

Т.В. Грабко, Ю.С. Кайкан, П.О. Сулим, П.П. Якубовський

## Електричні властивості магній-заміщених літій-залізних шпінелей

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

На основі температурних імпедансних досліджень  $Mg$ -заміщеної літій-залізної шпінелі встановлено існування в даних системах активаційного і стрибкового механізмів провідності.

Виявлено, що при температурах 423-473К має місце перехід від одного механізму до іншого. Заміщення заліза іонами магнію призводить до зростання густини станів поблизу рівня Фермі порівняно з незаміщеним

зразком (при  $x = 0,1$   $\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_0} = 4,98$ ), що свідчить про домінування стрибкового механізму. При подальшому

збільшенні вмісту іонів магнію (до  $x=1,0$ ), густина станів зменшується майже за експоненціальним законом і супроводжується збільшенням ширини забороненої зони про що свідчить зростання енергії активації носіїв струму у високотемпературному діапазоні.

**Ключові слова:** провідність, шпінель, енергія активації.

Стаття поступила до редакції 23.04.10; прийнята до друку 15.09.2010.

### Вступ

Ефективність роботи літєвих джерел струму значною мірою залежить як від структури речовини катоду (найбільш оптимальною вважається шарувата чи канална структура) так і її провідних властивостей.

Відомо, що електропровідність напівпровідникових матеріалів визначається двома механізмами: активаційним і стрибковим [1].

Активаційний механізм провідності має місце тоді [2], коли на рівні Фермі є низька концентрація локалізованих станів і електропровідність визначається дрейфом в електричному полі носіїв заряду, активованих в рівні Фермі в зону провідності або у валентну зону.

Стрибковий механізм електропровідності по локалізованих станах навколо рівня Фермі реалізується при достатньо високій густині локалізованих станів поблизу цього рівня. Стрибковий механізм електропровідності домінує при низьких температурах, а активаційний – при високих.

Свідченням реалізації активаційного механізму електропровідності є наявність прямолінійної ділянки на температурній залежності питомої електропровідності, представленій в координатах  $\lg(T^{-1})$ . Активаційна електропровідність описується

рівнянням

$$s = s_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$\Delta E$  – енергія активації процесу електропровідності в еВ,  $k$  – стала Больцмана,  $s_0$  – значення електропровідності при  $T=0$  (апроксимоване значення).

Для визначення енергії активації на краях прямолінійної ділянки температурної залежності електропровідності ставлять точки, з яких проводять нормалі до осей координат. (Одержуємо значення  $s_1, s_2, T_1, T_2$ ).

$$\ln s_1 = \ln s_0 - \frac{\Delta E}{kT_1}$$

$$\ln s_2 = \ln s_0 - \frac{\Delta E}{kT_2}$$

Віднімаючи почленно рівняння одержимо:

$$\ln s_1 - \ln s_2 = \frac{\Delta E}{k} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

Звідси, енергія активації визначається як:

$$\Delta E = \frac{\ln \frac{s_1}{s_2} T_1 T_2}{k(T_1 - T_2)}$$

У пропонованій роботі здійснена спроба встановити механізми перенесення заряду у магній-

заміщених літій-залізних шпінелях – перспективних електродних матеріалах літійових джерел струму [3]

### I. Методика експерименту

Магній-заміщені літій-залізні шпінельні системи синтезувались за стандартною керамічною технологією подвійного спікання. Рентгеноструктурні дослідження для ідентифікації отриманих систем проводились на дифрактометрі ДРОН-3 в *CuKa* випромінюванні. Встановлено, що всі системи є однофазною шпінеллю просторової групи *Fd3m*. Катіонний розподіл, отриманий за повнопрофільним методом Рітвелда, показав входження іонів магнію і літію як в тетра- так і в октаїдратку.

Температурні дослідження повного комплексного імпедансу шпінелі складу  $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Mg_xO_4$ , де  $x=0,1, 0,3, 1,0$  проводилися на спектрометрі Autolab PGSTAT 12/Fra-2 в діапазоні частот 0,01Гц – 100кГц, в режимі покрокового нагрівання з ізотермічною витримкою після кожних 50 градусів в діапазоні температур 295 – 723 К. На основі імпедансних спектрів отримано частотні і температурні залежності дійсної та уявної частин питомого опору.

### II. Результати експерименту та їх обговорення

Імпедансні спектри в координатах  $r'' = f(r')$  ( $r'$  і  $r''$  - відповідно дійсна і уявна частини питомого значення опору як функції частоти) приведені на рис.1.

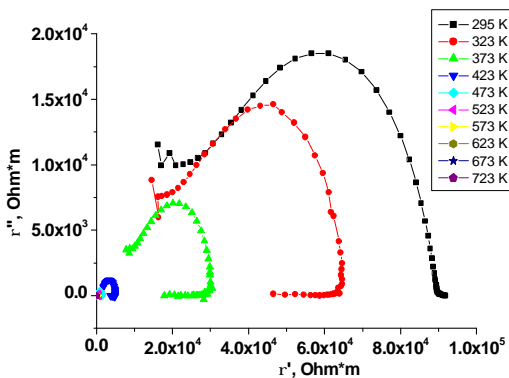


Рис. 1. Залежність  $r'' = f(r')$  при різних температурах для системи  $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Mg_xO_4$ .

Із збільшенням температури опір зразків зменшується, про що свідчить зменшення розмірів дуги. Відношення провідностей при мінімальній (295 К) і максимальній (723 К) температурах складає близько чотири порядки.

Для побудови кривих Арреніуса (залежність провідності від оберненої температури) необхідно

було визначити значення провідності  $\sigma_{dc}$  (провідність на постійному струмі) при різних температурах. Для знаходження  $\sigma_{dc}$  можна використати різні методи [4]:

1. Будуються залежності  $s''(s')$  (рис.2). В області низьких частот ці залежності наближаються до лінійних. Екстраполюючи (продовжуючи) їх до перетину з віссю абсцис, можна безпосередньо знайти  $\sigma_{dc}$  для кожної вибраної температури.

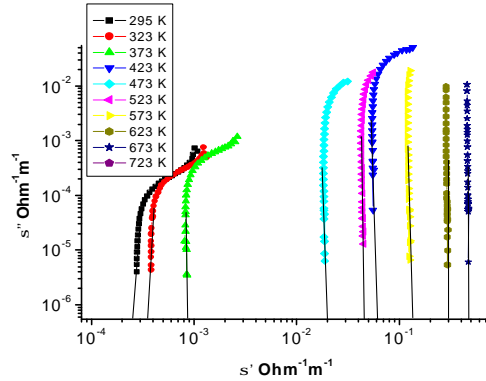


Рис. 2. Залежність  $s''(s')$  при різних температурах для системи  $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Mg_xO_4$ .

2. Значення  $\sigma_{dc}$  можна знайти апроксимацією частотної залежності дійсної частини провідності за релаксаційною формулою Дебая [5]

$$s(w) = s_{dc} + Aw^n$$

Нами було визначено  $\sigma_{dc}$  обома методами і отримані значення практично співпадають в межах похибки експерименту.

Таблиця 1

Розраховані значення питомої провідності на постійному струмі

$\sigma_{dc}^*$  – отримано із залежності  $\sigma''(\sigma')$ , а  $\sigma_{dc}^{**}$  – за релаксаційною формулою.

T, K	$\sigma_{dc}^* \cdot 10^{-4}, \text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$	$\sigma_{dc}^{**} \cdot 10^{-4}, \text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$	$\Delta E_{dc}, \text{eV}$
295	2,69	2,50	0,33
323	4,04	3,50	
373	9,00	8,00	
423	51,00	48,00	
473	191,00	180,00	
523	443,00	420,00	0,38
573	1200,00	1195,00	
623	2800,00	2820,00	
673	4500,00	4480,00	
723	7650,00	7680,00	
похибки	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$

На рис. 3 наведені криві Арреніуса для трьох систем ( $x=0,1, x=0,3$  і  $x=1,0$ ).

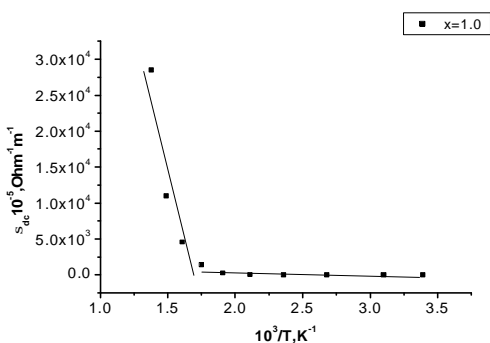
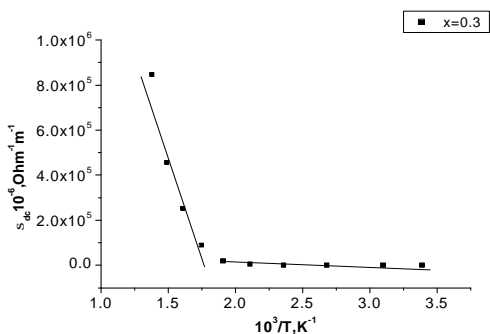
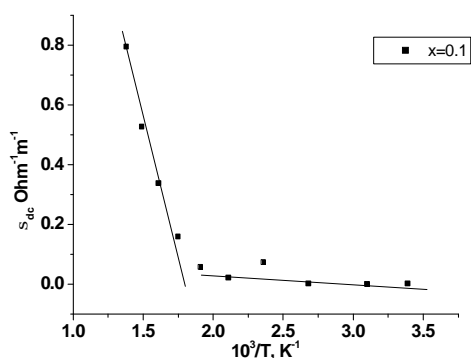


Рис. 3. Криві Арреніуса для систем з вмістом іонів магнію а)  $x=0,1$ , б)  $x=0,3$ , в)  $x=1,0$ .

З рисунку видно, що відрізки прямих, які описують дану залежність, мають різний нахил в області низьких і високих температур. Цим прямим відповідають різні значення енергії активації провідності на постійному струмі [1].

Залежність енергії активації від вмісту іонів магнію наведена на рис.4.

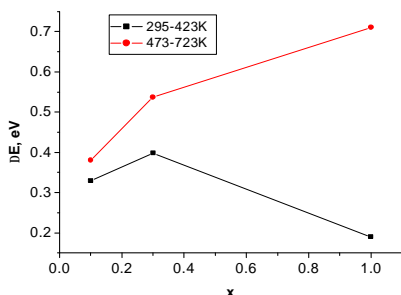


Рис. 4. Залежність енергії активації від вмісту іонів магнію.

У високотемпературній області енергія активації збільшується із збільшенням вмісту магнію в структурі від 0,38 еВ при  $x=0,1$  до 0,7 еВ при  $x=1,0$ .

Свідченням реалізації стрибкового механізму електропровідності по локалізованих станах навколо рівня Фермі є наявність прямолінійної ділянки на температурній залежності питомої електропровідності, побудованої в координатах  $\lg(T^{-1/4})$  [2,4]. Ця залежність наведена на рис. 5., відповідна температурна залежність описується рівнянням Мотта [1]:

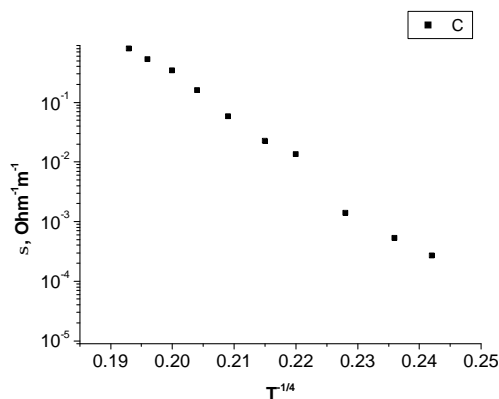


Рис. 5. Залежність провідності  $s_{dc}$  від  $T^{-1/4}$ .

$$s = s_0 \exp\left(\frac{T_0^{-1/4}}{T^{-1/4}}\right)$$

або

$$\ln s = \ln s_0 - \frac{T_0^{-1/4}}{T^{-1/4}}$$

Густину станів на рівні Фермі  $N(E_F)$  можна розрахувати з виразу [5]:

$$T_0^{-1/4} = \frac{18a^3}{k_b N(E_F)}$$

$T_0$  – стала, яка визначається з нахилу кривої в координатах  $\lg(T^{-1/4})$ ,  $a$  - величина, яка характеризує затухання хвильової функції із збільшенням відстані від вузла;  $k_b$  - стала Больцмана.

$T_0$  визначають із залежності  $\lg(T^{-1/4})$  аналогічно до того, як ми визначали енергію активації провідності. На кінцях лінійної залежності знаходимо значення  $(s_1, s_2, T_1, T_2)$

$$\ln s_1 = \ln s_0 - \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{-1/4}$$

$$\ln S_2 = \ln S_0 - \left(\frac{T_0}{T_2}\right)^{\frac{1}{4}}$$

$$T_0^{\frac{1}{4}} = \frac{\ln \frac{S_1}{S_2} T_1^{\frac{1}{4}} T_2^{\frac{1}{4}}}{T_2^{\frac{1}{4}} - T_1^{\frac{1}{4}}}$$

Тоді

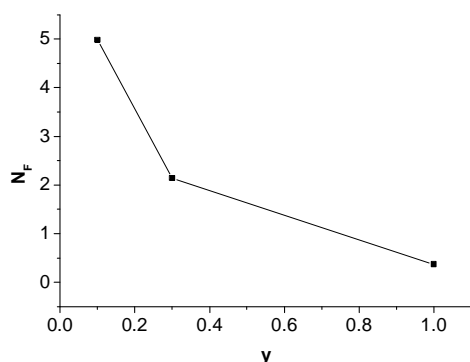
$$N(E_F) = \frac{18a^3}{T_0 k_b}$$

Оскільки в останньому виразі є невідома величина  $a$ , то можна оцінити відносну зміну густини станів на рівні Фермі при зміні вмісту іонів магнію

$$\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_0} = \frac{T_{02}}{T_{01}}$$

За нормуючу систему нами була вибрана незаміщена шпінель складу  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ .

Залежність відносної зміни густини станів поблизу рівня Фермі від вмісту магнію у структурі наведена на рис.6.



**Рис. 6.** Відносна зміна густини станів поблизу рівня Фермі з концентрацією іонів магнію.

Загальною тенденцією для всіх систем є те, що із зростанням вмісту іонів магнію в заміщених літій-залізних шпінелях відносна зміна густини станів порівняно з вихідним (незаміщеним) зразком зменшується.

Так при  $x = 0,1$   $\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_0} = 4,98$ . Це є

свідченням домінування стрибкового механізму над активаційним при даній концентрації. При  $x=0,3$  -  $\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_0} = 2,14$ , і при збільшенні концентрації магнію

до  $x=1,0$  -  $\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_3} = 0,37$  Тобто, густина станів

зменшується, що може бути наслідком збільшення концентрації іонів магнію з відносно низьким вмістом електронів порівняно із залізом, який замщує магній.

Оскільки дана система містить іони літію, які порівняно слабо зв'язані у структурі, то можливий ще один механізм провідності – іонний, викликаний дрейфом іонів  $Li^+$  у зовнішньому прикладеному

електричному полі. Очевидно, величина такої провідності зумовлена концентрацією літію, здатного переміщатися по каналах шпінельної структури. Провідність при такому механізмі визначається із співвідношення:

$$s(T) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right),$$

де  $s(T)$  – електропровідність, зумовлена термічно активованими процесами переносу заряду,  $\Delta E$  – енергія активації провідності,  $T$  – абсолютна температура,  $k_b$  – стала Больцмана,  $A$  – коефіцієнт пропорційності, зумовлений транспортними властивостями іонів літію

$$A = \frac{nq^2 l^2 n}{6k_b}$$

де  $n, q, l$  – відповідно концентрація, заряд і довжина вільного пробігу носіїв заряду (в даному випадку іонів літію),  $n$  – частота коливань іонів у вузлах кристалічної ґратки. Вважаючи, що при допійованні магнієм  $n, q, l$  не змінюються, можна оцінити, як змінюється концентрація іонів літію, що беруть участь у перенесенні заряду. Розраховані значення енергії активації та коефіцієнта  $A$  наведені у таблиці 2

**Таблиця 2**

Розраховані значення параметрів електропровідності іонного типу

x	Енергія активації $\Delta E$ , eV	Коефіцієнт пропорційності $A \cdot 10^3$ , $\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$
0,1	0,38	1,06
0,3	0,54	1,45
1,0	0,71	0,01

Як видно з таблиці, із збільшенням вмісту іонів магнію енергія активації іонного типу провідності зростає, однак концентрація іонів магнію, що бере участь у переносі заряду з концентрацією змінюється немонотонно: досягає максимуму при  $x = 0,3$  і зменшується до 0,01 при збільшенні  $x$  до 1,0. Очевидно, для більш коректного встановлення характеру залежності іонного механізму провідності з концентрацією допійованого магнію, слід розглянути інші концентрації, що лежать між  $x = 0,3$  і  $x = 1,0$ , що планується здійснити в подальшій роботі.

## Висновки

1. Загальний вигляд кривих Арреніуса свідчить про наявність у магній-заміщеної літій-залізній шпінелі двох механізмів провідності: активаційного (при високих температурах) та стрибкового (при низьких температурах). При температурах 423-473 K має місце перехід від одного механізму до іншого.

2. Заміщення заліза іонами магнію призводить до зростання густини станів поблизу рівня Фермі порівняно з незаміщеним зразком (при  $x=0,1$   $\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_0} = 4,98$ ), що свідчить про домінування стрибкового механізму. При подальшому збільшенні вмісту іонів магнію (до  $x=1,0$ ), густина станів зменшується майже за експоненціальним законом і супроводжується збільшенням ширини забороненої зони про що свідчить зростання енергії активації носіїв струму у високотемпературному діапазоні.

3. Концентрація носіїв іонного типу провідності є максимальною при вмісті іонів магнію  $x=0,3$ , а із збільшенням цих іонів до  $x=1,0$  – зменшується, що, очевидно викликано зв'язуванням літію у структурі. Нестехіометричне допювання

магнієм у великих кількостях є причиною утворення структурних точкових дефектів типу катіонних вакансій, що, можливо, є причиною зменшення концентрації носіїв іонного типу провідності. Однак встановлення механізму іонної провідності і його залежності від складу потребує додаткових досліджень.

**Грабо Т.В.** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Кайкан Ю.С.** – студент;

**Сулим П.О.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;;

**Якубовський П.П.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] А.В. Малышев, В.В. Пешев, А.М. Притулов. Температурные зависимости диэлектрических свойств литий-титановой ферритовой керамики // *ФТТ*, **46**(1), сс. 185-188 (2004).
- [2] Н.М. Олехнович, А.Н. Салак. Диэлектрические свойства перовскитной керамики  $Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_4$  по данным импеданс-спектроскопии // *ФТТ*, **51**(3), сс. 547-553 (2009).
- [3] І.М. Гасюк 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).
- [4] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский. Ионная проводимость в кристаллах  $Li_2Ge_7O_{15}$ , допированных ионами  $Ge$  и  $Mn$  // *ФТТ*, **50**,7 сс. 1184-1187 (2008).
- [5] S.F. Mansour. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for  $Mg-Zn$  Ferrite // *Egypt/J/Solids*, **28**(2), pp. 263-273 (2005).

T.V. Grabko, J.S. Kaykan, P.O. Sulym, P.P. Yakubovskiy

## Electrical Properties Magnesium Substituted Lithium-Iron Spinel

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

On the basis of temperature impedance researches  $Mg$  – substituted lithium-iron spinel was fixed existence in present system activation and hopping mechanisms of conductivity.

To make apparent, at the temperature between 423 - 473K had a site transition from one type of conductivity to another. Substitution iron by ion of magnesium to cause to growth density of states near Fermi's level comparatively

by no-substitute sample (at the  $x=0,1$   $\frac{N(E_F)_1}{N(E_F)_0} = 4,98$ ), it affirm about prevail hopping mechanism. With next

increase contents ion of magnesium (to  $x=1,0$ ) density states where reduced almost according to exponential law and attend increase width of forbid zone, about it affirm growth energy activation of carrier current in high-temperature diapason.

**Key words:** conductivity, spinel, activation energy.