

Л.С. Кайкан¹, Т.Б. Грушевський², Ю.С. Кайкан²

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНОЇ КЕРАМІКИ



¹Спільна 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, ndlfmr@ri.if.ua

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

У роботі методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 0,01–100 кГц за кімнатної температури досліджувались електрофізичні властивості нестехіометричної кераміки $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$. Показано, що такі структури володіють змішаним типом провідності (електронним та іонним), перший з яких зумовлений стрибковим механізмом типу $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, а другий – особливостями структури шпінелі й наявності в ній розгалуженої низки міжзеренних границь, що створює сприятливі умови для міграції іонів літію.

Ключові слова: імпедансна спектроскопія, провідність, шпінель.

Вступ

Катодні матеріали для літій-іонних джерел струму на основі складних оксидів типу шпінелі викликають значний інтерес дослідників завдяки їх дешевизні, нетоксичності, а основне – високим інтеркаляційним властивостям та стабільній напрузі розряду. Дослідження показують [1], що важливу роль у процесах інтеркаляції/деінтеркаляції літію в такі структури відіграють провідні характеристики матриці, особливо наявність змішаної (електронної та іонної) електропровідності.

Згідно з теорією Вагнера–Купса [2], шпінельну матрицю можна представити у вигляді суперпозиції мікроконденсаторів, що являють собою, з одного боку кристаліти з упорядкованою структурою (так звані зерна) і міжкристалітні проміжки, які, власне, володіють ближнім порядком унаслідок скупчення на них різного роду дефектів та мікрофаз сторонніх включень. Як наслідок такої суттєвої відмінності в структурі, зерна й границі зерен характеризуються різними значеннями питомих електрофізичних характеристик, у тому числі провідності та діелектричної проникності, яка, як відомо, характеризує процеси поляризації як під час інтеркаляції літію в процесі розряду електрохімічної комірки, так і в процесі електростимульованої дифузії літію в такі матеріали.

З метою з'ясування фізичної природи носіїв заряду в таких катодних матеріалах, у даній роботі було поставлене завдання дослідити електричні властивості нестехіометричної шпінелі складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$ в широкому діапазоні частот різними методами, а також з'ясувати поведінку провідності та діелектричної проникності у високочастотному та низькочастотному діапазонах.

Методика експерименту

Досліджувалися зразки $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$, отримані методом твердофазного синтезу із шихти, що являла собою суміш оксидів Fe_2O_3 і MgO та гідроксиду LiOH . Попередні рентгеноструктурні дослідження показали, що отримана речовина є однофазною шпінеллю вищезазначеного складу (просторова група $\text{Fd}3\text{m}$), у якій іони літію й магнію розподілені за тетра- та октапідгратками. Катіонний розподіл має вигляд $(\text{Li}_{0,14}\text{Fe}_{0,76}\text{Mg}_{0,06})_{\text{тетра}}[\text{Fe}_{1,15}\text{Li}_{0,46}\text{Mg}_{0,03}]_{\text{окта}}\text{O}_4$ [3]. Мессбауерівські дослідження за кімнатної температури підтвердили отриманий катіонний розподіл [3].

Частотні залежності повного комплексного імпедансу отриманої сполуки досліджувалися методом імпедансної спектроскопії на спектро-

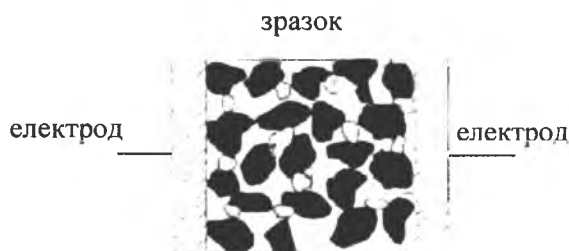


Рис. 1. Структурна будова конденсаторної системи для імпедансної спектроскопії

метрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01 Гц – 100 кГц за кімнатної температури. Для проведення імпедансних досліджень було виготовлено конденсаторні системи графітовий електрод / зразок / графітовий електрод, схему яких наведено на рис. 1.

Результати та обговорення

На рис. 2 представлена діаграма Найквіста, що являє собою повний комплексний імпеданс досліджуваної системи. У високочастотній області годограф є дугою півкола. У цьому діапазоні частот еквівалентною схемою зразка є паралельний RC-ланцюжок. Згідно з методикою, за-

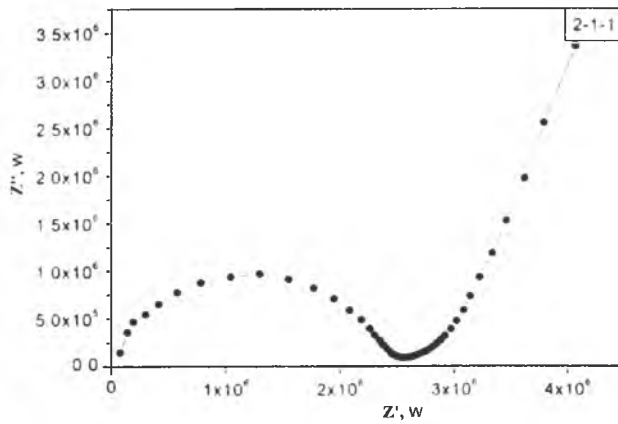


Рис. 2. Комплексний імпеданс зразка 2-1-1 ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$)

пропонованою у [4], величина опору R визначається як хорда дуги, що лежить на дійсній осі Z' , а величини ємності розраховуються за допомогою співвідношення:

$$\omega CR = 1, \quad (1)$$

де ω – циклічна частота, що відповідає максимальному значенню Z'' півкола. На рис. 3 наведено схему наближення високочастотної області годографа двома колами. Отримані значення опорів R_1 і R_2 та ємностей C_1 і C_2 наведено в табл. 1. Цей же годограф (його високочастотна

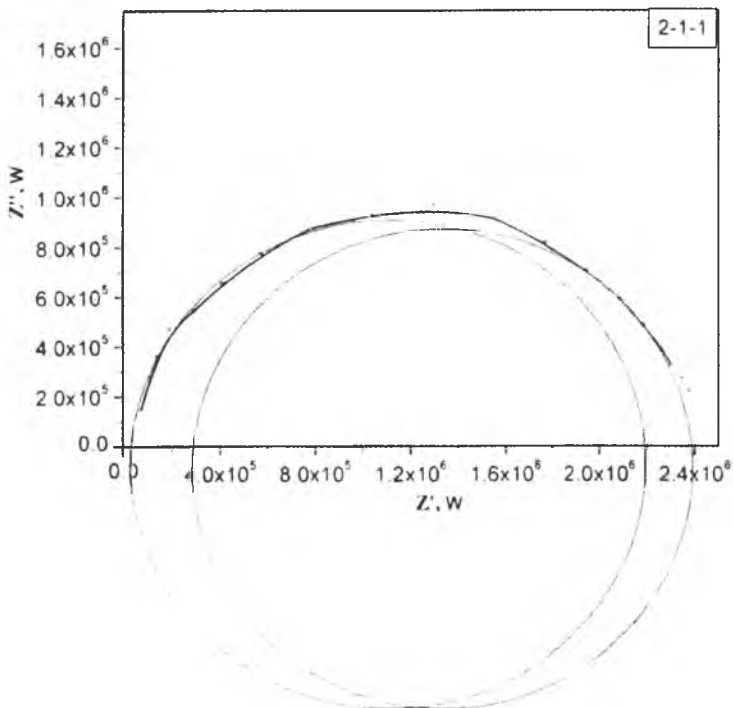


Рис. 3. Представлення високочастотної ділянки годографа зразка 2-1-1 у вигляді двох кіл

ділянка) була наближена еквівалентною схемою, показаною на врізці до рис. 4 за допомогою програми FRA. Експериментальна й розрахована криві наведені на рис. 4. Відповідні значення опорів R_1 і R_2 та ємностей C_1 і C_2 також наведені в табл. 1. Як видно з таблиці, значення опорів та ємностей, отримані за різними методиками, корелюють між собою.

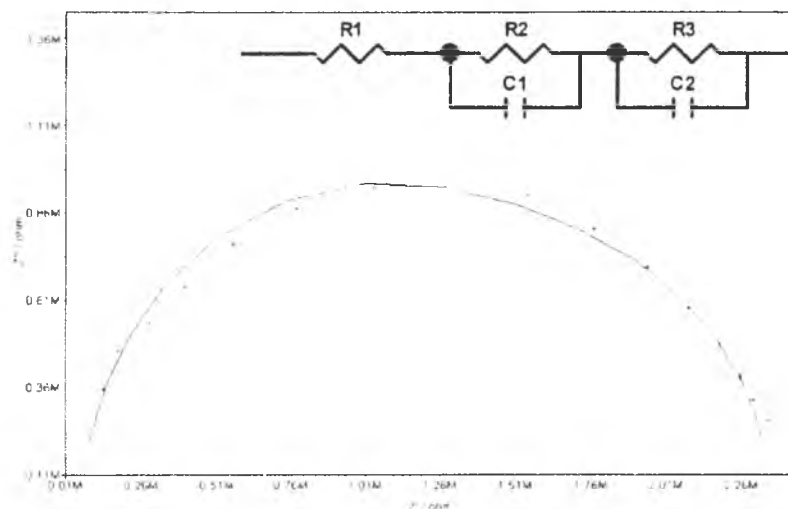


Рис. 4. Моделювання високочастотної ділянки годографа за допомогою еквівалентної схеми

Таблиця 1

Параметри високочастотної ділянки годографа, отриманого для зразка 2-1-1 за двома методиками

Параметри, визначені за методикою [4]					Моделювання за програмою FRA				
$R_1 \cdot 10^6$, Ом	$R_2 \cdot 10^6$, Ом	$C_1 \cdot 10^{-10}$, Ф	$C_2 \cdot 10^{-10}$, Ф	ω_1 , рад/с	ω_2 , рад/с	$R_1 \cdot 10^6$, Ом	$R_2 \cdot 10^6$, Ом	$C_1 \cdot 10^{-10}$, Ф	$C_2 \cdot 10^{-10}$, Ф
9,5	1,3	0,16	3	398	1 047	8,6	1,5	0,086	1,8

Відомі значення ємностей C_1 і C_2 дозволяють отримати параметри діелектричних проникностей ϵ_1 і ϵ_2 , які, згідно з моделлю Вагнера–Купса, відповідають значенням діелектричних проникностей зерен і міжзеренних проміжків. Значення ϵ_1 характеризує об'ємну діелектричну проникність кристалітів і його числове значення ($\epsilon_1 = 46,6$), є типовим для об'єктів даного виду [5]. Високі значення діелектричної проникності міжзеренних границь ($\epsilon_2 = 873$) можна пояснити накопиченням зарядів на границі кристалітів за рахунок об'ємної зарядної (міграційної) поляризації [4]. Наявність об'ємного заряду суттєво підвищує електричну ємність, а отже, і значення ϵ_2 .

Важливою особливістю годографа (рис. 2) є наявність у низькочастотній області лінійної ділянки з нахилом $\sim 45^\circ$ до дійсної осі Z' . Імпеданс такого виду (імпеданс Варбурга) характерний для матеріалу, який володіє іонною провідністю й частково блокуючими електродами [6].

Найбільш імовірними зарядженими частинками, що вносять свій вклад в іонну складову провідності літійвмісних шпінелей, очевидно, є іони літію. У нестехіометричних шпінелях існує дві можливості транспорту таких іонів. Перша зумовлена наявністю в матриці катіонних вакансій, по яких шляхом вакансійного механізму здійснюється стрибковий рух іонів літію. Поява таких вакансій може бути пов'язана не стільки з утворенням власних дефектів, скільки з особливостями хімічного складу даного матеріалу [7]. При синтезі шихти, що здійснюється за високих температур, не можна уникнути втрати легкого компонента LiOH, при цьому в кінцевому продукті будуть порушуватись молярні співвідношення вихідних речовин порівняно з розрахунковим. Крім цього при гетеровалентному заміщенні неодмінно порушується зарядове співвідношення, порівняно з чистим $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, компенсація якого призводить до появи катіонних вакансій.

Інша можливість появи іонної компоненти електропровідності зумовлена особливостями кристалічної структури шпінелі, а саме: наявність сітки каналів, що пронизують зерна. Можна припустити, що слабкозв'язані іони літію з вузлів ґратки переходять у ці канали й під дією прикладеного поля мігрують уздовж них, вносячи вклад як в іонну провідність, так і в процеси поляризації.

Таким чином, ми показали, що катодний матеріал на основі магній-заміщеної літій-залізної шпінелі володіє як електронним, так й іонним типом провідності. Перший зумовлений стриб-

ковим механізмом типу $Fe^{3+} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2+}$, а другий – особливостями структури шпінелі й наявності в ній розгалуженої низки міжзеренних границь, що створює сприятливі умови для міграції іонів літію. Визначено електричні параметри компонент мезоскопічної структури полікристалів літій-залізної шпінелі, модифікованої іонами магнію.

1. Чуриков А. В. О механизме переноса ионов в твердоэлектrolитных пленках на литии / А. В. Чуриков // ЖТФ. – 2005. – № 75 (11). – С. 97–104.
2. Koops C. G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audifrequencies / C. G. Koops // Phys. Rev. – 1951. – № 33 (1). – P. 121–124.
3. Гасюк І. М. Мессбауерівські та х-променеві структурні дослідження Mg-заміщених літій-залізних шпінелей / І. М. Гасюк, Л. С. Кайкан, І. П. Яремій [та ін.] // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – 2009. – № 438. – С. 100–106.
4. Дуда В. М. Дефектная структура и процессы электропроводности монокристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ при высоких температурах / В. М. Дуда, А. И. Баранов, А.С. Ермаков [и др.] // ФТТ. – 2006. – № 48 (1). – С. 59–63.
5. Mansour S. F. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Mg-Zn Ferrite / S. F. Mansour // Egypt. J. Solids. – 2005. – № 28 (2). – P. 367–381.
6. Трубицын М. П. Ионная проводимость в кристаллах $Li_2Ge_7O_{15}$ допированных ионами Cr и Mn / М. П. Трубицын, М. Д. Волнянский [и др.] // ФТТ. – 2008. – № 50 (7). – С. 1184–1187.
7. Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов / Ю. Д. Третьяков. – М. : Изд. МГУ, 1974. – 363 с.

In this work by method of impedance spectroscopy in 0,01–100 kHz frequency range on room temperature researched electrical properties non-stoichiometric ceramics $Li_{0,5}Fe_{2,4}Mg_{0,1}O_4$. Showed that structures of this type have a compose type of conductivity (electronic and ionic), first stipulated of hopping mechanism $Fe^{3+} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2+}$, and the second one by peculiarity of spinel structures and availability in boundaries between grains, which create favorable conditions to lithium migration.

Key words: impedance spectroscopy, conductivity, spinel.

Кайкан Лариса Степанівна – к.ф.-м.н., н.с. Інституту металофізики НАН України імені Г.В. Курдюмова;

Грушевський Тарас Богданович – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Кайкан Юлія Степанівна – студентка III курсу фізико-технічного факультету.