

Е.К.Жумадилов

Карагандинский государственный технический университет

СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТНЫХ ФЕРРИТОВ $NdMFe_2O_{5,5}$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$)

Мақалада неодим оксидтері, сілтілі металдар негізіндегі жаңа қос ферриттердің электр-өткізгіштіктерінің температураға тәуелділігін зерттеудің нәтижелері келтірілген. Құрылымы, термодинамикалық және электрофизикалық қасиеттері салыстырылып, олардың корреляциясы қарастырылған.

In the article there are presented the results of studying temperature dependence of electric conductivity of new double ferrites based on neodym oxides, alkali-earth metals; there, is given the comparison of the structure, thermodynamic and electric and physical properties, considered their correlation.

Расширение областей применения ферритов и повышение требований к разрабатываемым на их основе устройствам диктуют необходимость синтеза новых ферритных материалов, изыскания эффективных путей управления их важнейшими свойствами, стабильностью этих свойств во времени под влиянием различных дестабилизирующих факторов, разработку технологических процессов изготовления ферритовых изделий.

Анализ литературных данных показывает, что двойные ферриты, по сравнению с моноферритами, которые уже нашли практическое применение в технике как СВЧ-ферриты, ферромагнетики для сварки труб, позисторы и другие устройства в электронике обладают более перспективными электрофизическими характеристиками.

Для разработки технологической схемы получения ферритов с заданными свойствами необходимо сведения об их термодинамических константах и электрофизических свойствах, которые дают возможность моделирования процесса синтеза с наименьшими энергозатратами.

В данной работе приведены результаты исследования температурной зависимости электропроводности новых двойных ферритов на основе оксидов неодима, щелочноземельных металлов, дано сопоставление данных рентгенографического анализа, термодинамических и электрофизических свойств, рассмотрена их корреляция.

Твердофазный синтез соединений состава $NdMFe_2O_{5,5}$ ($M — Mg, Ca, Sr, Ba$) проведен из оксидов $Nd(III)$, квалификации «ос.ч.» и оксида $Fe(III)$, карбонатов магния, кальция, стронция и бария марки «ч.д.а.». Синтез проведен методом высокотемпературного взаимодействия эквимольных количеств вышеуказанных исходных веществ при 800–1200 °С. Низкотемпературный отжиг для получения равновесных составов проведен при 400 °С в течение 20 часов.

Рентгенофазовый анализ полученных соединений проводили на установке ДРОН–2,0. Интенсивность дифракционных максимумов оценивалась по стобалльной шкале. Индексирование рентнограмм проводили методом гомологии, в котором гомологом служил структурный тип перовскита.

Пикнометрические плотности ферритов измерялись 4–5 раз, и результаты усреднялись. Ниже в таблице приведены результаты определения сингонии и параметров элементарных ячеек исследованных ферритов.

Т а б л и ц а

Типы сингонии и параметры элементарных ячеек соединений $NdMFe_2O_{5,5}$ ($M — Mg, Ca, Sr, Ba$)

Феррит	Сингония	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V^0, \text{Å}^3$	$V^{\circ}_{\text{эл.яч.}}, \text{Å}^3$	Z	$\rho_{\text{рентг}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{пикн.}}, \text{г/см}^3$
$NdMgFe_2O_{5,5}$	Тетрагон.	11,00	14,74	1783,5	111,4	16	5,48	5,36±0,22
$NdCaFe_2O_{5,5}$	Куб.	10,86	–	1280,8	128,1	10	4,96	4,92±0,05
$NdSrFe_2O_{5,5}$	Куб.	11,11	–	1371,3	137,1	10	5,22	5,18±0,08
$NdBaFe_2O_{5,5}$	Куб.	10,94	–	1309,3	130,9	10	6,10	6,06±0,07

Удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных значений обратных квадратов межплоскостных расстояний ($10^4/d^2$), а также пикнометрической и рентгеновской плотностей свидетельствует о достоверности и корректности полученных данных.

Объемы элементарных ячеек ферритов увеличиваются от магния к стронцию и уменьшаются к барию, что, вероятно, связано с последствиями лантаноидного сжатия.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что исследованные ферриты имеют пространственную группу перовскита $Rm\bar{3}m$, в которой ионы Nd^{3+} и M^{2+} находятся в центрах элементарных ячеек и имеет КЧ по кислороду, равное 12, а в узлах элементарных ячеек находится ион Fe^{3+} , КЧ которого по кислороду равно 6.

Калориметрическое исследование теплоемкости соединений $NdMFe_2O_{5,5}$ (M — Mg, Ca, Sr, Ba) проводили на серийном калориметре ИТ-С-400. Из удельных теплоемкостей при каждой температуре рассчитаны мольные теплоемкости C_p^0 [1]. Из представленных на рисунках 1–4 кривых зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ отмечены аномальные λ -образные пики, которые были отнесены к фазовым переходам второго рода. Природа этих фазовых переходов связана с электронными переходами, т.е. эффектами Шоттки; катионными перераспределениями; изменениями коэффициентов термического расширения и магнитных моментов ферритов [2]. При превращениях второго рода ферриты поглощают дополнительную теплоту в некотором интервале температур, что и вызывает аномальное увеличение теплоемкости. При температуре максимума кривой $C_p(T)$ теплота уже не поглощается.

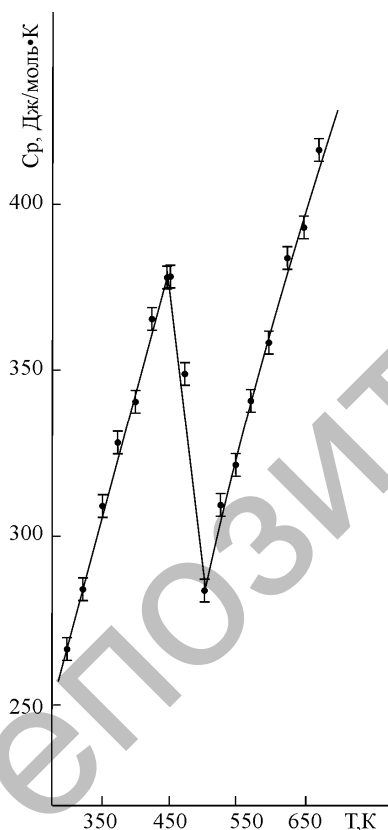


Рис. 1. Зависимость теплоемкости $NdMgFe_2O_{5,5}$ от температуры

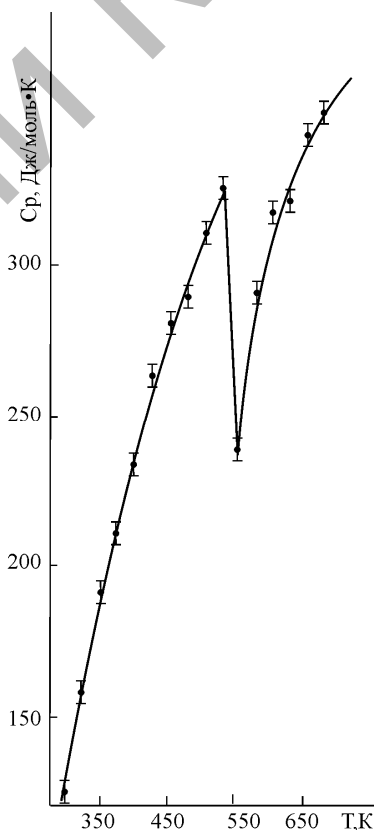


Рис. 2. Зависимость теплоемкости $NdCaFe_2O_{5,5}$ от температуры

Аналогичную ситуацию можно обнаружить и при анализе температурной зависимости электропроводности исследуемых соединений. Для изучения электрофизических свойств в интервале 300–490 К применена двухэлектродная схема из плоскопараллельных цилиндрических образцов с контактами, полученными вжиганием серебряной пасты, на всей рабочей поверхности [3].

Все соединения имеют полупроводниковый характер температурной зависимости сопротивления с аномальным эффектом резкого перехода к металлическим свойствам проводимости. Переходы наблюдаются в интервале температур от 30 до 50 К. Широкий температурный интервал связан с керамической технологией синтеза соединений.

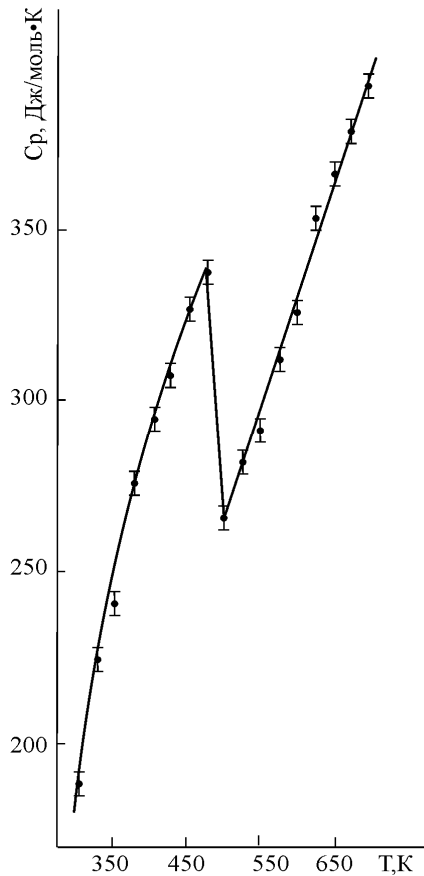


Рис. 3. Зависимость теплоемкости $\text{NdSrFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

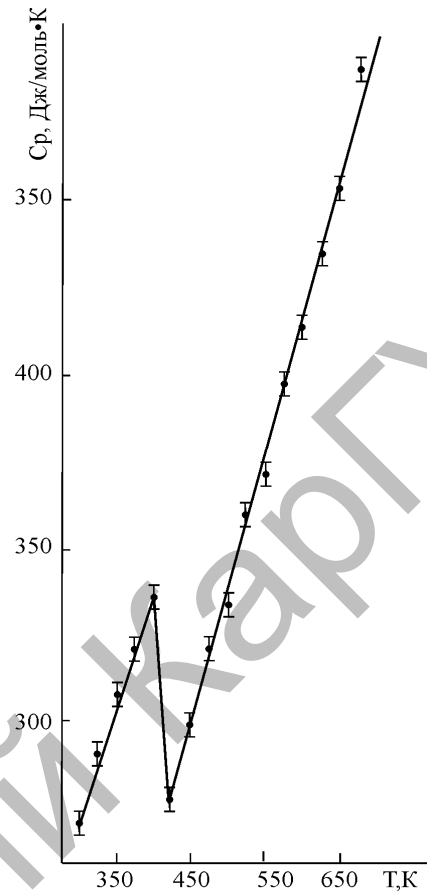


Рис. 4. Зависимость теплоемкости $\text{NdBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

Для металлов в области средних и высоких температур сопротивление пропорционально абсолютной температуре:

$$R_T = R_0 (1 + \alpha \Delta T), \quad (1)$$

где R_0 — сопротивление при начальных условиях; α — температурный коэффициент сопротивления; $\Delta T = T - T_0$, тогда:

$$\alpha = \frac{R_T - R_0}{R_0 \Delta T}. \quad (2)$$

Возрастание электрической проводимости полупроводников с увеличением температуры обусловлено ростом концентрации носителей тока. Нагрев приводит к перебросу электронов из валентной зоны в зону проводимости, т.е. к росту носителей тока. Температурная зависимость электропроводности полупроводников дается соотношением

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right), \quad (3)$$

где σ_0 — проводимость при начальных условиях; ΔE — ширина запрещенной зоны; k — постоянная Больцмана.

Расчет ширины запрещенной зоны проводился следующим образом. Как известно, сопротивление определяется по формуле:

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{\sigma S}, \quad (4)$$

где ρ — удельное сопротивление; l и S — длина и площадь поперечного сечения образца, соответственно. Подставив значение σ из выражения (3) в (4), получим:

$$R = \frac{l}{\sigma_0 S} \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (5)$$

Введя обозначение $R_0 = \frac{l}{\sigma_0 S}$, окончательно получим:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (6)$$

Формула (6) лежит в основе одного из методов определения ширины запрещенной зоны полупроводников.

После логарифмирования формулы (6) получаем:

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{\Delta E}{2kT}. \quad (7)$$

Запишем это выражение для температур T_1 и T_2 , обозначив соответствующие им сопротивления R_1 и R_2 :

$$\ln R_1 = \ln R_0 + \frac{\Delta E}{2kT_1}; \quad \ln R_2 = \ln R_0 + \frac{\Delta E}{2kT_2}. \quad (8)$$

Вычитая второе равенство из первого и исключая R_0 , получим:

$$\ln R_1 - \ln R_2 = \frac{\Delta E}{2k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta E (T_2 - T_1)}{2kT_1 T_2}. \quad (9)$$

Из последнего выражения получим ΔE :

$$\Delta E = \frac{2kT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2} = \frac{2kT_1 T_2}{0,43(T_2 - T_1)} \lg \frac{R_1}{R_2}. \quad (10)$$

Рассчитанные по формуле (10) для линейных участков графиков зависимости $\lg R(T)$ (рис. 5–8) значения ширины запрещенной зоны ΔE и по формуле (2) температурные коэффициенты сопротивления для аномальных участков приведены ниже.

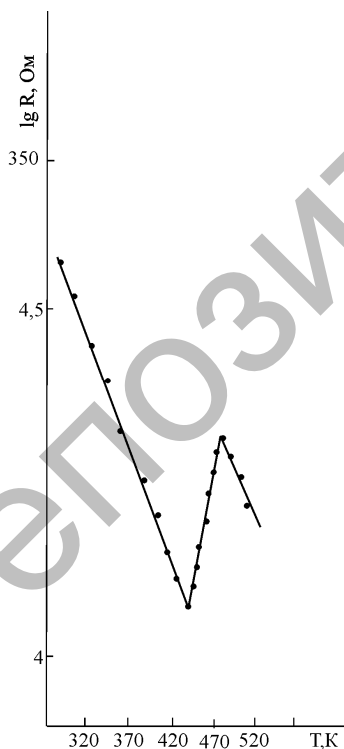


Рис. 5. Зависимость электропроводности $\text{NdMgFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

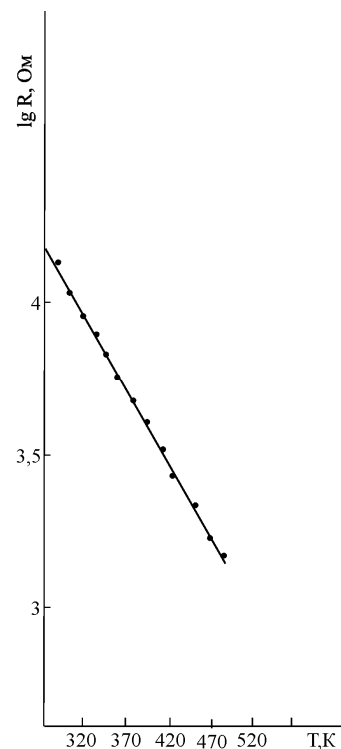


Рис. 6. Зависимость электропроводности $\text{NdCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

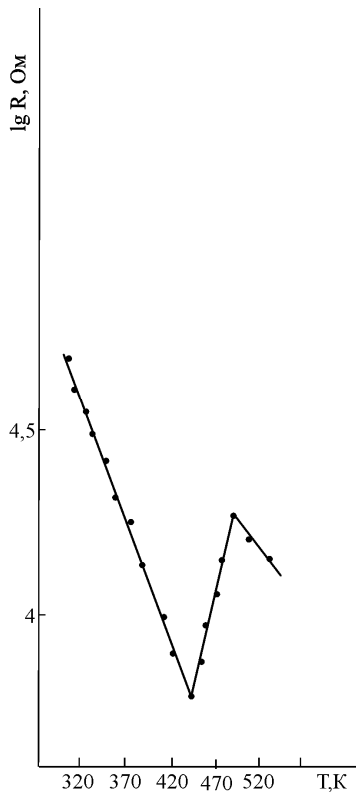


Рис. 7. Зависимость электропроводности $\text{NdSrFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

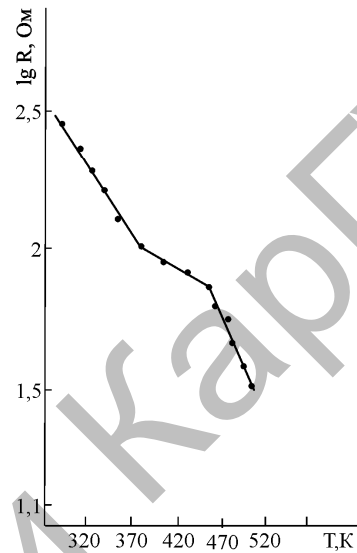


Рис. 8. Зависимость электропроводности $\text{NdBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

Для ферритов магния и стронция (рис. 5, 7) в температурной зависимости сопротивления четко проявляется аномальный переход электрофизических свойств от полупроводниковых к металлическим. Для феррита магния температурный коэффициент сопротивления равен $0,02 \text{ K}^{-1}$, а для феррита стронция — $0,04 \text{ K}^{-1}$. Ширина запрещенной зоны до аномального эффекта у феррита магния составляет $0,29 \text{ эВ}$, после — $0,26 \text{ эВ}$.

У феррита кальция (рис. 6) во всем исследованном температурном диапазоне наблюдается увеличение электропроводности с ростом температуры. Рассчитанная ширина запрещенной зоны $0,43 \text{ эВ}$.

Для феррита стронция (рис. 7) в интервале $400\text{--}430 \text{ К}$ отмечен резкий переход от полупроводниковых свойств к металлическим, т.е. увеличение сопротивления.

В диапазонах $300\text{--}400 \text{ К}$ и $430\text{--}490 \text{ К}$, где образец имеет полупроводниковые свойства, рассчитанная ширина запрещенной зоны составляет $0,4 \text{ эВ}$ и $0,31 \text{ эВ}$ соответственно.

Хотя в температурной зависимости сопротивления феррита бария аномальный эффект отсутствует (рис. 8), но наблюдается излом зависимости $\lg R(T)$ в интервале $380\text{--}410 \text{ К}$, где ширина запрещенной зоны составляет $0,62 \text{ эВ}$. В области температур $300\text{--}380 \text{ К}$ ширина запрещенной зоны равна $0,28 \text{ эВ}$, в области $410\text{--}490 \text{ К}$ — $0,25 \text{ эВ}$.

Анализируя данные, можно обнаружить следующие закономерности: после аномального эффекта ширина запрещенной зоны уменьшается, т.е. электротранспортные свойства усиливаются. Так, для $\text{NdMgFe}_2\text{O}_{5,5}$ уменьшение от $0,29 \text{ эВ}$ до $0,26 \text{ эВ}$, для $\text{NdSrFe}_2\text{O}_{5,5}$ — от $0,4 \text{ эВ}$ до $0,31 \text{ эВ}$, для $\text{NdBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ — от $0,28 \text{ эВ}$ до $0,25 \text{ эВ}$.

Значение ширины запрещенной зоны увеличивается от феррита магния к ферриту кальция ($0,28 \text{ эВ}$ и $0,43 \text{ эВ}$), затем уменьшается от феррита стронция к ферриту бария ($0,4 \text{ эВ}$ и $0,28 \text{ эВ}$). Аналогичную закономерность можно проследить и в зависимости $C_p(T)$. Такую закономерность можно объяснить тем, что разница между суммами двух потенциалов ионизации будет наибольшей при переходе от магния к кальцию, т.е. $4,69 \text{ эВ}$ [4].

При охлаждении параэлектриков наблюдаются случаи фазовых переходов второго рода в сегнетоэлектрическое состояние (точка Кюри) и антисегнетоэлектрическое состояние (точка Нееля) [2, 3].

Нами было обнаружено сегнетоэлектрическое состояние в образце $\text{GdCaCr}_2\text{O}_{5,5}$, относящемся к той же пространственной группе симметрии, что и рассматриваемые в данной работе ферриты [3].

Известно, что в соединениях, содержащих парамагнитные ионы переходных металлов, часто встречаются аномалии зависимости теплоемкости от температуры, связанные с эффектами Шоттки [2]. При исследовании температурной зависимости $C_p(T)$ оксида неодима (III) при низкой температуре обнаружена аномалия, связанная с расщеплением электронных уровней Nd^{3+} [4]. В данной работе аномалии теплоемкости и электропроводности наблюдаются уже при высоких температурах, что связано, вероятно, с наличием парамагнитных ионов железа (III) и неодима (III).

Список литературы

1. Касенов Б.К., Толоконников Е.Г., Мустафин Е.С. и др. Калориметрическое исследование теплоемкости $\text{NdMFe}_2\text{O}_{5,5}$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) // Материалы Всероссийского симпозиума по термодинамике и калориметрии. — Нижний Новгород, июль 2004. — Нижегородский госуниверситет, 2004. — С. 109.
2. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. — М.: Изд-во МГУ, 1981. — 184 с.
3. Жумадилов Е.К. Электрофизические свойства феррита $\text{GdCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ // Известия НАН РК. Сер. хим. — 2009. — Т. 1. — № 1. — С. 40–46.
4. Резницкий Л.А. Кристаллоэнергетика оксидов. — М.: Диалог–МГУ, 1998. — 146 с.
5. Давренбеков С.Ж., Касенов Б.К., Мустафин Е.С. и др. Теплоемкость и электрофизические свойства хромита $\text{GdCaCr}_2\text{O}_{5,5}$ // Теплофизика высоких температур. — 2004. — Т. 42. — № 4. — С. 585–589.