

І.М. Гасюк¹, Б.Я. Депутат^{1,2}, Л.С. Кайкан^{1,3}, М.П. Мазур², В.В. Угорчук¹

Вплив заміщення іонами алюмінію та режимів термообробки на діелектричні властивості керамік складу $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 7601, Україна

³Спільна 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,
e-mail: bdeputat@rambler.ru

Метод імпедансної спектроскопії використано для дослідження впливу зерен і границь зерен на діелектричні властивості керамік складу $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Зміна діелектричних властивостей ϵ' , ϵ'' і $\text{tg}\delta$ від складу на змінному струмі з частотою свідчать, що дисперсія в цілому є наслідком поляризації на границях зерен типу Максвелла-Вагнера і перескоку заряду між Fe^{2+} і Fe^{3+} .

Ключові слова: імпедансна спектроскопія, діелектричні властивості, шпінель.

Стаття постуила до редакції 22.09.2008; прийнята до друку 15.10.2011.

Вступ

Дослідження провідних і діелектричних властивостей магнітопорядкованих діелектриків, до яких відносяться ферошпінелі, має важливе наукове і практичне значення, оскільки електрофізичні властивості цих речовин тісно пов'язані з їх складом, умовами приготування і мають значний вплив на процеси інтеркаляції-деінтеркаляції літію в дані структури при використанні їх у якості катодних речовин літійових джерел струму [1, 2].

Для вивчення твердих електролітів і керамічних оксидів потужним методом є імпедансна спектроскопія, що ґрунтується на можливості представлення фізичних процесів в досліджуваній системі у вигляді модельного електротехнічного кола, кожен елемент якого пов'язаний з певними характеристиками фізичного об'єкта, в тому числі і діелектричними властивостями. Згідно теорії Купса об'єм матеріалу в фериті розглядають як сукупність високопровідних зерен, розділених низькопровідною міжзеренною областю. Така гетерогенна структура феритів сильно впливає на діелектричні властивості матеріалу [3].

В попередніх роботах нами було досліджено основні залежності фазового складу та кристалічної будови синтезованих Al-заміщених літій-залізних шпінелей із загальною формулою $(1-y)\text{LiFe}_5\text{O}_8 + (y)\text{LiAl}_5\text{O}_8$ від складу та режиму

термічної обробки на завершальному етапі синтезу [4].

Метою даної роботи є дослідження впливу умов синтезу та співвідношення компонент на частотні залежності комплексної діелектричної проникності ϵ^* та тангенса втрат $\text{tg}\delta$ керамік складу $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а також з'ясування фізичної природи процесів поляризації в таких катодних матеріалах.

I. Методика експерименту

Керамічним способом за температури синтезу 1273 К отримано серію зразків з очікуваним складом $(1-y)\text{LiFe}_5\text{O}_8 + (y)\text{LiAl}_5\text{O}_8$, що відповідає формулі стехіометричної літій-алюмінієво-залізної шпінелі. Вихідним матеріалом служили високодисперсні порошки LiOH , Fe_2O_3 та Al_2O_3 марки ОЧ. Розмелювання та одночасна гомогенізація суміші порошків проводилася у кульовому млині. Сформовані із порошків брикети всіх складів попередньо спікалися на повітрі ($T_{\text{сп}} = 1173 \text{ K}$) протягом 5 год, охолоджувались разом з пічкою і розмелювалися в агатовій ступці. До отриманого матеріалу добавляли 10 %-й розчин полівінілового спирту (як зв'язуючу речовину) і шляхом пресування формували таблетки діаметром 20 мм та товщиною $\approx 1,2 \text{ мм}$, що спікалися на повітрі ($T_{\text{сп}} = 1273 \text{ K}$) протягом 5 год. Для забезпечення різних структурних форм заміщеної літій-залізної шпінелі термічна

обробка на завершальному етапі синтезу проводилась двома способами: серія № 1 – середня швидкість охолодження $V_T \approx 0,03$ К/с (зразки охолоджені разом з пічкою); серія № 2 – $V_T \approx 90$ К/с (зразки гартовані у воді від температури синтезу).

Для проведення імпедансних досліджень було виготовлено конденсаторні системи *електрод / зразок / електрод*. 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.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Імпедансний метод дає можливість досліджувати властивості фізичних і електрохімічних систем шляхом спостереження за поведінкою системи, що перебуває під дією зовнішнього впливу. Суть цього методу полягає в тому, що стан досліджуваної системи збуджується синусоїдальним сигналом і при цьому вимірюється викликаний ним сигнал відгуку на виході. На основі діаграм Найквіста, що представляють фазові годографи дійсної і уявної частин опору системи можна визначити важливі параметри системи, які описують її провідні, діелектричні характеристики та їх частотні поведінки 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.

На рис. 1 наведені діаграми Найквіста від синтезованих зразків складу $(1-y)\text{LiFe}_5\text{O}_8 + (y)\text{LiAl}_5\text{O}_8$ при $y = 0,8$, отримані при $T = 295$ К, приведені до питомих значень дійсної та уявної частин 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. Характерною особливістю спектрів Серії №1 є присутність яскраво вираженої поляризаційної гілки у вигляді прямолінійної ділянки спектру, нахиленої під кутом $\approx 45^\circ$ до координатних осей, що є характерним для речовин із високим значенням іонної складової провідності [5, 6].

З годографів імпедансу синтезованого матеріалу можна визначити, частотні залежності питомої провідності σ^* , комплексної діелектричної проникності ϵ^* та тангенса діелектричних втрат $\text{tg}\delta$.

Рівняння комплексного імпедансу має вигляд: $Z^* = Z' - jZ''$, звідси значення комплексного питомого опору матеріалу – $\rho^* = \rho' - j\rho''$, де $\rho' = Z' \cdot A/d$ і

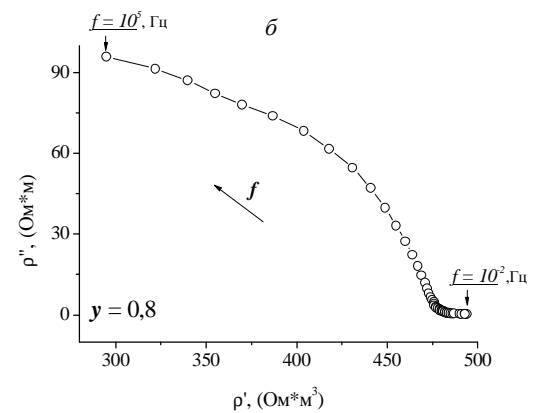
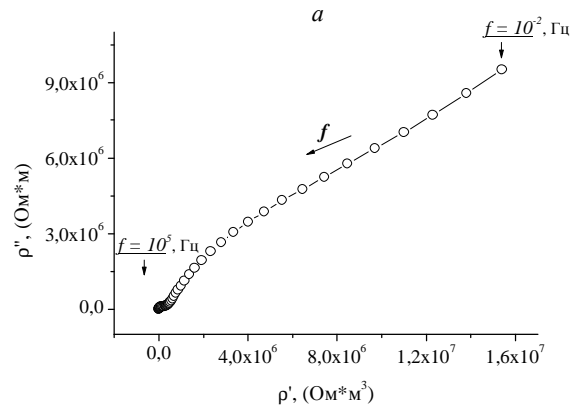


Рис. 1. Діаграми Найквіста для питомих значень комплексного імпедансу досліджуваних зразків: а - Серія № 1, б - Серія № 2.

$\rho'' = Z'' \cdot A/d$; A і d - це площа поперечного перерізу і товщина зразка, Z' і Z'' - дійсна та уявна компоненти опору. Значення діелектричних сталей і тангенс втрат $\text{tg}\delta$ зразків розраховували на основі наступних співвідношень: $\epsilon' = \rho''/\omega M$, $\epsilon'' = \rho'/\omega M$, $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$, де $\omega = 2\pi f$ - циклічна частота рівна, f - частота прикладеного поля.

Частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності [7] при кімнатній температурі для зразків обох серій наведені на рис. 2. Усі досліджені сполуки виявляють частотну дисперсію діелектричної проникності, за якої і дійсна, і уявна частини діелектричної сталої швидко зменшуються у всьому частотному діапазоні вимірювання. Зменшення значення діелектричної проникності зі збільшенням частоти є аномальною дисперсною залежністю, що спостерігається у більшості феромагнітних матеріалів [8], для яких $\partial\epsilon/\partial\omega < 0$.

Пояснення аномальної дисперсії ϵ' та ϵ'' ґрунтується на основі теорії Купса, базою якої є моделі Максвела-Вагнера для систем, що представлені моделлю у вигляді багатошарових «конденсаторів», кожен з яких є відповідальним за властивості певних областей структури [8, 9].

Оскільки синтезовані зразки є багатофазною

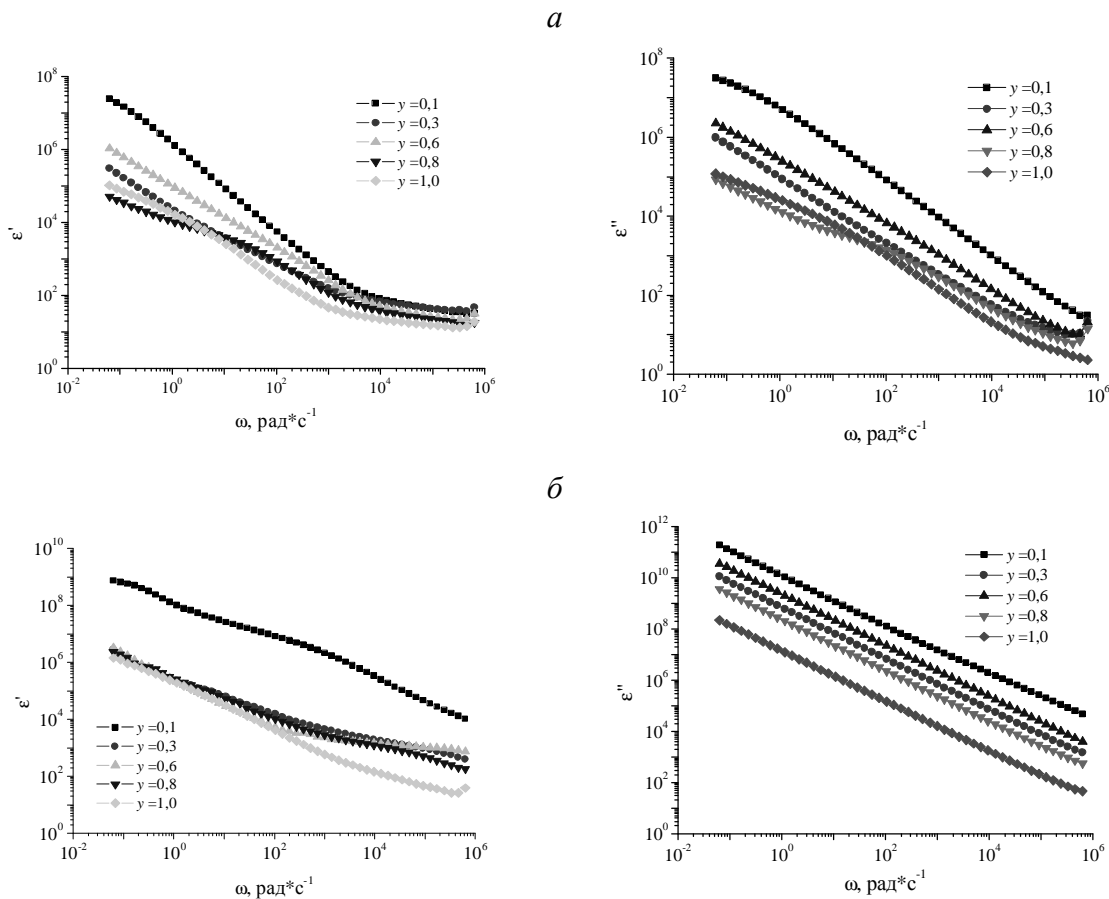


Рис. 2. Частотні залежності дійсної ϵ' та уявної ϵ'' частини діелектричної проникності систем: *a* – Серія №1; *б* – Серія № 2.

системою, що включає як фази змінного складу шпінельного типу, так і високодефектні включення, кожен компонент вносить свій вклад в процеси поляризації.

Зростання кількості неізоморфних включень у полікристал приводить і до збільшення кількості поляризаційних механізмів, що проявляються у кожному із включень.

Встановлено [6, 9, 10], що вплив межі зерен на процеси поляризації більше проявляються за нижчих частот, в той час як феритових зерен – за вищих. Тому при визначенні діелектричних властивостей матеріалу за низької частоти поляризація поверхні відіграє домінуючу роль в той час, коли електронною чи іонною поляризацією можна знехтувати. Наявність в зразках іонів заліза, що перебувають в високо- та низькоспіновому стані, приводять феритовий матеріал у дипольний стан, тобто внаслідок електронного обміну між Fe^{2+} і Fe^{3+} виникає локальне зміщення електронів у напрямку прикладеного поля і це зменшення визначає поляризацію.

В діапазоні частот $f \geq 10^3$ Гц залежності $\epsilon'(f)$ для всіх γ виходить на плато (рис. 2), що є наслідком домінування дипольного вкладу в процеси поляризації, який меншою мірою залежить від

хімічного складу зразків.

В полікристалічних багатофазних системах якими є синтезовані за керамічною технологією зразки Серії № 1 та Серії № 2 [9, 10] діелектрична проникність зменшується при збільшенні частоти внаслідок інертності зв'язаних зарядів прикладеному полі. Так, для системи зразків Серії №1 що характеризується (поряд з наявністю залишкових компонент $\alpha-Fe_2O_3$ та $\sigma-Al_{2,667}O_4$) дискретністю шпінельних твердих розчинів, збіднених чи збагачених алюмінієм (мезоструктурою) (рис. 2, а) при збільшенні вмісту іонів алюмінію, значення ϵ' в низькочастотній області $f = 0,01$ Гц зменшується і складає для $\gamma = 0,1 - 2,49 \cdot 10^7$, а для $\gamma = 0,8 - 5,21 \cdot 10^4$, тобто різниця значень становить більш як два порядки. Із збільшенням частоти різниця значень зменшується, і на частотах $f \geq 10^3$ Гц складає менш як порядок. Слід відмітити, що для системи $\gamma = 0,1$ діапазон зміни діелектричної проникності складає 10^6 , а із збільшенням вмісту алюмінію він зменшується і для складу $\gamma = 0,8$ становить 10^2 . Така сильна частотна залежність діелектричної проникності від співвідношення компонент зумовлена включенням в процеси поляризації цілих кластерів, розміри яких зменшуються із збільшенням вмісту допанта до $\gamma \leq 0,8$ [4].

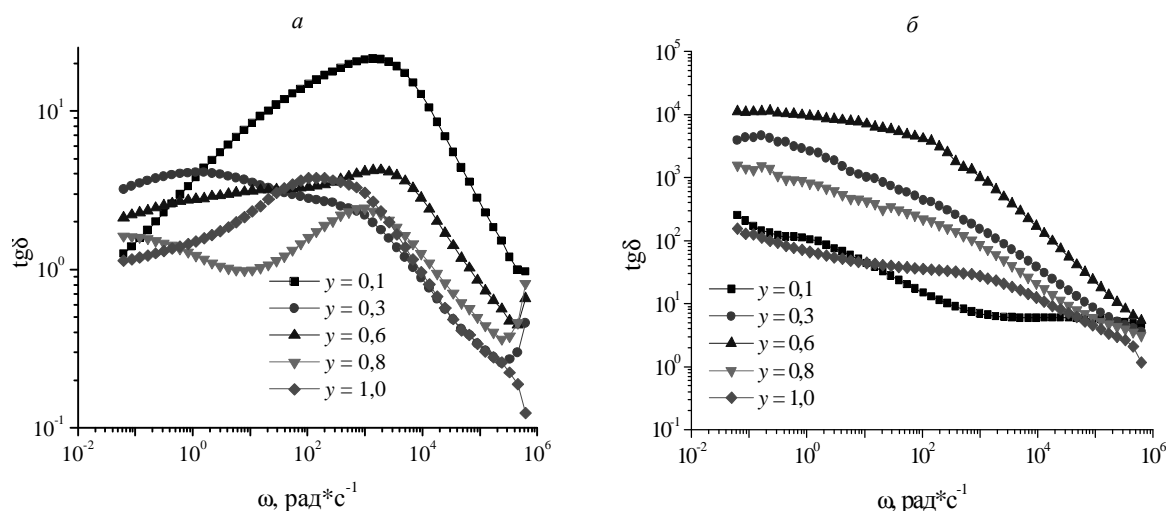


Рис. 3. Частотні залежності діелектричних втрат системи: а – Серія № 1; б – Серія № 2.

Зразки Серії № 2 характеризуються високим значенням діелектричної сталості при низьких частотах, що є наслідком впливу дефектів, кисневих вакансій та більшої кількості в порівнянні з квазірівноважним станом іонів Fe^{2+} . В гартованій системі внаслідок нерівноважних умов синтезу об'ємні кластери, що здатні спонтанно поляризуватися, практично не формуються (стан зародкоутворення); механізм поляризації зводиться до суперпозиції дипольно-релаксаційної, міграційної, а також міжзеренної поляризації вклад яких виокремити неможливо, оскільки гартовані системи структурно є однорідними твердими розчинами зі статистичним розподілом компонент за розміром.

Полікристалічні матеріали, до яких відносяться досліджувані зразки, при поміщенні їх в електромагнітне поле виявляють цілий ряд поляризаційних механізмів, в тому числі: електронна та іонна поляризація, характерний час релаксації якої становить $10^{-15} - 10^{-13}$ с, дипольно-релаксаційна поляризація та поляризація об'ємних кластерів (міграційна поляризація) з часом релаксації що може досягати десятків секунд. Домінуючий вплив того чи іншого виду поляризації проявляється в певному діапазоні частот, визначити які можна за співвідношенням дійсної та уявної частин діелектричної проникності, як $tg\delta = \epsilon''/\epsilon'$.

Час релаксації для певного механізму поляризації визначається положенням максимумів на кривій частотної залежності тангенса діелектричних втрат $tg\delta = tg\delta(\omega)$ як $\omega\tau = 1$, де ω циклічна частота, τ – час релаксації.

Так, для дипольно-релаксаційної поляризації феритових матеріалів даний час характеризує частоту (тривалість) переорієнтації пар іонів $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$, що являє собою перескоковий механізм, де $\omega = 2\pi f_{max}$ і f_{max} – є пропорційним до імовірності перескоку [11].

Імовірність стрибка за одиницю часу, p задається рівнянням $\tau = 1/2p$.

Таким чином, з вищевказаних співвідношень видно, що максимум спостерігається тоді, коли частота між Fe^{2+} і Fe^{3+} стає приблизно рівною

прикладеній частоті.

На рис. 4 наведена зміна діелектричних втрат для обох серій зразків як функції частоти у всьому досліджуваному діапазоні.

З рис. 4 видно, що частотні залежності тангенса діелектричних втрат мають асиметричний пік для всіх складів, який при збільшенні вмісту алюмінію уширюється і трансформується у два, що особливо чітко проявляється для зразка $y > 0,6$ Серії №1, а також спостерігається зсув їх максимуму в бік нижчих частот [7, 8, 11, 12]. Наявність двох піків можна пояснити за допомогою домінування певного об'ємно-кластерного та дипольно-релаксаційного типу поляризаційних механізмів у діапазонах частот $\omega \leq 10$ Гц та $\omega \geq 10^2$ Гц відповідно. Також варто відзначити, що величина піку зменшується зі збільшенням концентрації Al, що викликано зменшенням абсолютних значень дійсної частини діелектричної проникності для відповідних зразків.

Для зразків Серії № 1 зсув максимуму кривої $tg\delta(\omega)$ в бік низькочастотної області зі збільшенням вмісту алюмінію вказує на те, що ймовірність електронного перескоку зменшується зі збільшенням концентрації Al^{3+} , що визначається зменшенням вмісту іонів Fe^{3+} у В-позиціях, тобто зменшенням кількості пар іонів Fe^{3+}/Fe^{2+} , які є відповідальними за дипольно-релаксаційну поляризацію у феритах. У даному випадку зразки з $y = 0,1$ виявляють найвищі діелектричні втрати, що вказує на велике число іонів Fe^{3+}/Fe^{2+} в октаедричних позиціях. Крім того, наявність мезоструктурних утворень, збіднених іонами заліза, може індукувати утворення відносно великих просторових електричних доменів, орієнтованих в напрямку поля, що супроводжується утворенням додаткового релаксаційного піку в низькочастотній області, тобто спостерігається явне розділення вкладу дипольно-релаксаційної та міграційної поляризації. Частотна залежність тангенса втрат для зразків Серії № 2 має вигляд сильно уширеного піку з появою осциляцій при збільшенні параметра у [8].

Таблиця 1

Час релаксації поляризації зразків досліджуваних систем

у	Серія № 1		Серія № 2
	τ_1 , с	τ_2 , с	τ_1 , с
0,1	0,0007		1,667
0,3	0,0026	0,634	8,359
0,6	0,0010	0,066	4,385
0,8	0,0014	11,547	2,302
1,0	0,0096		1,210

Виходячи з цього було розраховано відповідні часи релаксації приведені, в табл. 1. Частотна залежність тангенсу втрат для зразків Серії № 2 має вигляд сильно уширеного піку з появою осциляцій із збільшенням параметра у [8].

Уширення піка (система № 2) вказує на існування майже неперервного розподілу часів релаксації, а не на їх дискретний розподіл, що є атрибутом незначних відмінностей в оточенні різних іонів та статистичності їх розподілу в кристалічній ґратці а також близькості параметрів окремих структурних елементів в межах всього матеріалу, В досліджуваному діапазоні частот, для даної серії зразків явний максимум $\text{tg}\delta$ виділити неможливо.

Висновки

Діелектричні властивості виявляють залежність від частоти, що пояснюється на основі теорії Купса і моделі Максвелла-Вагнера.

Встановлено наявність у зразках Серії № 1 два домінуючих типи поляризації: дипольно-

релаксаційної, характерний час релаксації якої складає 10^{-3} с і поляризації об'ємних кластерів (міграційна поляризація), час релаксації якої знаходиться в межах від 0,6 до 11 с в залежності від складу зразка, що підтверджується наявністю двох піків на частотній залежності тангенса діелектричних втрат.

Робота виконана за підтримки CRDF/USAID (UKX 2 -9200 – IF - 08) та МОН України (М/130 – 2009).

Гасюк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Депутат Б.Я. – кандидат фізико-математичних наук, асистент;

Кайкан Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;

Мазур М.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Угорчук В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант;

- [1] Juan Luis Gautier. Lithium insertion into Li-Mn, Li-Fe and Li-Co oxides / Juan Luis Gautier, Roxana Ahumada, Erika Meza // *Laboratorio de Electroquímica, Universidad de Santiago de Chile.*, pp. 1137-1148 (2001).
- [2] В.Д. Присяжный Литированные оксиды марганца как материалы положительного электрода литиевого аккумулятора / В.Д. Присяжный, А.А. Андрийко, Н.А. Чмиленко // *Электрохимическая энергетика*. 1(1,2), сс. 73-79 (2001).
- [3] S.A. Mazen IR absorption and dielectric properties of Li-Ti ferrite / S.A. Mazen, F. Metave, S.F. Mansour // *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. **30**, pp. 1799-1808 (1997).
- [4] Б.К. Остафійчук. 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 // *Металлофізика и новейшие технологи*. **32**(2), сс. 209-224 (2010).
- [5] Dar.M. Abdullah. Synthesis and characterization of nano-sized pure and Al-doped lithium ferrite having high value of dielectric constant / M. Abdullah Dar, Khalid Mujasam Batoo, Vivek Verma, W.A. Siddiqui, R.K. Kotnala // *J. Alloys and Compounds*. Vol. **493**. – pp. 553-560 (2010).
- [6] M.A. Arillo. Crystal structure and electrical properties of LiFeTiO₄ spinel / M.A. Arillo, M.L. Lopez, E. Perez-Cappe, C. Pico, M.L. Veiga // *Solid State Ionics*. Vol. **107.**, pp. 307-312 (1998).
- [7] Б.К. Остафійчук Провідні та діелектричні властивості Mg-заміщених літій-залізних шпінелем / Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат // *Фізика і хімія твердого тіла*. **8**(3), сс. 471-476 (2007).
- [8] El Kony D. Dielectric Relaxation in AL- Substituted Ni – Cd Spinel Ferrites / D. El Kony // *Egypt. j. Solids*. – Vol. **27**, № 2. – PP. 285-297 (2004).
- [9] L.A. Ramaja Dielectric and magnetic response of Fe₃O₄ / epoxy composites / L.A. Ramaja, A.A. Cristobal, P.M. Botta, J.M. Porto Lopez, M.M. Reboredo, M.S. Castro // *Compositers: Part A*. Vol. **40**, pp. 388-393 (2009).
- [10] E. Barsoukov Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications / E. Barsoukov, J. Ross. – New Jersey: Wiley-Interscience, 587 p. (2005).

- [11] Batoon Khalid Mujasam. Study of ac impedance spectroscopy of Al doped $MnFe_{2-x}Al_xO_4$ / Khalid Mujasam Batoon, Shalendra Kumar, Chan Gyu Lee // *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **480**. – PP. 596-602 (2009).
M.H. Abdullah, Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite / M.H. Abdullah, A.N. Yusoff // *J. Alloys and Compounds*. Vol. **233**, pp. 129-135 (1996).

I.M. Gasyuk¹, B.J. Deputat^{1,2}, L.S. Kaykan^{1,3}, M.P. Mazur², V.V. Ugorchuk¹

Effect of Substitution of Aluminum Ions and Conditions of Heat Treatment on Dielectric Properties of Ceramics $Li_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3$

1Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

2The Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15 Karpats'ka St., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine

3A general research laboratory of physics of magnetic tapes of G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. Ukraine and of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: bdeputat@rambler.ru

The impedance spectroscopy method has been applied to study the effect of grain and grain boundary on the dielectric properties of $Li_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3$ ferrites. The variation of dielectric properties ϵ' , ϵ'' і $\tan\delta$ with alternating current frequency proves that the dispersion is the consequence of Maxwell-Wagner type of interfacial polarization in general and the hopping of charge between Fe^{2+} і Fe^{3+} .

Key words: impedance spectroscopy, dielectric behaviour, spinel.