

PACS numbers: 61.05.cp, 81.16.-c, 81.20.Ka, 82.45.Fk, 84.37.+q, 84.60.Dn

Температурно-частотні залежності діелектричних констант магній-заміщеного літійового фериту

**Б. К. Остафійчук, І. М. Гасюк, Л. С. Кайкан, В. В. Угорчук,
П. П. Якубовський, В. А. Цап, Ю. С. Кайкан**

*Прикарпатський Національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,
76000 Івано-Франківськ, Україна*

В роботі методом імпедансної спектроскопії досліджувалися температурно-частотні залежності діелектричних констант магнійзаміщених літій-залізних шпінелей, одержаних твердофазним синтезом. Показано, що діелектричні властивості зменшуються із збільшенням частоти для всіх складів. Це пояснюється на основі припущення домінування електронного механізму поляризації. Виявлений немонотонний характер температурної залежності дійсної частини діелектричної проникності свідчить про наявність внеску в поляризацію процесів на межах зерен.

В работе методом импедансной спектроскопии исследовались температурно-частотные зависимости диэлектрических констант магнийзамещённых литий-железных шпинелей, полученных твердофазным синтезом. Показано, что диэлектрические свойства уменьшаются с увеличением частоты для всех составов. Это объясняется на основе предположения доминирования электронного механизма поляризации. Обнаруженный немонотонный характер температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости свидетельствует о существовании вклада в поляризацию процессов на границах зёрен.

Temperature and frequency dependences of the dielectric constants of magnesium-substituted lithium-iron spinels fabricated by solid-phase synthesis are investigated, using the method of impedance spectroscopy. As shown, the dielectric properties of all the compositions decrease with frequency growth. It is explained by assumption about the dominance of electronic polarization mechanism. The non-monotonic character of the temperature dependence of the real part of the dielectric permittivity indicates the contribution of processes at grain boundaries to the polarization.

Ключові слова: ферити, комплексний імпеданс, діелектрична стала, поляризація, тангенс втрат.

(Отримано 22 жовтня 2013 р.; остаточн. варіант — 9 грудня 2013 р.)

1. ВСТУП

Багато фізичних властивостей полікристалічних феритів є дуже чутливими до мікроструктури. Дві основні компоненти, що визначають мікроструктуру — це зерна і межі зерен [1]. Тому інформація про сукупність фізичних параметрів цих компонент є важливою для розуміння загальних властивостей матеріалу в цілому. Метод комплексного імпедансу дає можливість одержати цілу низку провідних і діелектричних властивостей таких матеріалів [2], а також розділити окремо внесок зерен і меж зерен [3]. Відомо, що полікристалічні матеріали, до яких відносяться і ферити, часто виявляють аномальні зміни опору і діелектричної сталої з частотою, що цілком можна пояснити на базі двошарової моделі Максвелла–Вагнера [4]. Така аномалія, імовірно, виникає внаслідок негомогенної природи матеріалу, який можна розглядати як сукупність високопровідних кристалітів, розділених низькопровідними межами зерен. Імпедансні спектри, одержані в широкому діапазоні частот, дають змогу виявити та інтерпретувати подібні аномалії. Аналіз даних ґрунтується на можливості представлення комплексного імпедансу у вигляді еквівалентного електричного кола, кожна компонента якого пов'язана з певними фізичними параметрами чи процесами, що відбуваються в реальному матеріалі [4]. На підставі аналізу експериментальних даних можна робити висновок щодо поведінки цілої низки електричних параметрів, таких як питомий опір, провідність, діелектрична проникність матеріалу, а також виявляти домінуючі механізми провідності та їх енергії активації.

При заміщенні в літій-залізни шпінелі, йони магнію, маючи незначну перевагу до октаоточення, займають (як це видно з катіонного розподілу) окта- і тетрапустоти. При цьому обидві підґратниці шпінелі деформуються практично рівномірно. Це дає можливість виконувати заміщення до високих значень концентрації впроваджених йонів, залишаючись при цьому в межах однофазності системи. Крім цього, в разі використання синтезованого матеріалу як катодів літійового джерела струму, небажаною є висока концентрація заліза в двовалентному стані. Заміщення заліза йонами магнію передбачає, таким чином, по-перше, зменшення вмісту йонів Fe^{2+} у системі і, по друге, забезпечення достатньої концентрації вакансій, які відіграють значну роль у стрибковому механізмі провідності.

В даній роботі виконувалися вимірювання комплексного імпедансу магнійзаміщених літій-залізних шпінелей, і на їх основі визначалися основні властивості, що є характерними для компонент мікроструктури, а саме зерен і меж зерен полікристалічного матеріалу.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Полікристалічні зразки загального складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($y = 0, 0,1, 0,3, 0,6, 0,8, 1$) синтезовані керамічним методом з суміші порошоків оксидів та гідроксидів металів марки ЧДА. Попереднє спікання виконували при температурі 900°C протягом 5 год. Одержані системи розмелювали і пресували у вигляді таблеток з додаванням в'язучої речовини — 10% розчину полівінілового спирту. Після висушування таблетки спікали в ізотермічному режимі на повітрі при температурі 1000°C протягом 5 год.

Фазовий аналіз та рентгеноструктурні дослідження виконували на дифрактометрі ДРОН-3М в CuK_α -випромінненні за методою порошоків у геометрії Бреґґа–Брентано.

Для виконання імпедансних досліджень було виготовлено конденсаторні системи графітовий електрод/зразок/графітовий електрод [5]. Вимірювання виконували на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01 Гц–100 кГц.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

При всіх складах Mg-заміщені феритові зразки були ідентифіковані як однофазна дефектна кубічна шпінельна структура з просторової групи $Fd3m$ [6]. Експериментальні Рентгенові дифрактограми зразків в околі $20^\circ \leq 2\Theta \leq 65^\circ$ представлено на рис. 1. Одержану сис-

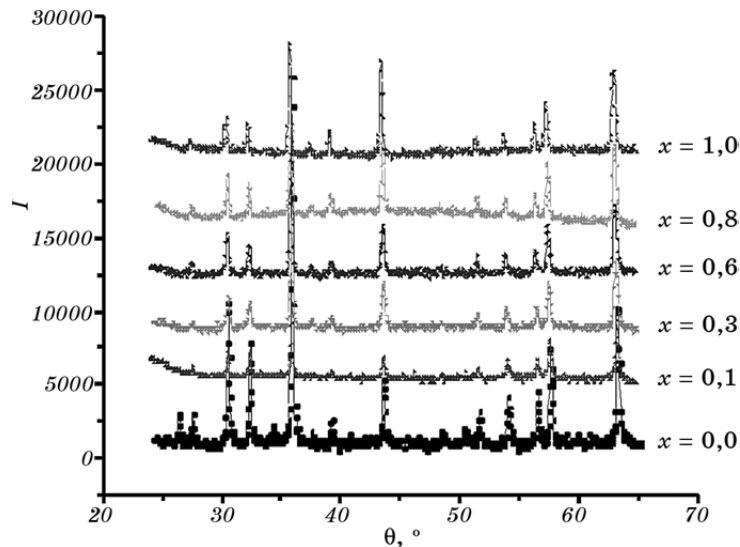


Рис. 1. Експериментальні Рентгенові дифрактограми Mg-заміщених систем складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$, де $x = 0, 0,1, 0,3, 0,6, 0,8, 1$.

ТАБЛИЦЯ 1. Катіонний розподіл елементів за підґратницями магнізміщеної літій-залізної шпінелі.

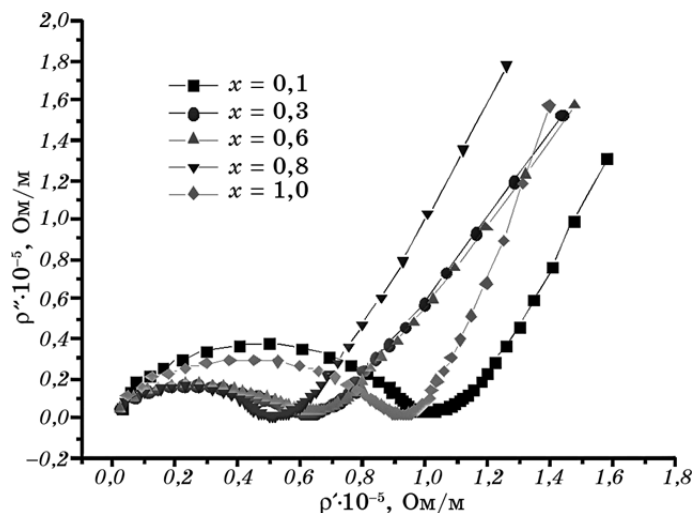
Зразок	Катіонний розподіл та фазовий склад	Параметри ґратниці шпінельної фази, Å
2-0-1	$(\text{Fe}_{1,00})(\text{Fe}_{1,59}\text{Li}_{0,41})\text{V}_k\text{O}_4$	$8,3197 \pm 0,0013$
2-1-1	$(\text{Li}_{0,17}\text{Fe}_{0,76}\text{Mg}_{0,06})(\text{Fe}_{1,146}\text{Li}_{0,46}\text{Mg}_{0,08})\text{V}_a\text{O}_4$	$8,3272 \pm 0,0013$
2-3-1	$(\text{Li}_{0,16}\text{Fe}_{0,74}\text{Mg}_{0,09})(\text{Fe}_{1,57}\text{Li}_{0,33}\text{Mg}_{0,10})\text{V}_k\text{O}_4$	$8,3490 \pm 0,0013$
2-6-1	$(\text{Li}_{0,14}\text{Fe}_{0,66}\text{Mg}_{0,19})(\text{Fe}_{1,33}\text{Li}_{0,31}\text{Mg}_{0,36})\text{V}_a\text{O}_4$	$8,3581 \pm 0,0013$
2-8-1	$(\text{Li}_{0,19}\text{Fe}_{0,50}\text{Mg}_{0,31})(\text{Fe}_{0,94}\text{Li}_{0,41}\text{Mg}_{0,65})\text{V}_a\text{O}_4$	$8,3564 \pm 0,0013$
2-10-1	$(\text{Li}_{0,22}\text{Fe}_{0,35}\text{Mg}_{0,44})(\text{Fe}_{0,68}\text{Li}_{0,44}\text{Mg}_{0,88})\text{V}_a\text{O}_4$	$8,3571 \pm 0,0013$

тому можна представити загальною формулою $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$, де $x = 0, 0,1, 0,3, 0,6, 0,8, 1$. Рефлекси від головних відбивальних площин (220), (311), (400), (511), (440) і (422) спостерігаються в усіх дифрактограмах.

Розрахунок катіонного розподілу здійснювався з врахуванням йонних радіусів кожної позиції (r_A і r_B) для різних складів. Результати розрахунків для всіх систем представлено в табл. 1.

Порівняльні Найквістові діаграми (рис. 2) наведено для питомих значень дійсної та уявної частини опору зразків з різним вмістом Mg^{2+} .

Візуально кожна діаграма являє собою спотворену петлю, що складається, принаймні, з двох півкіл і поляризаційної гілки в ни-

**Рис. 2.** Найквістові діаграми для систем $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$.

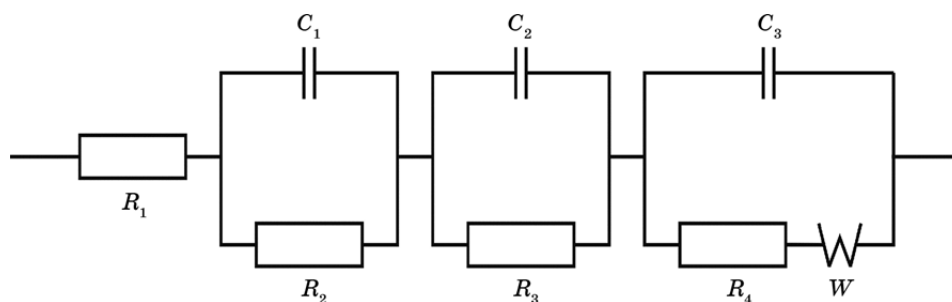


Рис. 3. Модель еквівалентної електричної схеми систем $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$.

зкочастотній області, нахиленої під кутом, близьким до 45° , що є притаманним дифузійним процесам, які описуються Варбурговим коефіцієнтом. Всі діаграми задовільно інтерпретуються еквівалентною схемою, наведеною на рис. 3.

У наведеній схемі R_1 — це опір підвідних контактів і опір контакту між електродами і поверхнею матеріалу. Ці контакти додають внесок у загальний зовнішній опір R_1 без врахування поляризації електродів на контакті матеріалів і поверхні електродів. Коло $[R_2C_1]$ при вищих частотах можна віднести до об'ємів зерен, оскільки ці фундаментальні процеси в твердих матеріалах мають місце у високочастотній області. Друге коло $[R_3C_2]$ відноситься до процесів на межах зерен, а остання ділянка, що містить Варбурговий елемент W , як вже було сказано вище, описує процеси переносу маси [7].

Параметри модельного представлення імпедансних вимірювань магній-заміщених літій-залізних шпінелей представлено в табл. 2.

Для уточнення результатів моделювання і з'ясування правомірності застосування еквівалентної схеми, нами було виконано розрахунок параметрів зерен і меж зерен за методикою, запропонованою в роботі [8], згідно з якою, аркоподібна ділянка Найквістової діаграми являє собою дві петлі, що частково перекриваються, або півкола, що зсунуті вздовж дійсної осі Z' (рис. 4). Два півкола при високих і низьких частотах ідентифікуються як властивості зерен і меж зерен відповідно.

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри модельного представлення імпедансних мірян.

Зразок, x	R_1 , кОм	R_2 , кОм	C_1 , пФ	R_3 , кОм	C_2 , мкФ	W , Ом·см ² ·с ^{-1/2}
0,1	70,1	768	77,5	208,4	8,6	0,203
0,3	46,1	442	125,3	225,1	9,65	0,1767
0,6	34,6	484	113,9	294,1	1,765	0,2097
0,8	43,5	235	123,6	85,6	9,83	0,3046
1,0	21,73	327	85,3	79,4	19,11	0,8358

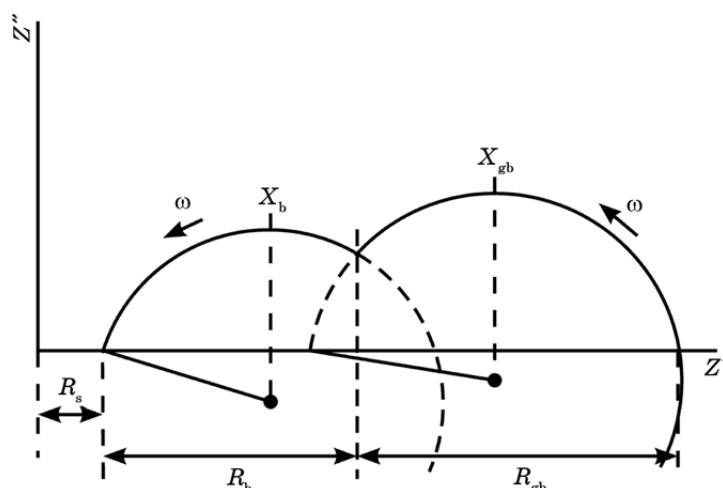


Рис. 4. Схематичне представлення високочастотного фрагмента годографа імпедансу у вигляді двох півкіл для визначення параметрів зерен і меж зерен.

Стиснення півкіл є наслідком відхилу від ідеальних Дебайових релаксаційних процесів, можливо, як наслідок розтягнення часу релаксації в явищах в об'ємі зерна і на його межах. Розподіл часу релаксації пов'язаний з відмінностями в оточенні для різних йонів.

Загальний комплексний імпеданс з еквівалентних кіл задається виразом [9]:

$$Z^* = R_s + \frac{R_b}{1 + j\omega C_b R_b} + \frac{R_{gb}}{1 + j\omega C_{gb} R_{gb}}. \quad (1)$$

Згідно з [10], недебайова місткість залежить від частоти так, що

$$C_b(\omega) = C_1(j\omega)^{n_b-1}, \quad (2a)$$

$$C_{gb}(\omega) = C_2(j\omega)^{n_{gb}-1}, \quad (2b)$$

де $C_b(\omega)$ і $C_{gb}(\omega)$ — місткості, які підставляються в рівняння (1), C_1 і C_2 — це виміряні можливі місткості для об'ємів зерен і меж зерен, відповідно. Їх величину було розраховано з максимуму півкіл для об'ємів і меж зерен. Значення R_s , R_b , R_{gb} та n_{gb} було розраховано з експерименту способом, наведеним на рис. 4 і 5. Із запису для комплексної місткості $C^* = 1/(j\omega Z^*)$ можна побачити, що

$$C^* = C' - jC'' = \frac{Z''}{\omega|Z^*|^2} - \frac{Z'}{\omega|Z^*|^2};$$

таким чином, C_1 і C_2 є еквівалентні до C' , розрахованого при X_b і X_{gb} (як показано на рис. 6).

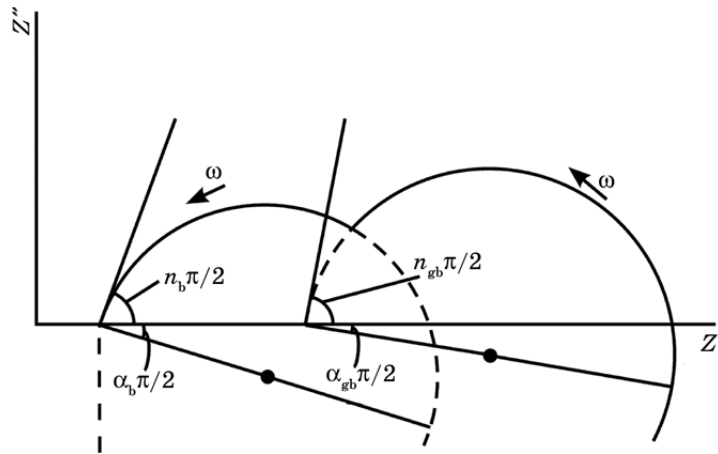


Рис. 5. Схематичне представлення методики визначення параметрів n_b , n_{gb} та α_b , α_{gb} .

Можна бачити, що при $n = 1 - \alpha$, $\alpha = 0$, $n = 1$ для матеріалу, що відповідає процесу релаксації за Дебайом, імпедансний спектр має обов'язково вигляд півкола. Параметри α_b , α_{gb} , які описують місткість, що залежить від частоти, можуть бути інтерпретовані як розсіювальний фактор дійсного часу релаксації для об'єму і меж зерен, відповідно. Підставивши рівняння (2а) і (2б) в (1), і записавши, що $j^{(1-\alpha)} = \exp[j\pi(1-\alpha)/2]$, дійсна Z' і уявна Z'' частини комплексного імпедансу знаходяться як

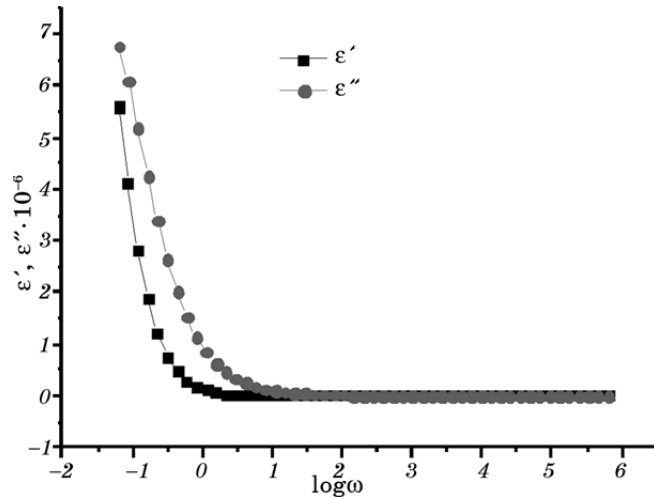


Рис. 6. Частотні залежності дійсної і уявної частин діелектричної проникності.

$$Z' = R_s + Z'_b + Z'_{gb}, \quad (3a)$$

$$Z'' = Z''_b + Z''_{gb}, \quad (3б)$$

де

$$Z'_b = \frac{G_b + C_1 (\cos n_b \pi/2) \omega^{n_b}}{[G_b + C_1 (\cos n_b \pi/2) \omega^{n_b}]^2 + [C_1 (\sin n_b \pi/2) \omega^{n_b}]^2},$$

$$Z'_{gb} = \frac{G_{gb} + C_2 (\cos n_{gb} \pi/2) \omega^{n_{gb}}}{[G_{gb} + C_2 (\cos n_{gb} \pi/2) \omega^{n_{gb}}]^2 + [C_2 (\sin n_{gb} \pi/2) \omega^{n_{gb}}]^2},$$

$$Z''_b = \frac{C_1 (\sin n_b \pi/2) \omega^{n_b}}{[G_b + C_1 (\cos n_b \pi/2) \omega^{n_b}]^2 + [C_1 (\sin n_b \pi/2) \omega^{n_b}]^2},$$

$$Z''_{gb} = \frac{C_2 (\cos n_{gb} \pi/2) \omega^{n_{gb}}}{[G_{gb} + C_2 (\cos n_{gb} \pi/2) \omega^{n_{gb}}]^2 + [C_2 (\sin n_{gb} \pi/2) \omega^{n_{gb}}]^2},$$

$G_b = 1/R_b$ і $G_{gb} = 1/R_{gb}$ — провідності для об'ємів і меж зерен відповідно.

В таблиці 3 наведено величини зміни компонентів залежно від складу. Ці значення використовувалися для перерахунку Z' і Z'' . Стиснення півкіл Z'' від Z' відмічено кутами ϕ_b і ϕ_{gb} для об'єму і меж зерен відповідно. Ці кути віднесено до параметрів α_b і α_{gb} так, що $\alpha_b = 2\phi_b/180^\circ$ і $\alpha_{gb} = 2\phi_{gb}/180^\circ$. Так, фактор розсіяння є еквівалентним до ступеня стиснення півкіл. Часи релаксації $\tau_b = R_b C_1$ і $\tau_{gb} = R_{gb} C_2$ взя-

ТАБЛИЦЯ 3. Величини розрахованих параметрів зерен і меж зерен для зразків з різним вмістом магнію.

Зразок	0,1	0,3	0,6	0,8	1,0
$R_b \pm 0,05; \times 10^4$ Ом	79,6	45,3	50,1	25,5	35,6
$R_{gb} \pm 0,05; \times 10^4$ Ом	22,8	23,5	30,1	87,7	80,6
$C_b \pm 0,001$; нФ	78,3	126,5	117,2	125,2	89,1
$C_{gb} \pm 0,001$; мкФ	8,8	10,1	2,3	10,0	20,1
$\alpha_b \pm 0,001$	0,328	0,331	0,316	0,343	0,341
$\alpha_{gb} \pm 0,001$	0,362	0,366	0,344	0,305	0,333
$n_b \pm 0,001$	0,672	0,669	0,684	0,657	0,659
$n_{gb} \pm 0,001$	0,638	0,634	0,656	0,695	0,667
$R_1 \pm 0,05; \times 10^4$ Ом	7,01	4,72	3,57	4,55	2,29
$\tau_b = R_b C_b \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$, с	62,33	57,31	58,72	31,93	31,72
$\tau_{gb} = R_{gb} C_{gb} \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$, с	20,06	23,74	6,92	8,77	16,20

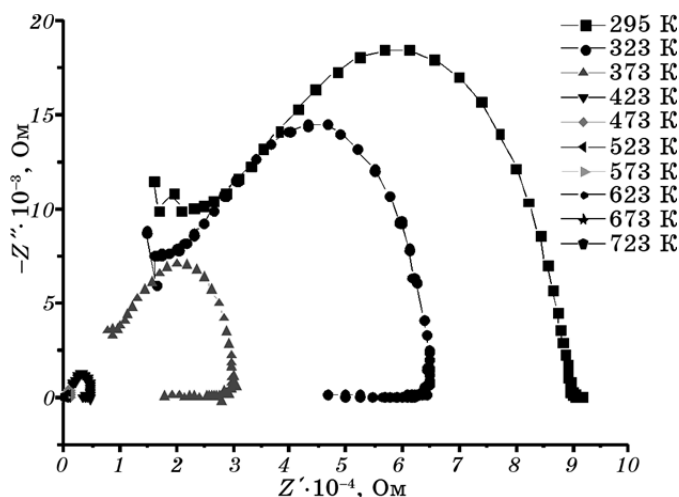


Рис. 7. Температурні залежності годографів імпедансу для системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$.

ті із Дебайових значень для об'ємів і меж зерен відповідно.

Як видно з порівняння відповідних значень табл. 2 і 3, в цілому опори і місткості, одержані з розрахунку і експериментально, збігаються. Імовірна місткість для об'ємів C_b і меж зерен C_{gb} в цілому немонотонно залежить від складу зразка і має значення порядку 10^{-10} – 10^{-8} Ф. Дві місткості обернено пропорційні до густини середовища. Оскільки густина зерен значно більша за густину міжзернової області, то при тій самій діелектричній константі при однакових частотах і складі значення C_b є меншим за C_{gb} .

На рисунку 6 показані криві частотної залежності дійсної і уявної частин діелектричної проникності для зразка з вмістом магнію $x = 0,1$. Для інших складів поведінка кривих подібна.

Для системи складу $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ було виконано температурні імпедансні вимірювання від кімнатної температури до 723 К з кроком 50 К. Годографи температурного імпедансу наведено на рис. 7.

З підвищенням температури (рис. 8) уявна частина діелектричної проникності різко збільшується. Зростання стає більш різким при високих частотах. Температурна залежність дійсної частини діелектричної проникності має немонотонний характер (рис. 9). Так, в околі температур $\cong 500$ К значення ϵ' має максимум, що є ознакою присутності більш як одного поляризаційного механізму [11].

Діелектричні втрати, представлені ϵ'' , різко збільшуються із зменшенням частоти. Така частотна залежність ϵ'' є наслідком поляризації межі поділу. Поляризація меж зерен базується на двошаровій моделі Максвелла–Вагнера і включає в себе додаткову величину, яка обернено пропорційна до повного опору і частоти. Ферити виявляють

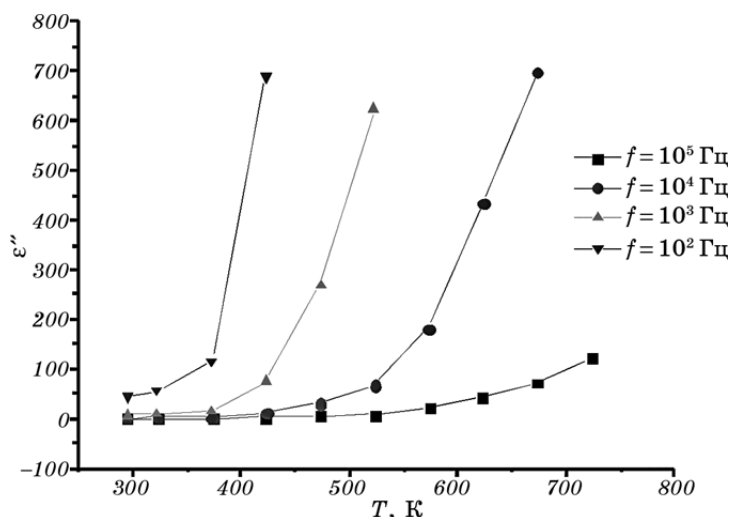


Рис. 8. Залежність уявної частини діелектричної проникності від температури при різних частотах.

зерномежову поляризацію внаслідок структурної неоднорідності та існування вільних зарядів. Вважається [12], що електрони, які здійснюють перескоки при низькій частоті, можуть бути захоплені неоднорідностями. Збільшення ϵ'' з температурою при певній частоті є наслідком зменшення опору феритів із збільшенням температури. Низький опір сприяє електронним перескокам, і внаслідок спостерігається вища поляризованість чи більше значення ϵ'' . Значення ϵ'_r і ϵ''_r не зменшуються поступово до нуля, як це очікувалося з поляризації меж зерен.

Дебайова релаксація пов'язана з дипольністю матеріалів, яка може зазнавати орієнтаційної поляризації в околі 10^4 – 10^9 Гц [8]. У випадку Дебайової моделю ϵ''_r зменшується до нуля з пониженням частоти. Існування йонів Fe^{3+} і меншої кількості Fe^{2+} компенсують дипольність феритового матеріалу. В результаті орієнтаційної поляризації диполі ротаційно зміщуються. У випадку феритів обертання чи поворот Fe^{2+} – Fe^{3+} -диполів можна розглядати як обмін електронами між йонами [11], так, що диполі розміщуються в напрямку змінного поля. Інерційність руху заряду може викликати зменшення поляризації. Стрибок електрона від Fe^{2+} до Fe^{3+} потребує додаткових витрат енергії, що виявляється в зменшенні потенціальної енергії зв'язку електрона з йоном Fe^{2+} . Механізм орієнтаційної поляризації залежить від частоти, так, що поляризованість зменшується з температурою. Це пояснює той результат, що ϵ'_r в області орієнтаційної поляризації стає меншим при вищих температурах.

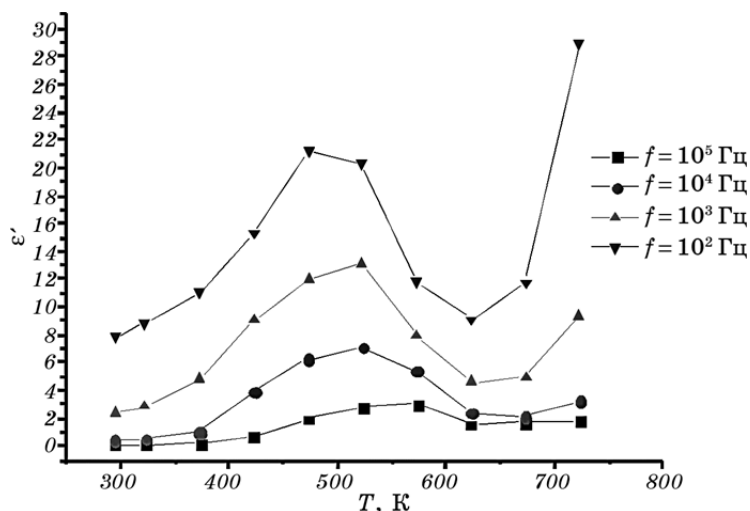


Рис. 9. Залежність дійсної частини діелектричної проникності від температури при різних частотах.

Релаксація при низьких температурах починається при дещо нижчих частотах. Однак профілі релаксації при вищих частотах приблизно такі самі. Висока резистивність при нижчих частотах підтримує здатність до перескоку електронів між йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , так, що їх стрибки можуть не бути в фазі зі змінним полем. Внаслідок збільшення впливу поляризації меж поділу дає більше зростання ϵ'_r і ϵ''_r в низькочастотній області. Зростання ϵ також значимішим при вищих температурах. Спостерігається ефект зміщення мінімуму ϵ''_r в бік вищих частот із збільшенням температури. Модель двох R - C -петель і модель двошарового конденсатора типу Максвелла-Вагнера вказують на існування поляризації меж поділу. Цей тип поляризації є наслідком негомogeneousності матеріалу, що є домінуючою на межах зерен.

У зв'язку із запізнюванням релаксаційної поляризації в зразку на змінному струмі розсіюється енергія. Потужність, розсіяна одиницею об'єму, називають питомими діелектричними втратами, які характеризуються тангенсом кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$.

Виходячи з наявної кореляції між діелектричними властивостями і питомою електропровідністю феритів, а також схожістю співвідношень, які описують температурні залежності вищевказаних величин [13], ми припустили, що механізм, який призводить до описаної частотно-температурної поведінки провідності, діелектричних сталей і тангенса діелектричних втрат, викликаний дрейфом в електричному полі одних і тих самих частинок, а саме, слабкозв'язаних електронів. Подібні результати також було одержано в роботі [8].

В роботах [6, 8, 10] було показано, що в полікристалічних феритах

питома провідність σ та діелектрична проникність ϵ залежать від зернистості структури зразка, яка, в свою чергу, визначається складом і умовами синтезу зразків, а також температурою і частотою сигналу, при яких здійснюється вимірювання цих величин. Межі зерен, на відміну від їх об'єму, містять підвищену концентрацію вакансій та інших неоднорідностей, що значною мірою змінює електрофізичні властивості останніх. Чим більше у феритах йонних вакансій і слабкозв'язаних електронів, тим більше число диполів ними утворюється, і тим вища їх діелектрична проникність. Температури 450–550 К, очевидно, є оптимальними для утворення таких диполів на межах зерен в діапазоні частот 10–100 Гц, і, як це спостерігається на рис. 3, дає різке зростання значення дійсної частини діелектричної проникності матеріалу. Диполі, утворені під дією змінного електричного поля слабкозв'язаними електронами та йонними вакансіями в основному на межах зерен і ϵ , очевидно, причиною їх високої діелектричної проникності. Також спостерігається в розглянутому околі температур зміна поведінки провідності [6] і зміна кута нахилу Арреніусових кривих [13], що опосередковано підтверджує прояв домінуючого впливу меж зерен. Частотні залежності тангенса втрат $\text{tg}\delta$ для шпінелей складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$, де $x = 0, 0,1, 0,3, 0,6, 0,8, 1$ вимірювалися для діапазону частот від 10^{-2} до 10^5 Гц. Зміну $\text{tg}\delta$ з частотою при кімнатній температурі наведено на рис. 10.

Для досліджуваних систем характерна наявність піка, чітко вираженого для зразків, допованих йонами магнію. Причому, поло-

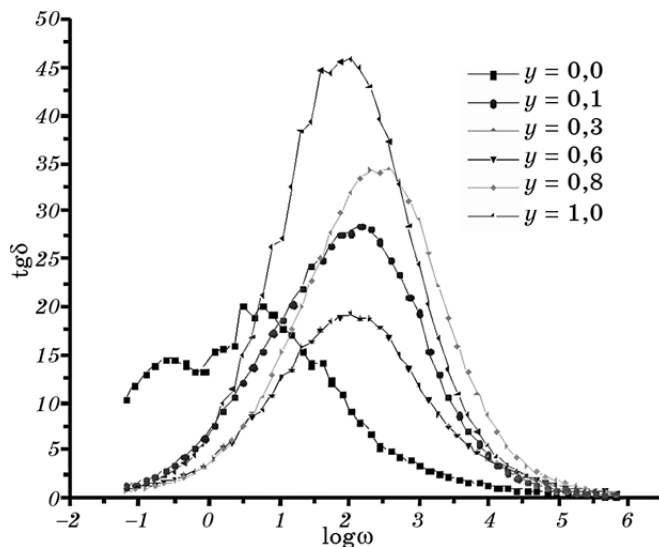


Рис. 10. Частотні залежності тангенса втрат для систем магнійзаміщених шпінелей з різним вмістом йонів магнію.

ження піка змінюється із концентрацією. В основному максимум на залежності $\text{tg}\delta$ від частоти виникає, коли частота перескоку носіїв заряду співпадає з частотою прикладеного зовнішнього поля [11]. Розширення піка тангенса діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ вказує на існування залежності часу релаксації від частоти, а не на його сталі значення [12]. Цей розподіл часів релаксації є наслідком відмінностей в найближчому оточенні різних йонів в розглянутій структурі, крім цього, свій вплив вносять і температурні флуктуації ґратниці, які мають місце і при кімнатній температурі.

4. ВИСНОВКИ

Запропонована методика дозволяє дослідити діелектричні властивості матеріалу як функції температури і частоти на основі загального вигляду годографів імпедансу і оцінити оптимальність вибору еквівалентної схеми. Діелектрична стала ϵ'_r та діелектричні втрати ϵ''_r зменшуються із збільшенням частоти для всіх складів магній-заміщених літій-залізних шпінелей. Така залежність пояснюється на основі припущення, що механізм поляризації в основному є електронною поляризацією. Виявлений немонотонний характер температурної залежності дійсної частини діелектричної проникності свідчить про існування внеску в поляризацію процесів на межах зерен, який особливо сильно виявляється в околі температур 450–550 К. Розширення піка тангенса діелектричних втрат вказує на існування залежності часу релаксації від частоти, що є наслідком відмінностей в найближчому оточенні різних йонів у розглянутій структурі і значною мірою внеском поляризації меж зерен.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. V. G. Harris, N. S. Koon, C. M. Williams et al., *IEEE Trans. Magn.*, **31**, No. 6: 3473 (1996).
2. С. В. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, *Вестник ДВО РАН*, № 5: 6 (2006).
3. S. F. Mansour, *Egypt. J. Solids*, **28**, No. 2: 263 (2005).
4. Samy A. Rahman, *Egypt. J. Solids*, **29**, No. 1: 131 (2006).
5. Б. К. Остафійчук, Л. С. Кайкан, І. М. Гасюк, Б. Я. Депутат, *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**, № 2: 202 (2006).
6. І. М. Гасюк, І. М. Будзуляк, С. А. Галігузова та ін., *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **4**, вип. 3: 613 (2006).
7. З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкін, *Електрохімічний імпеданс* (Москва: Наука: 1991).
8. M. N. Abdullah and A. N. Yusoff, *J. Alloys Compd.*, **233**: 129 (1996).
9. S. Mandal, R. M. Rojas, J. M. Amarilla et al., *Chem. Mater.*, **14**: 1598 (2002).
10. M. N. Abdullah and A. N. Yusoff, *J. Mater. Sci.*, **32**: 5817 (1997).
11. А. В. Малышев, В. В. Пешев, А. М. Притулов, *Изв. вузов. Фізика*, № 7: 48 (2003).

12. М. П. Богданович, В. Н. Варской, В. П. Лебедев и др., *Изв. вузов. Физика*, № 1: 58 (1983).
13. Б. К. Остафійчук, І. М. Гасюк, Л. С. Кайкан, В. В. Угорчук, П. О. Сулим, *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, № 6: 98 (2010).

REFERENCES

1. V. G. Harris, N. S. Koon, C. M. Williams et al., *IEEE Trans. Magn.*, **31**, No. 6: 3473 (1996).
2. S. V. Gnedenkov, S. L. Sinebryukhov, *Vestnik DVO RAN*, No. 5: 6 (2006) (in Russian).
3. S. F. Mansour, *Egypt. J. Solids*, **28**, No. 2: 263 (2005).
4. Samy A. Rahman, *Egypt. J. Solids*, **29**, No. 1: 131 (2006).
5. B. K. Ostafiychuk, L. S. Kaykan, I. M. Hasyuk, and B. Ya. Deputat, *Fizyka i Khimiya Tverdoho Tila*, **7**, No. 2: 202 (2006) (in Ukrainian).
6. I. M. Hasyuk, I. M. Budzulyak, S. A. Halihuzova et al., *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **4**, No. 3: 613 (2006) (in Ukrainian).
7. Z. B. Stoynov, B. M. Grafov, B. Savova-Stoynova, and V. V. Elkin, *Elektrokhimicheskiy Impedans* (Moscow: Nauka: 1991) (in Russian).
8. M. N. Abdullah and A. N. Yusoff, *J. Alloys Compd.*, **233**: 129 (1996).
9. S. Mandal, R. M. Rojas, J. M. Amarilla et al., *Chem. Mater.*, **14**: 1598 (2002).
10. M. N. Abdullah and A. N. Yusoff, *J. Mater. Sci.*, **32**: 5817 (1997).
11. A. V. Malyshev, V. V. Peshev, and A. M. Pritulov, *Izv. Vuzov. Fizika*, No. 7: 48 (2003) (in Russian).
12. M. P. Bogdanovich, V. N. Varskoy, V. P. Lebedev et al., *Izv. Vuzov. Fizika*, No. 1: 58 (1983) (in Russian).
13. B. K. Ostafiychuk, I. M. Hasyuk, L. S. Kaykan, V. V. Uhorchuk, and P. O. Sulym, *Vostochno-Evropeyskiy Zhurnal Peredovykh Tekhnologiy*, No. 6: 98 (2010) (in Ukrainian).