

Б.Я. Депутат  
**Температурні залежності провідності керамік складу  
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  від вмісту алюмінію**

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 7601, Україна  
e-mail: [bdeputat@gmail.com](mailto:bdeputat@gmail.com)*

Метод імпедансної спектроскопії використано для дослідження температурних залежностей електрофізичних властивостей керамік складу  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Показано, що в цілому зі зростанням температури провідність збільшується, однак криві Арреніуса для систем зразків, в залежності від методу синтезу, вказують на домінування різних механізмів провідності в певних ділянках температур. Крім того, зі збільшенням вмісту алюмінію в системах значення енергії активації, при якій відбувається зміна механізму провідності, зміщується в бік вищих температур. Для зразків повільно охолоджених з пічкою виявлено існування в температурному діапазоні (350-400 К) сегнетоелектричних властивостей, що підтверджуються температурними залежностями дійсної частини діелектричної проникності.

**Ключові слова:** імпедансна спектроскопія, шпінель, енергія активації, криві Арреніуса, метод Мотта.

*Стаття постуила до редакції 10.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.*

## Вступ

Полікристалічні ферити є одночасно хорошими магнітними і діелектричними матеріалами, водночас складні залізовмісні оксиди, що містять літій, як рухливий катіон, привернули до себе увагу при використанні їх у виготовленні катодів для літійових джерел струму. Електричні властивості феритів залежать від ряду таких факторів, як метод приготування, умови спікання, хімічний склад, катіонний розподіл і мікроструктура матеріалу.

Опис електропровідності полікристалічних багатофазних феритових матеріалів є досить складною і не до кінця вирішеною задачею, що пов'язано із складною кристалохімічною структурою феритів, для яких відсутні достовірні зонні схеми та неоднорідність елементного складу в об'ємі матеріалу [1].

В полікристалічних феритах переважаючою є електронна провідність, яка може реалізуватися за допомогою двох механізмів: стрибкового та активаційного.

Згідно загальної моделі активаційного механізму електропереносу [1, 2], провідність здійснюється дрейфом в електричному полі вільних носіїв заряду, що генеруються в зону провідності або з валентної зони (власна провідність), або з донорних рівнів (домішкова провідність).

В попередніх роботах нами було досліджено фазовий склад, кристалічну будову 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 та їх електрофізичні характеристики при кімнатній температурі [4, 5, 6].

Метою даної роботи є дослідження температурних залежностей провідності синтезованого матеріалу та комплексної діелектричної проникності  $\epsilon^*$  даних твердих розчинів.

## I. Методика досліджень

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  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки ОЧ. 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).

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 25<sup>o</sup>С.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Стрибковий механізм електропровідності у феритах головним чином реалізується шляхом перескоку електрона між іонами того самого елемента, що може перебувати більш ніж в одному валентному стані, розподіленими випадковим чином у кристалографічно-еквівалентних позиціях ґратки [1, 3].

Оскільки відстань між двома металічними іонами у (В) позиції феритового матеріалу менша, ніж відстань між двома металічними іонами в (В) і (А) позиціях, перескок між (В) і (А) має значно меншу імовірність ніж для (В) – (В). Перескоку між А і А позиціями не існує, оскільки в А позиції є тільки іони  $\text{Fe}^{3+}$  і жодного  $\text{Fe}^{2+}$ , які формуються переважно тільки в В – позиціях шпінельного оксиду [34, 35].

В цілому провідність, що є суперпозицією перескокового і активаційного механізмів, може бути представлено у вигляді співвідношення [3, 7].

$$s = s_0(T) + s(w, T)$$

Перший член - це незалежне від частоти значення провідності на постійному струмі, викликане активаційним механізмом. Другий доданок - провідність, яка залежить від перескоку електронів по октаедричних позиціях.

Свідченням реалізації активаційного механізму електропровідності є наявність прямолінійної ділянки на температурній залежності питомої електропровідності, представленої в координатах  $\ln s(T^{-1})$ . Активаційна електропровідність описується рівнянням:

$$s = s_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$\Delta E$  – енергія активації процесу електропровідності в еВ,  $k$  – стала Больцмана,  $s_0$  – значення електропровідності при  $T = 0$  (апроксимоване значення).

Для визначення середніх енергії активації на краях прямолінійної ділянки температурної залежності електропровідності ставлять точки, з яких проводять нормалі до осей координат, тоді енергія активації визначається як:

$$\Delta E = \frac{\ln \frac{s_1 T_1 T_2}{s_2}}{k(T_1 - T_2)}$$

Температурні імпедансні спектри в координатах  $r'' = f(r')$  приведені на рис. 1.

Із збільшенням температури опір зразків зменшується, про що свідчить зменшення розмірів дуги годографа.

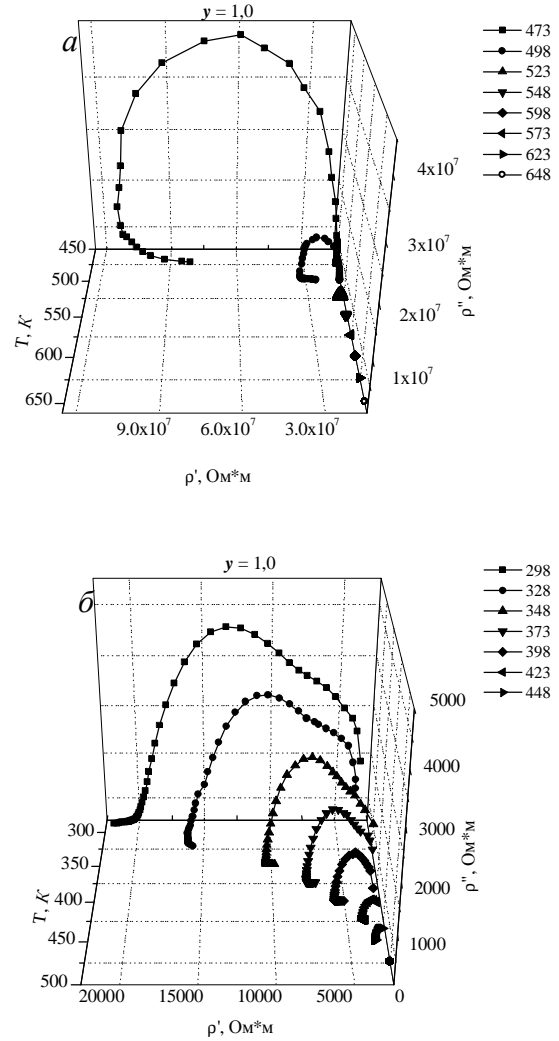


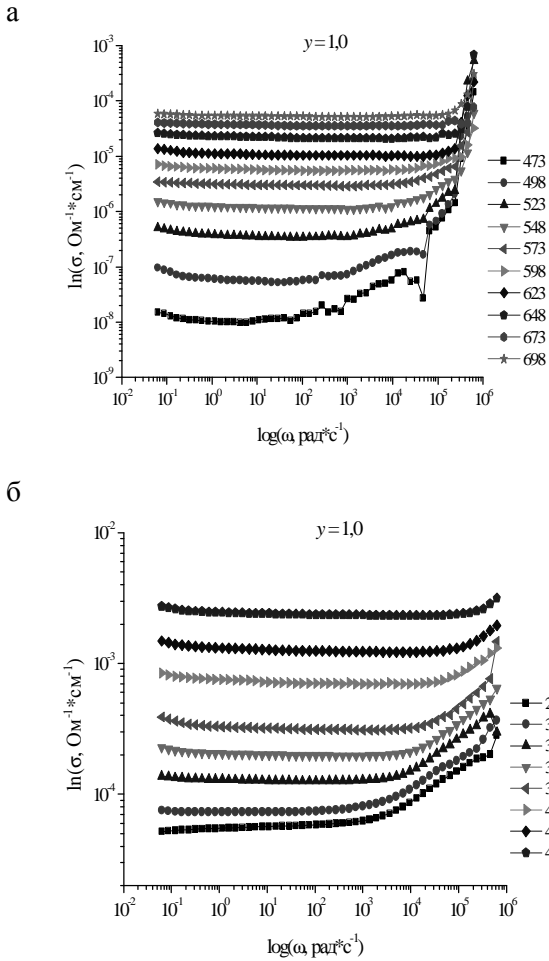
Рис. 1. Діаграми Найквіста для досліджуваних зразків при  $y = 1,0$ : а - Серія №1, б - Серія №2.

Для побудови кривих Арреніуса (залежність провідності від оберненої температури) необхідно було визначити значення провідності  $s_{dc}$  (провідність на постійному струмі) при різних температурах, що здійснювалося шляхом апроксимації частотної залежності дійсної частини провідності (рис. 2) за релаксаційною формулою Дебая [8]

$$s(w) = s_{dc} + A w^n$$

Залежності Арреніуса для систем зразків Серії №1 і Серії №2 (рис. 3) вказують на домінування різних механізмів провідності в певних температурних діапазонах.

Так, для системи зразків Серії №2 (рис. 3,б) всі криві Арреніуса характеризуються зміною нахилу апроксимуючої прямої при температурах  $T_k \approx 360$  К. При  $T > T_k$  переважаючим є активаційний механізм провідності, а при  $T < T_k$  – стрибковий.



**Рис. 2.** Частотні залежності дійсної частини провідності отримані при різних температурах: *a* - Серія №1, *б* - Серія №2.

Зі збільшенням вмісту алюмінію в системах значення температури зміни механізму провідності зміщується в бік вищих температур.

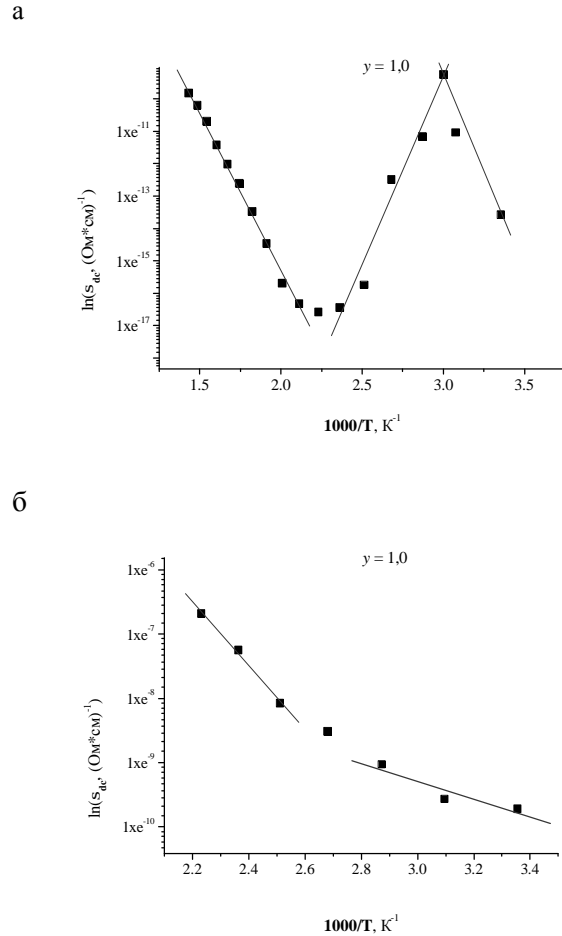
Енергії активації провідності, розраховані з температурних залежностей  $s(T)$ , наведено в табл. 1.

**Таблиця 1**

Залежність середніх значень енергії активації провідності  $\Delta E$  від вмісту алюмінію  $y$  (Серія №2)

$y$	0,1	0,3	0,6	0,8	1,0
$\Delta E_1$ , eV	0,14	0,33	0,30	0,33	0,43
$\Delta E_2$ , eV	0,09	0,14	0,09	0,13	0,12

Для визначення параметрів, що характеризують стрибковий механізм провідності застосовувалася теорія Мотта. Залежність провідності від температури в координатах Мотта  $(\ln s T^{\frac{1}{2}} \left( T^{-\frac{1}{4}} \right))$  також добре апроксимується прямою рис. 4. В цьому випадку для визначення провідності можна скористатись виразом [9]:



**Рис. 3.** Криві Арреніуса для систем зразків  $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Al_yO_4$ : *a* - Серія №1, *б* - Серія №2.

$$s = \frac{s_0}{T^{\frac{1}{2}}} \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right].$$

Параметр  $T_0$  визначається за формулою

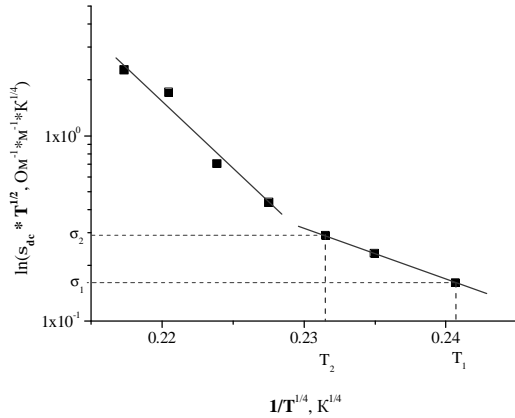
$$T_0 = \frac{18 \left( \frac{1}{a} \right)^3}{kN(E_F)},$$

$s_0$  – провідність матеріалу при  $T \rightarrow \infty$  і знаходиться з виразу

$$s_0 = e^2 a v_{fn} N(E_F),$$

де  $e$  – заряд електрона,  $a$  – радіус локалізації носія заряду,  $v_{fn}$  – частота коливань ґратки,  $N(E_F)$  – густина станів поблизу рівня Фермі.

Для визначення параметру  $s_0$  (і  $T_0$ ) використовується екстраполяція лінійної функції  $\ln s T^{\frac{1}{2}} \left( T^{-\frac{1}{4}} \right)$  до точки перетину, що відповідає значенню  $T_0$  (див. рис. 4).



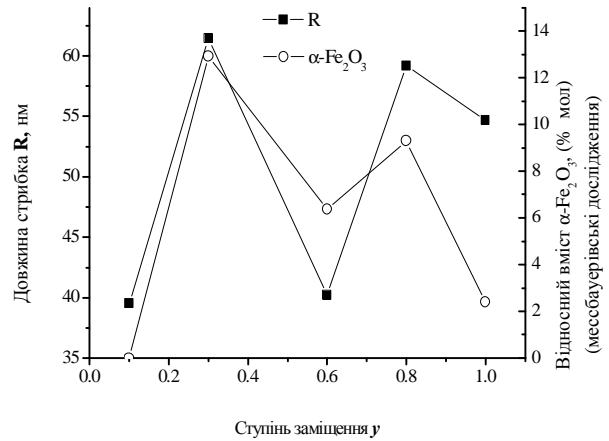
**Рис. 4.** Температурна залежність провідності в координатах Мотта для зразка  $y = 0,6$  Серії №2.

Виконання даної залежності в інтервалі температур  $T=295-350$  К свідчить про те, що перенесення заряду в досліджуваних системах здійснюється шляхом стрибкової провідності електронів із змінною довжиною стрибка по локалізованих станах, що лежать у вузькій смужі енергій поблизу рівня Фермі. У феритах-шпінелях такі стани створюються наявністю у еквівалентних кристалографічних позиціях гратки однойменних іонів з валентністю, що відрізняються на одиницю [8] (в даному випадку це іони  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ ). Відповідні валентні стани [10] мігрують по кристалу, і при достатньо високій концентрації іонів із змінною валентністю електропровідність має високе значення і характеризуються низькою енергією активації.

В рамках моделі стрибкового механізму середня довжина стрибка носія заряду для даної температури знаходиться з виразу [4]:

$$R = \frac{3}{8} a \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}}$$

З рівняння (4.13) видно, що з пониженням температури величина параметра  $R$  збільшується. При цьому відбувається [10] швидке спустошення локальних станів у забороненій зоні і помітну роль в процесі електропровідності починають відігравати перескоки носіїв по окремих домішкових рівнях без активації в зону провідності. В результаті зростає імовірність стрибків носіїв заряду на просторово більш віддалені, але енергетично більш близькі центри локалізації (іони  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ ), що є причиною зменшення енергії активації стрибка. Однак у випадку багатофазних систем, залежність енергії активації стрибкового механізму провідності, як і довжина стрибка від ступеня заміщення носить немонотонний характер. Спостерігається кореляція (рис. 5.) між цими параметрами і вмістом фази  $a - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .



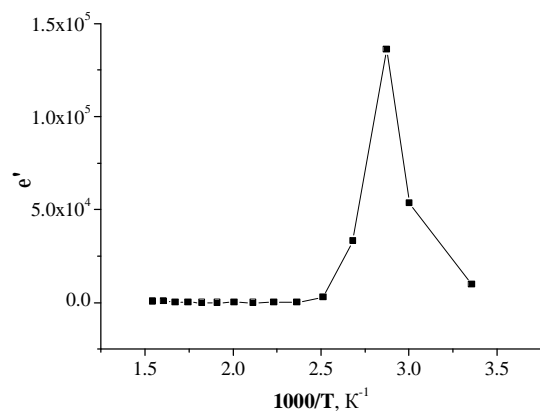
**Рис. 5.** Залежність довжини стрибка електрона та відносного вмісту фази  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  від параметра  $y$  для зразків Серії №2

Значення параметрів, що характеризують процес стрибкового перенесення заряду в синтезованих системах та відносний вміст фази  $a - \text{Fe}_2\text{O}_3$  в матеріалі наведено в табл. 2.

**Таблиця 2**

Параметри стрибкового перенесення заряду та значення відносного вмісту фази  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в залежності від параметра  $y$  для зразків Серії №2.

y	$\Delta E$ , еВ	Довжина стрибка R, нм		Відносний вміст фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , мол, %
		298 К	348 К	
0,1	0,09	39	38	0
0,3	0,14	61	59	12,9
0,6	0,09	40	39	6,4
0,8	0,13	59	57	9,3
1,0	0,12	55	53	2,4



**Рис. 6.** Температурна залежність дійсної частини діелектричної проникності  $\epsilon'$  для зразка  $y = 0,6$  Серії №1.

Для зразків Серії №1 на кривих Арреніуса спостерігається ділянка апроксимуючої кривої з додатнім нахилом до осі температур (рис. 3, б), подібної до металічної, що вказує на існування в температурному діапазоні (350-400 К) сегнетоелектричних властивостей, які підтверджені температурними залежностями дійсної частини діелектричної проникності (рис. 6), з яскраво вираженим піком при температурі переходу до сегнетоелектричного стану.

Для зразка з  $y = 0,6$  Серії №1 температурна область існування сегнетоелектричного стану обмежується двома точками фазового переходу. Додатній нахил залежності кривих Арреніуса зразків Серії №1 ( $y = 0,6; 0,8; 1,0$ ) в області температур, що відповідають сегнетоелектричному стану, пояснюється залишковою поляризацією мікробластей під дією зовнішнього поля. Оскільки в структурному відношенні зразки із вмістом Al ( $y = 0,6; 0,8; 1,0$ ) мають області розшарування, то в певній локальній області відрізняються і температури фазового переходу.

## Висновки

Температурні залежності провідності показали існування в синтезованих кераміках  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  двох механізмів електронної провідності. В околі температур 295-350 К домінує стрибковий механізм, енергія активації якого лежить в межах 0,10-0,1 еВ, а при  $T = 350-475$  К активаційний,  $\Delta E \sim 0,35$  еВ. Причому для зразків Серії №2 зі збільшенням вмісту алюмінію температура зміни механізму провідності зміщується в бік вищих температур за рахунок зростання ширини забороненої зони.

Для зразків Серії №1 на температурних залежностях провідності виявлено подібну до металічної провідність, що вказує на існування в температурному діапазоні 350-400 К сегнетоелектричних властивостей, підтверджених результатами температурної залежності дійсної частини діелектричної проникності з яскраво вираженим піком при температурі ( $T \sim 360$  К) переходу до сегнетоелектричного стану.

**Депутат Я.Б.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної та прикладної фізики

- [1] M. Abdullah Dar, Khalid Mujasam Batoo, Vivek Verma, W.A. Siddiqui, R.K. Kotnala, *Alloys and Compounds* 493, 553 (2010).
- [2] B.K. Ostafijchuk, I.M. Gasjuk, L.S. Kajkan, B.Ja. Deputat, *Physics and chemistry of solid state* 8(3), 471 (2007).
- [3] M.H. Abdullah, A.N. Yusoff, *J. Alloys and Compounds* 233, 129 (1996).
- [4] B.K. Ostafijchuk, I.M. Gasjuk, V.V. Mokljak, B.Ja. Deputat, I.P. Jaremij, *Metallofizika i novejschie tehnologii* 32(2), 209 (2010).
- [5] M.P. Mazur, I.M. Gasjuk, B.Ja. Deputat, L.S. Kajkan, V.V. Ugorchuk, *Metodi ta priladi kontrolju jakosti* 27, 86, (2011).
- [6] I.M. Gasjuk, M.P. Mazur, B.Ja. Deputat, L.S. Kajkan, V.V. Ugorchuk, *Physics and chemistry of solid state* 12(4), 894 (2011).
- [7] Samy A. Rahman, *Egypt. J. Solids* 29(1), 131 (2006).
- [8] S.F. Mansour, *Egypt. J. Solids* 28(2), 263 (2005).
- [9] A.V. Malyshev, V.V. Peshev, A.M. Pritulov, *Fizika tverdogo tela* 26(1), 185 (2004).
- [10] B.I. Shklovskij, A.L. Jefros, *Jelektronnye svojstva legirovannyh poluprovodnikov* (Москва, Nauka, 1979).

B.J. Deputat

## Temperature Dependences Conductivity of Ceramics with Composition $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ from the Content of Aluminium

*The Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15 Karpatska St., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine, e-mail: [bdeputat@gmail.com](mailto:bdeputat@gmail.com)*

The method of impedance spectroscopy was used for research temperature dependences of electrophysical properties ceramic with composition  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . It is shown that in general with increasing temperature conductivity increases, however, the Arrhenius curves for systems designs, depending on the method of synthesis, show the dominance of different mechanisms of conduction in some areas temperatures. In addition, with increasing content of aluminum in engines activation energy at which the change in the mechanism of conductivity shifts to higher temperatures. For samples slowly cooled with the oven was detected existence in the temperature range (350-400 K) ferroelectric properties, which are confirmed by temperature dependencies of the real part of the dielectric constant.

**Keywords:** impedance spectroscopy, spinel, activation energy, Arrhenius curves, the method of Mott.