

УДК 537.312.7

ІМПЕДАНСНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ УМОВ ОДЕРЖАННЯ АЛЮМІНІЙ-ЗАМІЩЕНОЇ ЛІТІЙ-ЗАЛІЗНОЇ ШПІНЕЛІ НА ЙОГО ПИТОМУ ПРОВІДНІСТЬ

М.П. Мазур¹⁾, І.М. Гасюк²⁾, Б.Я. Денуат¹⁾, Л.С. Кайкан³⁾, В.В. Угорчук²⁾

1)–Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 76019, тел.: (03422) 4-24-53, e-mail: bdeputat@rambler.ru

2)–Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, тел.: (0342) 59-60-80

3)–Спільна 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, тел.: (0342) 59-60-80

Проведено дослідження впливу умов синтезу та хімічного складу на питому провідність керамік складу $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ методом електричного імпедансу. Аналіз даних показав існування у таких системах провідності іонного типу. Збільшення вмісту алюмінію в синтезованих зразках призводить до зменшення провідності на постійному струмі. Встановлено існування об'ємних кластерів з різною провідністю на сталому струмі.

Ключові слова: імпедансна спектроскопія, питома електропровідність, шпінель.

Выполнено исследование влияния условий синтеза и химического состава на удельную проводимость керамик состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ методом электрического импеданса. Анализ данных показал существование в таких системах проводимости ионного типа. Увеличение содержания алюминия в синтезированных образцах приводит к уменьшению проводимости на постоянном токе. Установлено существование объемных кластеров с различной проводимостью на постоянном токе.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, удельная электропроводность, шпинель.

The electrical impedance method has been applied to study the effect of synthesis conditions and chemical composition on electrical conductivity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ferrites. Data evaluation has revealed the existence of ionic conductivity in systems of this type. Increase of Aluminum in composition causes decrease in conductivity under constant current. The results also prove the presence of extensional clusters with different conductivity under constant current.

Key words: impedance spectroscopy, electrical conductivity, spinel.

Формування електродно-активних матриць сучасних літєвих джерел струму вимагає досягнення певних значень технологічно-контрольованих параметрів, що забезпечували б надання катодній чи анодній підсистемам сприятливих властивостей для максимально можливої інтеркаляції (деінтеркаляції) іонів літію [1]. Такими параметрами є тип кристалічної структури (шарувата або канална), електрично-стимульована дифузія іонів літію та електронна провідність, що забезпечуватиме «доставку» електронів до місця електрохімічної реакції у матриці «господаря».

Найбільш поширеним способом формування

електродно-активної речовини є створення композиту з інтеркаляційного матеріалу, струмопровідної добавки та зв'язуючої компоненти. Більш енерго- та ресурсозберігаючою технологією є спроба організувати в одному технологічному процесі твердий колоїд або мезоструктурне утворення, кожен елемент якого відіграватиме роль транспортного середовища для електронів чи іонів [1].

Відомо, що комплексні оксиди, що містять в своїй структурі літій як рухливий катіон, давно зарекомендували себе як ефективні електродні матеріали для літєвих джерел живлення.

Зокрема, структура літійвмісних феритів-шпінелей є хорошою матрицею для іонної дифузії (інтеркаляції) літію [1]. В попередніх роботах нами було досліджено основні залежності фазового складу та кристалічної будови синтезованих алюміній-заміщених літій-залізних шпінелей із загальною формулою $(1-y)LiFe_5O_8 + (y)LiAl_5O_8$ від складу та режиму термічної обробки на завершальному етапі синтезу [2].

Метою даної роботи є дослідження впливу умов синтезу на частотні залежності питомої провідності σ^* керамік складу $Li_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3$, а також з'ясування фізичної природи носіїв заряду в таких катодних матеріалах.

Синтез зразків здійснювався за стандартною керамічною технологією подвійного спікання з вихідних оксидів $LiOH$, Fe_2O_3 та Al_2O_3 марки ОЧ. Рентгенівські дослідження синтезованих сполук на дифрактометрі ДРОН-3 в $CrK\alpha$ - випромінюванні показали багатофазність отриманих зразків в залежності від хімічного складу та умов на завершальному етапі синтезу і приналежність шпінельної фази до просторової групи $P4_3/P4_33$ - серія № 1 – середня швидкість охолодження $V_T \approx 0,03$ К/с (зразки охолоджені разом з пічкою) та $Fd3m$ серія № 2 – $V_T \approx 90$ К/с (зразки гартовані у воді від температури синтезу) [2]. В цій же роботі методом месбауерівської спектроскопії було підтверджено результати рентгеноструктурних досліджень.

Для проведення імпедансних досліджень було виготовлено конденсаторні системи *електрод / зразок / електрод*. (рис. 1). З метою покращення електричного контакту між площинами електродів та досліджуваного матеріалу високопориста поверхня зразків попередньо графітувалася. Вимірювання проводились на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01 Гц ÷ 100 кГц, обробка результатів здійснювалася за допомогою пакету прикладних програм Frequency Response Analysis (FRA) v.4.9.

Імпедансний метод дає можливість досліджувати властивості фізичних і електрохімічних систем шляхом спостереження за поведінкою системи, що перебуває під дією зовнішнього впливу. Він ґрунтується на класичному методі передаточних функцій, видозмінених відповідно до специфіки фізичних та електрохімічних систем як об'єктів дослідження. Суть цього методу полягає в тому, що стан досліджуваної системи збуджується синусоїдальним сигналом і при цьому вимірюється викликаний ним сигнал відгуку на

виході.

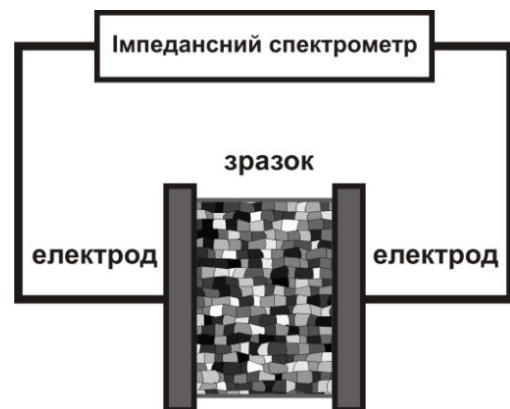


Рисунок 1 - Схема імпедансного вимірювання конденсаторної системи електрод / зразок $(1-y)LiFe_5O_8 + (y)LiAl_5O_8$ / електрод

На основі діаграм Найквіста, що представляють фазові годографи дійсної і уявної частин опору системи, можна визначити важливі параметри системи, які описують її провідні, діелектричні та частотні характеристики в широкому діапазоні частот. Використання основних структурних елементів і створення на їх основі еквівалентних схем дозволяє з високим ступенем достовірності описати поведінку досліджуваного об'єкта в частотній області та отримати інформацію про фізику процесів, що в ньому відбуваються.

Рівняння комплексного імпедансу в загальному випадку має вигляд: $Z^* = Z' - jZ''$, де Z' і Z'' є функціями частоти, причому $\omega = 2\pi f$ - циклічна частота рівна, f - частота прикладеного поля. Звідси значення комплексного питомого опору матеріалу – $\rho^* = \rho' - j\rho''$, де $\rho' = Z' \cdot A/d$ і $\rho'' = Z'' \cdot A/d$; A і d - це площа поперечного перерізу і товщина зразка, Z' і Z'' - дійсна та уявна компоненти опору. Комплексна провідність $\sigma^* = 1/\rho^* = \sigma' + j\sigma''$, де $\sigma' = \rho'/M$ і $\sigma'' = \rho''/M$, причому $M = |Z^*|^2 \cdot (A/d)^2$.

На рис. 2 наведені діаграми Найквіста від синтезованих зразків складу $(1-y)LiFe_5O_8 + (y)LiAl_5O_8$ при $y = 0,8$, отримані при $T = 295$ К, приведені до питомих значень дійсної та уявної частини опору в частотних межах 0,01 Гц ÷ 100 кГц.

Графік параметричної функції частоти $\rho'(f)$ та $\rho''(f)$ у досліджуваному частотному діапазоні для зразків обох серій є суперпозицією дугових ділянок, кількість та радіус яких на діаграмі змінюється із зміною складу зразка.

Оскільки системи $Li_{0,5}Al_yFe_{2,5-y}O_4$ містять літій, який порівняно слабо зв'язаний в структурі, крім електронного типу провідності може реалізуватись також і іонна провідність. Свідченням існування іонного типу провідності зразків Серії №1 може бути наявність яскраво вираженої поляризаційної гілки у вигляді прямолінійної ділянки спектру (рис. 2), нахиленої під кутом $\approx 45^\circ$ до координатних осей, що є характерним для речовин із високим значенням іонної складової провідності [3].

Один з основних критеріїв для визначення механізму провідності є її залежність від частоти зовнішнього електричного поля. Частотні залежності дійсної частини провідності синтезованих матеріалів наведено на рис. 3.

Для системи зразків Серії №1 (рис. 3, а) спостерігається сильна залежність провідності як від складу, так і від частоти. Складна поведінка кривої частотної залежності

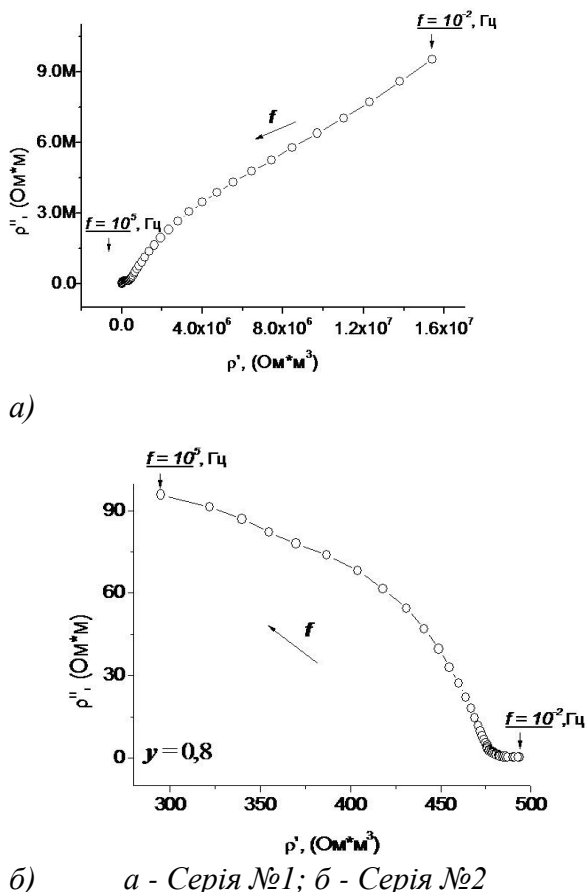


Рисунок 2 - Діаграми Найквіста для питомих значень комплексного імпедансу досліджуваних зразків при $y = 0,8$

провідності може свідчити про відмінності в механізмах електропереносу в різних частотних діапазонах, зумовлених наявністю мезоструктури, тобто відмінністю кристалічної та структурної будови матеріалу в межах одного кристаліту та, можливо, більшим проявом літєвої іонної провідності в кристаліті.

Виявлено певну кореляцію між фазовим складом, структурою та електрофізичними характеристиками відповідних зразків, що синтезувалися в квазірівноважних умовах.

Для зразка $y = 0.1$, який є однофазним полікристалічним матеріалом, крива залежності провідності від частоти може бути розділена на три області [3].

Перша низькочастотна область ($f = 0,01 \div 1$ Гц) показує збільшення провідності із збільшенням частоти. Така поведінка є типовою для іонних провідників, в яких можливе утворення просторового заряду на

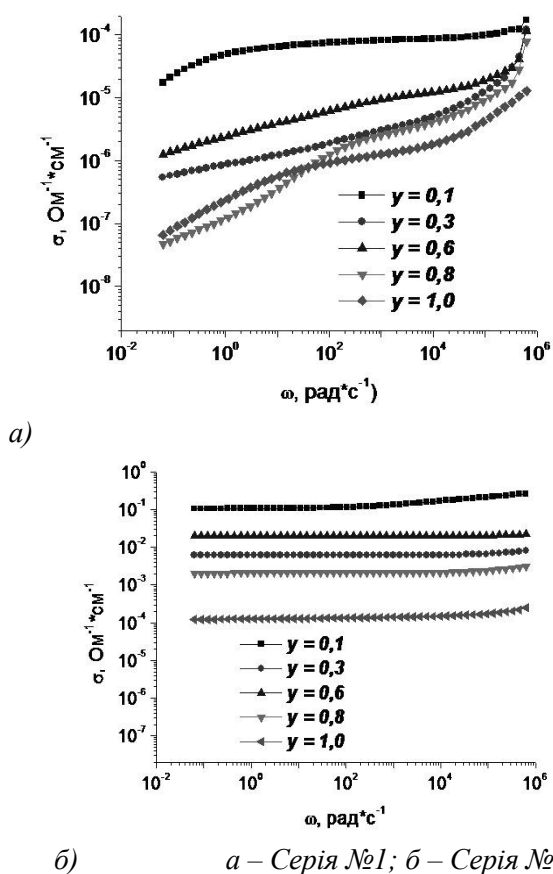


Рисунок 3 - Частотні залежності дійсної σ' частини провідності системи при $T = 293$ К

електродах, а оскільки при зменшенні частоти встановлюється поляризація цілих об'ємних кластерів за рахунок міграції іонів літію в матеріалі, то це призводить до зменшення провідності на низьких частотах.

Друга область – частотно незалежне плато, яке знаходиться в середньому частотному діапазоні ($f = 1 \div 10^4$ Гц).

Третя, високочастотна область ($f = 10^4 \div 10^6$ Гц), в якій провідність збільшується з частотою, вказує на стрибковий механізм провідності. Така залежність провідності від частоти часто описується фрактально-степеневим законом.

З огляду на структурні і фазові співвідношення в синтезованих зразках з $y = 0,3$ та $y = 0,6$, суперпозиція іонної та електронної складової провідності утворює майже монотонну зміну загальної провідності з частотою, що не дозволяє явно виділити той чи інший тип провідності, так і вклад тієї чи іншої фази.

Для зразків $y = 0,8$ (рис. 4) та $y = 1,0$ на кривій залежності провідності від частоти можна виділити два плато, тобто діапазон частот, в якому провідність є незмінною.

Можна припустити (табл. 1), що в даному матеріалі існують об'ємні кластери з різною провідністю на сталому струмі: перше плато можна віднести до слабкопровідної алюміній-збагаченої шпінелі; друге плато з вищими провідними характеристиками – до залізо-збагаченого літійового фероалюмінату.

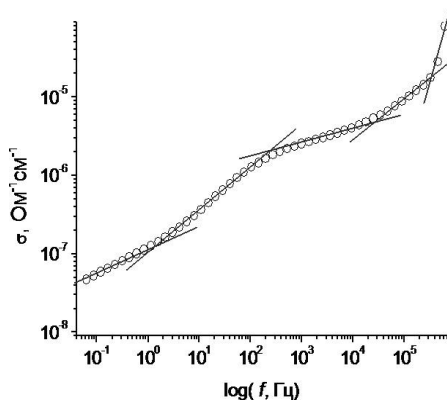


Рисунок 4 - Моделювання частотної залежності провідності для зразка $y = 0,8$ Серії №2 при $T = 293$ К

Водночас зростання провідності з частотою в низькочастотній області свідчить про літійову іонну провідність матеріалу.

Таблиця 1 - Значення параметрів $\log(A)$ та k , отримані шляхом моделювання частотної залежності провідності зразка $y = 0,8$ Серії №2 при $T = 293$ К

$y = 0,8$	$\log(A)$	-6,91	-7,01	-6,31	-7,52
	k	0,36	0,559	0,234	0,498

Деяко інший характер частотної залежності провідності проявляється для системи зразків Серії №2, де статистичний характер розподілу катіонів Al^{3+} і Fe^{3+} за підгратками, так і близькість розміру частинок (гомогенність матеріалу) не дозволяють виділити вклад в загальну провідність окремих її складових. В даній серії зразків частотна залежність провідності носить той самий характер, що й для однофазного полікристалічного матеріалу, величина значення $\sigma(\omega)$ на постійному струмі, для різних зразків серії залежить від кількості допійованого алюмінію в літій-залізну шпінель.

Частотна залежність питомого значення електропровідності $\sigma(\omega)$ визначається як [3, 4]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^k \quad (1),$$

де k – безрозмірний показник степеня, величина якого знаходиться в межах від 0,5 до 1; A – коефіцієнт пропорційності, зумовлений транспортними властивостями іонів літію, має розмірність $Om^{-1}cm^{-1}$:

$$A = \frac{nq^2 d^2 v}{6 k_B}$$

де n , q і δ – відповідно концентрація, заряд та довжина вільного пробігу носіїв заряду; v – частота коливань іонів в вузлах ґратки кристалів.

На рис. 5 наведено результати моделювання частотної залежності провідності зразків Серії №2.

Як показали результати моделювання (табл. 2) частотної залежності дійсної частини провідності за фрактально-степеневим законом (1) із збільшенням вмісту алюмінію в синтезованих системах провідність на постійному струмі σ_0 зменшується, що очевидно пов'язано із зменшенням загального вмісту заліза, зокрема пар $Fe^{2+} Fe^{3+}$, що відповідають за стрибковий механізм провідності в таких системах за кімнатної температури.

Провідність поступово збільшується із збільшенням частоти прикладеного поля, що є

нормальною залежністю напівпровідникових матеріалів. Таке збільшення σ пояснюється тим, що вимушуючі сили прикладеної частоти, що приймають участь в процесах переносу зарядів між різними локалізованими станами, також звільняють захоплені заряди з різного роду центрів захвату. Ці носії заряду беруть участь в процесах провідності одночасно з електронами, генерованими з валентної зони, здійснюючи обмін між іонами різних металів [3].

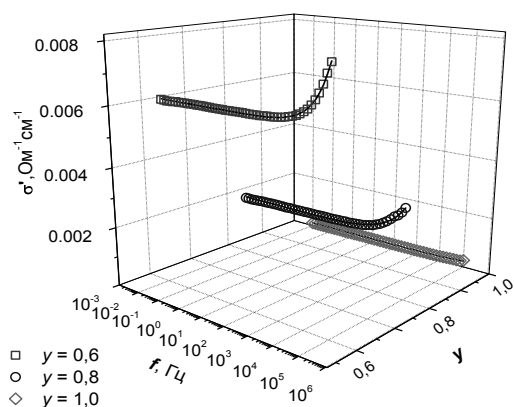


Рисунок 5 -- Моделювання частотних залежностей провідності зразків Серії №2 при $T = 293$ К

Зменшення показника степеня k свідчить про зменшення вкладу металічного типу провідності в матеріалі, оскільки при $k=1$ – матеріал є провідником, а при $k \rightarrow 0$ – діелектриком.

Таблиця 2 – Результати теоретичному моделюванні від складу зразка Серії №2 при $T = 293$ К

y	σ_0	A	k	χ^2
0,6	0,00616	$5,7 \cdot 10^{-7}$	0,70	$2,6 \cdot 10^{-5}$
0,8	0,00207	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,57	$3,5 \cdot 10^{-5}$
1,0	0,00013	$4,5 \cdot 10^{-6}$	0,38	$3,0 \cdot 10^{-5}$

ВИСНОВКИ

Частотні залежності провідності та вигляд годографів імпедансу у низькочастотній області свідчать про існування іонного типу провідності. Встановлено існування об'ємних кластерів з різною провідністю на сталому струмі, де перше плато можна віднести до слабопровідної алюміній-збагаченої шпінелі; друге плато з вищими провідними характеристиками – до залізо-збагаченого літєвого фероалюмінату. Водночас зростання провідності з частотою в низькочастотній області свідчить про літєву іонну провідність матеріалу. Із збільшенням вмісту алюмінію в синтезованих системах провідність на постійному струмі σ_0 зменшується, що очевидно пов'язано із зменшенням загального вмісту заліза, зокрема пар Fe^{2+} Fe^{3+} , що відповідають за стрибковий механізм провідності в таких системах за кімнатної температури.

1. Juan Luis Gautier. *Lithium insertion into Li-Mn, Li-Fe and Li-Co oxides* / Juan Luis Gautier, Roxana Ahumada, Erika Meza // *Laboratorio de Electroquimica, Departamento de Quimica de los Materiales, Universidad de Santiago de Chile.* – 2001. – pp.1137–1148. 2. Остафійчук Б.К. *Розвпорядкування структури твердих розчинів літій-залізної та літій-алюмінієвої шпінелі* / Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, В.В. Мокляк, Б.Я. Депутат, І.П. Яремій // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2010. – Т.32, №2. – С. 209-224. 3. Abdullah Dar M. *Synthesis and characterization of nano-sized pure and Al-doped lithium ferrite having high value of dielectric constant* / M. Abdullah Dar, Khalid Mufasam Bato, Vivek Verma, W.A. Siddiqui, R.K. Kotnala // *J. Alloys and Compounds.* – 2010. – Vol. 493. – P. 553-560. 4. Трубицын М.П. *Ионная проводимость в кристаллах $LiGe_7O_{15}$, допированных ионами Cr и Mn* / М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский // *Физика твердого тела.* – 2008. – Т. 50, в. 7. – С. 1184-1187.

Поступила в редакцію 03.11.2011 р.

Рекомендував до друку докт. техн. наук, проф. Галушак М. О.