

Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, В.В. Угорчук

Температурна залежність провідності нестехіометричних Li-Ti ферошпінелей

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м.Івано-Франківськ, email:Uhorchuk@rambler.ru., тел: +(0342) 59-60-29

Вивчено температурно-частотну залежність провідності нестехіометричної ферошпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ (де $x = 0,1, 0,3, 0,6$ і $1,0$) при змінному струмі; показано частотну дисперсію провідності. Встановлено, що характеристичний час релаксаційної поляризації знаходиться в межах (2-6)·10⁻⁶ с. Виявлені піки в частотній залежності ($\text{tg } \delta$) при $f = 5,2 \cdot 10^4, 7,2 \cdot 10^4$ Гц для зразків $x = 0,6, 1,0$ відповідно. 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, тангенс втрат, енергія активації.

Стаття постуила до редакції 23.03.07; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Літєві ферити-шпінелі загального складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ тривалий час вивчалися у якості магнітоактивних речовин з прямокутною петлею гістерезису, як такі, що володіють специфічними фазовими перетвореннями поблизу точки Кюрі [1-6]. Проте особливості будови кристалічної структури шпінелі і наявність незаповнених пустот обидвох типів (тетра *A* і окта *B*) [6-8] дозволяють у перспективі використовувати їх у якості електродних матеріалів літєвих хімічних джерел струму [9-11], поряд із системами LiMn_2O_4 [12-16], LiCoO_2 [16-19]. Крім того, широкий клас літєвих шпінелей володіє іонним типом провідності і може бути застосований як твердий електроліт у високотемпературних джерелах струму [20-24]. В обидвох випадках практичного використання шпінельних сполук одними із визначальних контрольованих параметрів є провідні і діелектричні властивості матеріалу, які, у першу чергу, зумовлюються електронним спектром і кристалічною структурою, що формується у процесі синтезу, а також мікроструктурою, яка визначається характеристиками зерен полікристалічного матеріалу та міжзеренних границь розділу [24-25]. Синтезне допійовання іонами металів – один із основних способів впливу на фізико-хімічні параметри оксидних шпінелей, в тому числі і провідні та діелектричні характеристики. Так, у роботі [26] 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 літєвої ферошпінелі, допійованої іонами Ti, хоча саме такі системи є особливо цінними з точки зору катодних систем для літєвих джерел струму [21]. У роботі [27] представлено тільки низькочастотні діелектричні властивості феритів складу $\text{Li}_{0,5+0,5a}\text{Fe}_{2,5-1,5a}\text{Ti}_a\text{O}_4$, 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 опір, ємність та діелектричні властивості нестехіометричної системи загального складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), яка, в залежності від своїх провідних та інтеркаляційних властивостей, є перспективним активним матеріалом катодів літєвих джерел струму різного призначення [28].

I. Методика експерименту

Полікристалічні зразки нестехіометричного складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) отримувались за традиційною керамічною технологією [29] із порошоків Fe_2O_3 , TiO_2 (рутил) та LiOH марки о. ч.. Завершальний синтез здійснювався шляхом спікання на повітрі при температурі 1473 К протягом 8 год; охолодження повільне, разом з пічкою. Деталі технології описані в роботі [30].

Імпедансні годографи $Z' = f(Z'')$, де

Z' , Z'' – дійсна та уявна частина комплексного опору системи ($Z = Z' - jZ''$, j - уявна одиниця) отримували на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA- 2 в діапазоні частот 0,01-10⁵Гц. В якості електродів використовувався струмопровідний лак, який наносився на плоскі поверхні таблетки. За цих умов іонна провідність блокувалась і заряд переносився тільки електронами. Амплітуда синусоїдальної напруги становила 100мВ. Температурні вимірювання здійснювали в діапазоні від кімнатної до 673 К з кроком 50 К за допомогою електричної печі марки SNOL 7.2/1100, яка забезпечує точність стабілізації та вимірювання температури ~1⁰С. Час досягнення рівноваги в залежності від складу і температури експерименту становив від 20 хв до 60 хв.

З урахуванням геометричних параметрів зразків розраховувались питомі значення опорів та частотні залежності електричних параметрів $\rho^* = \rho' - j\rho''$, де

$$\rho' = \frac{Z'A}{d} \quad \text{і} \quad \rho'' = \frac{Z''A}{d}, \quad \text{а } A \text{ і } d - \text{ площа поверхні}$$

електрода і товщина зразка відповідно. В умовах експерименту електроди за формою і площею вибиралися рівними бічній поверхні таблетки. Комплексна питома провідність визначалася із співвідношень

$$\sigma^* = \frac{1}{\rho^*} = \sigma' + j\sigma'', \quad \text{де } \sigma' = \frac{\rho'}{M}, \quad \text{і}$$

$$\sigma'' = \frac{\rho''}{M}, \quad M = |Z^*|^2 (A/d)^2. \quad \text{Оскільки}$$

$\sigma^* = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r' + j\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r''$, де $\omega = 2\pi f$, ε_r' , ε_r'' - дійсна і уявна частина діелектричної проникності, то $\sigma^* = j\omega \varepsilon^*$, $\sigma' = \omega \varepsilon''$ і $\sigma'' = \omega \varepsilon'$, де σ' , σ'' - дійсна і уявна частина питомої провідності. досліджуваного зразка

$$\text{Тоді} \quad \sigma' = \omega \varepsilon'' = \frac{\rho'}{M}, \quad \text{або}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\rho'}{\omega M} = \frac{Z'A}{\omega M d} = \frac{Z'}{\omega |Z^*|^2 (A/d)}. \quad \text{Аналогічно}$$

$$\sigma'' = \omega \varepsilon' = \frac{\rho''}{M}, \quad \varepsilon' = \frac{Z''}{\omega |Z^*|^2 (A/d)}.$$

II. Результати експерименту та їх обговорення

Характер кривих годографів імпедансу, знятих для різних температур, залишається подібним для систем всіх досліджених складів. Як приклад, на рис. 1. приведені імпедансні спектри системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$ в координатах Нейквіста для різних температур.

Графіки параметричних залежностей $Z' = f(Z'')$, де Z' , Z'' – функції частоти, мають форму однієї арки (дуги) для всіх значень температури зразка досліджуваного складу. Зв'язок із ємністю

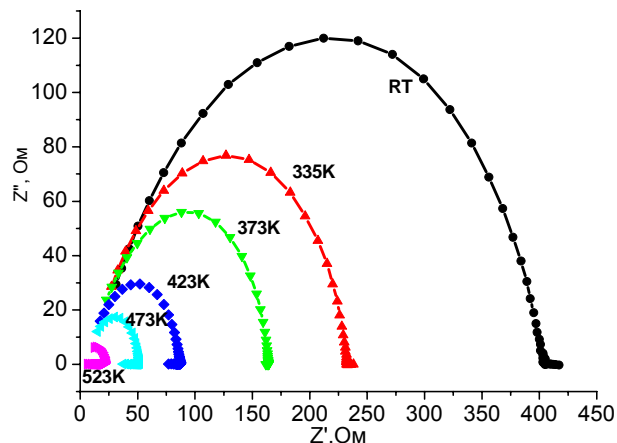


Рис. 1. Температурні залежності годографів імпедансу для системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$.

розраховувався з співвідношення $\omega RC = 1$, де ω , R вимірювали з максимуму дуги на кривих годографів імпедансу [20]; при цьому ємність мало залежить від температури і знаходиться в межах 0,1 - 0,2 мкФ та відноситься до відгуку об'єму зразка.

Одним з основних критеріїв для визначення механізму електропровідності є її залежність від частоти зовнішнього електричного поля. У разі стрибкового механізму електропровідність з частотою росте, на відміну від зонної провідності, яка практично не залежить від частоти зовнішнього електричного поля аж до частот $f = 10^9 \dots 10^{11}$ Гц [31, 32].

На рисунку 2 (а-г) показано частотні залежності провідності $\sigma(f)$ (АС-провідність) систем $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (де $x = 0.1, 0.3, 0.6, \text{ і } 1.0$) для різних температур. Значення $\sigma(f)$ слабо залежить від частоти в діапазоні $f = 0.01 - 10^3$ Гц. При зростанні f вище 10^3 Гц спостерігається різке зростання провідності аж до границі досліджуваного діапазону частот. Залежність $\sigma(f)$ є більш вираженою за нижчої температури.

У фізиці феритів найбільш відомою моделлю для пояснення отриманих результатів АС провідності в залежності від частоти є модель, вперше розглянута в роботах Вагнера, Купса і ін [27, 33–35], згідно якої шпінель – це сформований багат шаровий конденсатор, в якому зерна і границі зерен мають різні провідні властивості. Передбачається, що полікристалічна шпінель складається з великих, порівняно високопровідних областей з питомим опором ρ_g і діелектричною проникністю ε_g , які розділені тонкими шарами відносно слабопровідної речовини з величинами ρ_b і ε_b , тобто з низькоомних зерен і високоомних границь зерен. Зростання провідності з частотою стає зрозумілим, якщо врахувати, що в змінному електричному полі при певній частоті вимірювального сигналу відбувається "шунтування" високоомних міжзеренних границь полікристалу [36]. В області достатньо високих частот ємнісний (реактивний) опір стає набагато меншим від активного. Внаслідок цього електропровідність всього полікристалу визначається

властивостями зерен, а впливом міжзеренного потенціального бар'єру на межі "зерно-границя" можна знехтувати. Характерною ознакою такого ефекту є зростання величини питомої провідності шпінелі σ і зменшення значення енергії активації електропереносу із зростанням частоти електричного поля. Частотна дисперсія σ може бути описана з позицій релаксаційної формули [27, 37]

$$\sigma(f) = \sigma_{lf} + \frac{\sigma_{hf} - \sigma_{lf}}{1 + (2\pi f\tau)^2} \quad (1)$$

де індекси lf і hf вказують на обмеження значень при низькій (близько 10^3 Гц) і при високій (близько 10^5 Гц) частоті відповідно. Час релаксації τ є характеристичною часовою константою для шпінелей. З рівняння (1) час релаксації τ розрахований для різних значень частоти. Виявлено, що τ не залежить від складу і його значення лежить в околі $(2-6) \cdot 10^{-6}$ с. Узагальнене значення τ використане для наближення кривих $\sigma(f)$, хід яких добре узгоджуються з експериментом (рис.3).

Таку поведінку електричної провідності можна пояснити на основі моделі електронного

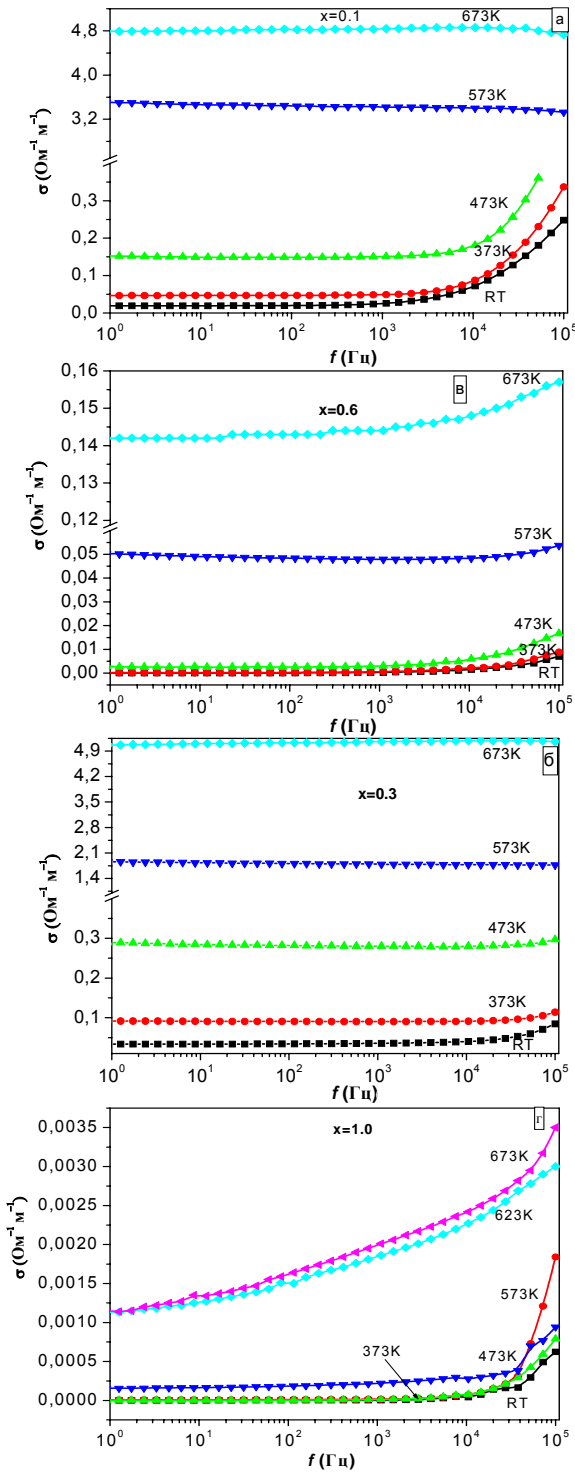


Рис. 2. Криві залежності σ від частоти та температури для $x = 0,1, 0,3, 0,6$ і $1,0$.

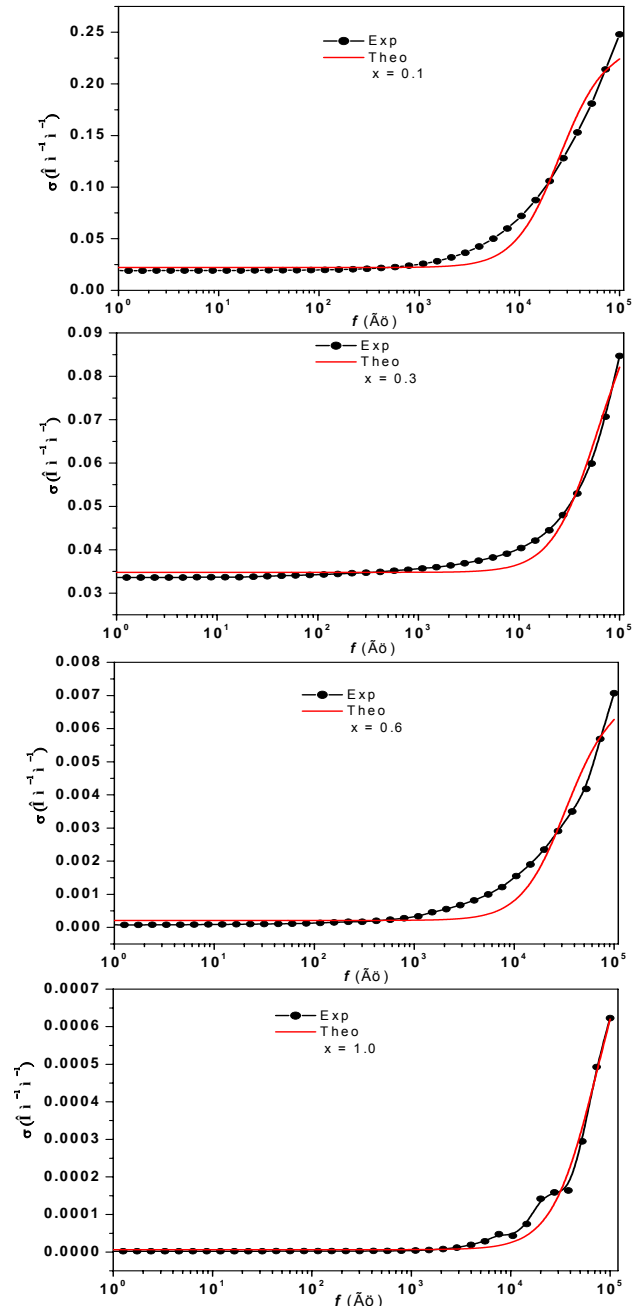


Рис. 3. Експериментальні та теоретичні залежності АС провідності від частоти для $x = 0,1, 0,3, 0,6$ і $1,0$.

перескоку [38] $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$, який здійснюється шляхом обміну електроном між певними октаедричними позиціями (В-позиціями) в ґратці шпінелі [39]. Це означає, що частота в діапазоні (10^3 - 10^5 Гц), співмірна з частотою електронних перескоків впливає на обмін електронів, тоді як для частот, менших за 10^3 Гц, частота не сприяє обмінному механізму. При високих частотах $f > 5 \cdot 10^2$ Гц поведінка провідності є наслідком обміну електроном між Fe^{2+} і Fe^{3+} і не залежить від частоти зовнішнього прикладеного поля.

Розглянемо температурно-частотні залежності провідності досліджуваних речовин (рис. 4).

Оскільки шпінельні оксиди прийнято відносити до напівпровідників з низькою рухливістю носіїв заряду, то залежність провідності від температури, як правило, має напівпровідниковий характер і описується виразом виду:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (2)$$

де σ_0 – передекспоненційний множник, який не залежить від температури і визначається властивостями напівпровідника, W – енергія активації провідності, T – абсолютна температура, k – стала Больцмана.

У процесах провідності рухливість носіїв є домінуючим фактором, вплив якого зростає з температурою за експоненційним законом і визначається термічною енергією активації W порядку, що перевищує потенціальний бар'єр перескоку між двома В-положеннями. Також є очевидним подолання бар'єру на границі зерен. На залежностях $\sigma(T^{-1})$, приведених у координатах Ареніуса для різних частот, при температурі ~ 500 К спостерігається слабо виражений максимум, який вказує на перехід від напівпровідникового характеру провідності до металічного [40]. Значення енергії активації провідності W , розраховували для прямолінійної області (область власної провідності

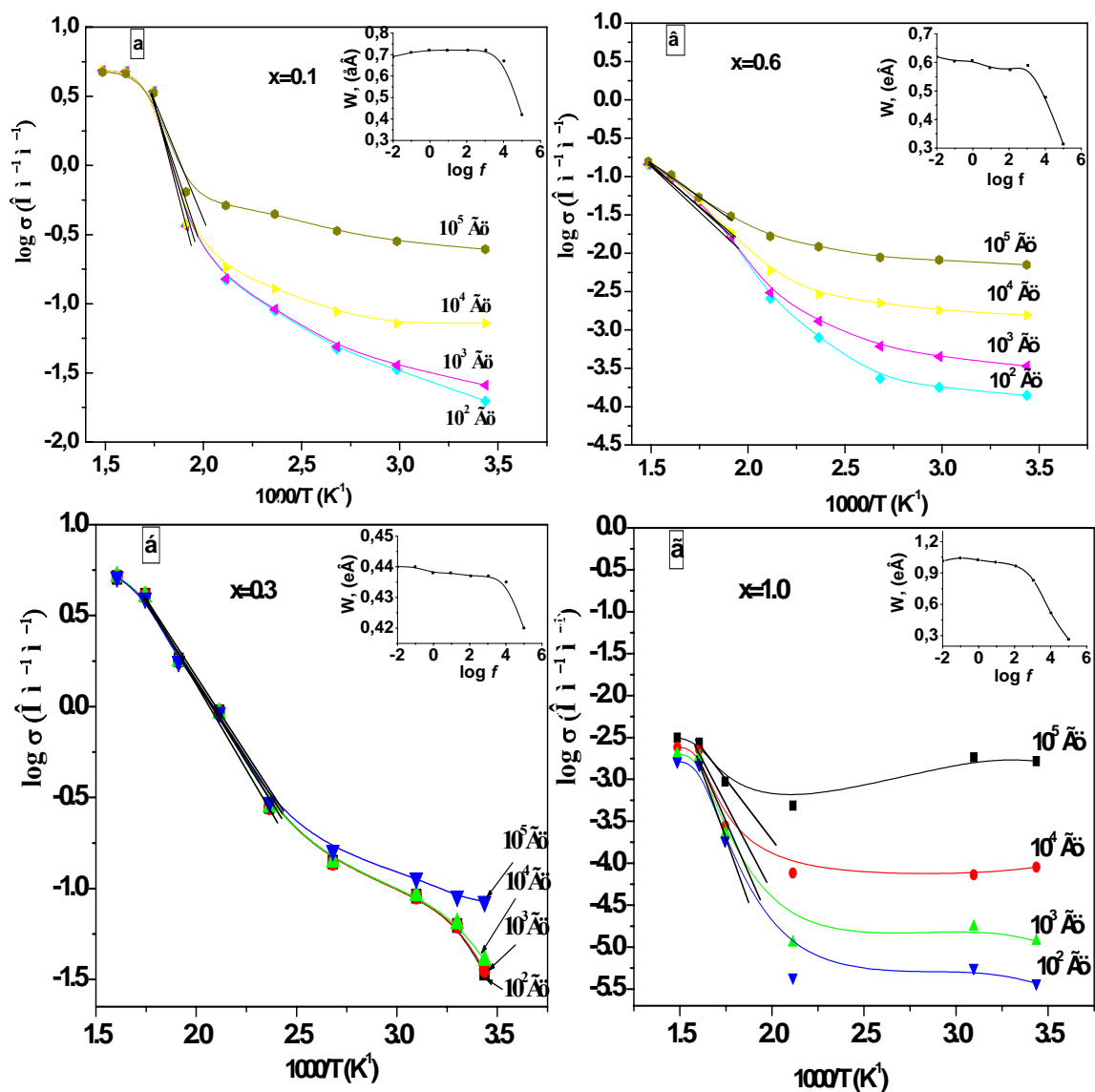


Рис. 4. Залежність $\log \sigma$ як функції від T^{-1} при різних частотах для $x = 0,1, 0,3, 0,6$ і $1,0$.

[37]) залежності $\log \sigma(T^{-1})$ при високих значеннях температури T (близько 420 K), графічно представлені вставками рис. 4 (а-г). Величина W прагне до зменшення із збільшенням частоти та зростає при зменшенні кількості іонів Fe^{2+} , що, очевидно, пояснюється погіршенням умов стрибкового руху електронів.

У роботі [27] зазначено, що існує строга кореляція між стрибковим механізмом провідності і діелектричною поведінкою феритів. Головною тенденцією ϵ' і ϵ'' для всіх складів є те, що їх значення зменшуються із збільшенням частоти, як показано на рис. 5. Цю залежність діелектричних властивостей можна якісно пояснити на основі припущення про механізм поляризаційного процесу в шпінелях, подібно до процесу провідності. Внаслідок електронного обміну



виникає локальне зміщення електрона в напрямку прикладеного електричного поля. Ці зміщення визначають поляризацію шпінелі, яка призводить до пониження поля всередині зразка. Зменшення поляризації (діелектрична стала ϵ') із збільшенням частоти має місце тому, що при певній частоті електричного поля електронний обмін між Fe^{2+} і Fe^{3+} не здійснюється внаслідок прикладеного поля. Таким чином, діелектрична стала може поступово зменшуватись із збільшенням частоти. Аналіз рис. 5. показує, що характер зміни частотних властивостей діелектричної проникності феритів в основному

залежать від їх складу.

На рис. 6. показана зміна тангенсу втрат ($\tan \delta$) від частоти для різних складів досліджуваного зразка. Відомо, що тангенс втрат ($\tan \delta$) можна означити, як відношення

$$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon', \quad (4)$$

Максимум в $\tan \delta$ при певній частоті спостерігається, коли ϵ' досягає мінімального значення, тобто існує мінімум енергії втрат при даній частоті. Інше пояснення піків у зміні тангенса втрат від частоти має місце, коли частота перескоку приблизно рівна частоті зовнішнього прикладеного електричного поля, що є, власне кажучи, явищем резонансу, при цьому частота f_{max} пропорційна імовірності стрибка ($\omega\tau \approx 1$).

Виходячи з кореляції між діелектричними властивостями і питомою електропровідністю шпінелей, можна припускати, що механізм, який призводить до отримання високих значень ϵ і $\tan \delta$, викликаний дрейфом (дифузєю) в електричному полі тих самих частинок, а саме слабозв'язаних електронів. В процесі теплових флуктуацій ці електрони можуть відходити на декілька атомних параметрів від так званих плюс-центрів – впроваджених катіонів або аніонних вакансій, але під дією кулонівських сил знову повертаються до них. В змінних електричних полях слабозв'язані електрони здійснюють додаткові коливальні рухи біля плюс-центрів.

Чим більше у шпінелі плюс-центрів і слабозв'язаних електронів, тим більше число

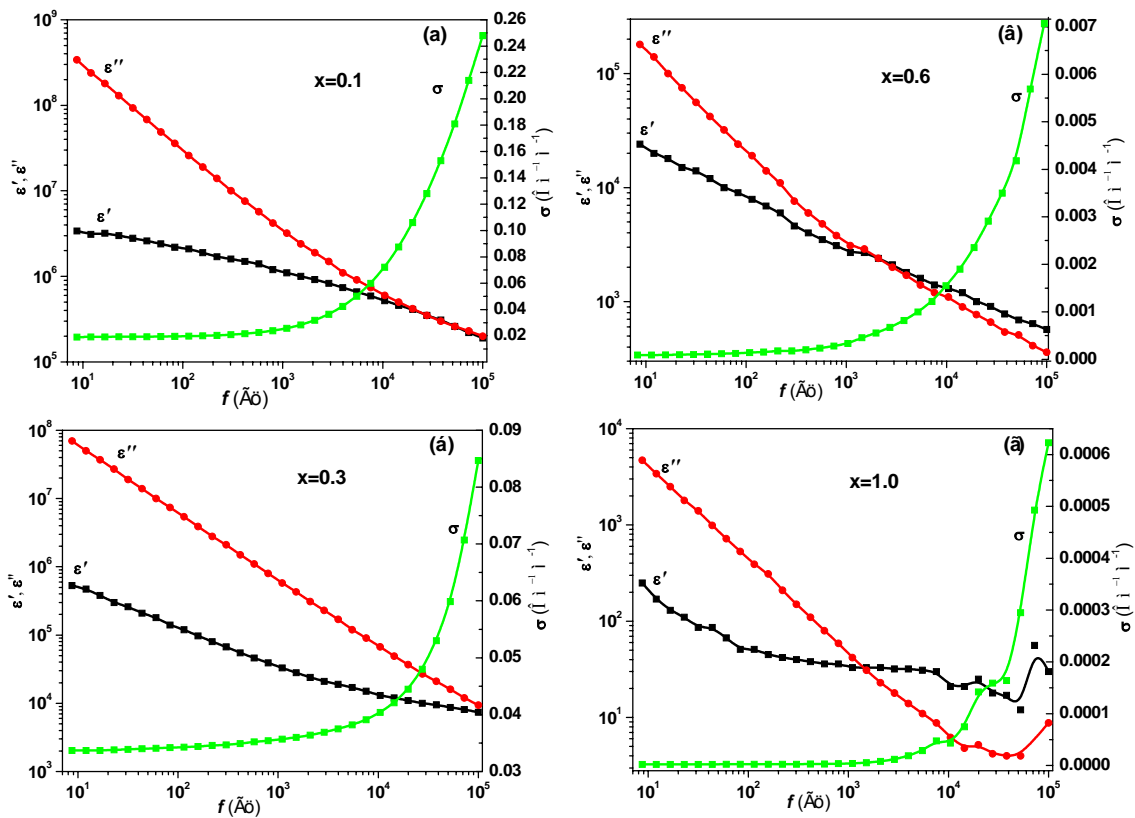


Рис. 5. Криві залежності ϵ' , ϵ'' і σ від частоти при кімнатній температурі для $x = 0,1; 0,3; 0,6; 1,0$.

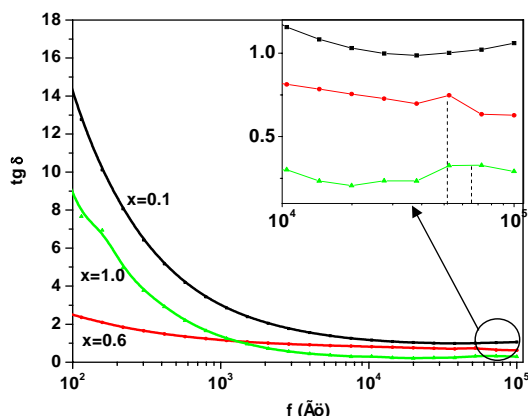
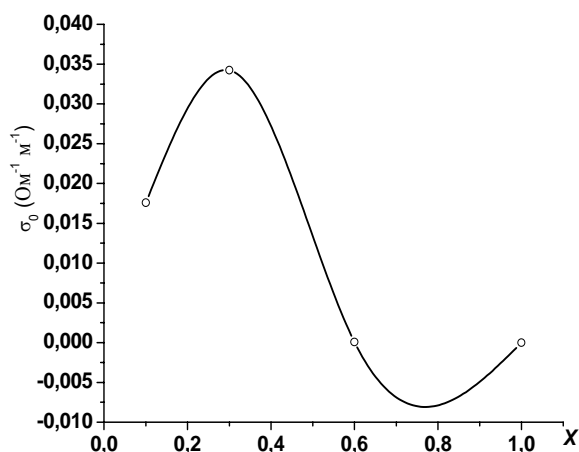


Рис. 6. Залежність тангенса втрат від частоти.

електричних диполів утворюється ними і тим вища їх діелектрична проникність. З підвищенням температури збільшується відстань, на яку слабозв'язані електрони можуть відійти від плюс-центрів, внаслідок чого збільшується поляризація фериту і, отже, діелектрична проникність.

Відстані, на які слабозв'язані електрони можуть відійти від плюс-центра, залежать від частоти. Як вже зазначалося, слабозв'язані електрони знаходяться на іонах заліза (або катіонах змінної валентності, наприклад іонах Mn) протягом певного часу. Чим нижча частота, тим більша кількість слабозв'язаних електронів у шпінелях може брати участь в дрейфі електронів і відійти від плюс-центрів на більшу відстань; при цьому їх діелектрична проникність стає значно вищою. Проте при високих частотах час зміни напрямку поля стає у багато разів меншим від середнього часу релаксації електрона; діелектрична проникність з частотою зменшується. Диполі, які утворюються під впливом змінного електричного поля електронами і плюс-центрами, є основною причиною їх високої діелектричної проникності. Проте в значення цієї величини можуть внести свій внесок і інші процеси, що протікають у шпінелях. Одна з цих складових пов'язана, перш за все із неоднорідністю шпінелей. Формально теорія неоднорідності в змозі пояснити наявність максимумів в частотній і температурній залежності $\text{tg } \delta$, а також вплив умов спікання на діелектричні властивості шпінелей, оскільки вважає, що від температури спікання залежать провідність зерен і товщина прошарків між ними, і як наслідок, механізм провідності.

Процеси провідності в Li-Ti – системах залежать від наявності іонів Fe^{2+} . Поява іонів Fe^{2+} можлива внаслідок окислення іонів Fe^{3+} , коли ферити спікаються при підвищених температурах. Провідність у шпінелях існує внаслідок руху електронів між іонами Fe різної валентності сусідніх шарів, так що $\text{Fe}^{2+} - e \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$, таким чином число носіїв заряду пов'язане з кількістю іонів Fe^{2+} в матеріалі. Така сама кількість носіїв буде переміщатись крізь зерна і вздовж границь зерен. Таким чином, експоненційний член є головним фактором, що визначає зміну опору з температурою

Рис. 7. Залежність провідності від значення x в літій-залізній шпінелі складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.

як для зерен, так і для границь зерен. При заміщенні у Li-Fe шпінелі частини або всіх іонів Fe^{2+} на іони металів іншої валентності, в тому числі і чотиривалентних, електропровідність шпінелей зменшується (рис. 7). Це явище можна якісно пояснити тим, що для переходу електронів від іона чотирьохвалентного металу до іона Fe^{3+} необхідна більша енергія, ніж для Fe^{2+} .

Висновки

Вперше для нестехіометричної шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (де $x = 0,1; 0,3; 0,6$ і $1,0$) встановлено температурно-частотні залежності питомої електропровідності на змінному струмі.

За допомогою класичних формул Дебая для однотипних диполів апроксимовані експериментальні залежності питомої провідності від частоти прикладеного зовнішнього електричного поля при різних складах досліджуваного зразка. При цьому встановлено, що характеристичний час релаксаційної поляризації знаходиться в межах $(2-6) \cdot 10^{-6}$ с і не залежить від складу та температури зразка.

За результатами вимірювання провідності шпінелі знайдено енергію активації електропровідності від частоти прикладеного електричного поля.

Отримана керамічним способом нестехіометрична шпінель складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,2}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_4$ володіє високим значенням електронної провідності, що, робить матеріал перспективною катодною системою для електрохімічних літєвих джерел струму.

Остафійчук Б.К. – член-кореспондент НАН України, доктор фіз. – мат. наук, ректор;
Гасюк І.М. – кандидат фізико – математичних наук, декан фізико-технічного факультету;
Угорчук В.В. – старший лаборант кафедри МІНТ.

- [1] M.Bhagavantha Reddy, P. Venugopal Reddy. Low-frequency dielectric behaviour of mixed Li-Ti ferrites // *J. Appl. Phys. D*, **24**, pp. 975-981 (1991).
- [2] Ж. Бляссе. *Кристаллохимия феррошпинелей*. М., Металлургия, 184 с. (1968).
- [3] S. A. Mazen, S. F. Mansour, and H. M. Zaki. Some physical and magnetic properties of Mg-Zn ferrite // *Cryst. Res. Technol*, **38**(6), pp. 471 – 478 (2003).
- [4] U.N. Trivedi, K.V. Modi and H.H. Joshi. Magnetic behavior of the oxide spinels: $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-2x}\text{Al}_x\text{Cr}_x\text{O}_4$ // *PRAMANA — journal of physics*, **58**, pp. 1031–1034 (2002).
- [5] A.A. Yousift, M.E. Elzaint, S. A Mazent, H.H. Sutherlandt, M. H. Abdalla and S. F. Masour. A Mossbauer and x-ray diffraction investigation of Li-Ti ferrites // *J. Phys.: Condens. Matter*, (6), pp. 5717-5724 (1994).
- [6] Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. *Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов*. М.: Металлургия, 472 с. (1979).
- [7] Л.М. Летюк, В.Г. Костишин, А.В. Гончар. *Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники*. М.: МИСИС, 352 с. (2005).
- [8] Ю. Ситидзе, Х. Сато. Ферриты. М., Мир, 408 с. (1964).
- [9] І.М. Гасюк, І.М. Будзуляк, С.А. Галігузова, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан. Катодні матеріали літійових джерел струму на основі $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. **4**(3) сс. 613-622 (2006).
- [10] V.K. Sankaranarayanan Lithium ferrite nanoparticles for ferrofluid applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252 pp. 7-9 (2002).
- [11] А.Л. Дубов. Синтез литиевого феррита состава LiFe_5O_8 с использованием метода пиролиза аэрозолей. *Конференция Ломоносов 2006*. 416 с. (2006).
- [12] G.G. Amatucci, C.N. Schmutz and other. Materials' effects on the elevated and room temperature performance of C LiMn_2O_4 Li-ion batteries. // *J. of Power Sources*, **69**, pp. 11 – 25 (1997).
- [13] Yen-Pei Fu, Yu-Hsiu Su and Cheng-Hsiung Lin. $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ powders synthesized by the microwave-induced combustion method and its electrochemical. // *Rev. Adv. Mater. Sci*, **5**, pp. 455 – 458 (2003).
- [14] M.N. Obrovac, O. Mao, J.R. Dahn. Structure and electrochemistry of LiMO (M=Ti, Mn, Fe, Co, Ni) prepared by mechanochemical synthesis. // *Solid States Ionics*, **112**, pp. 9 – 19 (1998).
- [15] И.Ю. Готлиб, И.В. Мурин, Е.М. Пиотровская. Молекулярно-динамическое моделирование твердых растворов $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ со структурой шпинели с применением простых модельных потенциалов. // *Неорганические материалы*, **39** (4), сс. 489-494 (2003).
- [16] Я.В. Шатило, Е.В. Махонина и др. Композитные катодные материалы на основе LiCoO_2 и LiMn_2O_4 . // *Неорганические материалы*, **42**(7), сс. 863-868 (2006).
- [17] Yang Shao-Horn, Richard L. Midaugh. Redox reactions of cobalt, aluminum and titanium substituted lithium manganese spinel compounds in lithium cell // *Solid State Ionics*, **139**, pp. 13-25 (2001).
- [18] M. Bhat Harish V.P. Chakravarthy at el. Microwave synthesis of electrode materials for lithium batteries.// *Bull. Mater. Sci.*, **23**(6), pp. 461-466 (2000).
- [19] Л.Н. Ольшанская. Положительные электроды для литиевых аккумуляторов: проблемы, направления выбора.// *Электрохимическая энергетика*, **2** (2), сс. 66-78 (2002).
- [20] M.A. Arillo, M.L. Lopez, E. Perez-Cappe at el. Crystal structure and electrical properties of LiFeTiO_4 spinel // *Solid State Ionics*, **107**, pp. 307-312 (1998).
- [21] 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).
- [22] И.А. Леонидов, О.Н. Леонидова, Л.А. Переляева, и др. Структура, ионная проводимость и фазовые превращения титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // *Фізика твердого тіла*, **45** (11), сс. 2079-2084 (2003).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] Р.Б. Васильев, С.Г. Дорофеев и др. Импеданс-спектроскопия ультрадисперсной керамики SnO_2 с варьируемым размером кристаллитов // *Фізика и техника полупроводников*, **40** (1), сс. 108-111 (2006).
- [26] 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).
- [27] 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).

- [28] 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).
- [29] Г. И. Журавлев. *Химия и технология ферритов*. Л.: Химия, 192с.(1970).
- [30] Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, І.М. Будзуляк, В.В. Угорчук і ін. Низькочастотні температурні залежності провідних властивостей нестехіометричної Li-Fe шпінелі заміщеної іонами титану. // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* (подано до друку).
- [31] Е.П. Свирина. Эффект Холла, магнетосопротивление и электрическая проводимость в ферритах-шпинелей. // *Изв. АН СССР. Сер. Физическая*, **34** (6), сс. 1162-1175 (1970).
- [32] Э.З. Кацнельсон. *Структура и свойства ферритов*. Минск: Наука и техника, 196 с (1974).
- [33] S. A. Mazen, H. M. Zaki, and other. AC conductivity of Li-Ge ferrite. // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**, pp. 609-613 (1995).
- [34] V.J. Sealy. The temperature dependence of dielectric dispersion in polycrystalline chromites. // *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys.D.)*, **2** (2), pp. 447-483 (1969).
- [35] C.G. Koops. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies. // *Phys. Rev.*, **33** (1), pp. 121-124 (1951).
- [36] А.В. Малышев. *Электрическая релаксационная поляризация литий-титановой ферритовой керамики*. Автореф. дисс. к. ф.-м.н. Томск, 22 с (2006).
- [37] Ч. Уэрт, Р. Томсон. *Физика твердого тела*. Изд. Мир. Москва, 567с (1966).
- [38] S. F. Mansour. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Mg-Zn Ferrite. // *Egypt. J. Solids*, **28**(2), pp. 263-273 (2005).
- [39] Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Б.Ш. Эпштейн. Ферриты. *Строение, свойства, технология производства*. Л. Энергия, 385 с. (1968).
- [40] И.И. Затьков, В.П. Мирошкин, Я.И. Панова. Проводимость монокристаллических марганец-цинковых ферритов. // *Неорганические материалы*, **21**(12), сс. 2096-2098 (1985).

В.К. Ostafiychuk, I.M. Gasyuk, V.V. Ugorchuk

Temperature Dependences of the Non-Stoichiometric Li-Ti Ferrospinel Conductivity

Precarpathion National University named after V. Stefanyk, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: Uhorchuk@rambler.ru., phone: +(0342) 59-60-29

The temperature-frequency dependence of conductivity of non-stoichiometric $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ferrospinel (where $x = 0,1, 0,3, 0,6$ and $1,0$) at alternating current has been studied; the frequency dispersion of conductivity is shown. It is set that characteristic time of relaxation polarization is in scopes $(2-6) \cdot 10^{-6}$ s. There are peaks in frequency dependence ($\tan \delta$) at $f = 5,2 \cdot 10^4, 7,2 \cdot 10^4$ Hz for the samples of $x = 0,6, 1,0$ respectively. A conclusion is done about perspective of the use of high-conducting lithium-ferrous spinels, doped by Ti^{4+} ions, as multichannel matrix for intercalation of lithium ions.

Key words: conductivity, spinels, model of Koops, tangent of losses, energy of activation.