Popov & Pavel B. Kurmashov . Thermal analysis of carbon nanomaterials: advantages and problems of interpretation. *J. Thermal Analysis Calorimetry*. 2020. V.142. P.349-370.

181. Гасюк, І., Бойчук, А., Бойчук, Т., Яремій, І., Кайкан, Л., & Угорчук, В. (2015). Вплив умов синтезу на структуру Fe-заміщеної літій-марганцевої шпінелі. *Журнал фізики та інженерії поверхні*, 12(4), 535-541. Retrieved from <https://periodicals.karazin.ua/pse/article/view/1483>.



182. W.A. Dollase. Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model. 1986. *J. Appl. Cryst.* V.19. P. 267

183. В.С. Дубасова, Е.В. Махонина, В.С. Первов и др. Исследование поведения литий-марганцевых шпинелей в качестве материала литий-ионных аккумуляторов. *Электрохимическая энергетика*. 2002. V.2. № 3, 111.

184. И. М. Гасюк, В. В. Угорчук, Ю. И. Стрелецкий [и др.] Автоматизированная многоканальная установка циклирования электрохимических ячеек. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2007. Т. 115. № 3. С. 8–10.

185. И. М. Гасюк В.В. Угорчук, Ю. И. Стрелецкий [и др.]. Вариант разработки автоматизированной многоканальной установки циклирования электрохимических ячеек. *Датчики и системы*. 2007. Т.97, №6.– С.39–40.

186. Гасюк, І.М. Січка, М.Я. Угорчук, В.В. Кайкан, Л.С. Бойчук, А.М. (2012). Зміна електрохімічних параметрів та провідних властивостей комірки з катодом на основі MgF<sub>2</sub> у процесі циклювання. *Журнал нано- та електронної фізики*. 4(2), 02018(бсс).

187. Химические применения мессбауэровской спектроскопии [Текст] / Перевод с англ. Б. И. Рогозева [и др.] ; Под ред. чл.-кор. АН СССР В. И. Гольданского [и др.]. - Москва : Мир, 1970. - 502 с.

188. В. И. Николаев, В. С. Русаков. Мессбауэровские исследования ферритов. *Издательство Московского университета*. Москва, 1985.

189. Gasyuk, I. M., Boychuk, A. M., Uhorchuk, V. V., Kaykan, L. S., Tsap, V. A., & Boychuk, T. Ya. (2016). X-Ray and Mössbauer Studies of Iron-Containing Lithium—Manganese Spinel. *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii*, 36(1), 77–88. <https://doi.org/10.15407/mfint.36.01.0077>

190. S.C.Watawe, B.D.Sarwade, S.S.Bellad Microstructure and magnetic properties of Li-Co ferrites. *J.Matter.Chem.Phys.* 2000. V.65. P.173-177.

191. Гасюк І.М., Січка М.Я., Угорчук В.В., Кайкан Л.С. (2011). Вплив густини струму на розрядні характеристики літєвих джерел струму з катодом на основі MgF<sub>2</sub>. *Фізика і хімія твердого тіла*. 12(4). 1092-1096.
192. M.M.Hessien, M.M.Rashad, K.El-Barawy. Influence of manganese substitution and annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites. *J.Magn.Magn,Mater*. 2008. V.320. P. 1615-1621.
193. O.F.Caltun, L.Stancu Study of the microstructure and of the permeability spectra of Ni-Zn-Cu ferrites. *J.Magn.Magn,Mater*. 2002. V.242. P. 160-162.
194. S.S.Bellad, S.C.Walawe, B.K.Chougule. Microstructure and permeability studies of mixed Li-Cd ferrite. *J.Magn.Magn,Mater*. 1999. V.195. P. 57-64.
195. M.Bahgat, F.E.Farghaly, S.M.Abdel Basir. Synthesis, characterization and magnetic properties of microcrystalline lithium cobalt ferrite from spent lithium-ion batteries. *J.Mater Process/Technol*. 2007. V.183. P.117-121.
196. P.P.Hancare, R.P.Patil Magnetic and dielectric properties of nanophase manganese-substituted lithium ferrite. *J.Magn.Magn,Mater*. 2009. V.321. P.3270-3273.
197. B.D.Cullity. Introduction to Magnetic Materials. Addison-Wesley. MA. 1972. P.141.
198. R.A.McCurrie I, Ferromagnetic Materials: Structures and Properties. *Academic Press. San Diego*. 1994. P.132.
199. S.S.Bellad, R.B.Pujar. Structural and magnetic properties of some mixed Li-Cd ferrites. *Mater.Chem.Phys*. 1998. P.166-169.
200. L.Dormann, A.Tomas Cation ordering in LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> studied by Messbauer spectroscopy and X-ray crystallography. *Phys.Status Solidi A*. 1983. V.77. P.611-618.
201. S.Krupicka, P.Novak. Ferromagnetic Materials: Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances, edited by E.P. Wohlfarth, Ed.E.P. Wohlfarth, North-Holland, Amsterdam. 1982. V.3. P.189.
202. W.B.White, B.A.Dc Angelis. Interpretation of the vibrational spectra of spinels. *Spectrochim Acta A*. 1967. V.23. P.985-995.

203. R.D.Waldron Infrared spectra of ferrites. *Phys.Rev.* 1955. V.99. P.1727-1735.
204. J.Smit, H.P.J.Wijn. Ferrites. *Philips Technical library, Wilry, New York.* 1959.
205. N.M.Deraz. Fabrication, characterization and magnetic behaviour of alumina-doped zinc ferrite nano-particles. *J.Anal.Appl.Pyrol.* 2011. V.91. P.48-54.
206. V.A.Potakova, N.D. Zverev. On the cation distribution in  $Ni_{1-x-y}Fe_x^{2+}Zn_yFe_2^{3+}O_4$  spinel ferrites. *Phys.Status Solidy A.* 1972. V.12. P.623-627.
207. P.A.Shaikh, R.C.Kambale Structural, magnetic and electrical properties of Co-Ni-Mn ferrites synthesized by co-precipitation method. *J.Alloys Compd.* 2010. V.492. P.590-596.
208. H.M.Zaki, H.A.Dawoud Far-infrsred spectra for copper-zinc mixed ferrites. *Physica B.* 2010. V.405. P.4476-4479.
209. C.G.Koops On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audifrequencies. *Phys.Rev.* 1951. V.83. P.121-124.
210. L.I.Rabinkin, L.I.Novikova. Ferrites. *Minsk:Izv.Acad.Nauk.* 1960. V.16. P.146.
211. A.K.Joncher. Dielectric relaxation in Solids. Chelsea. *Dielectric Press. London. UK.* 1983.
212. M.A.Ahamed, M.A.El Hiti Electrical and dielectric properties of  $Zn_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ . *J.Phys. III France.* 1995. V.5. P.775-781.
213. M.A.Shaikh, S.S. Bellard Temperature and Frequency-dependent dielectric properties of Zn substituted Li-Mg ferrites. *J.Magn.Magn.Mater.* 1999. V.195. P.384-390.
214. Bahhar, S., Boutahar, A., Omari, L. H., Lemziouka, H., Hlil, E. K., & Bioud, H. (2020). Structural, magnetic, magnetocaloric effect and critical behaviour study of  $NiCeFeO_4$  spinel ferrite. *Solid State Communications*, 322, 114056. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114056>.
215. Li, H., Xiang, R., Chen, X., Hua, H., Yu, S., Tang, B., Chen, G., & Zhang, S. (2020). Intrinsic dielectric behavior of  $Mg_2TiO_4$  spinel ceramic. *Ceramics International*, 46(4), 4235–4239. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.143>.

216. Остафийчук, Б. К., Гасюк, И. М., Кайкан, Л. С., Угорчук, В. В., & Сулым, П. О. (2011). Диэлектрические свойства магний-замещённой литий-железной шпинели на основе температурных импедансных исследований. *Электрохимическая энергетика*, 11 (1), 18-25.

217. К. Гасюк І.М., Депутат Б.Я., Кайкан Л.С., Мазур М.П., Угорчук В.В. (2011). Вплив заміщення іонами алюмінію та режимів термообробки на діелектричні властивості керамік складу  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *Фізика і хімія твердого тіла*. 12(4). 894-899.

218. J. Liu, Y. Mei, W. Liu, X. Li, F. Hou, G-Q. Lu, Effects of sintering temperature on properties of toroid cores using NiZnCu ferrites for power applications at >1 MHz. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*. 2018. V. 454. N 15. P. 6-12.

219. Dan Hana, Jian Zhanga, Peng Liud, Gui Lia, Liqiong Ane, Shiwei Wanga. Preparation of high-quality transparent Al-rich spinel ceramics by reactive sintering. *Ceramics International*. 2017. V.44. N3. P.3189-3194.

220. Kaykan, L. S., & Mazurenko, J. S. (2019, April). Influence of Cobalt Substitution on Structural and Morphological Properties of Nanosized Lithium Ferrites, Obtained by Sol-Gel Auto-Ignition Method. *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. <https://doi.org/10.1109/elnano.2019.8783221>

221. Md.D. Rahaman, T. Nusrat, R. Maleque, A.K.M. Akther Hossain, Investigation of structural, morphological and electromagnetic properties of  $\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Zn}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  Ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 451. N 1. P. 391-406.

222. L. Sun, J. Guo, R. Zhang, E. Cao, Y. Zhang, W. Hao, L. Ju, Influence of  $\text{Cu}^{2+}$  doping on the structure, dielectric and magnetic properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  prepared by the sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 449. N 1. P. 545-551.

223. A.M. Elshahawy, M.H. Mahmoud, S.A. Makhlof, H.H. Hamdeh, Role of  $\text{Cu}^{2+}$  substitution on the structural and magnetic properties of Ni-ferrite nanoparticles synthesized by the microwave-combustion method. *Ceram. Int*. 2015. V.41. P.11264-11271.

224. M.A. Ahmed, S.F. Mansour, M. Afifi, Structural and electrical properties of nanometric Ni-Cu ferrites synthesized by citrate precursor method. *J. Magn. Mater.* 2012. V.324. P.4-10.

225. Kaykan, L. S., Mazurenko, J. S., Ostapovych, N. V., Sijo, A. K., & Ivanichok, N. Ya. (2020). Effect of pH on Structural Morphology and Magnetic Properties of Ordered Phase of Cobalt Doped Lithium Ferrite Nanoparticles Synthesized by Sol-gel Auto-combustion Method. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 12(4), 04008-1-04008–7. [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(4\).04008](https://doi.org/10.21272/jnep.12(4).04008)

226. M.A. Dar, Dinesh Varshney. Effect of d-block element  $\text{Co}^{2+}$  substitution on structural, Mössbauer and dielectric properties of spinel copper ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V.436. P.101–112.

227. G.A.Sawatzky, C.Boekema, F. van der Woude. *Proc. Int. Conf. Magnetism, Dresden*. 1971. P.239.

228. Kaykan, L., Sijo, A. K., Żywczak, A., Mazurenko, J., & Bandura, K. (2020). Tailoring of structural and magnetic properties of nanosized lithium ferrites synthesized by sol-gel self-combustion method. *Applied Nanoscience*. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01413-y> (дата звернення: 11.11.2020).

229. Charalampos Stergiou. Magnetic, dielectric and microwave absorption properties of rare earth doped Ni-Co and Ni-Co-Zn spinel ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 426. N 15. P. 629-635.

230. Muhammad Tahir Farid, Ishtiaq Ahmad, Muddassra Kanwal, Ghulam Murtaza, Irshad Ali and Sajjad Ahmad Khan. The Role of Praseodymium Substituted Ions on Electrical and Magnetic Properties of Mg Spinel Ferrites by Sol-Gel Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 428. N 15. P. 136-143.

231. Mohd Syafiq Zulfakar, Huda Abdullah, Wan NasarudinJala, Mohammad Tariqul Islam. Effect on structural, optical and dielectric properties of mixed  $(1 - x) \text{ZnFe}_2\text{O}_4 - x\text{SiO}_2$  as microwave dielectric ceramic material. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2016. V.77. N 1. P. 218.

232. Min Lv, Xiaoli Guo, Zhongpeng Wang, Liguang Wang, Qian Li and Zhaoliang Zhang. Synthesis and characterization of Co–Al–Fe nonstoichiometric spinel-type catalysts for catalytic CO oxidation. *RSC Adv.* 2016. V.6. P.27052-27059.

233. Junaid, M., Khan, M. A., Abubshait, S. A., Akhtar, M. N., Kattan, N. A., Laref, A., & Asif Javed, H. M. (2020). Structural, spectral, dielectric and magnetic properties of indium substituted copper spinel ferrites synthesized via sol gel technique. *Ceramics International*, 46(17), 27410–27418. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.227>

234. R.C. Kambale, P.A. Shaikh, S.S. Kamble, Y.D. Kolekar. *J. Alloy Compd.* 2009. V.478. P.599–603.

235. Alberto López-Ortega, Elisabetta Lottini, César de Julián Fernández, and Claudio Sangregorio. Exploring the Magnetic Properties of cobalt-Ferrite Nanoparticles for the development of a Rare-Earth-Free Permanent Magnet. *Chem. Mater.* 2015. V.27. N11. P.4048-4046.

236. Tetiana Tatarchuk, Mohamed Bououdina, Wojciech Macyk, Olexander Shyichuk, Natalia Paliychuk, Ivan Yaremiy, Basma Al-Najar, and Michał Pacia. Structural, Optical, and Magnetic Properties of ZnDoped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *Nanoscale Res Lett.* 2017. V.12. P. 141.

237. Uday Bhasker, S. & Ramana Reddy, M.V. Effect of chromium substitution on structural, magnetic and electrical properties of magneto-ceramic cobalt ferrite nanoparticles. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2015. V.73. P.396-402.

238. K. Praveena, K. Sadhana, S. Matteppanavar, H. L. Liu. A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications. *J. Magn. Mater.* 2017. V.423. P.343.

239. A. Saini, P. Kumar, B. Ravelo, S. Lallechere, A. Thakur, P. Thakur. Magnetodielectric properties of doped ferrite based nanosized ceramics over very high frequency range. *Eng. Sci. Tech. Int. J.* 2016. V.19. P.911.

240. M. B. Hossen, A.K.M. Akther Hossain. Colossal magnetoresistance in spinel type Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *Adv. Mater. Lett.* 2015. V.6. P.810.

241. N.H. Vasoya, P. K. JHA, K.G. Saija, S.N. Dolia, K.B. Zankat, K.B. Modi. . Effects of Sintering Temperature on Microstructural, Magnetic, and Impedance Spectroscopic Properties of  $\text{Ni}_{0.4}\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Ferrites *J. Electron. Mater.* 2016. V.45. P.917.

242. Hajlaoui, M. E., Dhahri, R., Hnainia, N., Benchaabane, A., Dhahri, E., & Khirouni, K. (2020). Dielectric spectroscopy study of the  $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite as a function of frequency and temperature. *Materials Science and Engineering: B*, 262, 114683. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114683>.

243. A. A. Kadam, S. S. Shinde, S. P. Yadav, P. S. Patil, K.Y. Rajpure. Influence of the divalent and trivalent ions substitution on the structural and magnetic properties of  $\text{Mg}_{0.5}\text{Cd}_x\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.04}\text{Tb}_y\text{Fe}_{1.96}\text{O}_4$  ferrites prepared by sol–gel method. *J. Magn. Magn. Mater.* 2013. V.329. P.59.

244. Гасюк І.М., Січка М.Я., Войтків С.В., Кайкан Л.С. (2012). Метод виділення катодної складової імпедансних спектрів електрохімічних елементів струму. *Фізика і хімія твердого тіла*. 13(4). 1052-1057.

245. L. Sun, J. Guo, R. Zhang, E. Cao, Y. Zhang, W. Hao, L. Ju. Influence of  $\text{Cu}^{2+}$  doping on the structure, dielectric and magnetic properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  prepared by the sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 449. N 1. P. 545-551.

246. M.A. Ahmed, S.F. Mansour, M. Afifi. Structural and electrical properties of nanometric Ni-Cu ferrites synthesized by citrate precursor method. *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. V.324. P.4-10.

247. Masrour, M. Hamedoun, A. Benyoussef, E.K. Hlil. Magnetic properties of mixed Ni-Cu ferrites calculated using mean field approach. *J. Magn. Magn. Mater.* 2014. V.363. P.1-5.

248. Lang, L. L., Xu, J., Li, Z. Z., Qi, W. H., Tang, G. D., Shang, Z. F., Zhang, X. Y., Wu, L. Q., & Xue, L. C. (2015). Study of the magnetic structure and the cation distributions in MnCo spinel ferrites. *Physica B: Condensed Matter*, 462, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.01.008>

249. Han, Q. J., Ji, D. H., Tang, G. D., Li, Z. Z., Hou, X., Qi, W. H., Liu, S. R., & Bian, R. R. (2012). Estimating the cation distributions in the spinel ferrites  $\text{Cu}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(12), 1975–1981. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.01.039>

250. Liu, S. R., Ji, D. H., Xu, J., Li, Z. Z., Tang, G. D., Bian, R. R., Qi, W. H., Shang, Z. F., & Zhang, X. Y. (2013). Estimation of cation distribution in spinel ferrites  $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) using the magnetic moments measured at 10K. *Journal of Alloys and Compounds*, 581, 616–624. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.153>

251. Li, J., Yuan, H., Li, G., Liu, Y., & Leng, J. (2010). Cation distribution dependence of magnetic properties of sol–gel prepared  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(21), 3396–3400. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.06.035>

252. Hakim, M. A., Nath, S. K., Sikder, S. S., & Haniun Maria, K. (2013). Cation distribution and electromagnetic properties of spinel type Ni–Cd ferrites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(9), 1316–1321. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.04.011>

253. Sakurai, S., Sasaki, S., Okube, M., Ohara, H., & Toyoda, T. (2008). Cation distribution and valence state in Mn–Zn ferrite examined by synchrotron X-rays. *Physica B: Condensed Matter*, 403(19–20), 3589–3595. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.05.035>

254. Kumar, A., Sharma, P., & Varshney, D. (2014). Structural, vibrational and dielectric study of Ni doped spinel Co ferrites:  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ). *Ceramics International*, 40(8), 12855–12860. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.140>

255. Mohamed, M. B., & Yehia, M. (2014). Cation distribution and magnetic properties of nanocrystalline gallium substituted cobalt ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.156>

256. A. Gholizadeh, E. Jafari. Effects of sintering atmosphere and temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nano-particles: Magnetic enhancement by a reducing atmosphere. *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V.422. P.328-336.



257. Yadav, R. S., Havlica, J., Hnatko, M., Šajgalík, P., Alexander, C., Palou, M., Bartoníčková, E., Boháč, M., Frajkorová, F., Masilko, J., Zmrzlý, M., Kalina, L., Hajdúchová, M., & Enev, V. (2015). Magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel autocombustion method and its ball milling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 378, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.027>

258. Anjum, S., Hameed, S., & Bashir, F. (2015). Microstructural, Structural, Magnetic and Optical Properties of Antimony Doped Cobalt Spinel Ferrites. *Materials Today: Proceedings*, 2(10), 5329–5336. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.11.045>

259. Sundararajan, M., Kennedy, L. J., Aruldoss, U., Pasha, Sk. K., Vijaya, J. J., & Dunn, S. (2015). Microwave combustion synthesis of zinc substituted nanocrystalline spinel cobalt ferrite: Structural and magnetic studies. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.002>

260. Kant Sharma, R., & Ghose, R. (2015). Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc ferrite spinel powders by homogeneous precipitation method. *Ceramics International*, 41(10), 14684–14691. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.191> Sun, R. Zhang, Z. Wang, L. Ju, E. Cao, Y. Zhang. Structural, dielectric and magnetic properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  prepared via sol-gel auto-combustion method. *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V.421. P.65-70.

261. Kaykan, L. S., Mazurenko, J. S., Yaremiy, I. P., Bandura, Kh. V., & Ostapovych, N. V. (2019). Effect of Nickel Ions Substitution on the Structural and Electrical Properties of a Nanosized Lithium-iron Ferrite Obtained by the Sol-gel Auto-combustion Method. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 11(5), 05041-1-05041–05047. [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(5\).05041](https://doi.org/10.21272/jnep.11(5).05041)

262. Kumar, K. S. A., Bhowmik, R. N., & Mahmood, S. H. (2016). Role of pH value during chemical reaction, and site occupancy of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in spinel structure for tuning room temperature magnetic properties in  $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 406, 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.100>

263. Liu, P., He, H., Wei, G., Liang, X., Qi, F., Tan, F., Tan, W., Zhu, J., & Zhu, R. (2016). Effect of Mn substitution on the promoted formaldehyde oxidation over spinel ferrite: Catalyst characterization, performance and reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, 476–484. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.055>

264. Ranjith Kumar, E., Siva Prasada Reddy, P., Sarala Devi, G., & Sathiyaraj, S. (2016). Structural, dielectric and gas sensing behavior of Mn substituted spinel  $MFe_2O_4$  (M=Zn, Cu, Ni, and Co) ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 398, 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.09.018> Md.D. Rahaman, T. Nusrat, R. Maleque, A.K.M. Akther Hossain. Photoelectrochemical performance and photoelectrocatalytic degradation of organic compounds using Ga:  $WO_3$  thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017. V.344, P.56-63.

265. Jung, K.-W., Lee, S. Y., & Lee, Y. J. (2018). Facile one-pot hydrothermal synthesis of cubic spinel-type manganese ferrite/biochar composites for environmental remediation of heavy metals from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 261, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.003>

266. M.A. Dar, Dinesh Varshney. Effect of d-block element  $Co^{2+}$  substitution on structural, Mössbauer and dielectric properties of spinel copper ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V.436. P.101-112.

267. Xu, J., Ji, D. H., Li, Z. Z., Qi, W. H., Tang, G. D., Shang, Z. F., & Zhang, X. Y. (2015). Magnetic moments of Ti cations in Ti-doped  $Ni_{0.68}Fe_{2.32}O_4$  spinel ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.252>

268. Gao, J., Zhang, M., & Guo, M. (2015). Effect of Ni substitution content on structure and magnetic properties of spinel ferrites synthesized from laterite leaching solutions. *Ceramics International*, 41(10), 15283–15286. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.030>

269. Zaki, H. M., Al-Heniti, S. H., & Elmosalami, T. A. (2015). Structural, magnetic and dielectric studies of copper substituted nano-crystalline spinel magnesium zinc ferrite.

*Journal of Alloys and Compounds*, 633, 104–114.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.304>

270. Jadhav, P., Patankar, K., Mathe, V., Tarwal, N. L., Jang, J.-H., & Puri, V. (2015). Structural and magnetic properties of Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2-2x</sub>Cu<sub>x</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrites prepared via solution combustion route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 385, 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.020>

271. Abbas, S. K., Mustafa, G. M., Saleem, M., Mahmood, A., Ramay, S. M., Atiq, S., & Naseem, S. (2020). Morphologically controlled dielectric dispersion and energy density optimization in Co/Ni spinel ferrites. *Ceramics International*, 46(7), 9765–9772. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.246>.

272. Mohd. Hashim, M. Raghasudha, S.S. Meena, J. Shah, Sagar.E. Shirsath, S. Kumar, D. Ravinder, P. Bhatt, Alimuddin, R. Kumar, R.K. Kotnala. Influence of rare earth ion doping (Ce and Dy) on electrical and magnetic properties of cobalt ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 449. N 1. P.s 319-327.

273. LUO, G., ZHOU, W., LI, J., JIANG, G., TANG, S., & DU, Y. (2015). Effect of Cu ion substitution on structural and dielectric properties of Ni–Zn ferrites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(11), 3678–3684. [https://doi.org/10.1016/s1006-6326\(15\)64077-8](https://doi.org/10.1016/s1006-6326(15)64077-8)

274. Sawant, V. S., Bagade, A. A., & Rajpure, K. Y. (2015). Studies on structural and electrical properties of Li<sub>0.5-0.5x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.6) spinel ferrite. *Physica B: Condensed Matter*, 474, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.06.005>

275. Moradmard, H., Farjami Shayesteh, S., Tohidi, P., Abbas, Z., & Khaleghi, M. (2015). Structural, magnetic and dielectric properties of magnesium doped nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.269>

276. Sharma, J., Sharma, N., Parashar, J., Saxena, V. K., Bhatnagar, D., & Sharma, K. B. (2015). Dielectric properties of nanocrystalline Co-Mg ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.103>

277. A.K. Nikumbh, R.A. Pawar, D.V. Nighot, G.S. Gugale, M.D. Sangale, M.B. Khanvilkar, A.V. Nagawade. Structural, electrical, magnetic and dielectric properties of rare-earth substituted cobalt ferrites nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. *J. Magn. Magn. Mater.* 2014. V.355. P.201–209.

278. Balavijayalakshmi, J., Suriyanarayanan, N., & Jayaprakash, R. (2015). Role of copper on structural, magnetic and dielectric properties of nickel ferrite nano particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 385, 302–307. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.036>

279. Dipti, Kumar, P., Juneja, J. K., Singh, S., Raina, K. K., & Prakash, C. (2015). Improved dielectric and magnetic properties in modified lithium-ferrites. *Ceramics International*, 41(2), 3293–3297. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.092>

280. Srivastava, M., Mishra, R. K., Singh, J., Srivastava, N., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2015). Consequence of pH variation on the dielectric properties of Cr-doped lithium ferrite nanoparticles synthesized by the sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 645, 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.017>

281. R.R. Heikes, W.D. Jonston. Correlation of Rates of Intramolecular Tunneling Processes, with Application to Some Group V Compounds. *J. Chem. Phys.* 1957. V.26. P.582.

282. Mazen, Said & Elmosalami, T. (2012). Structural and Elastic Properties of Li-Ni Ferrite. *ISRN Condensed Matter Physics*. 2011. 10.5402/2011/820726..

283. Šimša, Z. (1967). The influence of Mn<sup>3+</sup> ion clustering on electrical properties of manganese ferrites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28(12), 2435–2439. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(67\)90030-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90030-3).

284. Malyshev, A. V., Lysenko, E. N., & Vlasov, V. A. (2015). Microstructure, electromagnetic and dielectric properties of zinc substituted lithium ferrites prepared by radiation-thermal heating. *Ceramics International*, 41(10), 13671–13675. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.165>

285. Parashar, J., Saxena, V. K., Jyoti, Bhatnagar, D., & Sharma, K. B. (2015). Dielectric behaviour of Zn substituted Cu nano-ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 394, 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.06.044>
286. Viswanathan, B., & Murthy, V. R. K. (1990). Ferrite materials: Science and technology. *New Delhi: Narosa Pub. House.*
287. A.J. Bosmann, C.C. Creve. Temperature Dependence of Dielectric Constants of Cubic Ionic Compounds. *Phys. Rev.* 1956. V.144. P.763.
288. G.F. Pike. ac Conductivity of Scandium Oxide and a New Hopping Model for Conductivity. *Phys. Rev. B.* 1972. V.1572. P.6.
289. M.I. Klinger. *Phys. Status Solidi B.* 1977. V.79. P.9.
290. Nageswara Rao, B., Padmaraj, O., Narsimulu, D., Venkateswarlu, M., & Satyanarayana, N. (2015). A.C conductivity and dielectric properties of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods. *Ceramics International*, 41(10), 14070–14077. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.026>
291. J.A. Kulkarni, K. Muraleedharan, J.K. Srivastava, V.R. Marathe, V.S. Darshane, C.R.K. Murty, R. Vijayaraghavan. Effect of temperature on electrical conductivity and dielectric properties. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1985. V.18. P.2593.I.G.
292. Austin, N.F. Mott. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. *Adv. Phys.* 1969. V.18. P.41.
293. H.A. Dawoud, PhD. *Thesis, Physics Department, Faculty of Science, Zagazig University.* 1997.
294. S.A. Mazen, S.F. Mansour, H.M. Zaki, T.A. Elmosalami. *The Arab International Conference Recent Advances in Physics and Materials Science, Alexandria, Egypt.* 2005. September 18-20.
295. Mott, N. F., & Davis, E. A. (1979). Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford: Clarendon Press.
296. M. Pollak, T.H. Geballe. Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon. *Phys. Rev.* 1961. V.122. P.1742.

297. S.R. Elliott. A theory of a.c. conduction in chalcogenide glasses. *Phil. Mag.* 1977. V.36. P.1291.
298. C.G. Koops. On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audiofrequencies. *Phys. Rev.* 1951. V.83. P.121.
299. R.G. Kharabe, R.S. Devan, C.M. Kanamadi, B.K. Chougule. Structural and Electrical Properties of Li-Ni Nanoferrites. *Smart Mater. Struct.* 2006. V.15. P.36–39.
300. Verma, V., Gairola, S. P., Mathpal, M. C., Annapoorni, S., & Kotnala, R. K. (2009). Magnetic and electrical properties of manganese and cadmium co-substituted lithium ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 481(1–2), 872–876. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.143>.
301. Jasrotia, R., Puri, P., Verma, A., & Singh, V. P. (2020). Magnetic and electrical traits of sol-gel synthesized Ni-Cu-Zn nanosized spinel ferrites for multi-layer chip inductors application. *Journal of Solid State Chemistry*, 289, 121462. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121462>
302. Kefeni, K. K., & Mamba, B. B. (2020). Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review. *Sustainable Materials and Technologies*, 23, e00140. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140>
303. M., D., Ch., S., E., R. K., P.N., R., Mohan, N. K., Sher Singh, M., Prajapat, C. L., Verma, A., & Sastry, D. L. (2020). Evaluation of structural and dielectric properties of Mn<sup>2+</sup>-substituted Zn-spinel ferrite nanoparticles for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 316, 128127. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128127>
304. Verma, V., Kotnala, R. K., Pandey, V., Kothari, P. C., Radhapiyari, L., & Matheru, B. S. (2008). The effect on dielectric losses in lithium ferrite by cerium substitution. *Journal of Alloys and Compounds*, 466(1–2), 404–407. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.056>.
305. Ostafiychuk, B., Deputat, B., Kaykan, L., Pylypiv, V., & Ugorchuk, O. (2014). Electrochemical properties of lithium power sources with cathodes by mixed spinel oxides LI<sub>2</sub>O-FE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. International Conference on Oxide Materials for Electronic

Engineering - Fabrication, Properties and Applications (OMEE-2014). *2014 IEEE International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE)*. <https://doi.org/10.1109/omee.2014.6912366>

306. Qamar, S., Akhtar, M. N., Aleem, W., Rehman, Z. ur, Khan, A. H., Ahmad, A., Bato, K. M., & Aamir, M. (2020). Graphene anchored Ce doped spinel ferrites for practical and technological applications. *Ceramics International*, 46(6), 7081–7088. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.200>

307. Farea, A.M.M. & Kumar, Shalendra & Bato, Khalid & Ali, Yousef & Lee, Chan & Alimuddin, Alimuddin. (2009). Influence of the doping of Ti 4+ ions on electrical and magnetic properties of Mn 1+ x Fe 2–2 x Ti x O 4 ferrite. *Journal of Alloys and Compounds - J ALLOYS COMPOUNDS*. 469. 451-457. [10.1016/j.jallcom.2008.01.139](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.139).

308. Ravinder, D., Mohan, G. R., Prankishan, Nitendarkishan, & Sagar, D. R. (2000). High frequency dielectric behaviour of aluminium-substituted lithium ferrites. *Materials Letters*, 44(3–4), 256–260. [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(00\)00039-2](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(00)00039-2)

309. Mazen, S. A. (2000). Infrared absorption and dielectric properties of Li–Cu ferrite. *Materials Chemistry and Physics*, 62(2), 139–147. [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(99\)00158-3](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(99)00158-3)

310. Ahmed, M. A., Abd-Ellatif, G., & Rashad, M. (2001). Effect of Ti<sup>4+</sup> ions on the magnetic and dielectric properties of Mg-ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 232(3), 194–204. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(01\)00156-1](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(01)00156-1)

311. Arjunwadkar, P. R., Patil, R. R., & Kulkarni, D. K. (2008). Effect of sintering temperature on the structural, electrical and magnetic properties of Li<sub>0.5</sub>Al<sub>1.0</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite prepared by combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, 463(1–2), 403–407. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.027>.

312. Manoharan, S. S., & Patil, K. C. (1992). Combustion Synthesis of Metal Chromite Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(4), 1012–1015. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04177.x>.

313. Szczygieł, I., Winiarska, K., Bieńko, A., Suracka, K., & Gaworska-Koniarek, D. (2014). The effect of the sol–gel autocombustion synthesis conditions on the Mn–Zn ferrite magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 604, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.109>

314. Raut, A. V., Barkule, R. S., Shengule, D. R., & Jadhav, K. M. (2014). Synthesis, structural investigation and magnetic properties of Zn<sup>2+</sup> substituted cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol–gel auto-combustion technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 358–359, 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.039>

315. Гасюк І.М., Депутат Б.Я., Кайкан Л.С., Мазур М.П., Угорчук В.В. (2011). Вплив заміщення іонами алюмінію та режимів термообробки на діелектричні властивості керамік складу Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Фізика і хімія твердого тіла*. 12(4). 894-899.

316. Akhtar, M. N., Saleem, M., & Khan, M. A. (2018). Al doped spinel and garnet nanostructured ferrites for microwave frequency C and X- band applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 123, 260–265. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2018.08.007>

317. Aggarwal, N., & Narang, S. B. (2020). Effect of co-substitution of Co–Zr on electromagnetic properties of Ni–Zn spinel ferrites at microwave frequencies. *Journal of Alloys and Compounds*, 157461. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157461>

318. Widatallah, H. M., Johnson, C., Berry, F., & Pekala, M. (2001). Synthesis, structural, and magnetic characterisation of magnesium-doped lithium ferrite of composition Li<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub>. *Solid State Communications*, 120(4), 171–175. [https://doi.org/10.1016/s0038-1098\(01\)00327-1](https://doi.org/10.1016/s0038-1098(01)00327-1).

319. Saxena, N., Kuanr, B. K., Zaidi, Z. H., & Srivastava, G. P. (1991). Effect of aluminium substitution on electric, magnetic, and microwave properties of LiTi ferrite. *Physica Status Solidi (a)*, 127(1), 231–242. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211270126>.

320. Argentina, G. M., & Baba, P. D. (1974). Microwave Lithium Ferrites: An Overview. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 22(6), 652–658. <https://doi.org/10.1109/tmtt.1974.1128308>



321. Kotnala, R. K., Shah, J., Singh, B., kishan, H., Singh, S., Dhawan, S. K., & Sengupta, A. (2008). Humidity response of Li-substituted magnesium ferrite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129(2), 909–914. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.10.002>.

322. Scharner, S., Weppner, W., & Schmid-Beurmann, P. (1997). Cation Distribution in Ordered Spinel of the Li<sub>2</sub>O–TiO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *Journal of Solid State Chemistry*, 134(1), 170–181. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7572>.

323. Miles, P. A. (1954). Ferromagnetic Resonance in Ferrites. *Nature*, 174(4421), 177–178. <https://doi.org/10.1038/174177a0>.

324. A.E. Carter, D.A. Miles, A.J.E. Welch, Proc. Inst. Elec. Eng. (Lond.) B-104 (1957)141.

325. Maxwell, L. R., & Pickart, S. J. (1954). Magnetic and Crystalline Behavior of Certain Oxide Systems with Spinel and Perovskite Structures. *Physical Review*, 96(6), 1501–1505. <https://doi.org/10.1103/physrev.96.1501>.

326. Schulkes, J. A., & Blasse, G. (1963). Crystallographic and Magnetic properties of the systems lithium ferrite-aluminate and lithium ferrite-gallate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(12), 1651–1655. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90110-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90110-0).

327. Neto, J. M., Domingues, P. H., Barthem, V. M. T. S., de Souza Barros, F., & Guillot, M. (1984). Magnetic properties of lithium ferrite doped with aluminum and gallium. *Journal of Applied Physics*, 55(6), 2338–2339. <https://doi.org/10.1063/1.333655>.

328. George, M., Nair, S. S., John, A. M., Joy, P. A., & Anantharaman, M. R. (2006). Structural, magnetic and electrical properties of the sol-gel prepared Li<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> fine particles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5), 900–910. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/5/002>.

329. T.H. Jung, D.H. Park, S.J. Kwon. Ion distribution and saturation magnetization of aluminum substituted lithium ferrites. *IEEE Trans. Magn.* 1995. V.31. P.3979.

330. V.M. Nanoti, D.K. Kulkarni. Dielectric and magnetic properties of Mg–Ti substituted barium hexaferrite. *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 1996, V.34. P.57.

331. Abu-Elsaad, N. I., Mazen, S. A., & Nawara, A. S. (2020). Tertiary Ni<sub>0.7-x</sub>Zn<sub>0.3</sub>M<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Mn, Co, and Cu) spinel ferrites: Electrical and dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 157794. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157794>
332. K.M. Bato, S. Kumar, C.G. Lee, M. Alimuddin. Effect of sintering temperature on magnetic and electrical properties of nano-sized Co<sub>2</sub>W hexaferrites. *Curr. Appl. Phys.* 2009. V.9. P.826–832.
333. N. Bonanos, E. Lilley. Conductivity relaxations in single crystals of sodium chloride containing suzuki phase precipitates. *J. Phys. Chem. Solids.* 1981. V.42. P.943.
334. N.S. Satya Murthy, M.G. Natera. Yafet-Kittel Angles in Zinc-Nickel Ferrites. *Phys. Rev.* 1969. P.181.
335. R.K. Kotnala, V. Verma, V. Pandey, V.P.S. Awana, R.P. Aloysius, P.C. Kothari, To Study The Structural, Electrical And Magnetic Properties Of Spinel Nano Ferrites *Solid State Commun.* 2007. V.143. P.527–531.
336. A.A. Satar, H.M. El-Sayed, K.M. El-Shokrofy, M.M. El-Tabey. Improvement of the magnetic properties of Li–Zn ferrite by Bi<sup>3+</sup> substitution. *J. Appl. Sci.* 2005. V.5. P.162–168.
337. C.G. Whinfrey, D.W. Eckort, A. Tauber. Preparation and ac electrical characterizations of Cd doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V.82. P.2695.
338. K.W. Wagner. Zur Theorie der Unvollkommenen Dielektrika. *Ann. Phys.* 1913.V.40. P.817.
339. J.C. Maxwell, Electric and Magnetism, Oxford University Press, New York, 1973, p. 828.
340. K. Iwachi, Y. Ikeda. Dielectric Properties of Hexagonal Ferrites. *Phys. Stat. Sol. A* 1986. V.93. P.309.
341. A.L. Lakshman, P.S.V. Subba Rao, P. Wara. Electrical properties of In<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> substituted magnesiummanganese ferrites. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V.38. P.673.

342. A.M. Abo El Ata, M.K. El Nimra, S.M. Attia, D. El Kony, A.H. Al-Hammadi. Structural, Optical and Electrical Properties of  $\alpha$ -silver Tungstate/Iron Phthalocyanine Nanocomposite. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V.297. P.33.
343. M.A. Ahmed, E. Ateia, S.I. El-Dek. Effect of annealing on properties of Mg doped Zn-ferrite nanoparticles. *J. Mater. Lett.* 2003. V.57. P.4256.
344. M. Al-Hiti. AC electrical conductivity of Ni-Mg ferrites. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996. V.29. P.501.
345. N. Bonanos, E. Lilley. Applications of Impedance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Solids.* 1981. V.42. P.943.
346. Néel, M. L. (1948). Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Annales de Physique*, 12(3), 137–198. <https://doi.org/10.1051/anphys/194812030137>.
347. Srivastava M., Ojha A.K., Chaubey S., Sharma P.K., Pandey A.C. Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase cobalt doped lithium ferrites nanoparticles synthesized by sol–gel method. *Materials Science and Engineering.* 2010. V.B175, P. 14-21.
348. Gul I. H., Ahmed W., Maqsood A. Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by coprecipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2008. V.320. N3–4. P. 270–2755.
349. Dojcinovic, M. P., Vasiljevic, Z. Z., Pavlovic, V. P., Barisic, D., Pajic, D., Tadic, N. B., & Nikolic, M. V. (2021). Mixed Mg–Co spinel ferrites: Structure, morphology, magnetic and photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 855, 157429. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157429>
350. Costa A. C. F. M., Morelli M. R, Kiminami R. H. G. A. Combustion synthesis: Effect of urea on the reaction and characteristics of Ni–Zn ferrite powders. *Journal of Materials Synthesis and Processing.* 2001. V. 9. N6. P.347–352.
351. Bellad S.S., Panja R.B. Structural and magnetic properties of some mixed Li-Cd ferrites. *Materials Chemistry & Physics.* 1998. V.52. N2. P. 166-169.

352. Trivedi U.N., Jani K.H., Modi K.B., Joshi H.H. Study of cation distribution in lithium doped nickel ferrite. *Journal of Materials Science Letters*. 2000. V.19. N14. P. 1271-1273.

353. Ravinder D. Far-infrared spectral studies of mixed lithium-zinc ferrites. *Materials Letters*. 1999. V.40, N5. P. 205-208.

354. Ostafiychuk, B. K., Kaykan, L. S., Kaykan, J. S., Deputat, B. Ya., & Shevchuk, O. V. (2017). Composition, Microstructure, and Electrical Properties Control of the Powders Synthesized by Sol–Gel Auto-Combustion Method Using Citric Acid as the Fuel. *Nanoscale Research Letters*, 12(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1976-1>.

355. Upadhyay T., Parekh K. Thermomagnetic behaviour of Gd substituted ferrite magnetic fluids. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 2002. V.40. N4. P. 282-289.108.

356. Abu-Elsaad, N. I., Mazen, S. A., & Nawara, A. S. (2020). Tertiary Ni<sub>0.7-x</sub>Zn<sub>0.3</sub>M<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Mn, Co and Cu) spinel ferrites: Electrical and dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 157794. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157794>.

357. Bauminger R., Cohen S.G., Marinov A., Ofer S. Study of the Low-Temperature Transition in Magnetite and the Internal Fields Acting on Iron Nuclei in Some Spinel Ferrites, Using Mössbauer Absorption. *Phys. Rev.* 1961. V.122. P. 1447.

358. George M., Mary John A, Nair S S, et al. Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol–gel synthesized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006. V.302. N1. P.190–195.

359. Xu, C., Li, J., Feng, X., Zhao, J., Tang, C., Ji, B., Hu, J., Cao, C., Zhu, Y., & Butt, F. K. (2020). The improved performance of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode with micro-nanostructured sphere-interconnected-tube morphology and surface orientation at extreme conditions for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 358, 136901. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136901>.

360. Bobade, D. H., Rathod, S. M., & Mane, M. L. (2012). Sol–gel auto-combustion synthesis, structural and enhanced magnetic properties of Ni<sup>2+</sup> substituted nanocrystalline

Mg–Zn spinel ferrite. *Physica B: Condensed Matter*, 407(18), 3700–3704.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.05.017>

361. Ostafiychuk, B. K., Kaykan, L. S., Kaykan, Y. S., Hrubyak, A. B., & Nykoliuk, M. O. (2017). Magnetic and Dielectric Properties of Mg Substituted Nanocrystalline Li Ferrite Obtained by the Method Auto-Ignition Sol-Gel. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*, 18(1), 102–110. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.102-110>

362. Kaykan, L. S., Mazurenko, J. S., Sijo, A. K., & Makovysyn, V. I. (2020). Structural properties of magnesium-substituted lithium ferrites. *Applied Nanoscience*, 10(8), 2739–2747. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01259-4>

363. Kelly W.H., Folen V.J., Hass M. Magnetic Field at the Nucleus in Spinel-Type Crystals. *Phys. Rev.* 1961. V.124. P. 80.

364. Ostafiychuk, B. K., Kaykan, L. S., Kaykan, Y. S., Hrubyak, A. B., & Nykoliuk, M. O. (2017). Magnetic and Dielectric Properties of Mg Substituted Nanocrystalline Li Ferrite Obtained by the Method Auto-Ignition Sol-Gel. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*, 18(1), 102–110. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.102-110>.

365. Hrynkievich et al. Mossbauer study of copper-nickel and copper-manganese ferrites. *Acta phys.Polon.* 1965. V.27. P.423.

366. Farid M. T, Ahmad I., Kanwal M., Murtaza G., Ali I., Khan S. A. The Role of Praseodymium Substituted Ions on Electrical and Magnetic Properties of Mg Spinel Ferrites by Sol-Gel Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. V. 428. N 15. P. 136-143.

367. Lamouri R., Tadout M., Hamedoun M., Benyoussef A., Ez-zahraouy H., Benaissa M., Mounkachi O. Effect of the cations distribution on the magnetic properties of SnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: First principles study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 436. N 15. P. 6-10.

368. Guo, X., Yin, P., Lei, W., Yang, H., Kanamori, K., & Nakanishi, K. (2017). Synthesis and characterization of monolithic ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel with well-defined hierarchical

pore structures via a sol-gel route. *Journal of Alloys and Compounds*, 727, 763–770. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.172>.

369. Bhandare S.V., Kumar R., Anupama A.V., Choudhary H.K., Jali V.M., Sahoo B. Annealing temperature dependent structural and magnetic properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles grown by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.02.040>.

370. Sijo, A. K., Jha, V. K., Kaykan, L. S., & Dutta, D. P. (2020). Structure and cation distribution in superparamagnetic NiCrFeO<sub>4</sub> nanoparticles using Mössbauer study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 497, 166047. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166047>

371. Jalaiah K., Vijaya Babu K. Structural, Magnetic and Electrical properties of nickel doped Mn-Zn spinel ferrite synthesized by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 423. N 1. P. 275-280.

372. Loghman-Estarki M.R., Torkian S., Amini Rastabi R., Ghasemi A. Effect of annealing temperature and copper mole ratio on the morphology, structure and magnetic properties of Mg<sub>0.5-x</sub>Cu<sub>x</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by the modified Pechini method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* .2017. V. 442. N 15. P. 163-175.

373. Stergiou, C. (2017). Magnetic, dielectric and microwave absorption properties of rare earth doped Ni–Co and Ni–Co–Zn spinel ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426, 629–635. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.00>.

374. Karthick R., Srinivasan R. A study on impact of zinc substitution on magneto-optic properties of manganese ferrite nanofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 441 N 1. P. 443-447.

375. Wang, H., Li, J., Huo, X., Yue, C., Peng, B., Zhang, M., & Guo, M. (2020). Magnetic Ni-Zn spinel ferrite nanopowder from toxic Zn-bearing electric arc furnace dust: A promising treatment process. *Minerals Engineering*, 157, 106540. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106540>

376. Sato, K., Naka, T., Nakane, T., Rangappa, D., Takami, S., Ohara, S., & Adschiri, T. (2014). Inhomogeneous magnetic phase in Co–Al–O spinel nanocrystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 350, 161–166. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.09.012>

377. T. Zeng, W. Chen, C. M. Cirtiu, A. Moores, G. Song, C. Li, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: a robust and magnetically recoverable catalyst for three-component coupling of aldehyde, alkyne and amine. *Green Chem.* 2010.V. 12. P. 570-573.

378. J. Z. Jiang, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, Magnetic properties of nanostructured CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Phys. Condens. Mater.* 1999.V.11. P 4063-4078.

379. S.V. Bhandare, R. Kumar, A.V. Anupama, H.K. Choudhary, V.M. Jali, B. Sahoo Annealing temperature dependent structural and magnetic properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles grown by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2017. V. 433. N 1. P. 29-34.

380. J. V. Angadi, Anupama A. V., R. Kumar, H. K. Choudhary, H. M. Somashekarappa, Rudraswamy B. and B. Sahoo, Structure and magnetic properties of nanocrystalline Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Sm<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> ferrites after high energy  $\gamma$ -irradiation. *J. Nucl. Mater.* (submitted), 2017.

381. Гоффман, В. Г., Гороховский, А. В., Горшков, Н. В., Телегина, О. С., Ковнев, А. В., Орозалиев, Э. Э., & Слепцов, В. В. (2014). Импедансная спектроскопия полимерного композита на основе базового полититаната калия. *Электрохимическая энергетика*, 14 (3), 141-148.

382. Z. Surowiec, M. Wiertel, W. Gaca and M. Budzynski, Influence of annealing temperature on structural and magnetic properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Nucleonika.* 2015. V. 60. N1. P. 137-141.

383. G. Blasse, A. Brill. Some Observations on the Cr<sup>3+</sup> Fluorescence in the Huntite Structure. *Physica Status Solidi B.* 1988. V.148. P. 391

384. Kaykan, L. S., Kaykan, J. S., Yaremiy, I. P., Ugorchuk, O. M., Deputat, B. Y., & Nykoliuk, M. O. (2016). Synthesis, Structure and Dielectric Properties of Magnesium-

substituted Lithium Ferrite. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 8(4(2)), 04066-1-04066–6. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(4\(2\)\).04066](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(2)).04066).

385. Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Кайкан Л.С., [та ін.]. (2010). Стрибкова провідність в магній-заміщених літій-залізних шпінелях. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 6(5). 18-22. doi:10.15587/1729-4061.2010.3308.

386. Mansour S.F. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Mg-Zn Ferrite. *Egypt.J.Solids*, 2005. V.28. No.2. P.263-273.

387. Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Угорчук В.В., Якубовський П.П. (2010). Вплив частоти і складу на провідні і діелектричні властивості нестехіометричних шпінелей складу  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_2$ ,  $5\text{-yMgyO}_4$ . *Фізика і хімія твердого тіла*. 11(1). 77-82.

388. Hafiz Muhammad Tahir Farid, Ishtiaq Ahmad, Irshad Ali, Shahid M.Ramay, Asif Mahmood, Murtazad G. Dielectric and impedance study of praseodymium substituted Mg-based spinel ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 434. P. 143-150.

389. Hassan R, Hassan J., Hashim M., Paiman S., Azis S. Morphology and dielectric properties of single sample  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared via mechanical alloying. *Ceramics International*. 2014. V.3. P. 306–316.

390. Ostafiychuk, B. K., Kaykan, L. S., Mazurenko, J. S., Deputat, B. Ya., & Koren, S. V. (2017). Effect of substitution on the mechanism of conductivity of ultra dispersed lithium - iron spinel, substituted with magnesium ions. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9(5), 05018-1-05018–6. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05018](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05018).

391. Mazumder R., Ghosh S., Mondal P., Bhattacharya D., Dasgupta S. Particle size dependence of magnetization and phase transition near TN in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . 033908-2006.- doi:10.1063/1.2229667.

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

393. Mazen S.A. AC conductivity of Li-Ge ferrite/ S.A. Mazen, H.M. Zaki. *J.Phys*. 1995. V.28. No4. p.609-613.



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

395. Ostafiychuk, B. K., Gasyuk, I. M., Kaykan, L. S., Uhorchuk, V. V., Yakubovskiy, P. P., Tsap, V. A., & Kaykan, Yu. S. (2016). Temperature—Frequency Dependences of Dielectric Constants of Magnesium-Substituted Lithium Ferrite. *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii*, 36(1), 89–102. <https://doi.org/10.15407/mfint.36.01.0089>

396. Jozef Sláma, Martin Šoka, Anna Grusková, Rastislav Dosoudil, Vladimír Jančárik, Jarmila Degmová. Magnetic properties of selected substituted spinel ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 434. P. 143-150

397. Ostafiychuk, B. K., Kaykan, L. S., Hrubyak, A. B., Kaykan, Y. S., & Nykoliuk, M. O. (2016). Effect of pH of the Reaction Medium on the Structure and Properties of Spinel-Type Ferrite Nanopowder. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*, 17(1), 70–75. <https://doi.org/10.15330/pcss.17.1.70-75..>

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

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

400. Wang C.C., Zhang M.N., Wang G.J., Xu K.B. Diffuse Dielectric Anomalies in CoTiO<sub>3</sub> at High Temperatures. *Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*. InTech. <https://doi.org/10.5772/18318>.

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

402. Nazli, H., Anjum, R., Iqbal, F., Awan, A., Riaz, S., Kayani, Z. N., & Naseem, S. (2020). Magneto-dielectric properties of in-situ oxidized magnesium-aluminium spinel thin

films using electrodeposition. *Ceramics International*, 46(7), 8588–8600.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.091>.

403. Gasyuk I.M., Ugorchuk V.V., Kaykan L.S., Deputat B.J. Temperature frequency characteristics of charge transition in the  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$  non-stoichiometric system. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2014. V. 1. No. 1. P. 73-79.

404. Hafiz Muhammad Tahir Farid, Ishtiaq Ahmad, Irshad Ali, Shahid M. Ramay, Asif Mahmood, Murtazad G. Dielectric and impedance study of praseodymium substituted Mg-based spinel ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 434. P. 143-150.

405. Малышев А.В., Пешев В.В., Притулов А.М. Температурные зависимости диэлектрических свойств литий-титановой ферритовой керамики. *ФТТ* 2004. Т.46, вып.1, с.185-188.

406. Гасюк І.М., Будзуляк І.М., Галігузова С.А. та ін. Катодні матеріали літійових джерел струму на основі  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ . *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2006. Т.4, вип.3, С.613-622.

407. Mazumder R., Ghosh S., Mondal P., Bhattacharya D., Dasgupta S. Particle size dependence of magnetization and phase transition near TN in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . 033908 *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93, P.222904.

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

## ДОДАТКИ

### Перелік публікацій за темою дисертації

1. **Kaykan, L. S.**, Mazurenko, J. S., Ostapovych, N. V., Sijo, A. K., & Ivanichok, N. Ya. (2020). Effect of pH on Structural Morphology and Magnetic Properties of Ordered Phase of Cobalt Doped Lithium Ferrite Nanoparticles Synthesized by Sol-gel Auto-combustion Method. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 12(4), 04008-1-04008–7. [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(4\).04008](https://doi.org/10.21272/jnep.12(4).04008)
2. **Kaykan, L. S.**, Mazurenko, J. S., Sijo, A. K., & Makovysyn, V. I. (2020). Structural properties of magnesium-substituted lithium ferrites. *Applied Nanoscience*, 10(8), 2739–2747. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01259-4>
3. Sijo, A. K., Jha, V. K., **Kaykan, L. S.**, & Dutta, D. P. (2020). Structure and cation distribution in superparamagnetic NiCrFeO<sub>4</sub> nanoparticles using Mössbauer study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 497, 166047. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166047>
4. **Kaykan, L.**, Sijo, A. K., Żywczak, A., Mazurenko, J., & Bandura, K. (2020). Tailoring of structural and magnetic properties of nanosized lithium ferrites synthesized by sol–gel self-combustion method. *Applied Nanoscience*. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01413-y> (дата звернення: 11.11.2020).
5. **Kaykan, L. S.**, & Mazurenko, J. S. (2019, April). Influence of Cobalt Substitution on Structural and Morphological Properties of Nanosized Lithium Ferrites, Obtained by Sol-Gel Auto-Ignition Method. *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. <https://doi.org/10.1109/elnano.2019.8783221>.
6. **Kaykan, L. S.**, Mazurenko, J. S., Yaremiy, I. P., Bandura, Kh. V., & Ostapovych, N. V. (2019). Effect of Nickel Ions Substitution on the Structural and Electrical Properties of a Nanosized Lithium-iron Ferrite Obtained by the Sol-gel Auto-combustion Method. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 11(5), 05041-1-05041–05047. [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(5\).05041](https://doi.org/10.21272/jnep.11(5).05041).

7. Ostafiychuk, B. K., **Kaykan, L. S.**, Mazurenko, J. S., Deputat, B. Ya., & Koren, S. V. (2017). Effect of substitution on the mechanism of conductivity of ultra dispersed lithium - iron spinel, substituted with magnesium ions. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9(5), 05018-1-05018–6. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05018](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05018).
8. Ostafiychuk, B. K., **Kaykan, L. S.**, Kaykan, J. S., Deputat, B. Ya., & Shevchuk, O. V. (2017). Composition, Microstructure, and Electrical Properties Control of the Powders Synthesized by Sol–Gel Auto-Combustion Method Using Citric Acid as the Fuel. *Nanoscale Research Letters*, 12(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1976-1>.
9. **Kaykan, L. S.**, Kaykan, J. S., Yaremiy, I. P., Ugorchuk, O. M., Deputat, B. Y., & Nykoliuk, M. O. (2016). Synthesis, Structure and Dielectric Properties of Magnesium-substituted Lithium Ferrite. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 8(4(2)), 04066-1-04066–6. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(4\(2\)\).04066](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(2)).04066).
10. Ostafiychuk, B. K., Gasyuk, I. M., **Kaykan, L. S.**, Uhorchuk, V. V., Yakubovskiy, P. P., Tsap, V. A., & Kaykan, Yu. S. (2016). Temperature—Frequency Dependences of Dielectric Constants of Magnesium-Substituted Lithium Ferrite. *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii*, 36(1), 89–102. <https://doi.org/10.15407/mfint.36.01.0089>.
11. Ostafiychuk, B. K., **Kaykan, L. S.**, Hrubbyak, A. B., Kaykan, Y. S., & Nykoliuk, M. O. (2016). Effect of pH of the Reaction Medium on the Structure and Properties of Spinel-Type Ferrite Nanopowder. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*, 17(1), 70–75. <https://doi.org/10.15330/pcss.17.1.70-75>.
12. Ostafiychuk, B. K., **Kaykan, L. S.**, Kaykan, Y. S., Hrubbyak, A. B., & Nykoliuk, M. O. (2017). Magnetic and Dielectric Properties of Mg Substituted Nanocrystalline Li Ferrite Obtained by the Method Auto-Ignition Sol-Gel. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*, 18(1), 102–110. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.102-110>.
13. Угорчук О.М., Угорчук В.В., Карпець М.В., **Кайкан Л.С.** (2015). Літєвий ферит у ролі катоду хімічних джерел струму: перспективи застосування золь-гель методу синтезу. *Журнал нано- та електронної фізики*. 7(2), 02012-1-02012-7.

14. Ostafiychuk, B., Deputat, B., **Kaykan, L.**, Pylypiv, V., & Ugorchuk, O. (2014). Electrochemical properties of lithium power sources with cathodes by mixed spinel oxides  $\text{Li}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - Fabrication, Properties and Applications (OMEE-2014). *2014 IEEE International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE)*. <https://doi.org/10.1109/omee.2014.6912366>
15. Gasyuk, I. M., Boychuk, A. M., Uhorchuk, V. V., **Kaykan, L. S.**, Tsap, V. A., & Boychuk, T. Ya. (2016). X-Ray and Mössbauer Studies of Iron-Containing Lithium—Manganese Spinel. *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii*, 36(1), 77–88. <https://doi.org/10.15407/mfint.36.01.0077>
16. Гасюк, І., Бойчук, А., Бойчук, Т., Яремій, І., **Кайкан, Л.**, & Угорчук, В. (2015). Вплив умов синтезу на структуру Fe-заміщеної літій-марганцевої шпінелі. *Журнал фізики та інженерії поверхні*, 12(4), 535-541. Retrieved from <https://periodicals.karazin.ua/pse/article/view/1483>.
17. Гасюк, І.М. Січка, М.Я. Угорчук, В.В. **Кайкан, Л.С.** Бойчук, А.М. (2012). Зміна електрохімічних параметрів та провідних властивостей комірки з катодом на основі  $\text{MgF}_2$  у процесі циклювання. *Журнал нано- та електронної фізики*. 4(2), 02018(бсс).
18. Гасюк І.М., Січка М.Я., Войтків С.В., **Кайкан Л.С.** (2012). Метод виділення катодної складової імпедансних спектрів електрохімічних елементів струму. *Фізика і хімія твердого тіла*. 13(4). 1052-1057.
19. Гасюк, І. М., Угорчук, В. В., Угорчук, О. М., **Кайкан, Л. С.**, Січка, М. Я., & Депутат, Б. Я. (2011). Визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в катодному матеріалі на основі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 1 (8 (49)), 4-12.
20. Гасюк І.М., Січка М.Я., Угорчук В.В., **Кайкан Л.С.** (2011). Вплив густини струму на розрядні характеристики літійових джерел струму з катодом на основі  $\text{MgF}_2$ . *Фізика і хімія твердого тіла*. 12(4). 1092-1096

21. Гасюк І.М., Угорчук В.В., Угорчук О.М., **Кайкан Л.С.** (2011). Визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  методами циклічної вольтамперометрії та спектроскопії електродного імпедансу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 12(1). 244-252.
22. Гасюк І.М., Депутат Б.Я., **Кайкан Л.С.**, Мазур М.П., Угорчук В.В. (2011). Вплив заміщення іонами алюмінію та режимів термообробки на діелектричні властивості керамік складу  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *Фізика і хімія твердого тіла*. 12(4). 894-899.
23. Остафійчук, Б. К., Гасюк, И. М., **Кайкан, Л. С.**, Угорчук, В. В., & Сулым, П. О. (2011). Диэлектрические свойства магний-замещённой литий-железной шпинели на основе температурных импедансных исследований. *Электрохимическая энергетика*, 11 (1), 18-25.
24. Гасюк І.М., Угорчук В.В., **Кайкан Л.С.**, Депутат Б.Я. (2010). Структурне моделювання процесу розряду в літій-іонних джерелах живлення. *Фізика і хімія твердого тіла*. 11(2). 493-498
25. Гасюк І.М., **Кайкан Л.С.**, Угорчук В.В., Якубовський П.П. (2010). Вплив частоти і складу на провідні і діелектричні властивості нестехіометричних шпінелей складу  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_2$ ,  $5\text{-yMg}_y\text{O}_4$ . *Фізика і хімія твердого тіла*. 11(1). 77-82.
26. Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., **Кайкан Л.С.**, [та ін.]. (2010). Стрибкова провідність в магній-заміщених літій-залізних шпінелях. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 6(5). 18-22. doi:10.15587/1729-4061.2010.3308.
27. Спосіб підвищення електропровідності катодного матеріалу на основі  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : патент № 84493 UA (Україна), С25С5/00. Гасюк І.М., Бойчук А.М., **Кайкан Л. С.**, Бойчук Т.Я. u201304536. Заявка 11.04.2013; опубл. 25.10.2013; бюл. № 20. 2013. С. 264.
28. Високоємнісне джерело електричного струму: патент № 32111 UA (Україна), Н01М4/24, Н01М4/52, С01G49/02. Гасюк І.М., **Кайкан Л.С.**, Угорчук В.В. u200711939. Заявка 29.10.2007; опубл. 12.05.2008; бюл. № 17 2008. С. 183.
29. Гасюк И.М., **Кайкан Л.С.**, Угорчук В.В. Влияние частоты и состава на проводимость и диэлектрические свойства нестехиометрических шпинелей состава  $\text{Li}(0.5)\text{Fe}(2.5-$

- y)Mg(y)O(4) XI Международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» 13-17 сентября 2010 г. Новочеркасск, Россия, с.16
30. В. Ostafiychuk, В. Deputat, **L.Kaykan**, О. Ugorchuk and Т. Mazur, Electrochemical Properties of Lithium Current Sources with Cathodes Based on Compound Spinel Oxides Li<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2014 IEEE International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE 2014), 26-30 May 2014, Lviv, Ukraine, P.115
31. Kaykan J.S., **Kaykan L.S.** Controlling the composition, microstructure and electrical properties of Li<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.7</sub>Mg<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub> powders synthesized by sol gel auto-combustion method using citric acid as a fuel. International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016). – Львів, 2016, P. 100.
32. Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., **Кайкан Л.С.** Синтез і електричні властивості нанодисперсного магній-заміщеного літійового фериту. Науково-навчальна сесія та конференція «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», присвячених 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г.В.Курдюмова НАН України (25-27 травня 2016р.). – Київ, 2016, С. 106.
33. Кайкан Ю.С., **Кайкан Л.С.** Синтез і електричні властивості нанодисперсного магній-заміщеного літійового фериту. Науково-технічна конференція ФЕЕ: 2016. – Суми, 18-22 квітня 2016, С.102.
34. Kaykan J.S., **Kaykan L.S.** Magnetic properties of nanocrystalline Mg substituted Li ferrites by the sol-gel autocombustion method. International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017). – Чернівці, 2017, P. 66.
35. **Л.С. Кайкан**, В.В. Мокляк. А.Б. Груб’як. Ю.С. Мазуренко. А.І. Качмар Мессбауэровские исследования кобальтзамещенных литиевых ферритов, полученных методом золь-гель автогорения. XXIII международная конференция Новое в магнетизме и магнитных материалах 30 июня – 5 июня 2018. Москва MIREA – Российский технологический университет. С.103.

36. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S., Hrubciak A.B. Structural and Mossbauer studies of nanoscale cobalt substituted lithium iron spinel. International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018)” 27-30 August 2018 Kyiv. C. 149.
37. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S. Influence of cobalt substitution on structural and morphological properties of nanosized lithium ferrites, obtained by sol-gel auto-ignition method. Proceedings of the 2019 IEEE 39<sup>th</sup> International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) 16-18 April 2019, Kyiv. p. 97-101.
38. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S. Crystal structure and morphology of the obtained pure and Al, Ni, Co-substituted lithium ferrites. XIV Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków. 6-7 June 2019, Rzeszów, Poland, p. 4.
39. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S. Effect of nickel substitution on the structure and conductivity of nanoscale lithium iron spinels VIII Ukrainian Scientific Conference On Physics Of Semiconductors (USCPS-8) Uzhhorod, Ukraine October 2-4, 2018. p.333.
40. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S. Optymizatsiia umov syntezy nanorozmirnykh ferytiv. Materials of II Ukrainian Scientific-Practical Internet Conference with International Participation. Nano Technology In Pharmacy And Medicine. (April 19-20. 2018) Kharkiv 2018. p. 37.
41. **L.S. Kaykan**, J.S. Mazurenko, V.S. Bushkova, A.I. Kachmar Effect of substitution of magnesium ions on the structure and morphology of nanoscale lithium ferrite Ukrainian Conference with International participation. Chemistry, Physics And Technology Of Surface. 23-24 May 2018. Kyiv Ukraine p.79.
42. **Л.С. Кайкан**, Ю.С. Мазуренко. Кристалічна структура і морфологія нанорозмірних Со-заміщених літєвих феритів «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики – ФМІЕ-2019» присвячена 70-річчю від дня народження академіка Анатолія Петровича Шпака. 13-15 травня 2019, м. Київ, с. 26.
43. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S., Crystal structure and morphology of Ni-substituted lithium ferrites. 7<sup>th</sup> International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)” 27-30 August 2019 Lviv. P. 20.



44. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S., Electrical transport properties of nanocrystalline nickel-substituted lithium ferrites. Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2019), 4–6 грудня 2019 р., м. Київ, с. 77
45. **Л.С. Кайкан**, Ю.С. Мазуренко. Вплив заміщення іонів кобальту в літій-залізни нанорозмірні ферити на їх магнітні характеристики. II Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики - ФМІЕ-2020». 9-11 червня 2020. м. Київ с. 4.
46. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S., Influence of aluminum ion substitution on dielectric properties of nanosized lithium ferrite. 8<sup>th</sup> International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020)” 26-29 August 2020 Lviv. P. 145.
47. **Kaykan L.S.**, Mazurenko J.S., Sijo A.K., Ostapovych N.V., Manifestation of ferroelectric properties of aluminum-substituted nanosized lithium-iron spinels. International conference Clusters and Nanostructured Materials (CNM-6) Uzhgorod, Ukraine, 5-9 October 2020. P. 86-88.

## **Відомості про апробацію результатів дисертації**

- 2014 IEEE International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE 2014), 26-30 May 2014, Lviv, Ukraine.
- Науково-навчальна сесія та конференція «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», присвячених 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г.В.Курдюмова НАН України (Київ, 25-27 травня 2016р.).
- International research and practice conference: «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2016, 2017, 2018, 2019, 2020), Lviv, Kiev, Chernivtsi.
- XXIII международная конференция Новое в магнетизме и магнитных материалах 30 июня – 5 июня 2018. Москва MIREA – Российский технологический университет.
- 2019 IEEE 39<sup>th</sup> International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) 16-18 April 2019, Kyiv.
- XIV Rzeszowsks Konferencja Młodych Fizyków. 6-7 June 2019, Rzeszów, Polska.
- VIII Ukrainian Scientific Conference On Physics Of Semiconductors (USCPS-8) Uzhhorod, Ukraine October 2-4, 2018.
- Ukrainian Conference with International participation. Chemistry, Physics And Technology Of Surface. 23-24 May 2018. Kyiv Ukraine.
- «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики – ФМІЕ-2019» присвячена 70-річчю від дня народження академіка Анатолія Петровича Шпака. 13-15 травня 2019, м. Київ.
- VI наукова конференція Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2019), 4–6 грудня 2019 р., м. Київ.
- II Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики - ФМІЕ-2020». 9-11 червня 2020. м. Київ.
- International conference “Clusters and nanostructured materials” (CNM-6’2020) Uzhgorod, Ukraine, 5-9 October 2020.