

Б.К. Остафійчук, Л.С. Кайкан, І.М. Гасюк, Б.Я. Депутат

Провідні та діелектричні властивості Mg-заміщених літій-залізних шпінелей

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

Зразки нестехіометричного складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) були виготовлені за стандартною керамічною технологією. Дійсна і уявна частини діелектричної проникності ϵ' , ϵ'' і провідність на змінному струмі $\sigma(\omega)$ визначалися для частотного діапазону від 10^2 до 10^5 Гц при кімнатній температурі і різних швидкостях охолодження

та розраховувався тангенс втрат. Зразок з $x = 0,1$, що охолоджувався швидко, показав найбільше значення σ_0 порівняно з іншими зразками.

Вплив концентрації Mg^{2+} обговорювався на основі моделі Купса.

Ключові слова: діелектрична проникність, тангенс діелектричних втрат, провідність, шпінелі.

Стаття поступила до редакції 07.11.2006; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Дослідження провідних і діелектричних властивостей магнітовпорядкованих діелектриків, до яких відносяться ферошпінелі, має важливе наукове і практичне значення, так як електрофізичні властивості цих речовин тісно пов'язані з їх складом, умовами приготування і мають значний вплив на процеси інтеркаляції-деінтеркаляції літію в дані структури при використанні їх у якості катодних речовин літійових джерел струму [1].

За своїми електричними властивостями ферити відносяться до класу так званих напівпровідників з контрольованою валентністю. Зокрема – це оксиди металів перехідної групи з незаповненою 3d-оболонкою. Однак зразки стехіометричного складу при відсутності домішків є ізоляторами. Провідність таких оксидів може бути різко збільшена такими способами [2]: введенням в ґратку іонів того ж типу, але іншої валентності; частковим відновленням чи окисленням іонів металів, в результаті чого у ґратці утворюються вакансії іонів кисню або іонів металу, і, для забезпечення електронейтральності, еквівалентна частина металу змінює свою валентність; або введенням домішки іонів іншого сорту.

Питома провідність σ і комплексна діелектрична проникність ϵ^* тісно пов'язані зі зміною структури і умовами синтезу. Такий зв'язок пояснюється на основі моделі Купса (міжшарової поляризації) [3], в якій полікристалічні ферити можна розглядати як

сукупність зерен і міжзеренних границь, що володіють різними електрофізичними властивостями, які змінюються зі зміною частоти прикладеного зовнішнього електричного поля. Причому, у випадку однофазних структур, допювання іонами різного типу і кількості, а також умов синтезу призводять до утворення кристалітів різного розміру, що сильно впливає на провідні параметри досліджуваних матеріалів.

При використанні нестехіометричних заміщених літій-залізних шпінелей в якості катодного матеріалу [4] для літій-іонних джерел струму, з одного боку, бажано забезпечити високу провідність (як електронну так і іонну), а з іншого – високий вміст в системі іонів Fe^{2+} призводить до зростання незворотної ємності за рахунок відновлення літію до атомарного стану і осідання його в структурі. Заміщення магнієм сприяє утворенню стабільної розрядної напруги і високого значення питомої ємності в електрохімічних комітках, в яких у якості катодного матеріалу використовується магній-заміщена літій-залізна шпінель.

Метою даної роботи є дослідження частотних залежностей питомої провідності σ , комплексної діелектричної проникності ϵ^* та тангенса втрат $\tan \delta$ Mg-заміщених літій-залізних шпінелей, а також з'ясування впливу умов спікання на їх провідні та діелектричні властивості.

I. Методика експерименту

Полікристалічні зразки складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ отримані за стандартною керамічною технологією з суміші оксидів Fe_2O_3 і MgO та гідроксиду LiOH марки ЧДА. Спечені на повітрі при температурі 1000°C на повітрі зразки у вигляді спресованих

таблеток охолоджувалися двома способами: одна серія охолоджувалася повільно разом з пічкою, а інша – швидко, шляхом гартування у воді від температури синтезу. Більш детально умови отримання систем зразків показані у роботі [5]. Однофазність шпінельної дефектної структури усіх одержаних систем підтверджена результатами рентгенофазового аналізу [6].

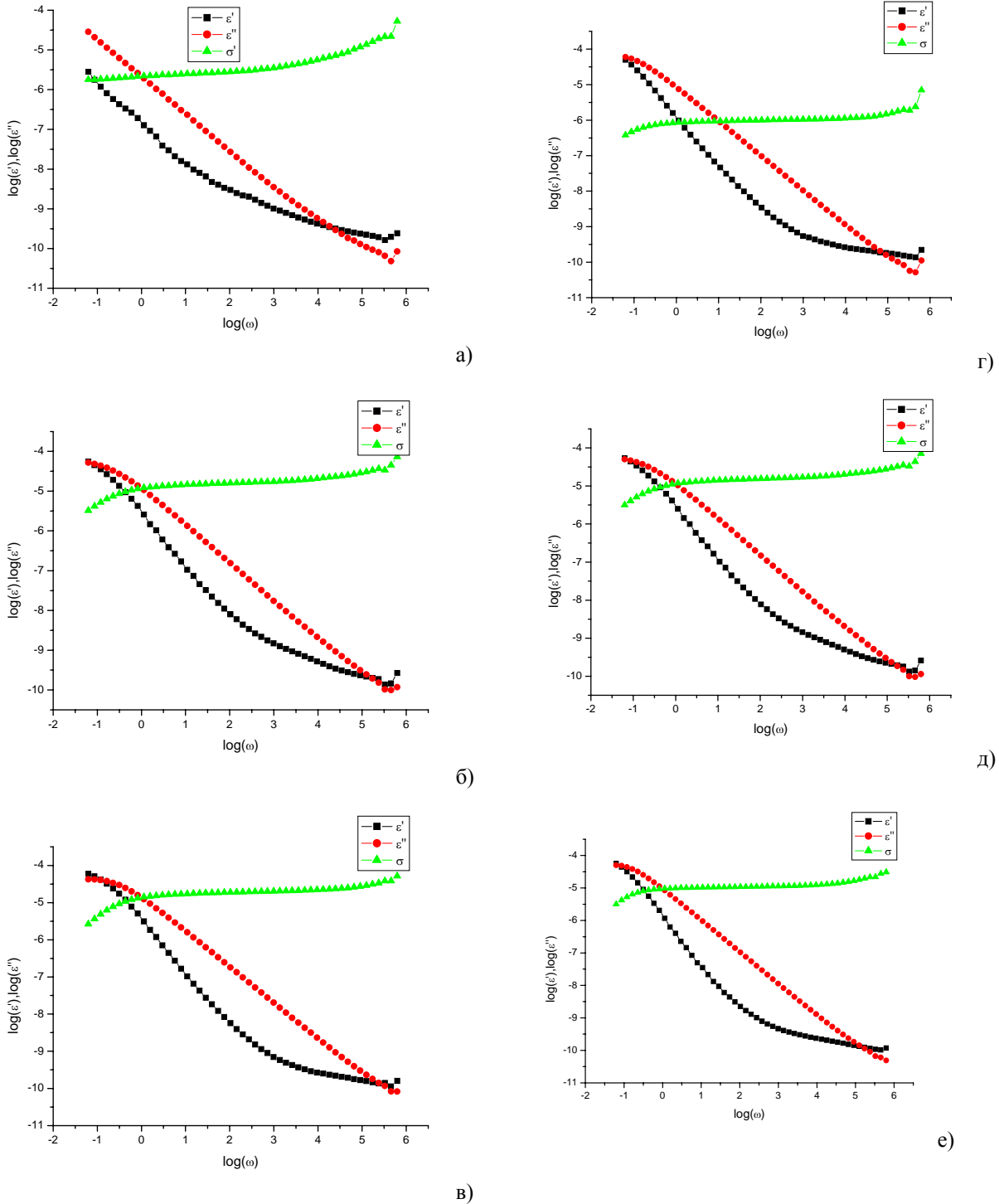


Рис. 1. Частотні залежності дійсної ϵ' , уявної ϵ'' частини діелектричної проникності та провідності σ системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$, $x=0$ (а); 0,1 (б); 0,3 (в); 0,6 (г); 0,8 (д); 1,0 (е) в залежності від вмісту іонів Mg^{2+} .

Для проведення імпедансних досліджень виготовлялася конденсаторна система *електрод/зразок/електрод* [5].

Діаграми Нейквіста від систем отримували за допомогою універсального імпедансного спектрометра AUTOLAB 12 +FRA-2 в діапазоні частот 0,01 Гц – 100 МГц. На основі експериментальних діаграм Нейквіста (рис. 2, [5]). отримано частотні залежності діелектричних функцій:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$$

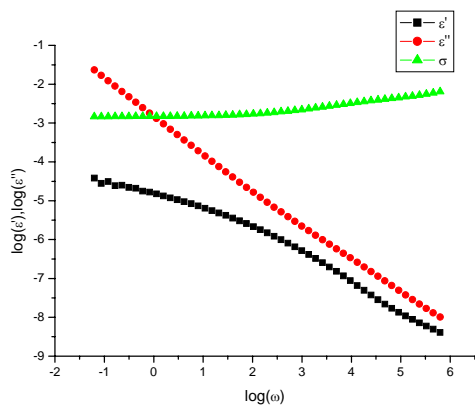
$$M^* = M' + jM''$$

$$Z^* = Z' - jZ''$$

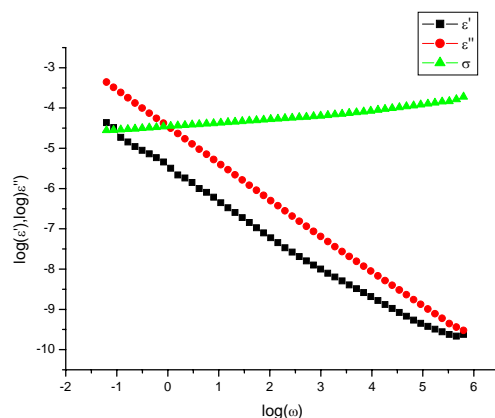
$$Y^* = Y' + jY''$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

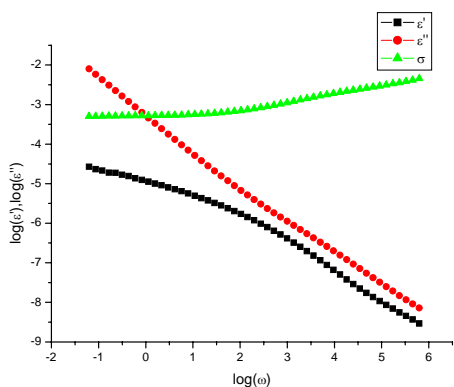
$$\varepsilon^* = j\omega C_0 Y^*$$



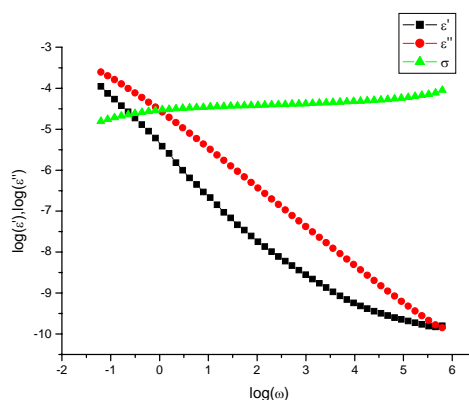
а)



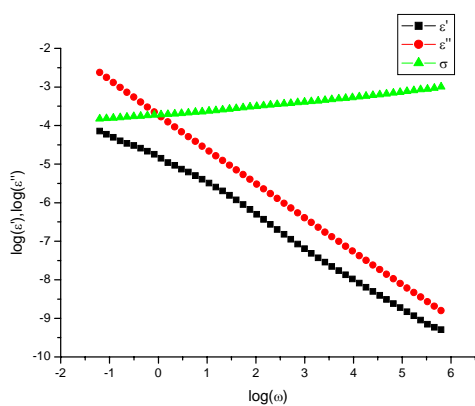
г)



б)



д)



в)

Рис. 2. Частотні залежності дійсної ε' , уявної ε'' частини діелектричної проникності та провідності σ системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$, $x = 0,1$ (а); $0,3$ (б); $0,6$ (в); $0,8$ (г); $1,0$ (д) в залежності від вмісту іонів Mg^{2+} . Зразки гартовані у воді.

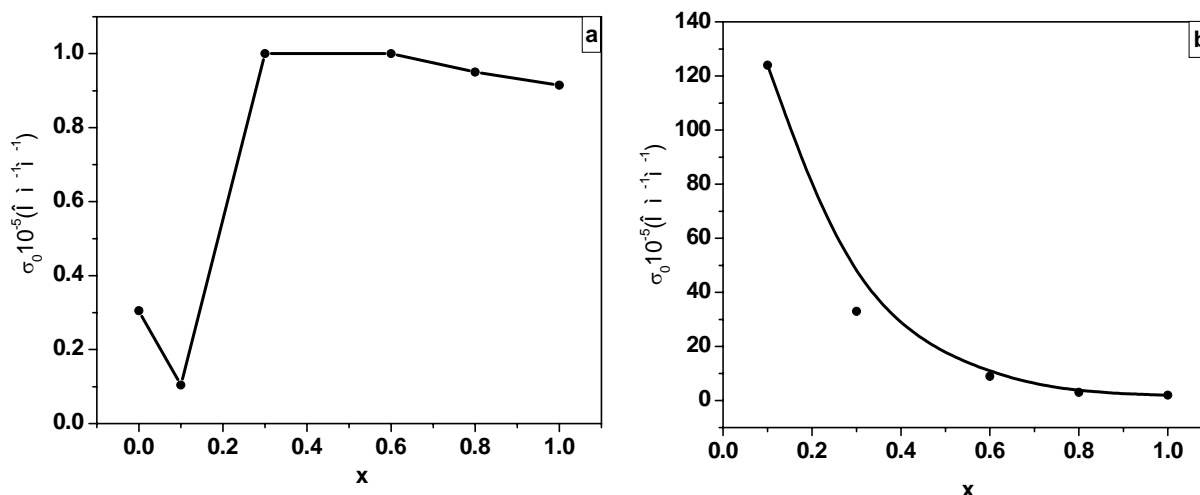


Рис. 3. Залежність провідності при постійному струмі від концентрації впровадженого магнію: а) зразки піддавалися повільному охолодженню; б) зразки піддавалися швидкому охолодженню.

де ϵ^* – комплексна діелектрична проникність, M^* – комплексний коефіцієнт (модулюс), Z^* – комплексний імпеданс, Y^* – комплексний адмітанс і ω – циклічна частота, j – уявна одиниця, C_0 – ємність системи.

II. Результати і обговорення

Як було показано в роботі [6], при всіх складах та режимах спікання і охолодження Mg-заміщені феритові зразки ідентифіковані як однофазна кубічна шпінельна структура просторової групи Fd3m.

Частотні залежності провідності, а також дійсної і уявної частин діелектричної проникності при кімнатній температурі для зразків гартованої і негартованої серій наведені на рис. 1,2.

З рисунків видно, що провідність для всіх систем слабо залежить від частоти. В роботах із дослідження електропровідності (наприклад, [7]) висунуто припущення, що електрони, які беруть участь в утворенні електричного струму, локалізуються головним чином в місцях розташування іонів. Виходячи з припущення про локалізацію станів 3d-електронів, можна уявити процес виникнення електричного струму як процес «перестрибування» електронів від одного іона до іншого. Вважається, що відповідні валентні стани іонів самі мігрують по кристалу і при досить високій концентрації іонів із змінною валентністю електропровідність має високе значення і характеризується низькою енергією активації. При наявності в структурі іонів змінної валентності [8] (в нашому випадку іонів дво- і тривалентного заліза) електрон іона Fe^{2+} , подолавши енергетичний бар'єр, може здійснити стрибок до іона Fe^{3+} , в результаті чого має місце процес: $Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$. Із стрибкового механізму випливає, що електропровідність даних систем значною мірою залежить від вмісту в них іонів зі змінною

валентністю.

На основі частотної залежності провідності згідно фрактально-степеневому закону [9] $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$ нами проводилася апроксимація значення провідності σ_0 для постійного струму.

На рис. 3 наведені залежності провідності при постійному струмі від вмісту іонів магнію для гартованих і негартованих зразків.

Провідність σ_0 для зразків, що повільно охолоджувалися від температури синтезу при $x \geq 0,3$, майже не залежить від концентрації впровадженого магнію (рис. 3 а), а у випадку швидкого охолодження провідність зменшується із збільшенням кількості магнію (рис. 3 б).

Таку поведінку залежності провідності від складу можна пояснити з позиції таких міркувань. Швидке охолодження призводить до сильного збільшення концентрації Fe^{2+} , що є однією з основних причин різкого зростання провідності. У гартованому зразку при $x = 0,1$ σ_0 у 1000 разів перевищує провідність зразка того ж складу, але повільно охолодженого. При заміщенні іонів заліза іонами магнію, кількість Fe^{2+} зменшується, і, відповідно зменшується провідність. Слабка залежність провідності від складу для негартованої системи пояснюється утворенням стабільних комплексів $[Li_{тетра}^+ Fe_{окта}^{3+}]$, які беруть участь в процесах електропереносу. Збільшення кількості іонів Mg^{2+} зменшує концентрацію іонів Fe^{2+} . Іони магнію сприяють входженню іонів літію в тетрапозицію, який в незаміщених шпінелях повністю локалізується в октапіддратці. Внаслідок посилення ковалентного зв'язку тетраедричний літій і октаедричне залізо утворюють стабільні комплекси типу $[Li_{тетра}^+ Fe_{окта}^{3+}]$, і концентрація носіїв практично не змінюється, а отже, не змінюється і провідність.

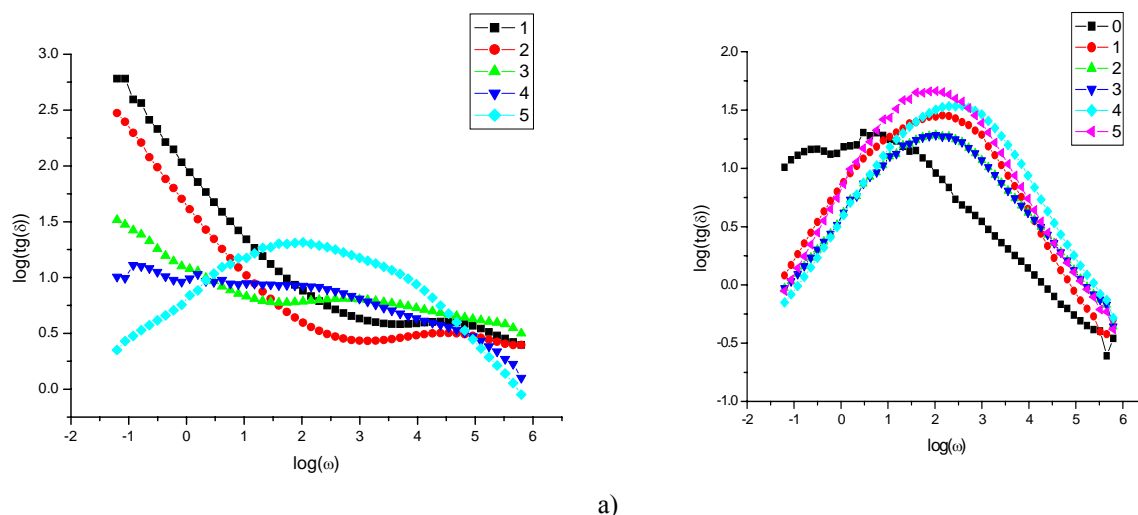


Рис. 4. Частотні залежності тангенса втрат ($\text{tg}(\delta)$).

- а) зразки охолоджені шляхом гартування у воді;
 б) зразки повільно охолоджені разом з пічкою.

Для всіх досліджених систем вигляд залежності $\sigma(\omega)$ майже не змінюється при зміні складу і режимів охолодження, а значення показника s знаходиться в межах 0,4 – 0,8, що вказує на стрибковий характер провідності на змінному струмі [9].

Частотні залежності ϵ' (рис.1) і ϵ'' (рис.2) для всіх систем мають спільну тенденцію – із збільшенням частоти вони спадають. Такий хід залежностей пояснюється з припущення, що процес поляризації в даних системах є подібним до процесу провідності [10]. Перехід електрона від двовалентного іона заліза до тривалентного і навпаки під дією зовнішнього змінного електричного поля зумовлює локальне зміщення електронної хмарини в напрямку прикладеного поля, що, в свою чергу, поляризує систему. Зменшення діелектричної проникності із збільшенням частоти зумовлене послабленням внутрішнього поля за рахунок поляризації.

Як видно з рисунків 1 і 2, швидкість зміни дійсної і уявної частини діелектричної провідності з частотою є неоднаковою. Так, ϵ'' з частотою змінюється майже за лінійним законом для усіх систем, в той час як швидкість зміни ϵ' в околі частот від 0,1 до 10^2 Гц є більшою, а починаючи від 10^2 Гц, швидкість зміни дійсної частини діелектричної сталості зменшується для системи зразків, охолоджених разом з пічкою. Характер частотної зміни ϵ' для гартованої серії носить протилежний характер: при низьких частотах швидкість зміни мала, а починаючи від частоти 10^2 Гц вона зростає, і при високих частотах досліджуваного діапазону, наближається до лінійної (в той час, як характер зміни уявної частини залишається майже таким самим, як і для негартованої серії). Така поведінка є цілком очікуваною, тому що перенесення заряду, яке відповідає за різні механізми поляризації, починає

відставати від зміни напрямку поля при збільшенні частоти. Більше того, важливо відмітити, що діелектрична стала має порівняно високе значення в усіх зразках. Даний факт викликаний, головним чином, впливом механізму поляризації міжзеренних границь, що, як відомо, є домінуючим в гетерогенних структурах [3], де матеріал розглядається як сукупність різних областей (зерна і границі зерен, наприклад) в яких носії заряду мають різний опір, так що виникає нагромадження зарядів на границях зерен і значення діелектричної сталості сильно зростає.

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 $\text{tg} \delta$.

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 $x = 0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$ вимірювалися для діапазону частот від 10^{-2} до 10^5 Гц. Зміна $\text{tg}(\delta)$ з частотою при кімнатній температурі наведена на рис. 4.

Для систем, підданих повільному охолодженню разом з пічкою від температури спікання до кімнатної, характерна наявність піка, чітко вираженого для зразків, допійованих іонами магнію. Причому, положення піку змінюється із концентрацією. В основному максимум на залежності $\tan \delta$ від частоти виникає, коли частота перескоку носіїв заряду співпадає з частотою прикладеного зовнішнього поля [2]. Уширення піка тангенса діелектричних втрат ($\tan \delta$) вказує на існування залежності часу релаксації від частоти, а не на його постійне значення [5]. Цей розподіл часів релаксації є наслідком відмінностей в наближеному оточенні різних іонів в розглядуваній структурі, крім цього свій вплив вносять і температурні флуктуації ґратки, які мають місце і при кімнатній температурі.

Висновки

Для всіх зразків нестехіометричної шпінелі заланого складу провідність слабо залежить від частоти. Гартовані зразки з низьким вмістом магнію характеризуються високим значенням провідності на постійному струмі, що становить $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ і є майже у 10^3 разів вищим, ніж значення провідності зразка того ж складу, але охолодженого повільно. Із збільшенням вмісту магнію провідність зменшується внаслідок зменшення вмісту Fe^{2+} .

Відмінності у частотних залежностях ϵ' для гартованих і негартованих зразків викликані, очевидно, відмінностями у мікроструктурі, а саме

різним розміром і розподілом зерен і міжзеренних границь, а також відхиленням від стехіометрії внаслідок гетеровалентного заміщення.

Встановлено, що для досліджуваних зразків характерним є стрибковий механізм провідності на змінному струмі.

Остафійчук Б.К. – чл.-кор. НАНУ, доктор фізико-математичних наук, професор;

Кайкан Л.С. – науковий співробітник кафедри МІНТУ;

Гасюк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри МІНТУ,

Депутат Б.Я. – аспірант.

- [1] А.В. Мальшев, В.В. Пешев, А.М. Притулов. Диэлектрические свойства литий-титановой ферритовой керамики // *Известия высших учебных заведений. Физика*, **7**, сс. 48-53 (2003).
- [2] D.El Kony. Dielectric Relaxation in Al-Substituted Ni-Cd Spinel Ferrites // *Egypt. J. Solids*, **27**(2), pp. 285-297 (2004).
- [3] C.G. Koops. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies // *Phys. Rev.*, **33**(1), pp. 121-124 (1951).
- [4] І.М. Гасюк, І.М. Будзуляк, С.А. Галігузова та ін. Катодні матеріали літійових джерел струму на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **4**, вип. 3, сс. 613-622 (2006).
- [5] Б.Л. Остафійчук, І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан та ін. Mg-заміщені $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ шпінелі. Електричні та електрохімічні дослідження // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(2), сс. 202-206 (2006).
- [6] І.М. Гасюк, І.П. Яремій, Л.С. Кайкан та ін. Структурні особливості гетеро валентно-заміщених $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ -шпінелей. (подано до друку)
- [7] Samy A. Rahman. Temperature, Frequency and Composition Dependence of Dielectric Properties of Nb Substituted Li-ferrites // *Egypt. J. Solids*, **29**(1), pp. 131-140 (2006).
- [8] Г.И. Журавлев. *Химия и технология ферритов*. Л., Химия, 192 с. (1970).
- [9] M.N. Abdullah, A.N. Yusoff. Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite // *Journal of Alloys and Compounds*, **233**, pp. 129-135 (1996).
- [10] M.A. Ahmed and Samiha T. Bishay. Conductivity improvement of Li-Co-Yb ferrite // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, pp. 1339-1345 (2001).

В.К. Ostafiychuk, L.S. Kaykan, I.M. Gasyuk, B.Ya. Deputat

Conductive and Dielectric Properties Mg-Substitute Lithium-Iron Spinel

Vasyl Stefanyk Prekarpathion National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

Samples having the chemical formula $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) were prepared by the standard ceramic method. The parts of the dielectric constant ϵ' , ϵ'' and A.C. conductivity $\sigma(\omega)$ are measured at different frequencies from 10-2 to 105Hz in the room temperature and different cooling velocity, then the dielectric loss tangent $\tan \delta$ was calculated. The sample with $x = 0,1$ what was cooled quickly showed the greatest values of σ_0 as compared with the other samples.

The effect of Mg^{2+} concentration on the dielectric parameters is discussed according to the Koops model.