

УДК 547.791.8, 546.01.05+541.1363, 548.736:546.34'821'47

ISSN 1729-4428

І.М. Гасюк¹, Л.С. Кайкан^{1,2}, В.В. Угорчук¹, П.П. Якубовський¹
**Вплив частоти і складу на провідні та діелектричні властивості
нестехіометричних шпінелей складу $Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Mg_yO_4$**

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

²Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: gasyukim@rambler.ru

Провідність при змінному струмі σ та діелектричні властивості (діелектрична стала ϵ , діелектричні втрати ϵ'' тангенс втрат ($\tan \delta$)) були отримані як функції частоти від 10^{-2} до 10^5 Гц для нестехіометричних шпінелей складу $Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Mg_yO_4$ (де $y = 0,0$ до $1,0$). Виявлено, що провідність σ майже не залежить від частоти для $f < 10^4$ Гц, однак для $f > 10^4$ Гц, спостерігається помітна залежність σ від частоти. Час релаксації (τ) був розрахований для всіх зразків і його значення становить близько 10^{-5} с. Механізм електропровідності пояснено з позицій механізму електронного перескоку.

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

Стаття постуила до редакції 22.06.2009; прийнята до друку 15.12.2009.

Вступ

Полікристалічні шпінелі володіють особливими електричними параметрами, що сильно залежать від цілого ряду факторів, таких як спосіб приготування і синтезне заміщення різними іонами. Літієва шпінель $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ є дешевим матеріалом, який широко використовується для виробництва мікрохвильових пристроїв та комірок пам'яті. Крім цього, в роботах [1, 2] показано, що завдяки наявності розвинутої каналної сітки, такі шпінелі з успіхом можна використовувати як катодно-активні інтеркаляційні системи для літієвих джерел струму циклічного типу роботи. Одним з факторів, що позитивно впливають на електрохімічні параметри таких джерел є присутність двох типів провідності (електронної та іонної). Встановлення переважаючого впливу того чи іншого типу провідності, їх конкуренції чи взаємного сприяння в різних частотних інтервалах складає важливу практичну задачу, оскільки саме ці механізми значною мірою визначають ступінь інтеркаляції іонів літію в такі структури та зворотність самого процесу інтеркаляції.

Гетеровалентне заміщення в шпінельну структуру дає можливість створювати додаткові дефекти, які виникають як зарядові компенсатори [3] і, таким чином, змінюють провідні та діелектричні властивості матеріалу.

В нестехіометричних шпінелях типу

$Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Mg_yO_4$ навіть при кімнатній температурі іони літію (а, можливо, і іони магнію [4]) володіють значною рухливістю. В таких шпінелях тетраедричні позиції здатні займати як іони Fe^{3+} так і Mg^{2+} , в результаті чого катіонний розподіл Mg – заміщених шпінелей відрізняється від розподілу незаміщеної шпінелі $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, в якій в тетравузлах знаходяться тільки іони Fe^{3+} [5]. Такий перерозподіл суттєво впливає на електрофізичні параметри заміщених нестехіометричних шпінелей.

В даній роботі методом імпедансної спектроскопії досліджувався вплив складу на електрофізичні властивості шпінелі складу $Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Mg_yO_4$ ($y = 0.0 - 1.0$).

I. Методика досліджень

Полікристалічні зразки системи $Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Mg_yO_4$ ($y = 0.0-1.0$) були отримані за стандартною керамічною технологією. Детально опис приготування наведено в роботі [5]. В цій же роботі методом рентгенівського дифракційного аналізу та мессбауерівської спектроскопії було встановлено, що отримані зразки є нестехіометричними однофазними шпінелями (просторова група $Fd3m$) і представлено катіонний

розподіл, згідно якого тетраедричні позиції «ділять» між собою іони заліза, магнію та літію.

Провідність при змінному струмі, тангенс втрат, дійсну та уявну частини діелектричної проникності визначалися на основі експериментальних залежностей повного комплексного імпедансу, отриманих на спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01Гц – 100 кГц за кімнатної температури.

II. Результати експерименту та їх обговорення

1. Частотні залежності. Годографи імпедансу конденсаторних систем графітовий електрод/зразок/графітовий електрод приведені до питомих значень струму приведені на рис.1. На рис.2 наведено частотні залежності дійсної ϵ' та уявної ϵ'' частини комплексної діелектричної проникності. Основною тенденцією для всіх зразків є те, що ϵ' і ϵ'' зменшуються із збільшенням частоти f . Причому, у подвійному логарифмічному масштабі уявна частина діелектричної проникності змінюється лінійно, а дійсна частина має широкий мінімум. Такий характер поведінки $\epsilon(f)$ можна якісно пояснити на основі механізму поляризаційного процесу у фериті. Внаслідок електронного обміну $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ виникає локальне зміщення електрона в напрямку прикладеного електричного поля. Ці зміщення визначають поляризацію фериту [6]. Відомо, що поляризація призводить до

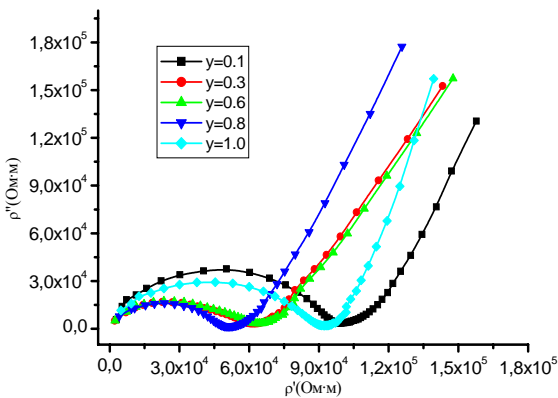


Рис.1. Експериментальні годографи системи $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Mg_yO_4$.

пониження електричного поля всередині зразка. Зменшення поляризації із збільшенням частоти має місце тому, що при певній частоті електричного поля електронний обмін між Fe^{2+} і Fe^{3+} не здійснюється внаслідок впливу прикладеного поля.

Зміна тангенсу втрат $tg \delta(f)$ з частотою при кімнатній температурі наведена на рис.3. Ці залежності для всіх зразків мають пік в діапазоні частот f_{max} 15 – 30 Гц. Максимум в $tg \delta(f)$ може спостерігатися, коли частота перескоку приблизно

рівна частоті зовнішнього прикладеного поля. Умови для спостереження максимуму в $tg \delta(f)$ задаються співвідношенням [6]:

$$\omega' \tau \approx 1 \quad (1)$$

де $\omega' = 2\pi f_{max}$ і f_{max} є пропорційним до імовірності перескоку, τ - час релаксації.

Інше пояснення виникнення піка у зміні тангенсу втрат з частотою можна зробити з врахуванням дисперсії діелектричної сталості. Присутність такого максимуму можна пояснити тим, що швидкість зменшення дійсної частини діелектричної проникності в області частот $f < f_{max}$ зростає, а при $f > f_{max}$ зменшується (як це видно з рис.2), що і може бути причиною виникнення піку на залежності $tg \delta(f)$.

У роботі [7] нами було показано, що для системи $Li_{0,5}Fe_{2,4}Mg_{0,1}O_4$ характерним є два значення власної діелектричної проникності при постійному полі: $\epsilon_1 = 46,6$ та $\epsilon_2 = 873$, що відповідає діелектричним властивостям зерен та міжзеренних границь, відповідно. Частоти, для яких було отримано ці значення відповідають частотам, на яких спостерігаються максимуми на залежності $tg \delta(f)$. Очевидно, дисперсія дійсної частини діелектричної проникності для зерен і міжзеренних границь є різною і їх вплив проявляється в асиметричності форми логарифму частотної залежності тангенса втрат. Тобто, у випадку магній-заміщених літій-залізних шпінелей переважаючим є резонансний характер поведінки частотної залежності діелектричної проникності.

На рис.4 наведено частотну залежність дійсної частини провідності за кімнатної температури. В області частот $f \leq 10^4$ Гц σ майже не змінюється з частотою, однак при $f > 10^4$ Гц спостерігається зміна останньої. Провідність немонотонно збільшується із зростанням частоти і досягає максимуму при $f \approx 5 \cdot 10^5$ Гц. Частотну залежність АС провідності можна пояснити на основі теореми Купса [8] згідно якої дану систему можна розглядати як багат шаровий конденсатор, в якому зерна і границі зерен володіють різними властивостями. З даних характеристик випливає, що вище певної частоти ($f \approx 10^4$ Гц) вплив багат шарового конденсатора зростає з частотою, в результаті чого і зростає провідність. Релаксація σ може бути описана з позиції релаксаційних формул [4]:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_{нч} + \frac{\sigma_{нч} - \sigma_{вч}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2)$$

де індекси $нч$ і $вч$ у значеннях $\sigma_{нч}$ і $\sigma_{вч}$ вказують на обмеження значень при низькій (близько 10^2 Гц) і високій (близько 10^5 Гц) частоті, час релаксації τ є характерною часовою константою феритів і $\omega = 2\pi f$.

З рівняння (2) час релаксації τ було розраховано для різних складів зразків і використано для наближення експериментальної кривої $\sigma(f)$ за релаксаційною формулою (2) (рис.4). Значення $\sigma_{нч}$,

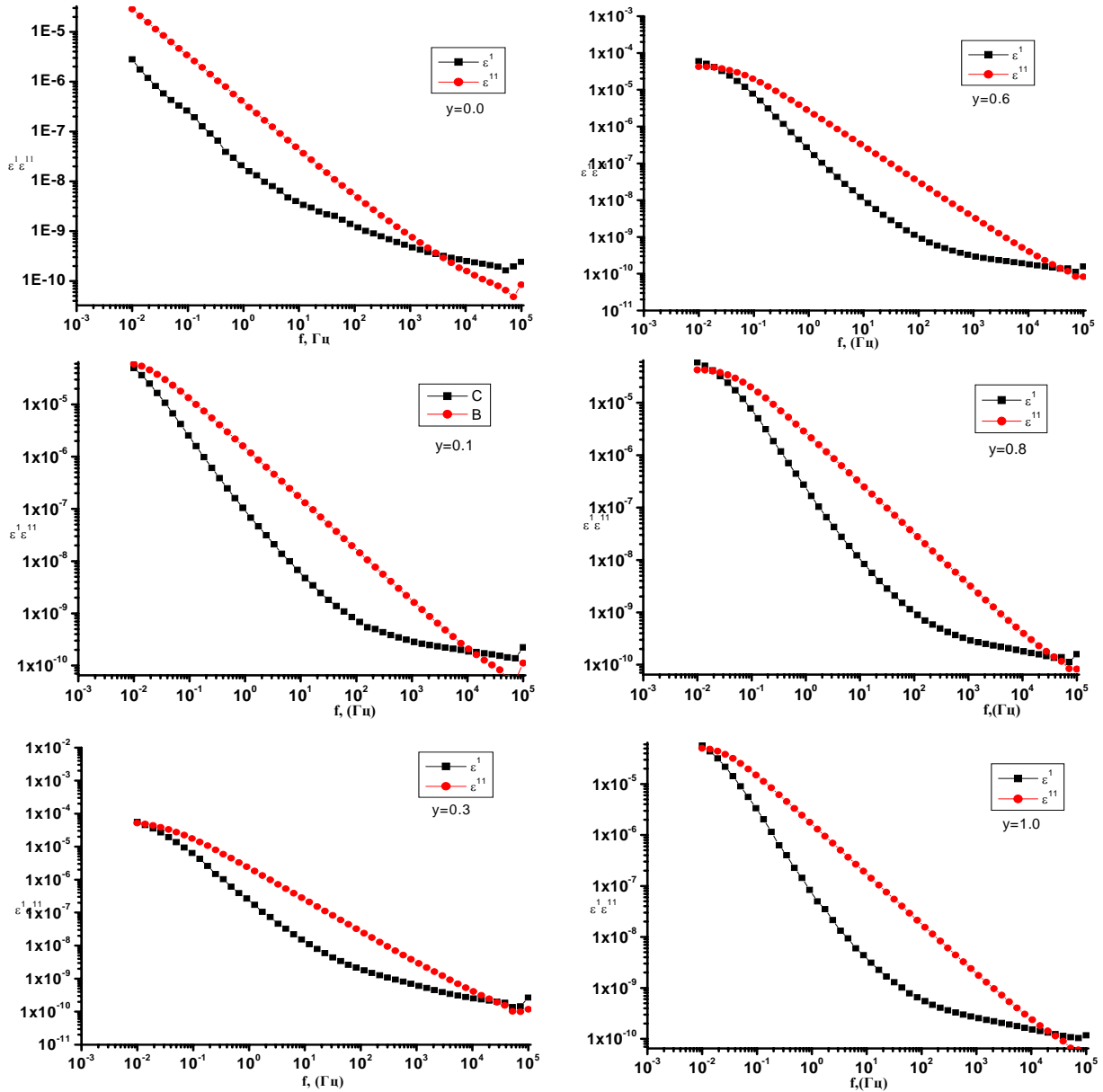


Рис. 2. Частотні залежності дійсної ε' та уявної ε'' частини діелектричної проникності системи $Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Mg_yO_4$.

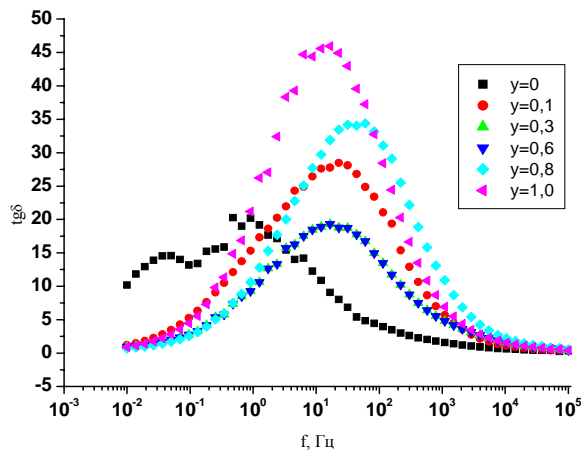


Рис. 3. Частотна залежність тангенсу втрат $tg \delta$ (системи $y = 0,0-1,0$).

σ_{64} , τ наведено в таблиці.

Механізм формування електронної складової провідності можна пояснити на основі тієї ж моделі електронного перескоку, описаної вище. Електронний перескок ($Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$) відбувається шляхом обміну електроном між певними октаедричними позиціями в ґратці шпінелі. Це означає, що частота в діапазоні $10^4 - 5 \cdot 10^5$ Гц буде впливати на обмін електронів, тоді як для частот, менших за $\sim 10^4$ Гц вплив частоти на обмінний механізм проявляється слабо. Як видно з наших досліджень, і це також підтверджується в роботі [10], для подібних структур існує строга кореляція між механізмом провідності та діелектричною поведінкою шпінелей.

2. Залежності від складу. Залежності діелектричних і провідних властивостей ($tg\delta, \varepsilon', \sigma'$) від вмісту магнію в $Li-Fe$ шпінелях при кімнатній температурі для різних діапазонів частот, наведені на

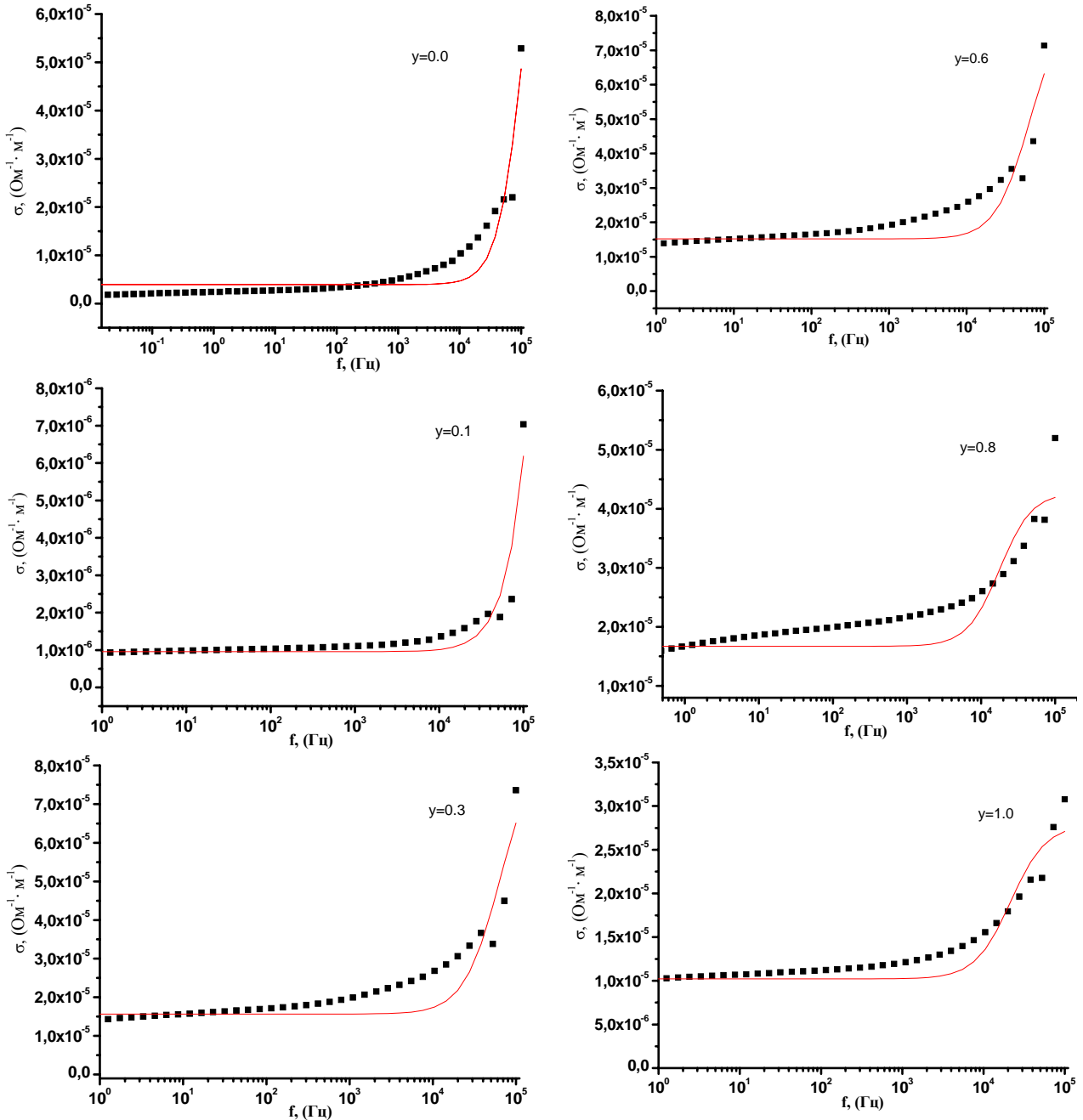


Рис. 4. Частотні залежності провідності σ систем складу $Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Mg_yO_4$ апроксимовані за формулою 2

рис. 5 відповідно. Ці залежності можна розбити на дві області для $y < 0.5$ і для $y > 0.5$. Дані рентгенівських та мессбауерівських досліджень для цих систем [5] свідчать про те, що в концентраційній області $y < 0.5$ домінуючим є дальній порядок, а для $y > 0.5$ - ближній. Ці результати вказують на вплив структури на процеси поляризації та діелектричні властивості цих систем. Залежність діелектричних властивостей від складу можна пояснити з позицій механізму поляризації, а саме: обмінна взаємодія

$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ призводить до локального зміщення електронів у напрямку електричного поля, що визначає поляризацію структури. Іони Fe^{2+} , що

беруть участь у електронній обмінній взаємодії є відповідальними за поляризацію в концентраційному діапазоні $y < 0.5$, однак, при збільшенні вмісту іонів магнію, число іонів Fe^{2+} зменшується, і, відповідно, зменшується поляризація в результаті постійного зменшення діелектричних властивостей. Таким чином, кількість іонів Fe^{2+} відіграє домінуючу роль в механізмах діелектричної поляризації.

Висновки

Дисперсія діелектричної проникності для нестехіометричних магній-заміщених літій-залізних

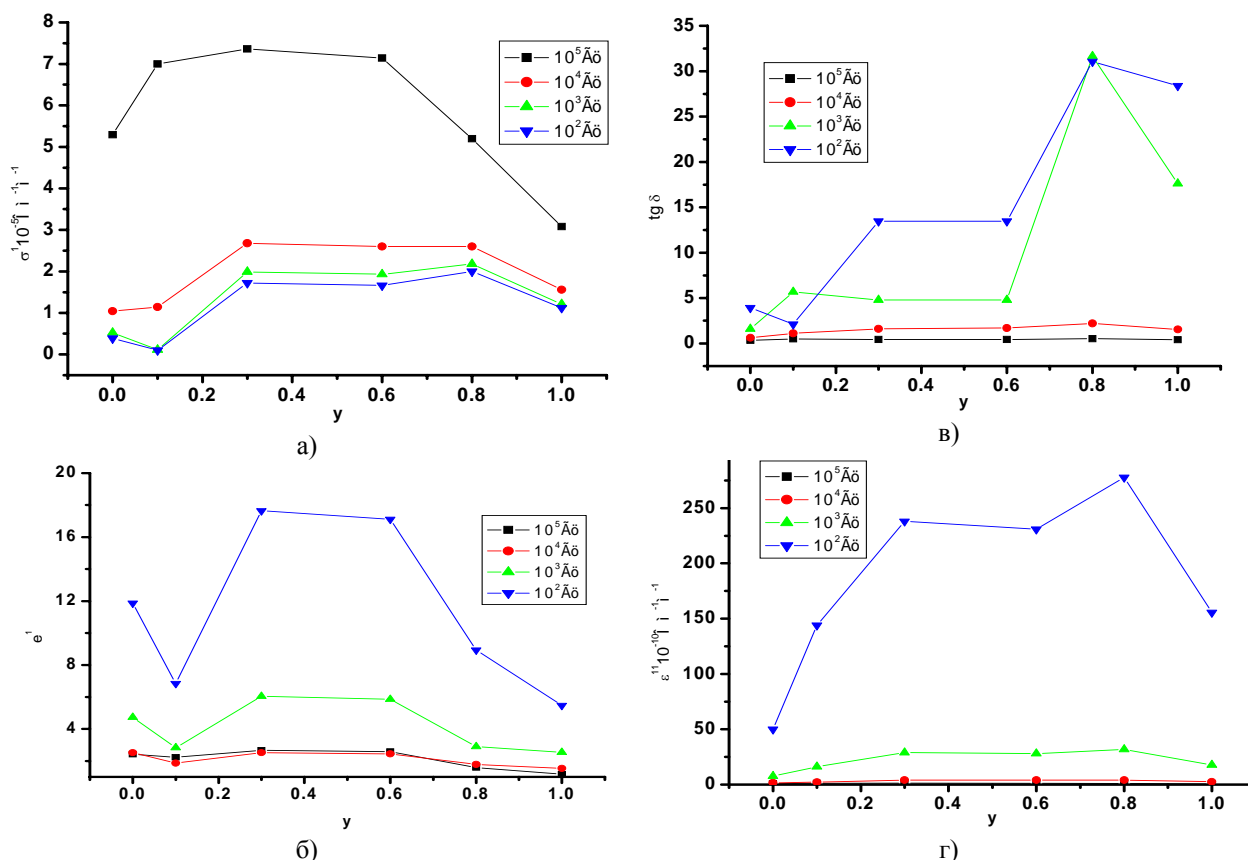


Рис. 5. Залежність провідності а), діелектричної проникності б), тангенсу втрат в) та уявної частини діелектричної проникності г) від вмісту іонів Mg^{2+} при різних значеннях частоти.

шпінелей зумовлена поляризаційними процесами в структурі, викликаними локальним зміщенням електронів, в основному, в октаедричних позиціях.

Максимум в залежності $tg\delta(f)$ виникає, коли частота перескоку електрона співпадає з частотою зовнішнього електричного поля. Домінуючим для досліджуваних систем є резонансний характер утворення піка в $tg\delta(f)$.

Таблиця

Екстраполяційні коефіцієнти частотної залежності провідності розраховані за формулою (2)

склад	$\sigma_0, (Ом\cdot м)^{-1}$	$\sigma_1, (Ом\cdot м)^{-1}$	$\tau, с$
y=0,0	$11,0\cdot 10^{-5}$	$22,0\cdot 10^{-5}$	$1,3\cdot 10^{-5}$
y=0,1	$10,0\cdot 10^{-5}$	$20,0\cdot 10^{-5}$	$0,4\cdot 10^{-5}$
y=0,3	$9,0\cdot 10^{-5}$	$16,0\cdot 10^{-5}$	$2,5\cdot 10^{-5}$
y=0,6	$8,0\cdot 10^{-5}$	$15,0\cdot 10^{-5}$	$2,5\cdot 10^{-5}$
y=0,8	$4,0\cdot 10^{-5}$	$7,0\cdot 10^{-5}$	$9,0\cdot 10^{-5}$
y=1,0	$3,0\cdot 10^{-5}$	$5,0\cdot 10^{-5}$	$7,4\cdot 10^{-5}$
похибки	$\pm 5\cdot 10^{-6}$	$\pm 5\cdot 10^{-6}$	$\pm 5\cdot 10^{-6}$

У високочастотній області переважаючим

механізмом провідності є електронний перескок, час релаксації якого слабо залежить від складу і приблизно становить $(6-8)\cdot 10^{-6}$ с.

Концентраційну область заміщення літій-залізної оксидної шпінелі магнієм можна умовно розділити на дві частини: $y < 0.5$ і $y > 0.5$. Для першої області домінуючим є дальній порядок, для другої – ближній, зумовлений накопиченням дефектів внаслідок нестехіометричного заміщення магнієм у великих кількостях. Концентрація іонів Fe^{2+} відіграє основну роль в механізмах діелектричної поляризації.

Робота виконана за підтримки CRDF/USAID (UKX 2 -9200 – IF - 08) та МОН України (М/130 - 2009).

Гасюк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Кайкан Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;
Угорчук В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант;
Якубовський П.П. – аспірант

[1] Гасюк І.М. Катодні матеріали літійових джерел струму на основі $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ / І.М. Гасюк, І.М. Будзуляк, С.А.Галігузова та ін.// *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **4(3)** сс.613-622 (2006).

- [2] Пат.24934 Україна, МПК Н 01 М 4/00. Катодний матеріал для літій-іонного електричного елемента струму./Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Угорчук В.В.; Прикарпатський нац. університет ім. В.Стефаника. - №ю 2007 00036; заявл.02,01,07; опубл. 25,07,07, Бюл.№11.
- [3] Трубицын М.П. Ионная проводимость в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, допированных ионами Сг и Мп/ М.П.Трубицын, М.Д.Волнянский, А.Х Яхья//*Физика твердого тела*, **50**(7) сс.1184-1187 (2008).
- [4] S.F.Mansour. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Mg-Zn Ferrite.//*Egypt.J.Solids*, **28**(2), pp.263-273 (2005).
- [5] Гасюк І.М., Кайкан Л.С. та ін. Мессбауерівські та х-променеві структурні дослідження Mg-заміщених літій-залізних шпінелей.// *Науковий вісник Чернівецького університету*, **438**. Фізика. Електроніка. сс.100-106 (2009).
- [6] Mazen S.A. AC conductivity of Li-Ge ferrite/ S.A. Mazen, H.M. Zaki//*J.Phys* **28** (4) pp.609-613 (1995).
- [7] Кайкан Л.С. Електричні властивості нестехіометричної кераміки $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ / Л.С.Кайкан, Т.Б. Грушевський, Ю.С Кайкан // *Вісник Прикарпатського університету. «Фізика. Функціональні матеріали»* (подано до друку)
- [8] Koops C.G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audifrequencies.// *Phys.Rev*, **33**(1), pp.121-124 (1951).
- [9] Малышев А.В. Диэлектрические свойства литий-титановой ферритовой керамики/ А.В.Малышев, В.В.Пешев, А.М.Притулов// *Известия высших учебных заведений. Физика*, **7** сс.48-53 (2003).
- [10] Mazen S.A. IR Absorption and dielectric properties of Li-Ti ferrite/ S.A.Mazen, F.Metawe, S.F.Mansour//*J.Phys/D:Appl.Phys*, **30**, pp.1799-1808 (1997).

I.M. Gasyuk¹, L.S. Kaykan^{1,2}, V.V. Ugorchuk¹, P.P. Yakubovskiy¹

Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Nonstoichiometric Spineless $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

²A general research laboratory of physics of magnetic tapes of G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. Ukraine and of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, tel. 80-487-662398, Fax: 80-487-659602, E-mail: : gasyukim@rambler.ru

The ac. conductivity σ and dielectric properties [dielectric constant ϵ' , dielectric loss ϵ'' and loss tangent ($\tan \delta$)] were measured as a function of frequency from 10^{-2} to 10^5 Hz for the nonstoichiometric spineless $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ (where $y = 0,0$ to $1,0$). It was observed that the ac conductivity σ is independent of frequency for $f < 10^4$ Hz, but for $f > 10^4$ Hz the conductivity σ increases strongly with frequency. The relaxation time (τ) was calculated for the all samples and it was found to be about 10^{-5} sec. The electrical conduction mechanism was explained in terms of the electron hopping model.