

А.В. Вакалюк¹, В.М. Вакалюк², М.І. Гасюк¹, І.М. Гасюк¹

Механізми електричної поляризації розвпорядкованих систем на основі Al-заміщеної LiFe-оксошпінелі

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна

Методом імпедансної спектроскопії отримані температурно-частотні залежності діелектричної проникності і провідності $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ керамік в інтервалі температур 298-648 К. Їх аналіз вказує на присутність фрактальноподібної структури в досліджуваних зразках, вплив якої проявляється за низьких температур. Для дослідження явища електричної поляризації, пов'язаного із цією структурою, використаний узагальнений закон Джоншера. Виявлена істотна залежність дисперсії діелектричних і провідних властивостей цих шпінельних керамік від температури та вмісту алюмінію в них.

Ключові слова: імпедансна спектроскопія, шпінель, фрактальноподібна структура, частотна дисперсія діелектричної проникності, діелектрична сприйнятливість, тангенс кута діелектричних втрат, стрибковий механізм провідності.

Подано до редакції 7.06.2021; прийнято до друку 9.06.2021.

Вступ

Складні літійвмісні оксидні системи із структурою шпінелі в останні роки стали цікавими як перспективні матеріали для побудови на їх основі матричних систем катодів літєвих джерел струму, завдяки наявності у їх структурі вільних кристалографічних позицій для ефективної літєвої інтеркаляції. У роботі [1] було показано перспективність заміни в літій-іонних акумуляторах традиційної літій-марганцевої шпінелі на більш стабільну літій-залізну оксошпінель, ширше досліджену як магнітний матеріал. Проте, при застосуванні стехіометричного літєвого фериту у ролі катоду літєвих джерел струму суттєвим недоліком є його низька електронна провідність за умови високих значень інтеркаляційних характеристик. Тому актуальними стали дослідження впливу модифікації електрофізичних характеристик літій-залізної шпінелі шляхом ізовалентного заміщення, в тому числі і іонів заліза - іонами алюмінію [2].

В роботах [3, 4, 5] досліджено морфологію, вміст

фаз, кристалічну структуру шпінельної фази синтезованих Al-заміщених літій-залізних шпінелей із загальною формулою $(1-y)\text{LiFe}_5\text{O}_8 + (y)\text{LiAl}_5\text{O}_8$ в залежності від складу та режиму термічної обробки на завершальному етапі синтезу та їх електрофізичні характеристики. Показано, що речовини з таким співвідношенням елементів вихідної шихти порушують однофазність, а розвпорядкована система є оптимально придатна як катодний матеріал, оскільки містить локальні ділянки для літєвої інтеркаляції, розмежовані утвореннями з високою електронною провідністю, які служать для транспорту електронів до місця електрохімічної реакції. Вивчення температурних залежностей провідності синтезованого матеріалу [6] показало, що електронна складова провідності цих неупорядкованих систем може реалізуватися за допомогою двох механізмів: стрибкового та активаційного. У роботі [7] температурно-частотні залежності Li^+ -іонної провідності при різних значеннях вмісту алюмінію інтерпретувалися на основі узагальненої феноменологічної моделі перенесення заряду у суперіонниках [8], при цьому

отримані значення концентрацій Li^+ -іонів провідності, їх макроскопічної та мікроскопічної рухливостей у всьому досліджуваному температурному інтервалі за різних значення вмісту алюмінію в синтезованих зразках.

У презентованій роботі на основі аналізу поведінки частотної дисперсії діелектричних характеристик з використанням узагальненої теорії Джоншера [9] зроблена спроба пояснення механізмів формування поляризаційних ефектів розпорядкованої системи на основі Al-заміщеної LiFe-оксошпінелі.

I. Методика досліджень

Керамічним способом отримано серію зразків з очікуваним складом $(1-y)\text{LiFe}_5\text{O}_8 + (y)\text{LiAl}_5\text{O}_8$ за температури синтезу 1273 K, що відповідає формулі стехіометричної літій-алюмінієво-залісної шпінелі [5]. Термічна обробка на завершальному етапі синтезу проводилась з середньою швидкістю охолодження $V_T \approx 0,03 \text{ K/s}$ (зразки охолоджені разом з пічкою).

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 298 - 648 K. Температурні зйомки проводились з ізотермічною витримкою через кожні 25 °C [6].

II. Результати експерименту та їх обговорення

Температурно-частотні залежності електричного імпеданса досліджуваних зразків представлені з використанням експериментальних діаграм Найквіста (параметричних частотних залежностей дійсної та уявної частини комплексного опору $\rho'(\rho'')$). На рис. 1 представлені діаграми Найквіста для зразка вихідного складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ($y = 0,6$). Вибір системи з $y = 0,6$ мотивований найкращою придатністю інтеркаляційно-транспортних параметрів цього складу для практичного використання у ролі катоду літєвих джерел струму [10].

Температурна залежність статичної провідності $\sigma_0(T)$ розраховувалась із залежностей $\sigma'(\omega)$ і $\sigma''(\omega)$ за моделями, описаними в [10]. Її аналіз показав, що в області температур, вищих за 450 K в синтезованих кераміках $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ домінуючою є іонна Li^+ -провідність, енергія активації якої лежить в межах 0,9 - 1,4 eV [7].

В області температур, нижчих за 450 K, переважаючою стає електронна провідність, яка може реалізуватися за допомогою двох механізмів: стрибкового та активаційного [6]. Активаційна провідність здійснюється дрейфом в електричному полі вільних носіїв заряду, що генеруються в зону провідності з валентної зони, або з донорних рівнів.

Стрибковий механізм електропровідності у цих кераміках головним чином реалізується шляхом перескоку електрона між іонами того самого елемента (в даному випадку це іони Fe^{2+} і Fe^{3+}), що може перебувати більш ніж в одному валентному стані, розподіленими випадковим чином у кристалографічно-еквівалентних октоедричних позиціях ґратки [11]. В діапазоні температур 295 - 350 K домінує стрибковий механізм, енергія активації якого лежить в межах 0,10 - 0,14 eV, а в діапазоні температур 350 - 450 K – активаційний, з енергією активації $\Delta E \sim 0,35 \text{ eV}$ [6].

Частотна дисперсія тангенсу діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ в синтезованих зразках для діапазону досліджуваних температур зображена на рис 2. У роботі [9] такий характер поведінки дисперсійних кривих діелектричних втрат з чітко вираженими максимумами пов'язують з проявом фрактальної структури матеріалу.

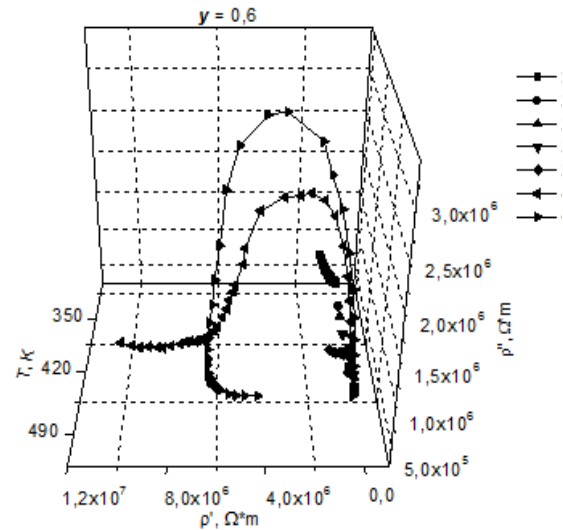


Рис. 1. Діаграми Найквіста для питомих величин комплексного імпедансу $\rho''(\rho')$ за різних температур для досліджуваних зразків з $y = 0,6$.

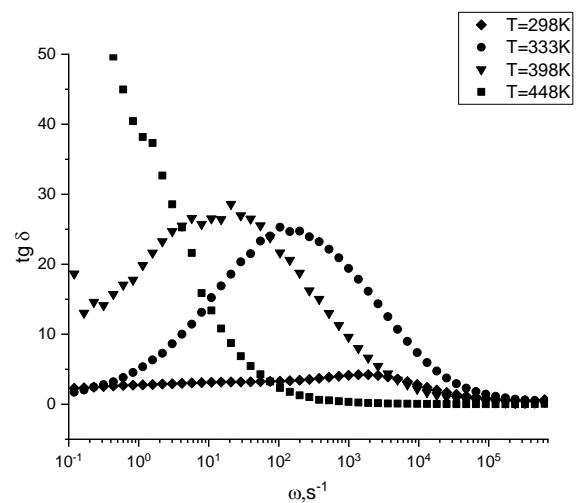


Рис. 2. Експериментальні залежності тангенсу кута діелектричних втрат від частоти для декількох значень температури в зразках з $y = 0,6$.

Як видно із рисунка, при підвищенні температури локальний максимум залежності, що характеризує резонансну частоту діелектричних втрат, зміщується в область низьких частот і при досягненні температури вимірювання 448 К його положення виходить за межі досліджуваного частотного діапазону. При цьому величина максимуму зростає.

Згідно узагальненого закону Джоншера [9], що задовільно описує вклад різних механізмів в комплексну провідність як функцію частоти для широкого класу різних неоднорідних речовин, незалежно від їх конкретної структури, крім звичайного струму, обумовленого вільними носіями $\vec{J}_0 = \sigma_0 \vec{E}$, і поляризаційного струму $\vec{J}_p = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$, спричиненого виникненням електричних поляризаційних диполів, врахований струм, пов'язаний з багаторівневою дисперсною структурою, подібною до фрактальної структури, $\vec{J}_{frac} = \sigma_{frac}(\omega) \vec{E}$ і викликаний локальною поляризацією з результирующим полем мікроструктурних утворень матеріалу, тобто повний струм рівний:

$$\vec{J} = \vec{J}_0 + \vec{J}_p + \vec{J}_{frac} = \sigma(\omega) \vec{E}, \quad (1)$$

де нормалізована на константу $\frac{\epsilon_0}{4\pi}$ ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}}$) узагальнена провідність:

$$\sigma(\omega) = -i\omega(\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty), \quad (2)$$

виражається через комплексну діелектричну проникність, яка приймає форму:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\sigma_0}{i\omega} + \frac{\chi\tau^{-\nu}}{i\omega + (i\omega)^{1-\nu}\tau^{-\nu}} + R(i\omega). \quad (3)$$

Передостанній член цього виразу відображає вклад в діелектричну проникність фрактальноподібної структури, а останній – вклад релаксаційних процесів, який у випадку міграційної поляризації виражається формулою Коул-Коула:

$$R(i\omega) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\nu}. \quad (4)$$

У формулі (3) величина χ визначає діелектричну сприйнятливність фрактальної структури.

Шляхом нескладних алгебраїчних перетворень із формули (3) можна знайти вирази для обчислення дійсної і уявної частини комплексної діелектричної проникності:

$$\epsilon'(\omega) = \text{Re}[\epsilon(\omega)] = \epsilon_\infty + \frac{\chi\omega^{-\nu}\tau^{-2\nu}\sin(\frac{\nu\pi}{2})}{\omega[1+2\cos(\frac{\nu\pi}{2})(\omega\tau)^{-\nu}+(\omega\tau)^{-2\nu}]} + \frac{(\epsilon_0-\epsilon_\infty)[1+\cos(\frac{\nu\pi}{2})(\omega\tau)^\nu]}{1+2\cos(\frac{\nu\pi}{2})(\omega\tau)^\nu+(\omega\tau)^{2\nu}}, \quad (5)$$

$$\epsilon''(\omega) = \text{Im}[\epsilon(\omega)] = \frac{\sigma_0}{\omega} + \frac{\chi\tau^{-\nu}[1+\cos(\frac{\nu\pi}{2})(\omega\tau)^{-\nu}]}{\omega[1+2\cos(\frac{\nu\pi}{2})(\omega\tau)^{-\nu}+(\omega\tau)^{-2\nu}]} + \frac{(\epsilon_0-\epsilon_\infty)[1+\sin(\frac{\nu\pi}{2})(\omega\tau)^\nu]}{1+2\cos(\frac{\nu\pi}{2})(\omega\tau)^\nu+(\omega\tau)^{2\nu}}, \quad (6)$$

а також тангенса кута δ діелектричних втрат:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)}. \quad (7)$$

На рис. 3-5 приведені експериментальні частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат, дійсної та уявної частини комплексної діелектричної проникності разом з їх апроксимуючими теоретичними кривими згідно формул (5)-(7) синтезованих зразків з $y = 0,6$ для трьох значень температури. Вибрані нами для показу графіків на рисунках значення температур відповідають початковій (низькочастотній) фазі прояву ($T = 423\text{K}$), максимальному значенню діелектричної сприйнятливості χ фрактальної структури ($T = 348\text{K}$) і найнижчій температурі досліджуваного температурного інтервалу ($T = 298\text{K}$). Частотним експериментальним залежностям за цих температур відповідають наступні значення параметрів апроксимуючих кривих:

- 1) для $T = 423\text{K} - \epsilon_\infty = 60; \epsilon_0 = 3 \cdot 10^4;$
 $\sigma_0 = 1,1 \cdot 10^4 \text{с}^{-1}; \nu = 0,76; \tau = 51\text{с}; \chi = 2,3 \cdot 10^3;$
- 2) для $T = 348\text{K} - \epsilon_\infty = 80; \epsilon_0 = 10^6;$
 $\sigma_0 = 10^6 \text{с}^{-1}; \nu = 0,79; \tau = 1,76\text{с}; \chi = 3,2 \cdot 10^7;$
- 3) для $T = 298\text{K} - \epsilon_\infty = 15; \epsilon_0 = 15;$
 $\sigma_0 = 5,6 \cdot 10^4 \text{с}^{-1}; \nu = 0,3; \tau = 10^{-3}\text{с}; \chi = 3,2 \cdot 10^5.$

Відхилення, які спостерігаються на рис. 5 в області високих частот теоретичних залежностей $\epsilon''(\omega)$ від експериментальних, не пояснюється в межах запропонованої моделі, оскільки вона не враховує внеску у загальну провідність іонної компоненти.

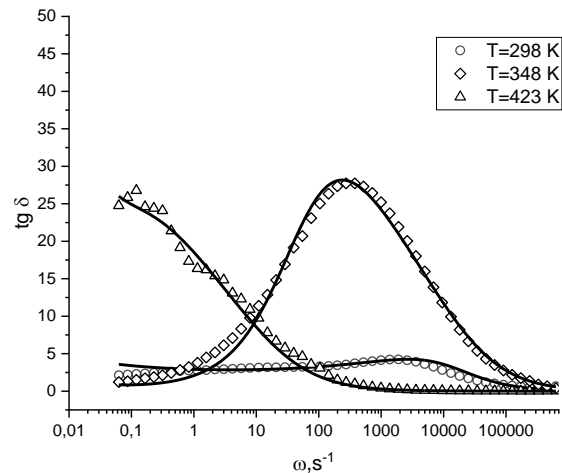


Рис. 3. Апроксимація експериментальних залежностей тангенса кута діелектричних втрат від частоти для декількох температур теоретичними кривими, отриманими на основі (5)–(7), в зразках з $y = 0,6$.

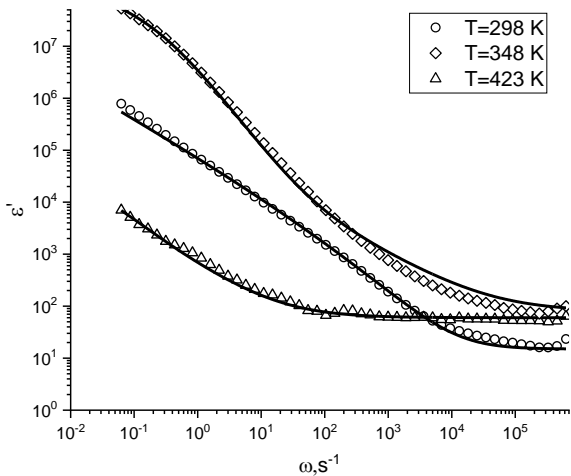


Рис. 4. Апроксимація експериментальних залежностей дійсної частини комплексної діелектричної проникності від частоти для декількох температур теоретичними кривими отриманими на основі (5) в зразках з $y = 0,6$.

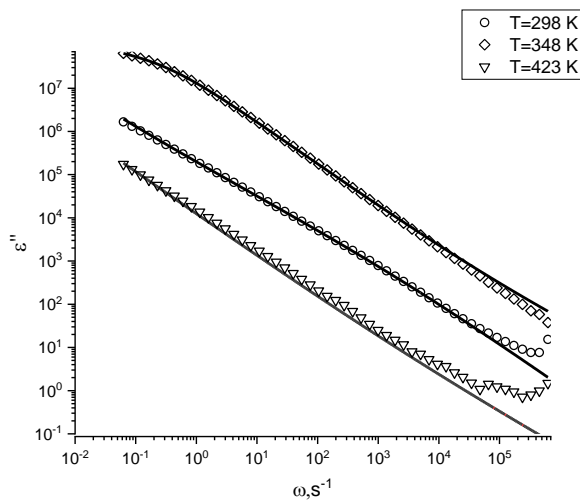


Рис. 5. Апроксимація експериментальних залежностей уявної частини комплексної діелектричної проникності від частоти для декількох температур теоретичними кривими отриманими на основі (6) в зразках з $y = 0,6$.

Параметр τ має зміст часу релаксації поляризації. За температури $T = 423 \text{ K}$, при якій морфологічно починає проявлятися фрактальна структура, він має максимальне і досить велике значення ($\tau \sim 10 \text{ c}$), що різко зменшується до ($\tau \sim 10^{-3} \text{ c}$) з пониженням температури. На нашу думку, існує тісна кореляція між розмірами фрактальних утворень і часом релаксації, а також величиною та положенням максимуму тангенса кута діелектричних втрат в досліджуваному частотному діапазоні. При підвищенні температури морфологічна трансформація досліджуваної речовини і прояв тих чи інших фрактальних рівнів здійснюється через розподіл утворених кристалічних зерен за розмірами та формою, включень різної фази та неоднаковий

коефіцієнт температурного розширення кристалічних зерен різної фази та міжзеренних границь.

Зміна значення показника степені частоти в рівнянні Джоншера з $\nu = 0,79$ за $T = 348 \text{ K}$ на $\nu = 0,3$ за $T = 298 \text{ K}$ може свідчити про зміну активаційного механізму електронної провідності на стрибковий. Додатковим свідченням цього може бути той факт, що співпадіння апроксимуючої кривої з експериментальною залежністю за кімнатної температури відбувається за умови $\epsilon_0 \cong \epsilon_\infty$, тобто за відсутності (або наявності незначної) дисипації енергії.

Як показує порівняльний аналіз, на формування фрактальної структури істотно впливає вміст алюмінію в досліджуваних зразках. На рис. 5 приведені експериментальні частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат синтезованих зразків ($y = 0,8$) для трьох значень температури. Із порівняння рис. 6 із рис. 2 можна зробити висновок, що збільшення вмісту алюмінію в зразках приводить до зменшення температури, за якої починає проявлятися фрактальна складова провідності і збільшення часу релаксації поляризації, що свідчить про збільшення середнього розміру утворень фрактальної структури.

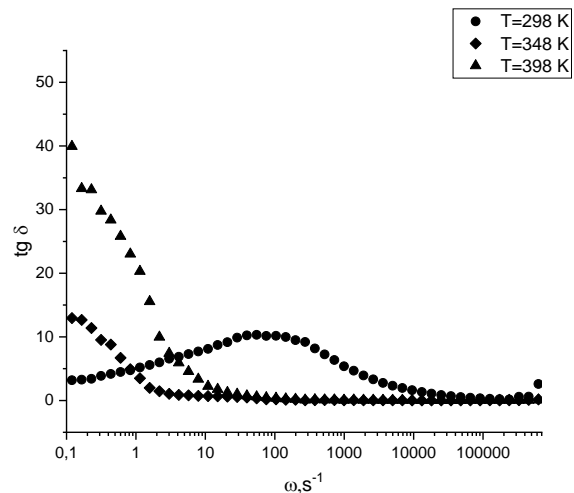


Рис. 6. Експериментальні залежності тангенса діелектричних втрат від частоти для декількох значень температури в зразках з $y = 0,8$.

Висновки

Застосований нами для дослідження поляризаційних процесів узагальнений закон Джоншера досить коректно описує експериментальні температурно-частотні залежності комплексної діелектричної проникності. На його основі можна проаналізувати утворення і еволюцію фрактальноподібної структури із зниженням температури досліджуваних зразків, оцінити середній розмір її зерен, отримати температурну залежність її діелектричної сприйнятливості, а також робити висновок про домінуючий в даному температурному інтервалі механізм провідності. Хоча необхідно

відмітити, що в нашому випадку час релаксації τ не відповідає максимуму кривої, що описує частотну залежність тангенса кута діелектричних втрат в області низьких частот, і має велике значення. На нашу думку, великі значення часу релаксації обумовлені наявністю сегнетоелектричних властивостей шпінелей, які виявлені в них в діапазоні температур 350 - 400 К [6].

Встановлено, що збільшення вмісту алюмінію в зразках веде до істотного зменшення температури за якої починається прояв різнорівневої дисперсної структури. При цьому частота яка відповідає максимуму кривої, що описує дисперсію тангенса кута діелектричних втрат понижується, тобто розмір фрактальноподібних утворень за даної температури буде більшим. А збільшення величини тангенса діелектричних втрат, яке на перший погляд протирічить тому очевидному факту, що збільшення

вмісту алюмінію в зразках зменшує стрибкову провідність внаслідок заміщення двовалентних іонів заліза на тривалентні іони алюмінію, можна пояснити тим що, якщо врахувати, що діелектрична проникність (ϵ') зменшується швидше ніж провідність (ϵ''), то тангенс діелектричних втрат закономірно буде зростати.

Вакалюк А.В. - аспірант кафедри матеріалознавства та нових технологій;

Вакалюк В.М. - к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики;

Гасюк М.І. - аспірант кафедри матеріалознавства та нових технологій;

Гасюк І.М. - д.ф.-м.н., професор кафедри матеріалознавства та нових технологій.

- [1] O.M. Uhorchuk, V.V. Uhorchuk, M.V. Karpets, L.S. Kaykan, B.Ja. Deputat, A.M.Boychuk, M.I. Hasyuk, *Journal of Nano- & Electronic Physics* 7(2), 02012 (2015).
- [2] V.O. Kotsyubinsky, V.V. Moklyak, A.B. Grubyak, P.I. Kolkovsky, A.H. Al-Saedi, *Journal of Nano-and Electronic Physics* 5(1), 01024 (2013).
- [3] B.K. Ostafiychuk, I.M. Gasyuk, V.V. Moklyak, B.Y. Deputat, I.P. Yaremiy, *Metal Physics and Newest Technologists* 32(2), 209 (2010).
- [4] B.K. Ostafiychuk, O.V. Kopaev, I.M. Gasyuk, *Functional Materials* 6(4), 686 (1999).
- [5] I.M. Gasyuk, V.V. Ugorchuk, L.S. Kaykan, B.J. Deputat, *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University* 1(1), 74 (2014).
- [6] B. Ostafiychuk, B. Deputat, L. Kaykan, V. Pylypiv and O. Ugorchuk, *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and applications (OMEE-2014, 2014)*. P. 115; <https://doi.org/10.1109/OMEE.2014.6912366>.
- [7] I.M. Gasyuk, A.V. Vakalyuk, V.M. Vakalyuk, *Materials Today: Proceedings* 35(4), 567 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.103>.
- [8] A.A. Volkov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedyev, A.S. Rakitin, *Solid State Physics* 32(2), 329(1990).
- [9] I.I. Popov, R.R. Nigmatullin, A.A. Khamzin, and I.V. Lounev, *Journal of Applied Physics* 112, 094107 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4764343>.
- [10] B.K. Ostafiychuk, I.M. Gasyuk, L.S. Kaykan, V.V. Uhorchuk, P.P. Yakubovskiy, V.A. Tsap, Yu. S. Kaykan, *Metal Physics and Newest Technologists* 36(1), 89 (2014).
- [11] M. Abdullah Dar, Khalid Mujasam Batoo, Vivek Verma, W.A. Siddiqui, R.K. Kotnala, J. Alloys and Compounds 493, 553 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.154>.

A.V. Vakalyuk¹, V.M. Vakalyuk², M.I. Hasiuk¹, I.M. Hasiuk¹

Mechanisms of Electrical Polarization of Disordered Systems Based on Al-Substituted LiFe-Oxospinel

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, ivan.hasiuk@pnu.edu.ua

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, Ukraine,

The temperature-frequency dependences of the dielectric permittivity and conductivity of Li₂O-Fe₂O₃-Al₂O₃ ceramics in the temperature range of 298 - 648 K were obtained by impedance spectroscopy. Their analysis indicates the presence of a fractal-like structure in the studied samples, the effect of which is manifested at low temperatures. To study the phenomenon of electric polarization associated with this structure, we used the generalized law of Jonscher. A significant dependence of the dispersion of dielectric and conductive properties of these spinel ceramics on the temperature and aluminum content in them was revealed.

Key words: impedance spectroscopy, spinel, fractal-like structure, frequency dispersion of dielectric constant, dielectric susceptibility, dielectric loss angle tangent, conductivity hopping mechanism.