

І.М. Гасюк, Р.В. Ільницький, Т.В. Грабко, М.Я. Січка

Поляризаційний механізм електричних властивостей системи $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$)

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м.Івано-Франківськ, email:hrabkotanya@rambler.ru., тел: +(0342) 59-60-80

Досліджувалися діелектричні і провідні властивості феритів $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, ($0,1 \leq x \leq 1,67$) при змінному струмі як функції від частоти в діапазоні $0,01-10^5$ Гц. Встановлено, що АС-провідність не залежить від частоти для $f < 10^3$ Гц, але для $f > 10^3$ Гц провідність σ різко зростає. Зміна σ з частотою пояснюється на основі теореми Купса. Експериментально встановлено, що величина провідності залежить від вмісту іонів Fe^{2+} у структурі. Зроблено висновок про перспективність використання високопровідної літій-залізної шпінелі, допійованої іонами Ti^{4+} , у якості багатоканальної матриці для інтеркаляції іонів літію.

Ключові слова: провідність, шпінель, модель Купса, діелектрична стала, тангенс втрат.

Стаття постуила до редакції 23.04.08; прийнята до друку 15.12.2008.

Вступ

Шпінельні системи є перспективними матеріалами при застосуванні їх як катодного матеріалу для електрохімічних джерел струму завдяки стійкості кристалічної структури при значних концентраціях впровадження літію, а також наявності незаповнених пустот обидвох типів (тетра (А) і окта (В)) [1-3], що сприяє вільному переміщенню іонів Li^+ . Крім того, широкий клас літійвмісних шпінелей володіє іонним типом провідності і може бути застосований як твердий електроліт у високотемпературних джерелах струму [4-8]. В обидвох випадках практичного використання шпінельних сполук визначальними контрольованими параметрами є провідні і діелектричні властивості матеріалу, які, у першу чергу, зумовлюються електронним спектром і кристалічною структурою, що формується у процесі синтезу, а також мікроструктурою матеріалу. Зерна і границі зерен є двома головними компонентами, що визначають мікроструктуру. Таким чином, інформація про фізичні параметри компонент, що складають мікроструктуру полікристалічного зразка, є важливою для розуміння цілого ряду властивостей матеріалів, в тому числі інтеркаляційних [8-9]. Синтезне допійовання іонами металів – один із основних способів впливу на фізико-хімічні параметри оксидних шпінелей. Так, у роботі [10] розглянуто характер зміни фізичних властивостей і структури Li-Fe шпінелі шляхом додавання дво-, три- і чотиривалентних іонів. Проте аналіз літературних даних показав, що немає комплексних досліджень

електропровідних та діелектричних властивостей літійової ферошпінелі, допійованої іонами Ti, хоча саме такі системи є особливо цінними з точки зору катодних систем для літійових джерел струму [5]. У роботі [11] представлено тільки низькочастотні діелектричні властивості феритів складу $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, а також проведено аналіз інфрачервоних спектрів поглинання речовини. Ці дослідження стосуються зразків певного складу, які відрізняються особливими умовами їх синтезу.

В даній роботі методом комплексного імпедансу досліджено провідні та діелектричні властивості стехіометричної системи загального складу $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$), яка, в залежності від своїх провідних та інтеркаляційних властивостей, є перспективним активним матеріалом для катодів літійових джерел струму різного призначення [12].

1. Методика експерименту

Полікристалічні зразки складу $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$) отримувались за традиційною керамічною технологією з сумішшю порошків Fe_2O_3 , TiO_2 (рутил) та LiCO_3 марки Ч.Д.А, взятих у відповідних стехіометричних співвідношеннях. Суміш порошків піддавалася помолу і одночасній гомогенізації у кульовому млині з дистильованою водою. Після випаровування води формувалися брикети, які просушувалися на повітрі при 120°C , після чого спікалися на повітрі за температури 900°C протягом 5 год. Охолоджені

разом з пічкою брикети розмелювалися, до них додавався 10%-й розчин полівінілового спирту як зв'язуюча компонента. Спресовані таблетки діаметром 17,25 мм і висотою 3 мм спікалися на повітрі. Для забезпечення різних структурних форм Ті-заміщеної літій-залізної шпінелі завершальне спікання проводилось декількома способами. Перша серія зразків спікалась при температурі 1000°C протягом 5 год. Половину зразків швидко охолоджували шляхом гартування у воді від температури спікання (серія 1-1), другу половину повільно охолоджували разом з пічкою (серія 1-2). Інші зразки спікались при 1200°C протягом 5 год., та аналогічно до зразків першої серії, частину досліджуваного матеріалу гартували у воді (серія 2-1), решту повільно охолоджували разом з пічкою (серія 2-2).

Для проведення імпедансних досліджень було виготовлено конденсаторні системи *графітовий електрод/зразок/графітовий електрод*. Вимірювання проводились на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01 Гц–10⁵ Гц.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Питома провідність (АС-провідність), діелектрична проникність і тангенс кута втрат визначались із годографів комплексного імпедансу при кімнатній температурі як функції від частоти (0,01–10⁵ Гц) для феритів вищезазначеного складу. На рисунку 1 наведені частотні залежності питомих значень АС-провідності матеріалу.

З рисунків видно, що значення АС-провідності слабо залежить від частоти в діапазоні $f = 0,01$ – 10^3 Гц для всіх досліджуваних зразків, однак вище частоти 10³ Гц значення провідності різко зростає аж до границі досліджуваного діапазону частот. Поведінку провідності в даному діапазоні частот можна пояснити на основі теореми Купса [11,13-15], згідно якої ферити розглядаються як багатозародковий конденсатор, в якому зерна і границі зерен володіють різними провідними властивостями, тобто ферит складається з низькоомних зерен і високоомних границь зерен. З такої моделі випливає, що вище певної частоти відбувається ефект високочастотного шунтування високоомних міжзеренних границь [16], в результаті чого АС-провідність всього об'єму феритового зразка істотно збільшується із збільшенням частоти прикладеного електричного поля. Електричні властивості феритової кераміки, отримані в даному діапазоні частот, в основному зумовлені об'ємними властивостями зерен.

Експериментальні дані (рис. 1) свідчать, що електропровідність також істотно залежить від

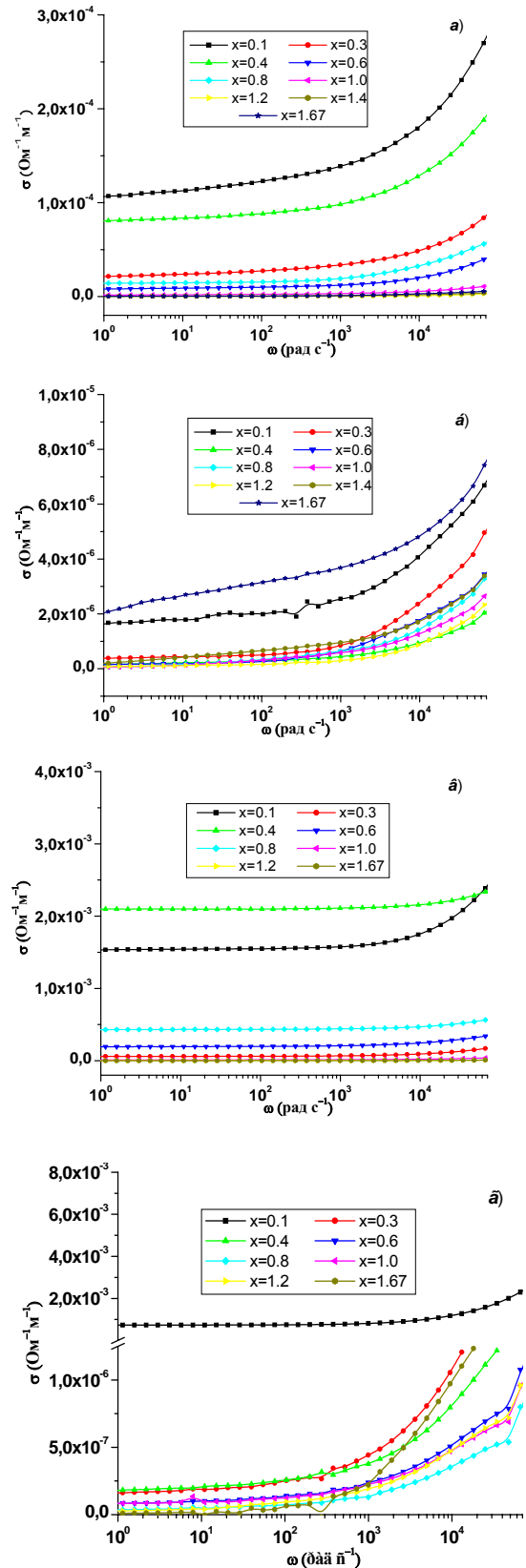


Рис. 1. Залежність АС-провідності від частоти для зразків складу $Li_{0,5+0,5x}Fe_{2,5-1,5x}Ti_xO_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$), синтезованих різними способами: а-серія 1-1; б-серія 1-2; в-серія 2-1; г-серія 2-2.

температури синтезу шпінелі і від швидкості охолодження. Для зразків синтезованих за

температури 1000⁰С і швидко охолоджених (рис. 1,а) провідність зростає на два порядки порівняно із зразками, синтезованими за тієї ж температури і повільно охолодженими (рис. 1,б). Така ж поведінка спостерігається і для зразків, синтезованих за температури 1200⁰С і охолоджених аналогічно двома різними методами (рис. 1.в,г), хоча в даному випадку провідність зростає тільки на порядок. Також можна відзначити зростання провідності із зростанням температури синтезу (рис. 1.а,в), (рис. 1.б,г): із збільшенням температури спікання та швидкості охолодження питома провідність зростає у десятки разів. Таку поведінку електропровідних властивостей можна пояснити на основі моделі електронного перескоку [1], згідно якої провідність обумовлюється переходом електронів між різновалентними іонами одного і того ж елементу. У феритах даний механізм пов'язується з наявністю позитивно заряджених іонів заліза, навколо яких групуються слабо зв'язані електрони; такі електрони під дією теплового руху можуть переходити від двохвалентного до трьохвалентного іонів заліза. При прикладенні зовнішнього електричного поля відбувається перехід електронів переважно вздовж напрямку поля. Частота таких електронних переходів $Fe^{3+}+e \leftrightarrow Fe^{2+}$ залежить від складу фериту, концентрації дефектів і наявності деякої кількості слабозв'язаних електронів [16].

Так як в малих тетраедричних проміжках іони заліза можуть знаходитись переважно в трьохвалентному стані, то природно припустити, що переходи $Fe^{3+}+e \leftrightarrow Fe^{2+}$ відбуваються між іонами Fe, які знаходяться в октаедричних позиціях [17].

Найбільше значення провідності (рис. 1) притаманне для зразків з високим вмістом заліза, оскільки вони мають відносно вищу концентрацію двовалентного заліза порівняно з іншими зразками серії. Збільшення температури спікання від 1000⁰С і більше, а також швидке охолодження після спікання приводить до збільшення кількості двохвалентних іонів заліза в десятки раз, оскільки при високих температурах термічно більш стабільні іони двохвалентного, а при низьких - трьохвалентного заліза [17].

Існує строга кореляція між механізмом провідності і діелектричною поведінкою феритів [11]. Для усіх досліджуваних зразків різного складу і способу отримання частотна залежність діелектричної проникності носить подібний характер: дійсне значення ϵ' зменшується з зростанням частоти, як показано на рис. 2. Таку поведінку діелектричних властивостей можна якісно пояснити із припущення, що процес поляризації у фериті є подібним до процесу провідності. Внаслідок електронного обміну $Fe^{3+}+e \leftrightarrow Fe^{2+}$ виникає локальне зміщення електрона в напрямку прикладеного електричного поля. Ці зміщення визначають поляризацію фериту, яка приводить до пониження поля в середині зразка. Зменшення поляризації при значному зростанні частоти має місце тому, що частота електронних перескоків володіє максимальним можливим значенням, нижчим за зазначену частоту

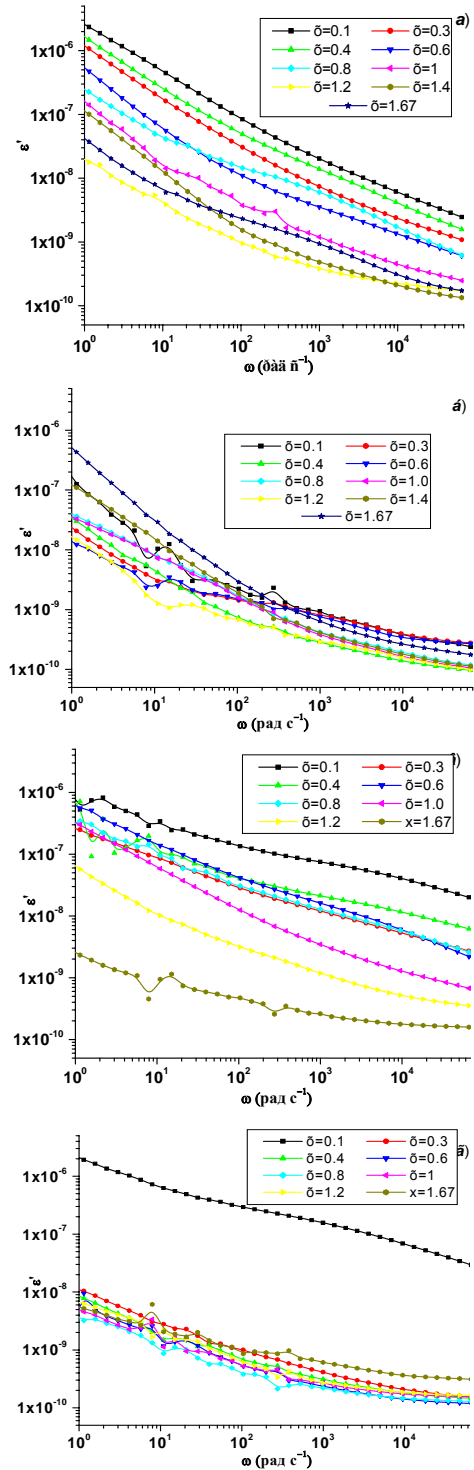


Рис. 2. Криві залежності діелектричної проникності від частоти для зразків складу $Li_{0,5+0,5x}Fe_{2,5-1,5x}Ti_xO_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$), синтезованих різними способами: а-серія 1-1; б-серія 1-2; в-серія 2-1; г-серія 2-2.

зміни прикладеного поля.

Значення діелектричної проникності поступово зменшується із збільшенням частоти. Залежність діелектричної проникності від температури спікання і швидкості охолодження можна пояснити

на основі того ж механізму наведеної поляризації внаслідок електронних пересkokів за участю іонів двохвалентного заліза у октапідгратці. Для гартованих зразків, у порівнянні із зразками повільно охолодженими (рис. 2), концентрація Fe^{2+} є вищою, в результаті чого ϵ' є більшою. Проте величина ϵ' залежить не тільки від вмісту двовалентного заліза, але і від параметрів мікроструктури фериту [2], тобто визначається також діелектричною проникністю зернограничної фази, середнім розміром зерен і товщиною міжзеренних границь. Зміни даних параметрів мікроструктури матеріалу можна досягти використанням різного роду добавок, спіканням матеріалу при різних температурах, а також різною швидкістю охолодження, як показано на рис. 2.

У зв'язку з запізнілою релаксаційною поляризацією, що проходять у фериті при прикладанні зовнішнього змінного поля, відбувається розсіювання енергії і ферит нагрівається. Потужність, яка розсіюється в

одиниці об'єму фериту, визначається енергетичними втратами, які характеризуються тангенсом кута діелектричних втрат $\tan \delta$ і його можна означити, як відношення уявної частини діелектричної проникності до дійсної ϵ''/ϵ' . На рис. 3 наведено зміни тангенса кута втрат з частотою для усіх досліджуваних зразків вищезазначеного складу. Із зміною частоти на кривій $\tan \delta = f(\omega)$ виникають максимуми, пояснення яких можна зробити з урахуванням того, що при певній частоті ϵ' набуває мінімального значення, тобто існує мінімум втрат енергії. Інше пояснення виникнення піків стосується частоти перескоку носіїв заряду, тобто коли частота перескоку приблизно рівна частоті прикладеного зовнішнього електричного поля, що є, власне кажучи, явищем резонансу. Умови спостереження даного явища задаються співвідношенням $\omega'\tau=1$, де $\omega'=2\pi f_{max}$ при цьому частота перескоку f_{max} є пропорційною до імовірності перескоку.

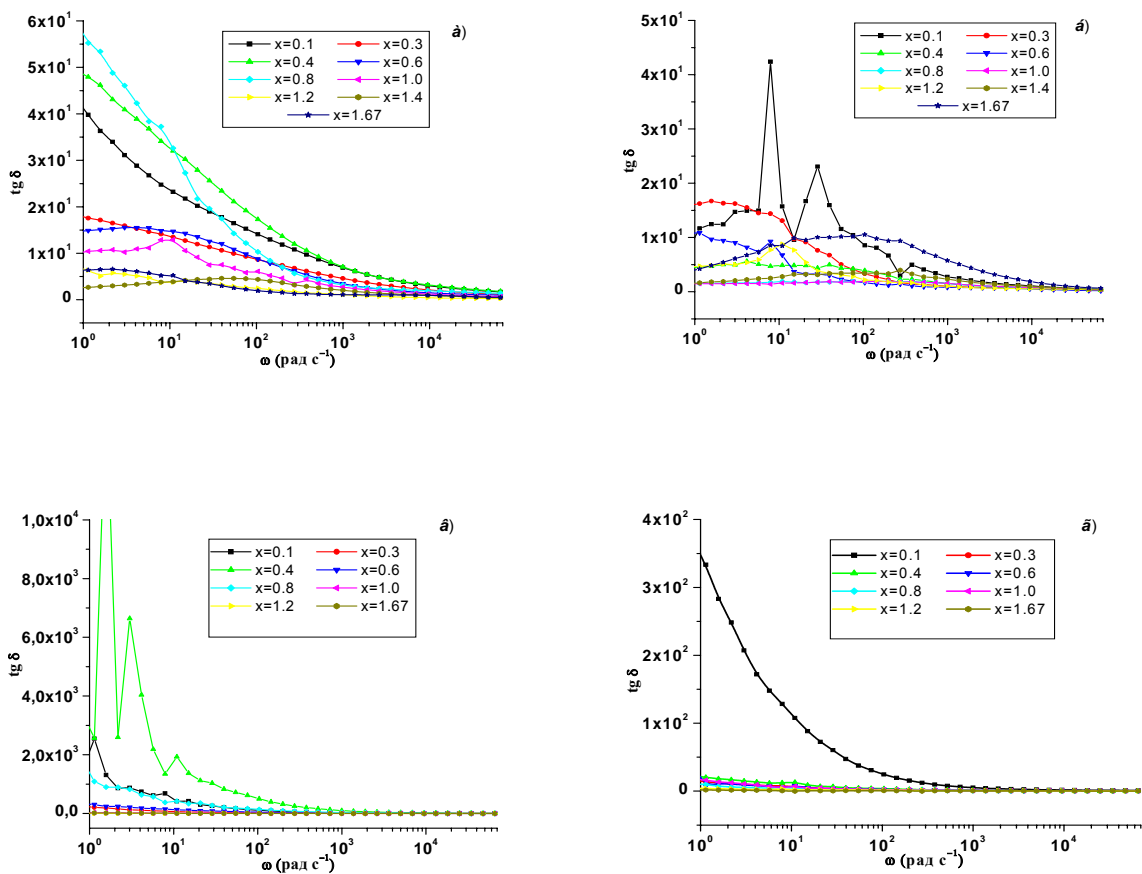


Рис. 3. Залежність тангенса кута діелектричних втрат від частоти для зразків складу $Li_{0,5+0,5x}Fe_{2,5-1,5x}Ti_xO_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$), синтезованих різними шляхами: а-серія 1-1; б-серія 1-2; в-серія 2-1; г-серія 2-2.

$Li_{0,5+0,5x}Fe_{2,5-1,5x}Ti_xO_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$) встановлено частотні залежності питомої електропровідності, діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат на змінному струмі. Характерною поведінкою для усіх досліджуваних

Висновки

Вперше для стехіометричної шпінелі складу

зразків є швидке зростання провідності вище частоти 10^3 Гц аж до границі досліджуваного діапазону частот. Встановлено, що із збільшенням температури синтезу і швидкості охолодження зростає кількість двовалентного заліза, яке бере участь у процесі електропровідності в результаті чого провідність фериту також зростає.

Частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат і діелектричної проникності є наслідком поляризаційних ефектів у феритах, які відбуваються подібно до процесів провідності (перескоку). Встановлено також, що діелектрична проникність залежить не тільки від вмісту двовалентного заліза але і від параметрів мікроструктури фериту.

Отримані керамічним способом зразки володіють високим значенням електронної провідності, що

дозволяє, поряд із врахуванням високих інтеркаляційних властивостей по відношенню до Li^+ розглядати такі матеріали, як високо перспективні для використання в якості катодних систем для електрохімічних літєвих джерел струму.

Гасюк І.М. – кандидат фізико – математичних наук, доцент, декан фізико-технічного факультету;

Ільницький Р.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Грабко Т.В. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Січка М.Я. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. *Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов*. Металлургия, М. 472 с. (1979).
- [2] Л.М. Летюк, В.Г. Костишин, А.В. Гончар. *Технология ферритовых материалов магнетроники*. МИСИС, М. 352 с. (2005).
- [3] Ю. Ситидзе, Х. Сато. *Ферриты*. Мир, М. 408 с. (1964).
- [4] M.A. Arillo, M.L. Lopez, E. Perez-Carre, at el. Crystal structure and electrical properties of LiFeTiO_4 spinel // *Solid State Ionics*, **107**, pp. 307-312 (1998).
- [5] Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат, О.В. Морушко. Дослідження методом імпедансної спектроскопії літій-залізних шпінелей заміщених іонами магнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7(2)**, сс. 202-206 (2006).
- [6] И.А. Леонидов, О.Н. Леонидова, Л.А. Переляева, и др. Структура, ионная проводимость и фазовые превращения титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // *Физика твердого тела*, **45(11)**, сс. 2079-2084 (2003).
- [7] Pier Paolo Prosini, Rita Mancini, Lorenzo Petrucci. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications // *Solid State Ionics*, **144**, pp. 185-192 (2001).
- [8] 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).
- [9] Р.Б. Васильев, С.Г. Дорофеев и др. Импеданс-спектроскопия ультрадисперсной керамики SnO_2 с варьируемым размером кристаллитов // *Физика и техника полупроводников*, **40(1)**, сс. 108-111 (2006).
- [10] A. Rahman Samy. Temperature, Frequency and Composition Dependence of Dielectric Properties of Nb Substituted Li-ferrites // *Egypt. J. Solids*, **29(1)**, pp. 131-140 (2006).
- [11] S. A. Mazen, F. Metawe and S.F. Mansour. IR absorption and dielectric properties of Li-Ti ferrite // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, pp. 1799-1808 (1997).
- [12] В.В. Угорчук, Б.Я. Депутат, Л.С. Кайкан. Особенности импедансных исследований катодных систем, полученных с использованием керамически синтезированных Li-Ti-Fe шпинелей. *IX международная конференция фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах 14-18 августа 2006*. Уфа. Россия, сс. 104-106 (2006).
- [13] S. A. Mazen, H. M. Zaki, and other. AC conductivity of Li-Ge ferrite. // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**, pp. 609-613 (1995).
- [14] B.J. Sealy. The temperature dependence of dielectric dispersion in polycrystalline chromites. // *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys.D.)*, **2(2)**, pp. 447-483 (1969).
- [15] C.G. Koops. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies. // *Phys. Rev.*, **33(1)**, pp. 121-124 (1951).
- [16] А.В. Мальшев. *Электрическая релаксационная поляризация литий-титановой ферритовой керамики*. Автореф. дисс. к. ф.-м.н. Томск, 22 с (2006)
- [17] S.F. Mansour. Frequency and Composition Dependence on the Dielectrics of Mg-Zn Ferrit. // *Egypt. J. Solids*, **28(2)**, pp. 263-273 (2005).

I.M. Gasyuk, R.V. Ilnytskyy, T.V. Grabko, M.Y. Sichka

The Electrical Properties of Ferrite System $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$) Polarizable Mechanism

*Pecarpathion National University named after V. Stefanyk, Shevchenko Str., 57,
Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, email:hrabkotanya@rambler.ru., phone: +(0342) 59-60-80*

The conductivity and dielectric properties of the ferrite system $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, ($0,1 \leq x \leq 1,67$) as a function of frequency ($0,01-10^5\text{Hz}$) were investigated. It is set that Ac-conductivity doesn't depend on frequency at $f < 10^3\text{ Hz}$, but conductivity σ increase strongly at $f > 10^3\text{ Hz}$. The conductivity dependence on frequency has been explained by Koop's theorem. It is experimentally set that the magnitude of conductivity depends on the amount of Fe^{2+} ions in a structure. The conclusion has been made about perspective of using of high-conducting lithium-ferrous spinels doped by Ti^{4+} as multichannel matrix for intercalation of lithium ions.

Key words: conductivity, spinels, Koops' model, dielectric constant, dielectric loss tangent.