

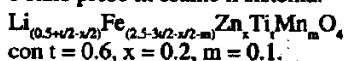
## Proprietà elettriche delle ferriti per microonde a base di Li e Zn

### Electrical Properties of Li and Zn Based Ferrites for Microwave Devices

I. BARBARIOL<sup>1</sup>, S. ROITTI<sup>1</sup>, F. RICCIARDIELLO<sup>2</sup>, N. SPARVIERI<sup>3</sup>

#### Riassunto

Nell'ambito delle ferriti più interessanti per i dispositivi a microonde è stato preso in esame il sistema:

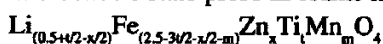


Questo tipo di materiale è stato preparato in modo da ottenere dei campioni con porosità dell'ordine di qualche percento. Sono state eseguite misure di impedenza complessa, tra 200 e 900 °C, in diverse pressioni parziali di ossigeno.

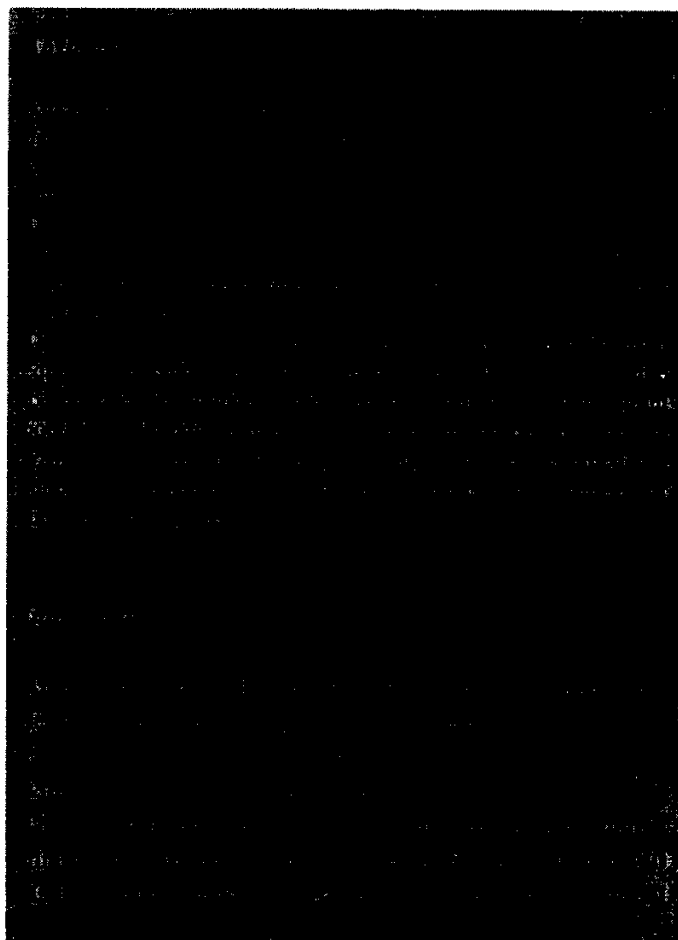
Da queste misure di impedenza complessa sono stati ottenuti i circuiti equivalenti ed è stato possibile separare, per la temperatura di 200 °C, gli effetti di volume da quelli di bordo di grano. Inoltre è stato messo in evidenza l'effetto della temperatura su tali fenomeni. Sono stati tracciati i diagrammi di conducibilità elettrica in funzione della temperatura e sono state ricavate le entalpie di attivazione del processo di conduzione.

#### Introduzione

Nell'ambito delle ferriti più interessanti per i dispositivi a microonde è stato preso in esame il sistema:



1. Dip. di Ingegneria dei Materiali e Chimica Applicata, Università, Trieste (Italy)
2. Dip. di Ingegneria Chimica, dell'Ambiente e delle Materie Prime, Università, Trieste (Italy)
3. Alenia S.p.A., Roma (Italy)



con  $t = 0.6$ ,  $x = 0.2$ ,  $m = 0.1$ .

Questo materiale è stato preparato con le normali procedure ceramiche: miscelazione per 16 ore in mulini di acciaio inox, calcinazione a 840 °C per un paio di ore, rimacinazione, pressatura in pastiglie cilindriche di circa 1 cm di diametro e circa 1 cm di altezza, sinterizzazione a 1350 °C per 16 ore. I valori di densità apparente misurati sono risultati molto vicini ai valori di densità teorica: una porosità così ridotta (qualche unità %) rende i provini particolarmente idonei alle determinazioni delle proprietà elettriche.

### Determinazione delle proprietà elettriche

I provini per le misure di conducibilità sono stati collegati ad elettrodi di platino mediante pasta di platino fornita da Matthey & Johnson. La saldatura è stata realizzata mediante cottura in forno con salita lenta (100 °C/h) fino a 900 °C e quindi raffreddamento nel forno stesso. Si è potuto notare che per cotture anche prolungate a 900 °C la microstruttura del provino non subiva variazioni sostanziali.

I provini collegati agli elettrodi sono stati immessi in forno tubolare verticale e collegati ad un ponte ad impedenza in grado di eseguire misure a frequenze da 5 Hz a 13 MHz. La strumentazione è completata da un sistema computerizzato di acquisizione dati e di controllo, eseguito mediante PC, della temperatura del forno e della pressione parziale di ossigeno nella cella di misura.

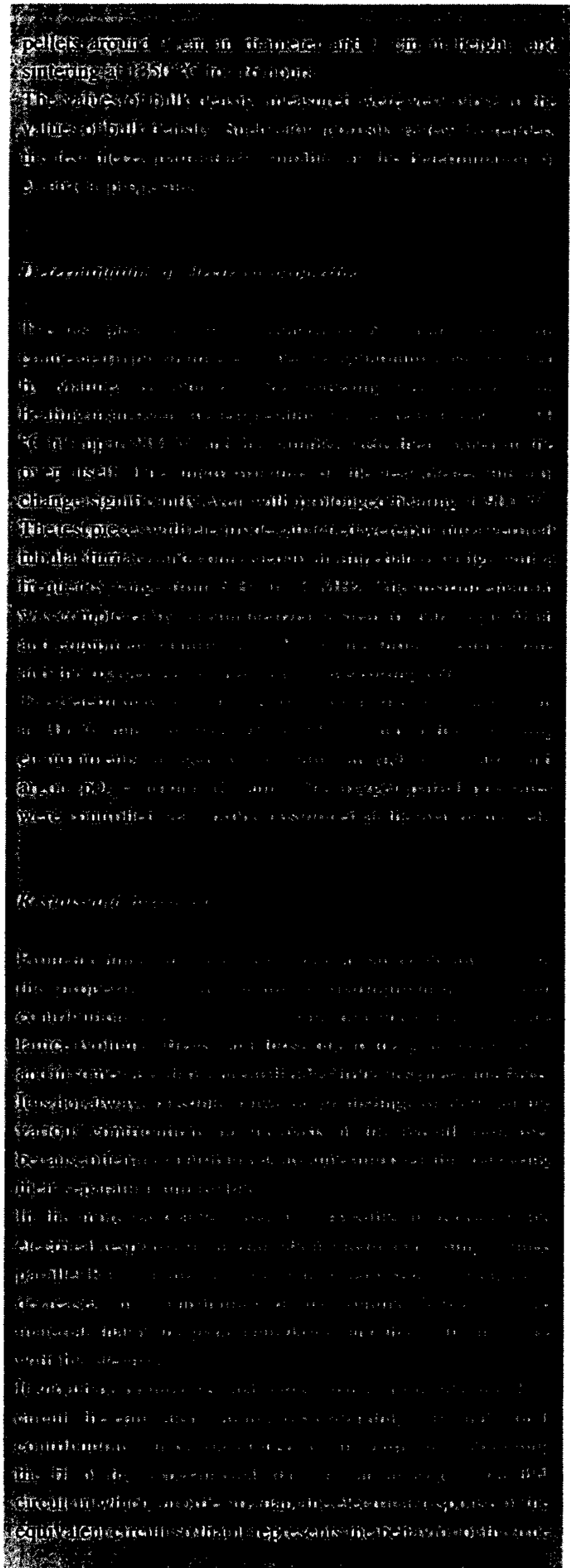
La determinazione delle proprietà elettriche è stata condotta per temperature tra 200 e 900 °C a intervalli regolari di 100 °C ed in ambienti di ossigeno ( $pO_2 = 1$  atm), aria ( $pO_2 = 0.21$  atm) e argon ( $pO_2 = \text{circa } 10^{-6}$  atm). Le pressioni di ossigeno sono state controllate mediante una sonda posta all'uscita della cella.

### Risultati e discussione

Dalle misure di impedenza si possono ottenere informazioni sulle proprietà del materiale distinguendo tra i contributi alla conduzione elettrica dovuti al reticolo cristallino, quelli dovuti al bordo di grano ed eventualmente quelli dovuti all'interfaccia elettrodo-provino. Non sempre però dalla risposta globale è possibile fare questa distinzione poiché spesso i contributi si sovrappongono rendendo impossibile la separazione degli stessi.

Nei casi più favorevoli è possibile rappresentare la risposta elettrica mediante un circuito equivalente costituito da tre circuiti paralleli RC in serie rappresentanti rispettivamente, al diminuire della frequenza, il contributo di volume, quello del bordo di grano e quello dell'interfaccia con l'elettrodo.

Va precisato che i circuiti equivalenti corrispondenti ai singoli contributi possono essere costituiti, allo scopo di ottenere il fitting dei dati sperimentali, invece che da un semplice circuito parallelo RC da un circuito parallelo analogo nel quale, per



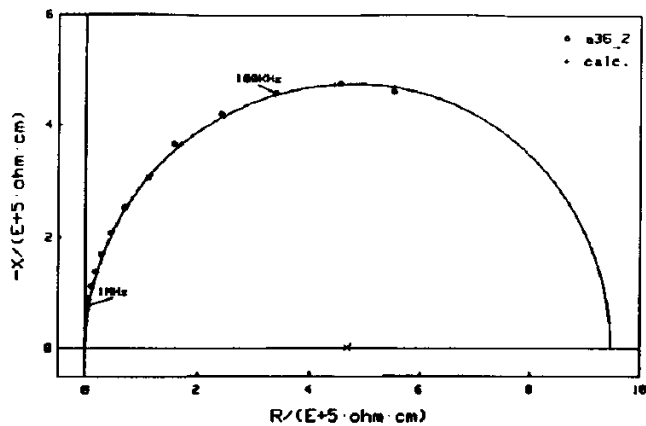


Fig. 1 - Diagramma di impedenza complessa del provino a 200 °C in aria (a36-2).  
Electrical impedance diagram for the sample tested in air at 200 °C (a36-2).

adeguare la risposta elettrica del circuito equivalente a rappresentare il comportamento della cella reale, viene introdotto in parallelo ovvero in sostituzione di C un componente fittizio la cui ammettenza è definita da:

$$Y = A(i\omega)^n$$

usualmente chiamato elemento a fase costante CPE<sup>[1,2,3]</sup>.

I risultati delle misure di impedenza vengono normalmente rappresentati mediante diagrammi di Argand nei quali l'ascissa rappresenta la parte reale e l'ordinata la parte immaginaria. In tali diagrammi la rappresentazione grafica dei dati di impedenza nei casi dei normali circuiti paralleli RC è data da un semicerchio con il centro sull'asse delle ascisse, per contro nei casi di circuiti paralleli contenenti l'elemento a fase costante i dati sperimentali si trovano posti su un semicerchio il cui centro risulta abbassato rispetto all'asse.

Tenendo conto degli estremi del campo di frequenze fornite dallo strumento (5 Hz-13 MHz) e poichè la nostra cella presenta una capacità geometrica dell'ordine di  $10^{-12}$  F, il semicerchio rappresentativo della maglia parallela RC sarà visibile, almeno parzialmente, per valori di R non inferiori, approssimativamente, al megaohm, mentre per valori di R minori il circuito sarà assimilabile ad una semplice resistenza.

#### • Spettri di impedenza

Dati sperimentali per i quali può essere utilizzata una rappresentazione di Argand sono stati ottenuti solamente per la temperatura di 200 °C. Nelle Figure 1, 2 e 3 sono riportati i risultati relativi alle misure in aria (provino siglato a36-2), ossigeno (provino siglato o36-2) ed argon (provino siglato r36-2).

Per le misure in aria (Fig. 1) i dati sperimentali ottenuti sono rappresentabili mediante un semplice circuito parallelo RC caratteristico delle proprietà di volume. Mediante una procedura di ottimizzazione i valori sono stati ricavati sulla base del circuito equivalente della sola maglia parallela RC relativa alle proprietà del reticolo ed hanno dato per R e C rispetti-

cell, an imaginary component is introduced in parallel or in substitution for C whose admittance is defined by

$$Y = A(i\omega)^n$$

usually called constant phase element (CPE).  
The results of the measurements are usually plotted in the form of Argand diagrams in which the horizontal axis represents the real part of the admittance. In the case of parallel circuits the graphical representation of the impedance data for normal parallel RC circuits is a semicircle centered on the horizontal axis, while for parallel circuits with a constant phase element the figure becomes a semicircle whose center has shifted downwards.

Taking into account the frequency dependence of the frequency factor supplied by the constant admittance of the CPE and the fact that the cell has a geometric capacitance in the order of  $10^{-12}$  F, the semicircle representing the parallel RC circuit will be visible, at least partially, for values of R which exceed approximately one megohm, while for values of R less than one megohm the circuit will resemble a simple resistance.

#### • Impedenza complessa

Experimental data suitable for representation in Argand diagrams were obtained only for the temperature of 200 °C. Reported in Figures 1, 2 and 3 are the results of the measurements made in air (sample siglato a36-2), oxygen (sample siglato o36-2) and argon (sample siglato r36-2).

For the measurements made in air (Fig. 1) the experimental data obtained are represented by a semicircle parallel RC characteristic of the properties of volume. By means of an optimization procedure the values were obtained on the basis of the equivalent circuit of the sole parallel RC relative to the properties of the lattice and they gave for R and C respec-

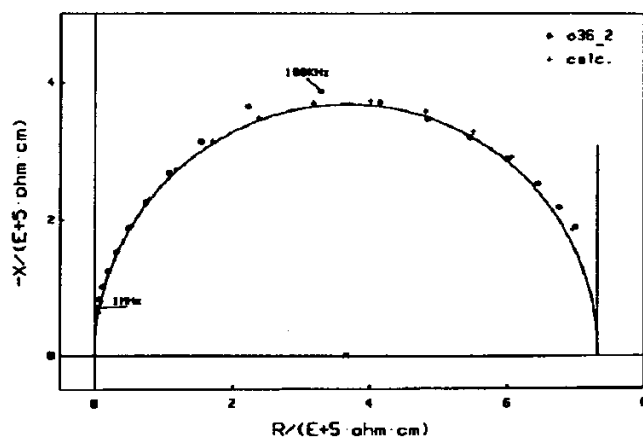


Fig. 2 - Diagramma di impedenza complessa del provino a 200 °C in ossigeno (o36-2).  
Electrical impedance diagram for the sample tested in oxygen at 200 °C (o36-2).

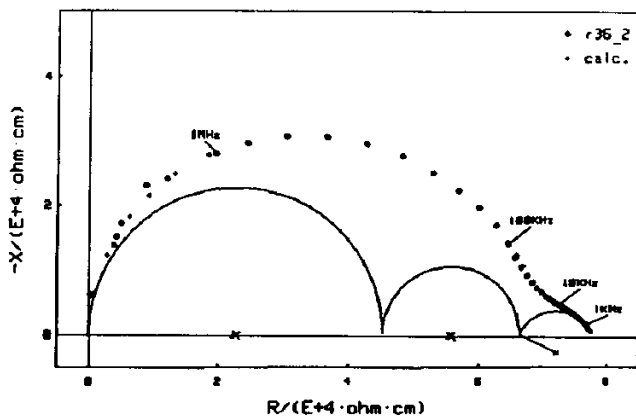


Fig. 3 - Diagramma di impedenza complessa del provino a 200 °C in argon (r36-2).

Electrical impedance diagram for the sample tested in argon at 200 °C (r36-2).

vamente  $R = 9.47 \times 10^5 \Omega\text{cm}$  e  $C = 2.26 \times 10^{-12} \text{F}$  e risultano in buon accordo con i valori sperimentali.

Per quanto riguarda le misure in ossigeno (Fig. 2), il circuito equivalente che meglio approssima i dati sperimentali è un circuito serie costituito da una maglia parallela RC e una capacità. Per quanto riguarda i valori di R e C ottenuti con il procedimento di ottimizzazione per la maglia rappresentativa delle caratteristiche reticolari essi sono rispettivamente  $R = 7.52 \times 10^5 \Omega\text{cm}$  e  $C = 2.49 \times 10^{-12} \text{F}$ . Come si può vedere la capacità rimane praticamente costante rispetto alla misura in aria. L'elevato valore della capacità serie starebbe ad indicare che questa si riferisce alla interfaccia elettrodo-provino<sup>(1)</sup> che per la presenza di ossigeno si polarizza ed assume comportamento tipico dell'elettrodo bloccante. Nella figura le curve riportate mostrano separatamente il comportamento della maglia reticolare e la caratteristica bloccante dell'elettrodo.

Le misure in argon (Fig. 3) hanno permesso una più completa caratterizzazione del comportamento del materiale in tutti i suoi componenti. In primo luogo si può desumere dal semplice controllo della distribuzione dei dati la scomparsa di un effetto bloccante da parte dell'elettrodo a sostegno dell'ipotesi fatta sull'effetto dell'ossigeno nel caso precedente. È stato ottenuto un buon accordo tra dati calcolati e sperimentali attraverso il procedimento di ottimizzazione utilizzando un circuito in cui sono presenti tutte e tre le maglie parallele RC in serie rappresentanti rispettivamente il comportamento di reticolo ( $R_b, C_b$ ), bordo di grano ( $R_{gb}, C_{gb}$ ) ed elettrodo ( $R_e, CPE_e$ ).

Come si può vedere contrariamente a quanto solitamente si verifica nei casi reali in cui è necessaria l'introduzione dell'elemento a fase costante per la rappresentazione del comportamento del reticolo e ancora di più del bordo di grano, in questo caso invece per la rappresentazione delle proprietà elettriche di impedenza sia del reticolo sia del bordo di grano sono state sufficienti delle maglie RC semplici mentre è stato necessario introdurre l'elemento a fase costante,  $CPE_e$  soltanto nella maglia del circuito equivalente relativa all'elettrodo (vedi Fig. 4). In Tabella I sono riportati i valori calcolati dei parametri del circuito equivalente del provino in argon a 200 °C.

with the experimental values.

For the measurements carried out in oxygen (Fig. 2), the equivalent circuit that best approximates the experimental data is a series circuit constituted by a parallel RC network and a capacitor. The values for R and C obtained with the optimization procedure for the RC representation of the lattice characteristics are the following:  $R = 7.52 \times 10^5 \Omega\text{cm}$  and  $C = 2.49 \times 10^{-12} \text{F}$ . The comparatively large value of the capacitance is compared to that for the measurements in air. However, the high value of the capacitance can be considered as due to the fact that it refers to the electrode-electrolyte interface which, due to the presence of oxygen, is polarized and shows a typical behavior of a blocking electrode. The curves reported in the figure show separately the behavior of the lattice network and the blocking interface of the electrode.

The measurements carried out in argon (Fig. 3) allowed more complete characterization of the behavior of the material for all of its components. First of all, the disappearance of the blocking interface characteristic of the electrode can be deduced from the simple control of the distribution of the data. This supports the hypothesis put forward in the preceding paper regarding the effect of oxygen. Good agreement was obtained between the calculated and experimental data. A good agreement was also obtained using a series circuit in which the equivalent RC networks are present in series, representing the behavior of the lattice ( $R_b, C_b$ ), grain boundaries ( $R_{gb}, C_{gb}$ ) and the electrode ( $R_e, CPE_e$ ), respectively. Usually, in real cases it is necessary to introduce the constant phase element in order to represent the behavior of the lattice and even more so that of the grain boundaries. For in the case of these samples, the simple RC network is sufficient to describe the behavior of the electrode, in particular of the electrode-electrolyte interface. The equivalent circuit for the sample tested in argon at 200 °C.

#### Equivalent circuit

For all the impedance measured at 200 °C, the experimental data obtain a reasonably constant value of the capacitance range. In the equivalent circuit shown in Fig. 4.

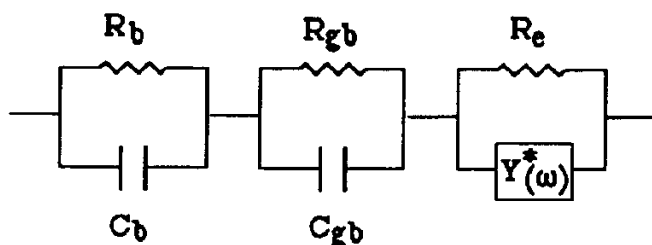


Fig. 4 - Circuito equivalente del provino a 200 °C in argon di Fig. 3.

Equivalent circuit for the sample of Fig. 3 tested in argon at 200 °C.

**Tab. I - Valori calcolati dei parametri del circuito equivalente del provino in argon a 200 °C (Fig. 3 e 4).**  
*Values calculated for the parameters of the equivalent circuit for the sample tested in argon at 200 °C (Fig. 3 and 4).*

$R_b$	$4.53 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$
$C_b$	$4.61 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$
$R_{pb}$	$2.10 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$
$C_{pb}$	$2.73 \times 10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$
$R_s$	$1.15 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$
A	$3.07 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ s}^n$
n	0.71

**• Influenza della temperatura**

Alle temperature esaminate al di sopra dei 200 °C i dati sperimentali rimangono praticamente costanti per tutte le frequenze, indicando che il circuito equivalente può essere ridotto ad una semplice resistenza. In realtà nelle misure alle più alte temperature compaiono delle pseudoinduttanze, presumibilmente dovute a fenomeni di elettrodo. La correzione dei dati per la presenza di queste pseudoinduttanze potrebbe portare ad una separazione dei contributi di reticolo e di bordo di grano o di elettrodo; però si ritiene che queste correzioni non influiscano in maniera eccessiva e quindi il valore misurato viene preso come valore di resistenza per il reticolo. Per comodità e omogeneità tra le misure alle varie temperature è stato scelto come valore rappresentativo quello misurato a 1000 Hz.

In Figura 5 sono riportati i dati di conducibilità per i due valori di pressione parziale di ossigeno rispettivamente di 1 atm e  $5 \times 10^{-6}$  atm circa. Come si vede dal diagramma i valori di conducibilità elettrica sono decrescenti con l'aumentare della pressione parziale di ossigeno. Questo andamento indica un meccanismo di conduzione elettronica di tipo *n* che è in relazione alle caratteristiche di non stechiometricità del materiale dipendenti dai diversi stati di ossidazione possibili nei vari cationi.

Le rette sono state ottenute mediante il metodo dei minimi quadrati applicato ai dati di resistenza alle varie temperature ricavati alla frequenza di 1000 Hz per le temperature da 300 a 900 °C, e ottenute dalle ottimizzazioni per la temperatura di 200 °C. I valori sono riportati nella Tabella II.

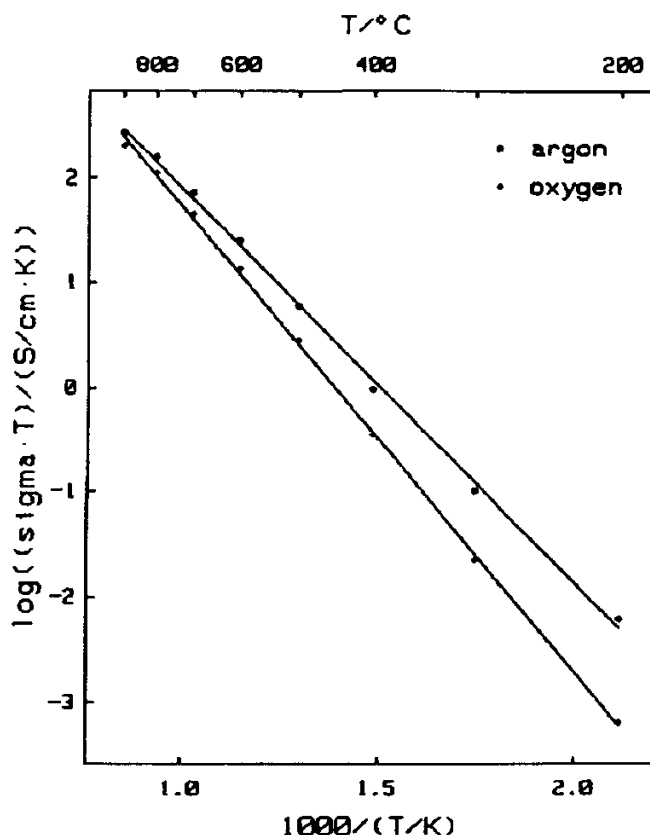
Dalle pendenze delle rette di regressione si ricavano, per i due ambienti, le energie di attivazione del processo di conduzione che sono rispettivamente 0.88 eV in ossigeno e 0.75 eV in argon.

Allo scopo di verificare la riproducibilità dei dati sono state eseguite le misure su tre provini differenti provenienti dalla stessa miscela e trattati separatamente per quanto riguarda precottura, rimacinazione e sinterizzazione finale. Nella Figura 6 è riportato il grafico in ossigeno che mostra come i dati siano molto bene riproducibili.

a simple resistance. In reality, pseudoinductances appear in all the measurements carried out at the higher temperatures, presumably due to electrode phenomena. The correction of the data for the presence of these pseudoinductances could lead to a separation of the contributions of the lattice and the grain boundaries. In this case, however, it was felt that these corrections would not be very useful, and that the value measured at 1000 Hz was chosen as the representative value.

Reported in Figure 5 are the conductivity data obtained for the two values of oxygen partial pressure used during the study,  $5 \times 10^{-6}$  atm. The value of electrical conductivity decreases as the oxygen partial pressure increases. This behavior indicates a type *n* mechanism of electronic conduction which is in relation to the characteristics of non-stoichiometry of the material determined by the different possible oxidation states of the various cations.

The straight lines were obtained by the method of least squares applied to the resistance data measured at the various temperatures in the frequency of 1000 Hz, and to the values from 300 to 200 °C and those of the optimization of the



**Fig. 5 - Conducibilità elettrica in funzione della temperatura dei provini in ossigeno ed argon.**  
*Electrical conductivity as a function of temperature for samples tested in oxygen and in argon.*

## Conclusione

È stato studiato il comportamento elettrico della ferrite di composizione:



con  $t = 0.6$ ,  $x = 0.2$ ,  $m = 0.1$ , tra 200 e 900 °C.

Con il metodo della spettrometria di impedenza sono stati analizzati i dati ricavati alla temperatura di 200 °C e in ambienti di ossigeno, aria ed argon, ottenendo indicazioni sui contributi alla conduzione del reticolo, del bordo di grano e dell'elettrodo. L'andamento dei dati di conducibilità in funzione della  $p\text{O}_2$  ha indicato la presenza di un meccanismo di conduzione elettronica di tipo  $n$ . È stata determinata la conducibilità in funzione della temperatura, da cui sono state ottenute delle energie di attivazione intorno a 0.8 eV. È stato dimostrato che il metodo di determinazione delle impedenze presenta una buona riproducibilità anche su campioni della stessa composizione ma preparati in maniera differente.

Lavoro finanziato dal CNR - P.F. MSTA

## Bibliografia

- [1] A.K. JONSCHER, J. Mat. Sci. 13 (1978) 553-562
- [2] J. ROSS MACDONALD, Solid State Ionics 13 (1984) 147-149
- [3] J. ROSS MACDONALD Ed., "Impedance Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York (1987).

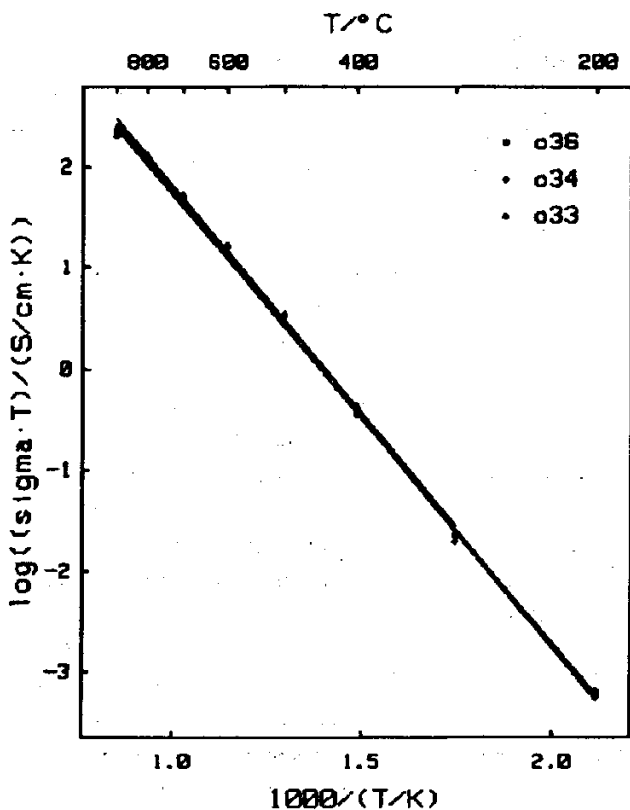


Fig. 6 - Test di riproducibilità: comportamento elettrico di tre campioni diversi della stessa composizione.  
*Reproducibility test: electrical behaviour of three different samples with same composition.*

Tab. II - Resistenza dei provini in ossigeno ed argon alle varie temperature.

*Resistance of the test pieces in oxygen and in argon at the various temperatures.*

Temperatura (°C)	Resistenza (Ωcm)	
	(ossigeno)	(argon)
200	$7.4 \times 10^5$	$7.7 \times 10^5$
300	$2.5 \times 10^4$	$5.6 \times 10^4$
400	$1.9 \times 10^3$	$7.0 \times 10^3$
500	$2.7 \times 10^2$	$1.3 \times 10^2$
600	$6.5 \times 10$	$3.5 \times 10$
700	$2.2 \times 10$	$1.3 \times 10$
800	9.7	6.8
900	5.7	4.3