

PACS numbers: 75.30.Gw, 75.75.+a, 81.20.Fw, 81.20.Ka, 82.70.Gg, 84.37.+q, 85.70.Ge

## **Структура, свойства и особенности синтеза никель-алюминиевых ферритов, полученных методом золь–гель с участием автогорения**

А. В. Копаев, Д. Л. Заднипрятный, Ю. Н. Тафийчук

*Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника,  
ул. Шевченко, 57,  
76025 Ивано-Франковск, Украина*

Описана структура и технология наноферритов. Ферриты получены методом золь–гель с участием автогорения. Исследовались диэлектрические свойства ферритов состава  $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ , где  $x = 0, 0,5, 0,74$ . Получены значения константы магнитной анизотропии этих ферритов.

Описано структуру і технологію наноферитів. Ферити одержано методом золь–гель за участю автогоріння. Досліджувалися діелектричні властивості феритів складу  $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ , де  $x = 0, 0,5, 0,74$ . Одержано значення константи магнетної анізотропії цих феритів.

Structure and technology of nanoferrites are described. Ferrites are produced by sol–gel method with application of autocombustion. Dielectric properties of  $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  ferrites, where  $x = 0, 0.5, 0.74$  are investigated. The values of magnetic anisotropy constant of these ferrites are obtained.

**Ключевые слова:** технология золь–гель, наноферриты, электрический импеданс, магнитная анизотропия.

*(Получено 20 октября 2010 г.)*

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

Ферриты — магнитные оксидные соединения металлов. Они широко применяются в радиоэлектронике, элементах автоматического контроля и вычислительной технике. Ферриты отличаются от многих других материалов тем, что обладают комплексом практически важных магнитных, электрических и механических свойств. Оптимальный режим получения можно выбрать, зная закономерности

формирования структуры материалов и электронных состояний атомов. В последнее время все более совершенствуется золь-гель-технология с участием автогорения (технология ЗГА) [1]. Особенности технологии ЗГА никель-алюминиевых ферритов до сих пор не исследовались.

Никель-алюминиевые ферриты перспективны в СВЧ-технике (см. каталог продукции Counts Industries [2]). Важно получить необходимые электромагнитные характеристики для СВЧ-устройств. Микроволновые свойства NiAl-ферритов исследованы в [3, 4].

Хотя многие требования специфичны для различных устройств СВЧ, некоторые из них являются общими. К таковым относятся малый размер зерна поликристалла, низкая электропроводность и высокая гомогенность по химическому составу с точно выдержанным соотношением концентраций компонентов. Данным требованиям может удовлетворять технология NiAl-ферритов золь-гель с участием автогорения (ЗГА). Указанные свойства способствуют их использованию не только в СВЧ-устройствах, но и в качестве магнитного компонента в композитных магнитоэлектрических материалах.

Технология поликристаллических ферритов такова, что многие свойства и электромагнитные параметры формируются на стадии приготовления полуфабриката — ферритового порошка. Тем не менее, многие закономерности, связывающие ЗГА технологию получения порошка и свойства NiAl-ферритов, до сих пор неизвестны.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы никель-алюминиевых ферритов химического состава  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  получены по золь-гель-технологии с участием автогорения. Было приготовлено 2 партии ферритовых порошков. В первой из них концентрация алюминия изменялась в диапазоне концентраций  $x = 0, 0,50, 0,74$ . В качестве прекурсоров использованы нитраты металлов с химической формулой  $\text{Me}_n(\text{NO}_3)_m \cdot r\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Al}$ . Реакция поликонденсации протекала в водном растворе нитратов в присутствии органического электролита — лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . Нейтрализация геля до  $\text{pH} = 7$  или 8 выполнялась с помощью гидрата аммония. Сушка ксерогеля выполнялась на воздухе при температуре  $120\text{--}130^\circ\text{C}$ . При полном высушивании происходило самовозгорание пористого ксерогеля. Данный метод защищен патентом [4-Мальта].

Рентгеноструктурный анализ и определение среднего размера блоков когерентного рассеяния в полученных материалах выполняли на дифрактометре ДРОН-3 с программным обеспечением в медном излучении. Размер частиц синтезированного феррита контролировали на сканирующем электронном микроскопе.

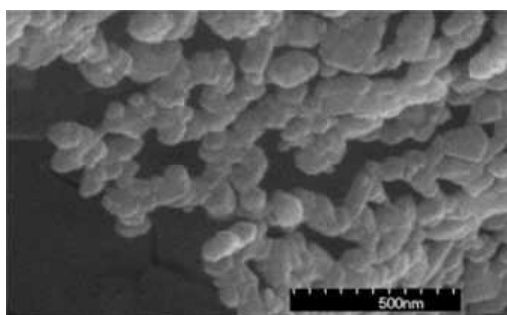
В настоящей работе исследованы диэлектрические и магнитные

свойства никель-алюминиевых образцов. Измерены удельные намагниченности насыщения при напряженности магнитного поля 800 кА/м и полевые зависимости намагниченности ферритов, полученных по технологии ЗГА. Измерение полного комплексного импеданса выполнялось на спеченных при температуре 1200°C образцах на спектрометре Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в диапазоне частот 0,01–100 кГц в интервале температур 20–400°C. Действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости, тангенс потерь, проводимость при переменном токе определяли, исходя из экспериментальных значений импеданса.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ АНАЛИЗ

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, полученные ЗГА-материалы представляют собой однофазный феррит. Размер блоков когерентного рассеяния не зависит от химического состава и определяется режимом получения: рН среды, скоростью перемещения фронта горения и его температурой. Размер блоков мы принимали за размер частиц, поскольку феррит — хрупкий материал, не накапливает напряжения в процессе ускоренного синтеза. Средний размер частиц, найденный из рентгеноструктурных исследований, составляет 20–60 нм. Исследования с помощью сканирующего микроскопа показали (рис. 1), что наименьшие образования имеют размер 50 нм. Отсюда мы делаем вывод, что частицы образуют агрегаты из нескольких частиц феррита.

В диапазоне частот до 100 кГц кривые дисперсии — диаграммы мнимой и действительной составляющих импеданса  $Z''(Z')$  при разных температурах различны по своей форме. Как показал теоретический анализ [6], который опирался на работы Ландау и Лифшица [7], кривые дисперсии в однородных образцах представляют собой полуокружности вдоль оси действительной компоненты импеданса



**Рис. 1.** Внешний вид образца ЗГА-феррита  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Электронный расторовый микроскоп, размер линейки 500 нм.

$Z'$ . Процессы переполяризации или перемагничивания контролируются определенными процессами, протекающими в твердофазной системе, и характеризуются некоторым параметром  $\tau$ , имеющим размерность времени. Если система неоднородна, то данный параметр является статистической величиной. При этом на кривой дисперсии образуются максимумы, и такие максимумы видны в нашем случае (рис. 2, а, б). Как видно из рисунка, степень неоднородности (в электромагнитном отношении) изменяется с температурой. При температуре измерения  $300^\circ\text{C}$  диаграмма вырождается в кривую с низким значением действительной составляющей импеданса (рис. 2, в). Это, очевидно, связано с уменьшением индуктивной составляющей импеданса с приближением температуры измерения к точке Кюри. Согласно литературным данным [8], температура Кюри феррита состава  $\text{NiAl}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ , полученного по обычной керамической технологии, составляет  $360^\circ\text{C}$ .

Необходимо отметить, что параметры ферритов, полученные в

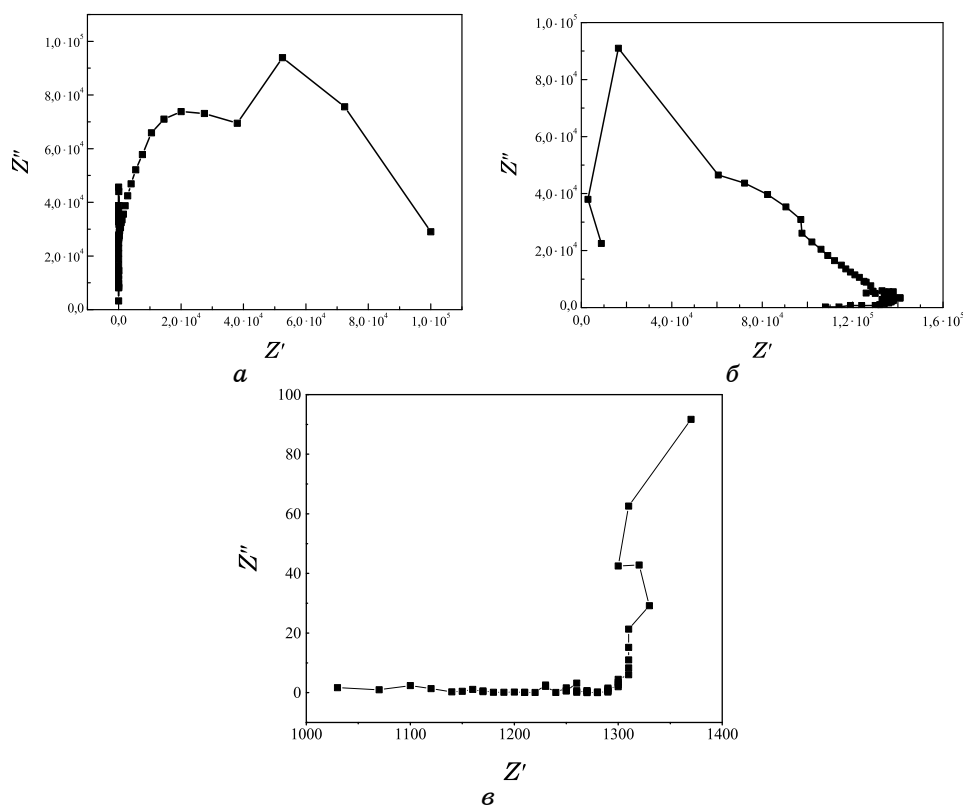


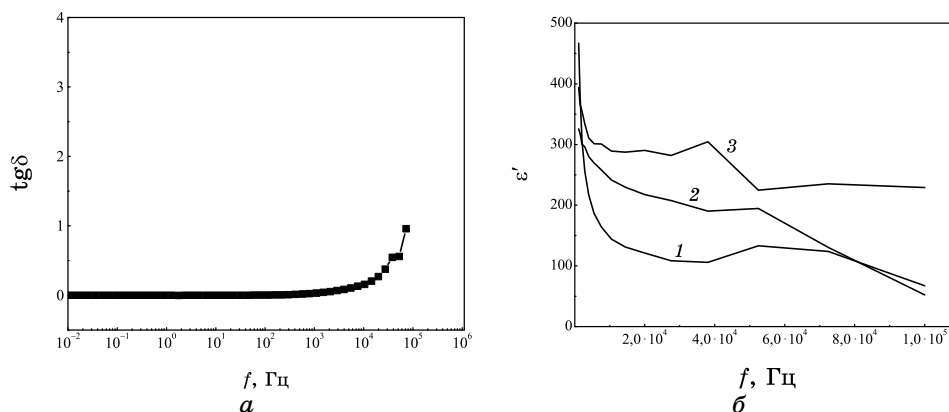
Рис. 2. Диаграммы  $Z''(Z')$  феррита  $\text{NiAl}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  при температурах:  $20^\circ\text{C}$  (а),  $100^\circ\text{C}$  (б),  $300^\circ\text{C}$  (в).

сильных полях [8] и в слабых электромагнитных полях, как в нашем случае, отличаются вследствие того, что в слабых полях заметны эффекты, когда при высокой температуре пропадает дальний магнитный порядок, а ближний порядок сохраняется даже при более высоких температурах. При существовании ближнего порядка магнитная проницаемость выше единицы, однако, индуктивная составляющая импеданса перестает обнаруживаться. Очевидно этим явлением, в основном, и объясняется тот факт, что величина  $Z'$  снизилась (рис. 2, в) при меньшей температуре, чем температура Кюри, найденная по величине намагниченности насыщения [8].

Как показали исследования, величина действительной диэлектрической проницаемости никель-алюминиевых ферритов может достигать высоких значений —  $\epsilon' > 1000$  при частотах ниже 1000 Гц. Однако в отличие от других — никель-цинковых ферритов [9] тангенс диэлектрических потерь намного меньше единицы и возрастает только при частотах выше  $10^5$  Гц, как показано на рис. 3, а. По величине параметра  $\text{tg}\delta$  никель-алюминиевые ферриты могут соперничать с обычными диэлектриками.

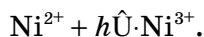
На рисунке 3, б дана зависимость  $\epsilon'$  от частоты при различных температурах для феррита  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Видно, что действительная часть диэлектрической проницаемости имеет релаксационный максимум в районе 5000 Гц и возрастает при увеличении температуры.

Высокие значения диэлектрической проницаемости и ранее наблюдались в ферритах [9]. По мнению исследователей, механизм возникновения больших величин  $\epsilon'$  связан с перескоками электронов между катионами с различной валентностью. Так, в магнетите



**Рис. 3.** Зависимость диэлектрических характеристик феррита состава  $\text{NiAl}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  от частоты и температуры: а)  $\text{tg}\delta$  при  $20^\circ\text{C}$ ; б)  $\epsilon'$  при температурах  $50^\circ\text{C}$  (1),  $200^\circ\text{C}$  (2) и  $300^\circ\text{C}$  (3).

перескоки происходят между катионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . В никель-алюминиевых ферритах, как показано в [10], концентрация катионов  $\text{Fe}^{2+}$  мала. Поэтому перескоки могут осуществляться между катионами никеля в октаэдрических междуузлиях кислородной решетки феррита, которые образуют дырки по реакции:

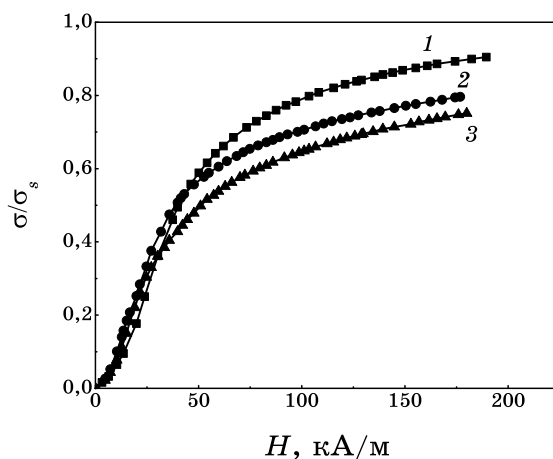


Процесс перескоков электронов с образованием дырок требует преодоления энергии локализации электронов, т.е. энергии активации  $E_a$ , и происходит во времени. Подвижность дырок мала, она связана со временем релаксации  $t_h$  (средним временем движения дырки от катиона  $\text{Ni}^{2+}$  до катиона  $\text{Ni}^{3+}$ ) формулой:

$$u = \frac{e \langle \tau \rangle_h}{m^*},$$

где  $m^*$  — эффективная масса дырки. Возможно, в этих ферритах присутствует и электронный тип проводимости. Однако преимущественный тип проводимости здесь все же дырочный, как это наблюдается в образцах никель-алюминиевых ферритов, полученных по керамической технологии [11].

Для использования ферритовых нанопорошков в технике важно знать их константу магнитной анизотропии. Согласно выполненным исследованиям [12], среднее значение константы анизотропии можно найти из кривой зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля. Дифференциальная восприимчивость при подхо-



**Рис. 4.** Зависимость удельной намагниченности от напряженности поля для  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (1),  $\text{NiAl}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  (2),  $\text{NiAl}_{0,74}\text{Fe}_{1,26}\text{O}_4$  (3).

де  $\chi$  насыщению изменяется с полем по закону:

$$\chi \equiv \frac{dI}{dH} = \frac{A}{H^2} + \frac{B}{H^3} + \frac{C}{H^4} + \chi_p,$$

где  $I$  — намагниченность в поле напряженностью  $H$ ;  $A$  — коэффициент;  $B = 0,152 \frac{K_1^2}{I_s}$ ;  $K_1$  — первая константа анизотропии;  $\chi_p$  —

магнитная восприимчивость парапроцесса.

На рисунке 4 представлены полевые зависимости удельной намагниченности никель-алюминиевых ферритов различных составов. После вычислений было получены следующие значения константы анизотропии:  $-15 \cdot 10^4$  эрг/см<sup>3</sup> NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $-12 \cdot 10^4$  эрг/см<sup>3</sup> NiAl<sub>0,5</sub>Fe<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>,  $-11 \cdot 10^4$  эрг/см<sup>3</sup> NiAl<sub>0,74</sub>Fe<sub>1,26</sub>O<sub>4</sub>.

Отметим, что анизотропия нанопорошков оказалась в несколько раз выше по абсолютной величине, нежели анизотропия массивного никелевого феррита ( $-6,2 \cdot 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>) [8].

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Azadmanjiri and S. A. Seyyed Ebrahimi, *phys. stat. sol. (c)*, **1**: 3414 (2004).
2. *Countis Industries*, 2670 Lockheed Way, Carson City, NV 89706, USA.
3. N. S. Bhattacharyya and G. P. Srivastava, *J. Magn. Magn. Mater.*, **262**: 12 (2003).
4. M. Mozaffari and J. Amighian, *J. Magn. Magn. Mater.*, **260**: 244 (2003).
5. А. В. Корпачев и И. Ю. Вылка, *Method of Receipt of Difficult Oxides of Different Metals of Stoichiometric Composition by the Method of Sol-Gel Autocombustion* (Patent of Ukraine No. 36451)
6. Ю. Ситидзе, Х. Сато, *Ферриты* (Москва: Мир: 1964).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория поля* (Москва: Наука: 1967).
8. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты* (Москва: Изд. иностр. лит.: 1962).
9. К. П. Белов, *Электронные процессы в ферритах* (Москва: Физ. фак. МГУ: 1996).
10. А. В. Корпачев, В. К. Ostafiychuk, И. Ю. Вылка, and D. L. Zadnipyryannyu, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **40**: 255 (2009).
11. М. А. Ahmed, М. К. El-Nimr, А. Tawfik, and А. М. El-Hasab, *phys. stat. sol. (a)*, **123**: 501(1991).
12. Л. В. Киренский, Л. И. Слободской, *Доклады Академии наук СССР*, **69**, № 5: 639 (1949).