

УДК 537.312.7

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ ІМПЕДАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ВПЛИВУ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Mg-ЗАМІЩЕНОЇ ЛІТІЙ-ЗАЛІЗНОЇ ШПІНЕЛІ

*Л.С. Кайкан¹⁾, І.М. Гасюк²⁾, *Б.Я. Депутат³⁾, М.П. Мазур³⁾, Ю.С. Кайкан²⁾, В.В. Угорчук²⁾*

1) – 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

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

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

Методом імпедансної спектроскопії досліджено електрофізичні властивості керамік нестехіометричного складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Зміна діелектричних властивостей тангенс втрат та провідності на змінному струмі від складу та температури визначалися для частотного діапазону $10^{-2} - 10^5$ Гц. Встановлено, що для всіх синтезованих зразків характерні два механізми електропровідності: активаційний ($T=523-723\text{K}$) та стрибковий ($T=293-473\text{K}$), для яких енергії активації складають 0,79eV і 0,10 eV, відповідно. У випадку стрибкового механізму збільшення концентрації іонів Mg^{2+} веде до поступового зменшення енергії активації провідності, що пов'язане із збільшенням кількості катіонних вакансій, викликаних відхиленням від стехіометрії. Стрибок електронів в цьому випадку від катіона до катіона здійснюватиметься опосередковано через проміжні позиції на вакансіях. Для незаміщених та слабозаміщених ($x=0,1$) зразків виявлено аномальну поведінку температурних залежностей дійсної частини діелектричної провідності, що є характерним для речовин у сегнетоелектричному стані.

Ключові слова: шпінель, імпеданс, провідність, сегнетоелектризм, енергія активації.

Методом імпедансної спектроскопії дослідовані електрофізичні властивості кераміки нестехіометричного складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Изменение диэлектрических свойств, тангенс потерь и проводимости на переменном токе от состава и температуры определялись для частотного диапазона $10^{-2} - 10^5$ Гц. Установлено, что для всех синтезированных образцов характерны два механизма электропроводности: активационный ($T=523-723\text{K}$) и прыжковый ($T=293-473\text{K}$), для которых энергии активации составляют 0,79эВ и 0,10эВ, соответственно. В случае прыжкового механизма увеличение концентрации ионов Mg^{2+} ведет к уменьшению энергии активации проводимости, что связано с увеличением количества катионных вакансий, вызванных отклонением от стехиометрии. Перескок электронов в этом случае от катиона к катиону осуществляются косвенно через промежуточные позиции на вакансиях. Для незамещенных и слабо замещенных ($x=0,1$) образцов обнаружено аномальное поведение температурных зависимостей действительной части диэлектрической проводимости, что характерно для веществ в сегнетоэлектрическом состоянии.

Ключевые слова: шпинель, импеданс, проводимость, сегнетоелектризм, энергия активации.

By the method of impedance spectroscopy investigated electrophysical properties of ceramics of unstoichiometrical composition $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). A change of dielectric properties and conductivity on an alternating current from composition and temperature determined for a frequency range $10^{-2} - 10^5$ Hz. Determined that for all synthesized samples are characteristic two mechanisms of conductivity: activation ($T=523-723\text{K}$) and intermitting ($T=293-473\text{K}$) for that energies of activating form 0,79eV and 0,10eV, accordingly. In case of intermittent mechanism the increase of concentration of ions Mg^{2+} conduces to gradual decrease of energy activation conductivity, that is related with increase of

amount of the cations of vacancies caused by deviation from stoichiometry. Hopping of electrons in this case from cation to cation will be mediated through intermediate positions on vacancies. For unsubstituted and poorly substituted ($x=0,1$) samples was found aberrant behavior of temperature dependences of actual part of dielectric conductivity that is characteristic for substances in the ferroelectric state.

Key words: spinel, impedance, conductivity, ferroelectric, activation energy.

Феритові кераміки літєвої групи є дуже цікавими матеріалами завдяки широкій сфері їх використання. Традиційно такі ферити знайшли своє застосування у НВЧ техніці [1], однак останнім часом літєві ферити із структурою шпінелі знайшли своє застосування як катоди літєвих джерел струму [2]. Оскільки основна вага у використанні літєвої феритової кераміки належить області високочастотної техніки як магнітом'якого матеріалу, то більшість існуючих публікацій присвячено дослідженню їх магнітних властивостей [3,4,5], хоча навіть при такому їх використанні виникає необхідність урахування діелектричних властивостей внаслідок тісного взаємозв'язку електричної і магнітної підсистем таких матеріалів. Так, релаксаційні процеси впливають на такі важливі для технічного застосування властивості феритів, як: частотна дисперсія початкової магнітної проникності, стабільність магнітної проникності в часі, ширина смуги резонансного поглинання тощо. Більше того, при застосуванні літєвих феритів у ролі катодного матеріалу літєвих джерел струму провідні та діелектричні властивості такої кераміки відіграють домінуючу роль у процесі електрохімічної інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію в структуру, а також у процесах масопереносу (електрохімічно стимульована дифузія). Магнітвпорядковані діелектрики типу оксидних шпінелей є також цікавими об'єктами дослідження взаємозв'язку магнітної та електричної підсистем. При певних умовах у таких сполуках можлива поява сегнетоелектричного стану, тобто виникнення спонтанної електричної поляризації і феромагнітного впорядкування магнітних моментів, що створює передумови для принципово нових областей їх практичного використання [6], а саме: створення пристроїв для генерації, підсилення, модуляції електричних, магнітних і оптичних сигналів, запам'ятовування або перетворення інформації.

На сьогоднішній день виявлено тільки два класи матеріалів, які володіють одночасно сегнетоелектричними і феромагнітними властивостями. Це деякі тверді розчини типу перовскітів і сегнетоелектричні магнітні борацити [7,8]. Однак в роботі [9] висунуто припущення, що оксидні шпінелі літєвої групи при певних умовах також можуть проявляти сегнетоелектричні властивості.

Метою даної роботи є синтез літій – залізної шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, її модифікація шляхом

заміщення частини іонів Fe^{3+} іонами Mg^{2+} в широкому концентраційному діапазоні, а також дослідження провідних та діелектричних властивостей отриманих матеріалів методом температурно – частотної імпедансної спектроскопії.

Синтез вихідної шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, а також її модифікацій $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,3; 1,0$) здійснювався за традиційною керамічною технологією подвійного спікання з оксидів Fe_2O_3 , MgO та гідроксиду літію LiOH . Вихідні реагенти змішувались у стехіометричному співвідношенні і подрібнювалися у кульовому млині з додаванням дистильованої води протягом 5 год. Утворену суміш випарювали, брикетували і попередньо спікали при температурі 1173 К протягом 5 год. Після охолодження (разом з пічкою) до кімнатної температури, брикети розмелювали в агатовій ступці з додаванням пластифікатора (полівінілового спирту) і пропускали через калібрувальну сітку з розміром отворів 0,1 мм. Гомогенізовану суміш пресували у вигляді таблеток і остаточно спікали при температурі 1273 К протягом 5 год. Фазовий аналіз та рентгеноструктурні дослідження проводились на дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванні за методом порошків в геометрії Бреґга-Брентано в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$. Обробка рентгенограм проводилась програмним пакетом FullProf.

За даними рентгенівських досліджень всі синтезовані системи є однофазними шпінелями просторової групи $\text{Fd}\bar{3}m$. Катіонний розподіл за підґратками отримували за допомогою методу Рітвельда на основі експериментальних дифрактограм.

На рис.1 наведено приклад розшифрування дифрактограми для складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$.

Оскільки всі рентгенограми ідентичні, то для решти складів вони не наводяться. Катіонний розподіл елементів за підґратками наведено в табл. 1.

Провідні та діелектричні властивості синтезованих сполук розраховували на основі експериментальних імпедансних спектрів, отриманих на спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01 Гц – 100 кГц і температур 293–773 К. Температурні зйомки проводились з ізотермічною витримкою через кожні 50 °С.

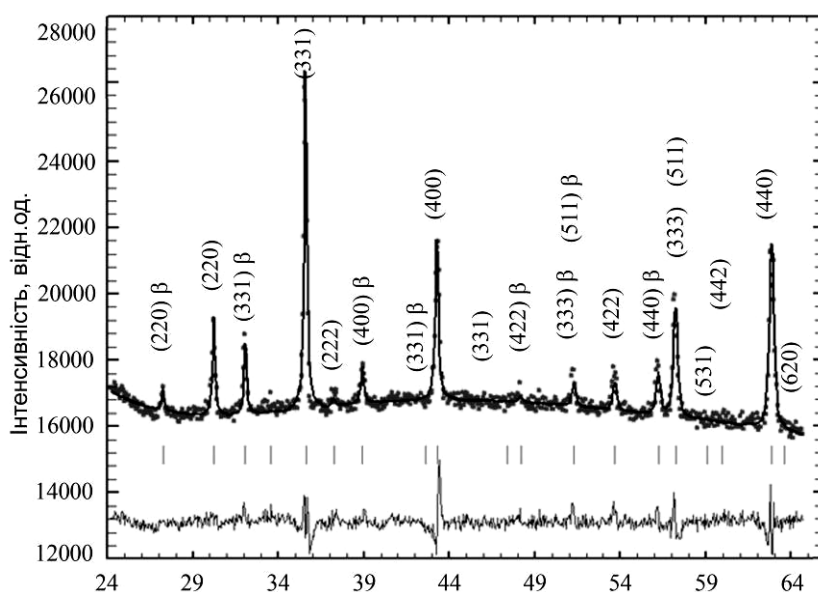


Рисунок 1 – Рентгенівська дифрактограма від зразка літій–залізної шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$, $x=0,1$

Таблиця 1 – Розподіл елементів за підгратками шпінелі

x	Катіонний розподіл та фазовий склад	Параметри ґратки
0,0	$(\text{Fe}_{1,00})(\text{Fe}_{1,59}\text{Li}_{0,41})\text{O}_{4\pm\delta}$	$8,3197\pm 0,0013$
0,1	$(\text{Li}_{0,17}\text{Fe}_{0,76}\text{Mg}_{0,06})(\text{Fe}_{1,146}\text{Li}_{0,46}\text{Mg}_{0,08})\text{O}_{4\pm\delta}$	$8,3272\pm 0,0013$
0,3	$(\text{Li}_{0,16}\text{Fe}_{0,74}\text{Mg}_{0,09})(\text{Fe}_{1,57}\text{Li}_{0,33}\text{Mg}_{0,10})\text{O}_{4\pm\delta}$	$8,3490\pm 0,0013$
1,0	$(\text{Li}_{0,22}\text{Fe}_{0,35}\text{Mg}_{0,44})(\text{Fe}_{0,68}\text{Li}_{0,44}\text{Mg}_{0,88})\text{O}_{4\pm\delta}$	$8,3571\pm 0,0013$

Діаграми Нейквіста при кімнатній температурі від досліджуваних зразків, які приведені до питомих значень, наведено на рис. 2.

Годографи імпедансу мають циркуляційну височастотну і майже лінійну низькочастотну ділянки, що свідчить про вагомий вклад іонної складової провідності на низьких частотах.

На рис. 3 наведені криві Арреніуса для вихідної шпінелі складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ і шпінелі, заміщеної іонами Mg^{2+} .

Для всіх залежностей можна виділити дві області, на яких криві апроксимуються прямими з різними кутами нахилу, що дає змогу говорити про існування двох механізмів електронної провідності. У високотемпературній області ($T = 523\text{--}723\text{ K}$) домінуючим є активаційний механізм, а в низькотемпературній ($T = 293\text{--}473\text{ K}$) – стрибковий. Активаційний механізм провідності пов'язаний з термічно активованим перенесенням електронів

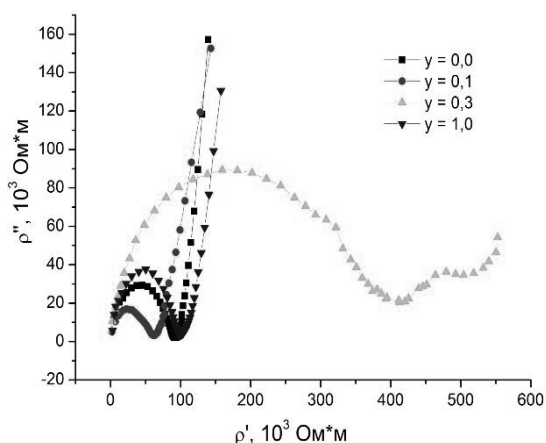


Рисунок 2 – Діаграми Нейквіста від систем $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($x=0,1; 0,3; 1,0$), знятих при кімнатній температурі

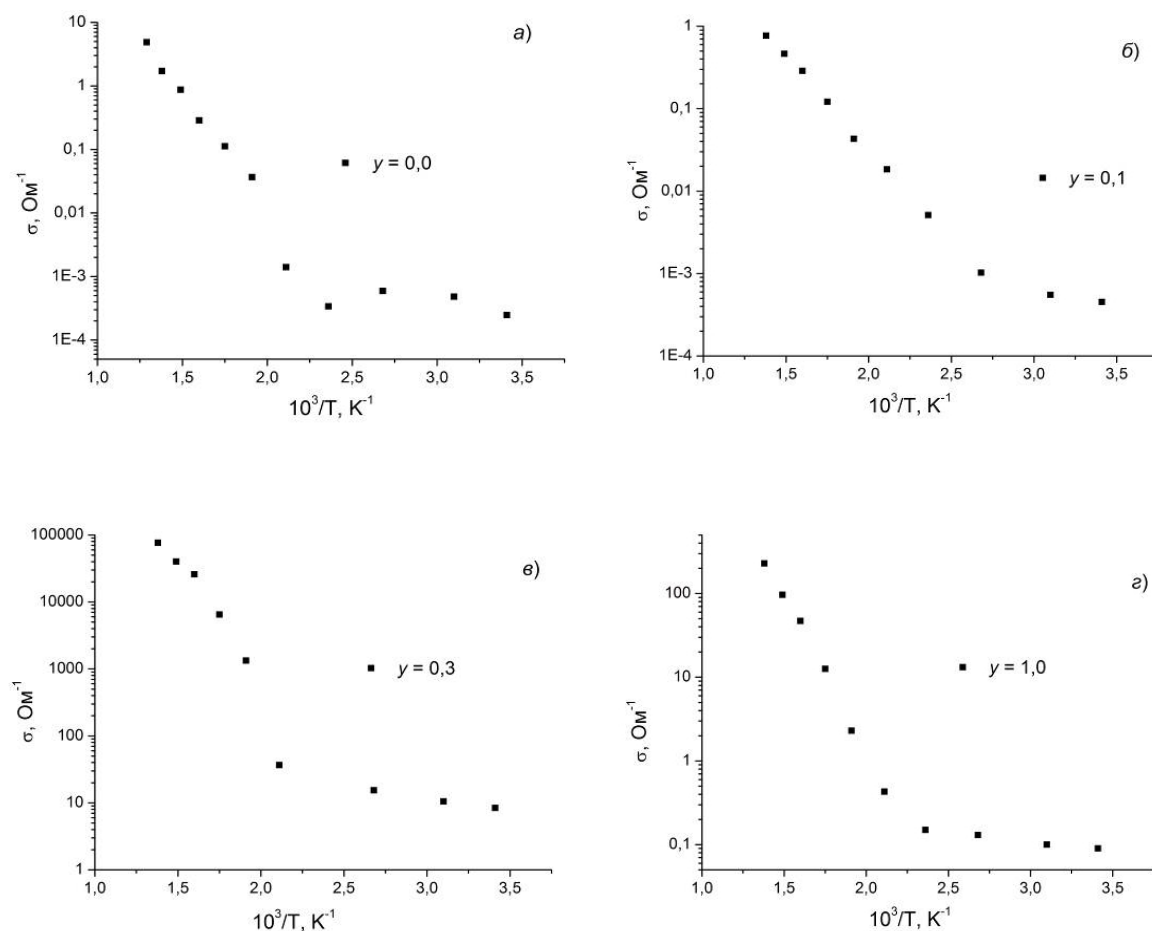


Рисунок 3 – Криві Арреніуса систем $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($x=0,1; 0,3; 1,0$)

з зони валентності в зону провідності згідно закону

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}},$$

де σ – питома провідність, що залежить від частоти і температури; σ_0 – апроксимоване значення провідності при $T \rightarrow 0$; ΔE – енергія активації провідності, рівна ширині забороненої зони для даного матеріалу; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

Розраховані значення енергії активації високотемпературної області становить $\sim 0,66 - 0,75$ eV, що добре узгоджується з літературними даними [10] і свідчить про напівпровідниковий характер провідності. Другу (низькотемпературну) область кривих Арреніуса можна віднести до так званого стрибкового механізму провідності Вервея,

властивого керамікам, в яких у еквівалентних кристалографічних положеннях розташовані різновалентні іони одного і того ж елемента. Механізм Вервея пояснює таку провідність феритів процесом перескоку електрона від одного іона до іншого. Валентність іонів при цьому змінюється у відповідності із загальною схемою $\text{Me}_1^{g+} + \text{Me}_2^{r+} \leftrightarrow \text{Me}_1^{(g-1)} + \text{Me}_2^{(r+1)}$ [10]. Відповідні валентні стани мігрують по кристалі і при достатньо високій концентрації іонів із змінною валентністю електрична провідність має високе значення та характеризується низькою енергією активації. Так для досліджуваних систем зразків енергія активації стрибкового механізму провідності складає $\sim 0,1$ eV, причому із збільшенням вмісту іонів Mg^{2+} обидві енергії активації ведуть себе по різному: для активаційного механізму при заміщенні магнію до 0,1 енергія активації зменшується від 0,68 eV (для чистого фериту) до 0,44 eV, а потім, із зростанням x збільшується і досягає значення

0,75eВ при $x=1,0$. Таку поведінку можна пояснити з наступних позицій: у випадку заміщення в $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ деякої частини Fe^{3+} на Mg^{2+} у присутності рухливих іонів літію утворюються пари $\text{Li}^+ + \text{Fe}^{3+}$, що відіграють роль акцепторних центрів, які здатні захоплювати електрони, що збуджуються граткою. Провідність в цьому випадку буде дірковою, оскільки наявність двовалентного магнію призводить до порушення умови електронейтральності, що компенсується генерацією заряджених вакансій – дірок, які приймають участь у процесі електропереносу.

У випадку стрибкового механізму, збільшення концентрації іонів Mg^{2+} веде до поступового зменшення енергії активації провідності, що пов'язане із збільшенням кількості катіонних вакансій, викликаних відхиленням від стехіометрії. Стрибок електронів в цьому випадку від катіона до катіона здійснюватиметься опосередковано

через проміжні позиції на вакансіях.

Крива Арреніуса незамішеного зразка характеризується перехідною зоною при температурах $T = 473\text{--}523\text{ K}$ (рис.3,*a*), в якій провідність з температурою починає зменшуватись. Очевидно, що таке зменшення провідності пов'язане з процесами поляризації. На рис.4 наведено температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності ϵ' досліджуваних систем зразків.

В результаті проведених досліджень було виявлено, що в зразків складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ і $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ $x=0,1$ в районі $T=473\text{--}523\text{ K}$ діелектрична проникність ϵ має таку аномальну поведінку, яка зазвичай спостерігається у власних сегнетоелектриків в області переходу з параелектричного стану в сегнетоелектричний [11]. З рис. 4, *a, б* видно, що в області температур $T \sim 500\text{ K}$ має місце різка аномалія діелектричної проникності.

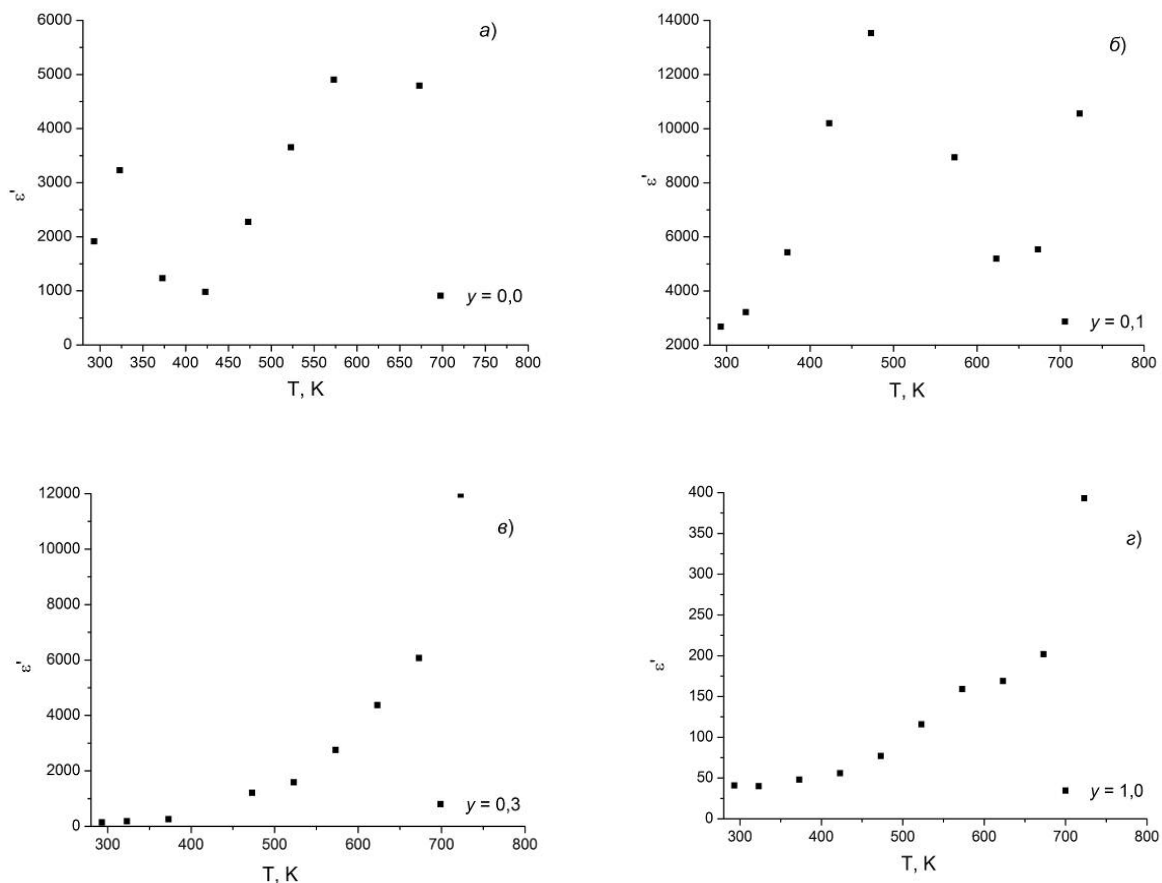


Рисунок 4 – Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності систем $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,3; 1,0$)

Температурні залежності ε'' (рис.5) описуються плавними кривими, хід яких має експоненціальний характер в досліджуваній області температур. Із зростанням температури T вище 400K уявна частина діелектричної проникності зростає сильніше із зменшенням частоти. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності характеризуються наявністю піка, положення якого із збільшенням частоти зміщується у високотемпературний бік і супроводжується зменшенням його інтенсивності.

Вище температури $T = 625\text{K}$ при всіх частотах залежності $\varepsilon'(T)$ знову зростають і така тенденція зберігається до кінця досліджуваної температурної області. Залежності s і e від частоти f і температури T для полікристалічних феритів [8] прийнято інтерпретувати в рамках моделі міжшарової поляризації і міжшарової поляризації з участю поверхневого стану міжзеренних границь. Однією з основних причин виникнення міжшарової поляризації є процес електропереносу. Очевидно, при певній температурі (в нашому випадку це 475–575 K) активізуються електронні переходи між іонами змінної валентності ($Fe^{2+} + Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$) і така перезарядка пар іонів є процесом переорієнтації диполів у змінному полі.

Можна припустити, що зростання ε' зумовлене поляризацією або (що в даному випадку є більш імовірним) перезарядкою пар в складі електричних доменів, що спонтанно утворилися при даній температурі внаслідок впливу прикладеного електричного поля. Виходячи з такого припущення, стає зрозумілим, що при підвищенні температури зразка такі домени руйнуються внаслідок зростання вкладу теплового руху іонів, і, як це видно з рис. 4, а, б, спричиняє зменшення діелектричної проникності. Зростання $\varepsilon'(T)$ при температурах, вище 625 K, очевидно, спричинено індивідуальною перезарядкою пар різновалентних іонів заліза. Однак, оскільки швидкість зміни температурної залежності уявної частини діелектричної проникності (особливо при низьких частотах) на декілька порядків перевищує швидкість зміни температурної залежності дійсної частини, то вказані особливості слабо відображаються на температурних залежностях тангенсу втрат $\text{tg}\delta$, приведені на рис. 6.

При збільшенні концентрації заміщеного магнію ($y=0,3; 1,0$) спостерігається експоненціальне зростання e із збільшенням температури. Діелектрична проникність зростає з температурою за законом

$\varepsilon(T) \gg \exp(-\Delta E_e / kT)$, де $\Delta E_e \sim 0,46\text{eV}$, що є близьким значенням до енергії активації провідності ($\Delta E = 0,44\text{eV}$). З огляду на аномальну поведінку температурної залежності діелектричної проникності систем зразків з низьким вмістом допantu було проведено дослідження цієї залежності при різних частотах. На рис.5 наведені температурні залежності діелектричної проникності зразка складу $Li_{0,5}Fe_{2,4}Mg_{0,1}O_4$ для ряду частот.

З даних залежностей видно, що максимум діелектричної проникності спостерігається для всіх частот, причому із зменшенням частоти висота його зростає, а положення залишається практично незмінним, що також властиво речовинам у сегнетоелектричному стані.

Температурні залежності тангенса діелектричних втрат (рис.6) вказують на існування максимуму, який зі збільшенням вмісту іонів Mg^{2+} зміщується в бік високих температур. Оскільки температурна поведінка уявної частини діелектричної проникності носить однаковий експоненціальний характер для всіх зразків, то максимумами на температурній залежності $\text{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ спостерігається, коли ε' приймає максимальне значення.

Як було зазначено вище, більш швидке зростання уявної частини діелектричної проникності, ніж дійсної нівелює сегнетоелектричні прояви на температурних залежностях тангенса втрат, а спостережувані максимумами на цих залежностях очевидно стосуються магнітного фазового переходу.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що для магній–заміщених літій–залізних шпінелей характерні два механізми електронної провідності, що проявляються в різних температурних діапазонах: при $T=523 - 723\text{K}$ – домінує активаційний механізм, як при $T=293 - 473\text{K}$ – стрибковий. Розраховані енергії активації провідності складають $\sim 0,79\text{eV}$ для високотемпературної і $\sim 0,10\text{eV}$ – для низькотемпературної області.

Для незаміщених і слабозаміщених ($x=0,1$) зразків спостерігається аномальна поведінка температурних залежностей дійсної частини діелектричної проникності в області температур $\sim 500\text{K}$. Максимум діелектричної проникності спостерігається для всіх частот, причому із зменшенням частоти висота його зростає, а положення залишається практично незмінним, що властиво речовинам у сегнетоелектричному стані.

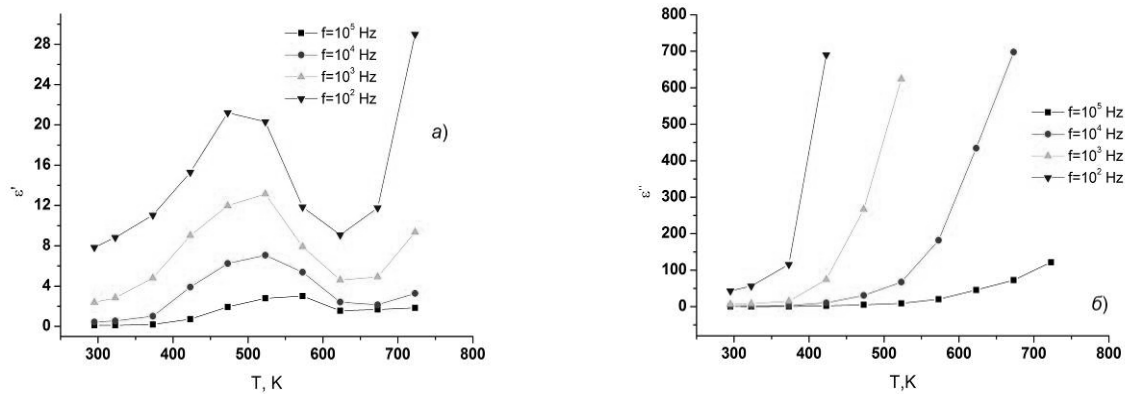


Рисунок 5 – Температурні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин діелектричної проникності зразка складу $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ при різних частотах

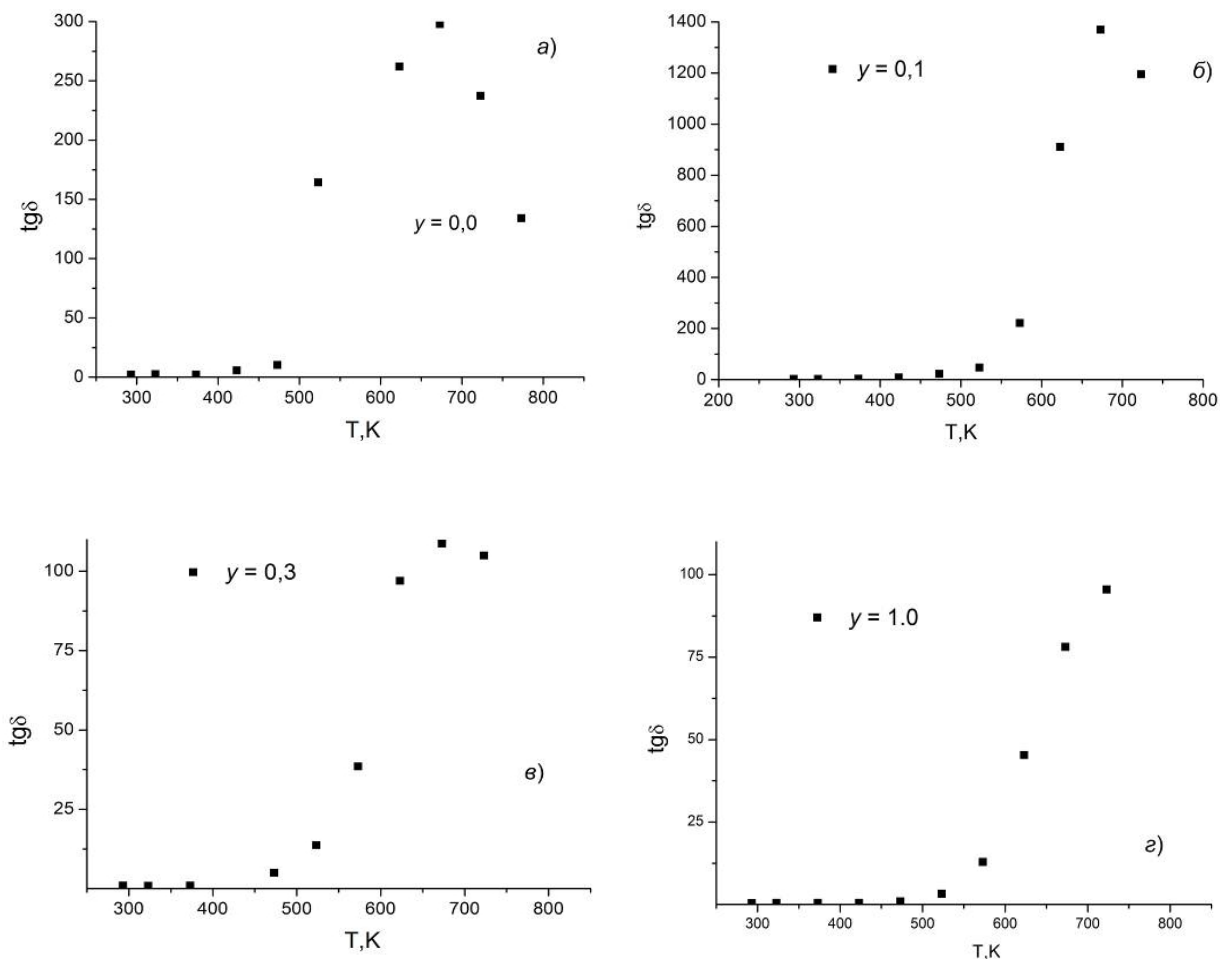


Рисунок 6 – Температурні залежності $\text{tg}\delta$ систем $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,3; 1,0$)

1. М.Е. Ильченко, Е.В. Кудинов Ферритовые и диэлектрические резонаторы СВЧ, узд-во. Киевского университета 1973. -173с.). I.M. Гасюк Складні шпінельні оксиди як перспективні матеріали електродів літійових джерел струму // Фізика і хімія твердого тіла Т.12, №2 (2011) с. 273–288. 3. G. Avdeev, K. Petrov, I. Mitov. X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy studies of $\text{Li Fe}_{0,5}\text{-Ti}_{1,5}\text{O}_4$ – a new primitive cubic ordered spinel // Solid State Sciences 9 2009p., 1135 – 1139. 4. Sung Yong An, In – Bo Shim, Chul Sung Kim. Synthesis and magnetic properties of LiFe_5O_8 powders by a sol-gel process //Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2005p., 1551–1554. 5. R.N. Panda, N.S. Gagbhiye, G Balaji. Magnetic properties of interacting single domain Fe_3O_4 parties //Journal of Alloys and Compounds 2001p., 50–53. 6. Данилькевич М. И. Диэлектрическая спектроскопия ферромагнитных шпинелей: Автореферат диссертации доктора физико-математических наук. – БГУ, Минск, 1991. – 35с. 7. Лайне М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. – М.: Мир, 1981. – 736с. 8. А. В. Мальшиев, В. В. Пешев, А. М. Притулов Температурные зависимости диэлектрических свойств литий – титановой ферритовой керамики // ФГТ, – 200,. – №46. – Вып. 1. – С. 185–188. 9. Yen – Pei Fu, Shao – Hua Hu, Electrical and magnetic properties of magnesium substituted lithium ferrite // Ceramics International 2010p., 1311–1317. 10. Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов // М.: Металлургия, 1973р. 11. О.В. Мальшикина, Е.В. Барабанова, Н.Д. Гаврилова, А.М. Лотонов. Диэлектрический отклик и механизмы проводимости в сегнетоэлектрической керамике феррониобата свинца // Письма в ЖТФ, 2007, том 33, вып. 18с. 70–75.

Поступила в редакцію 03.10.2012р.

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