

УДК 541.135, 541.136

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЙ-ЗАМЕЩЕННОЙ ЛИТИЙ-ЖЕЛЕЗНОЙ ШПИНЕЛИ НА ОСНОВЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИМПЕДАНСНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Б. К. Остафийчук<sup>1,2</sup>, И. М. Гасюк<sup>1</sup>, Л. С. Кайкан<sup>1,2</sup>, В. В. Угорчук<sup>1</sup>, П. О. Сулым<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника,  
ул. Шевченко, 57, Ивано-Франковск, 76000, Украина

<sup>2</sup>Совместная научно-исследовательская лаборатория физики магнитных пленок  
Института металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины и Прикарпатского национального  
университета им. В. Стефаника, ул. Шевченко, 57, Ивано-Франковск, 76000, Украина

E-mail: uhorchuk@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.07.10 г.

Приведены результаты измерений спектров импеданса поликристаллических образцов магний-замещенной литий-железной шпинели состава  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$  в частотном диапазоне  $10^{-2}$ – $10^5$  Гц в интервале температур 295–723 К. Обнаружено, что поведение температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости от температуры свидетельствует о процессах активизации электронных переходов между ионами железа различной валентности и сопровождается переориентацией диполей в переменном поле.

При высоких температурах ( $T > 573$  К) выявлен доминирующий вклад электропроводности на постоянном токе. Энергии активации проводимости в области низких (295–473 К) и высоких (473–723 К) температур составляют 0.3 и 0.4 эВ соответственно. Различие значений энергии активации возрастает с увеличением частоты и составляет на частоте  $f = 10^5$  Гц ~55%. Проведено исследование составляющих комплексного электрического модуля диэлектрической поляризации, дающее возможность разделения электронной и ионной составляющих проводимости.

*Ключевые слова:* проводимость, шпинель, формула Дебая, тангенс потерь.

Cite measuring result spectrum impedance of polycrystalline samples Mg-replace lithium-iron spinel structure  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$  in the frequency range  $10^{-2}$ – $10^5$  Hz in temperature range 295–723 K. Displayed, that conduct temperature dependence real part of dielectric conductivity from temperature affirm about process activation electron transition between ions of iron varied valence and accompany reorientation dipole in variable field.

At high temperatures ( $T > 573$  K) make apparent dominating contribution of electro conductivity on direct current. Activation energy of conductivity in low (295–473 K) and high (473–723 K) temperatures region put accordingly 0.3 and 0.4 eV. Distinction value activation energy grows with increase frequencies and form on a frequency  $f = 10^5$  Hz ~55%. Take a research components complex electrical module of dielectric polarization, enabling division electronic and ionic part of conductivity.

*Key words:* conductivity, spinel, Debye's formula, losses tangent.

### ВВЕДЕНИЕ

Эффективность работы литиевых источников тока циклического режима работы в большой степени зависит от особенностей структуры электродов (в частности, катода) и транспортных свойств ионов лития в матрице «хозяина». Литий-железные сложные оксиды структуры шпинели обладают плотноупакованной каркасной решеткой, благоприятной для электростимулированной диффузии лития [1] в процессе электрохимической интеркаляции. Транспортные свойства лития в таких структурах определяются как энергией активации носителей, так и преобладанием ионного типа проводимости по сравнению с электронным.

Известно [2], что ферритовые шпинельные материалы обладают достаточно низким значением удельной проводимости. Так, для соединений  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  [3] при температуре 770 К значение удельной проводимости не превышает  $10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>, что

объясняется тем, что в их структуре координационные полиэдры лития являют собой плотноупакованные тетраэдры, в которых подвижность лития довольно низкая. Гетеровалентное замещение литий-железной шпинели, в которой ионы лития занимают октаэдрические позиции, позволяет совершить перераспределение катионов по подрешеткам. Так, даже незначительное введение ионов магния [4] вызывает рекомбинационное смещение катионов ближайших полиэдров, а именно: ион железа  $\text{Fe}^{3+}$ , первоначально находившийся в тетраэдрическом окружении, замещается ионом  $\text{Li}^+$ , а сам переходит в свободную ближайшую октаэдрическую позицию. Такое перераспределение вызывает локальную перестройку лигандного окружения (как тетраэдрического, так и октаэдрического), что сопряжено с образованием дефектов, которые, очевидно, будут влиять на проводимость и диэлектрические свойства данного материала. Подобный механизм перестройки решетки изучался в работе

[5], где показано, что высокие значения энергии активации  $\sim 1,4$  эВ в соединениях  $\text{Li}_{2x}\text{Zn}_{2-3x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$  ( $0.33 \leq x \leq 0.67$ ) вызваны процессами разупорядочения структуры, связанными с перераспределением лития между свободными и занятыми позициями, поскольку присутствие лития в октаэдрических позициях является неблагоприятным для ионного переноса. Кроме этого, увеличенное содержание  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрических позициях (что определяется условиями синтеза, а именно увеличением температуры спекания и высокими скоростями охлаждения) является причиной возрастания электронной составляющей проводимости, реализуемой за прыжковым механизмом [5, 6].

Поскольку тип электропроводности и порядок ее величины влияют на процессы обратимого внедрения лития в шпинельную структуру, в настоящей работе проведены температурно-частотные исследования электрических свойств магний-замещенных литий-железных шпинелей состава  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$ , являющимися перспективными материалами катодов литиевых источников тока [7].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез образцов производился по стандартной керамической технологии двойного спекания из исходных оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и гидроксида лития  $\text{LiOH}$  марки чда [8, 4]. Рентгеноструктурные исследования синтезированных соединений показали однофазность полученных образцов, принадлежащих к пространственной группе  $\text{Fd}3\text{m}$ . Катионное распределение в подрешетках шпинели, полученное по методу Ритвельда, на основе катионного распределения ионов железа и магния, а также условия электронейтральности дало возможность обнаружить, что ионы лития находятся как в окта-, так и тетрапозициях [4]. В этой же работе методом мессбауэровской спектроскопии были подтверждены результаты рентгеноструктурных исследований.

Проводимость на переменном токе, тангенс потерь, действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости определяли на основе экспериментальных зависимостей полного комплексного импеданса, полученных на спектрометре Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в диапазоне частот 0.01–100 кГц. Температурные кривые получены на основе импедансных исследований в режиме пошагового нагрева с изотермической выдержкой после каждых 50 градусов в диапазоне температур 295–723К.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены импедансные спектры системы  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$  в координатах Найквиста для различных температур. Графики пара-

метрических зависимостей  $\rho'' = f(\rho')$ , где  $\rho'$  и  $\rho''$  – удельные значения действительной и мнимой частот комплексного сопротивления как функции частоты, имеют форму одной арки (дуги) для всех значений температуры образца исследуемого состава, значения удельного сопротивления образцов сильно уменьшаются с увеличением температуры.

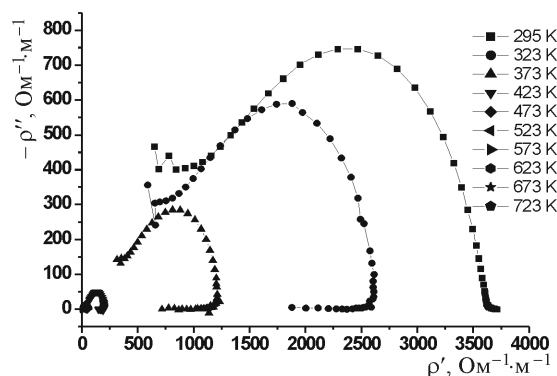


Рис. 1. Температурные зависимости годографов импеданса для системы  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$

Температурные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  составляющих диэлектрической проницаемости магний-замещенной литий-железной шпинели при разных частотах приведены на рис. 2.

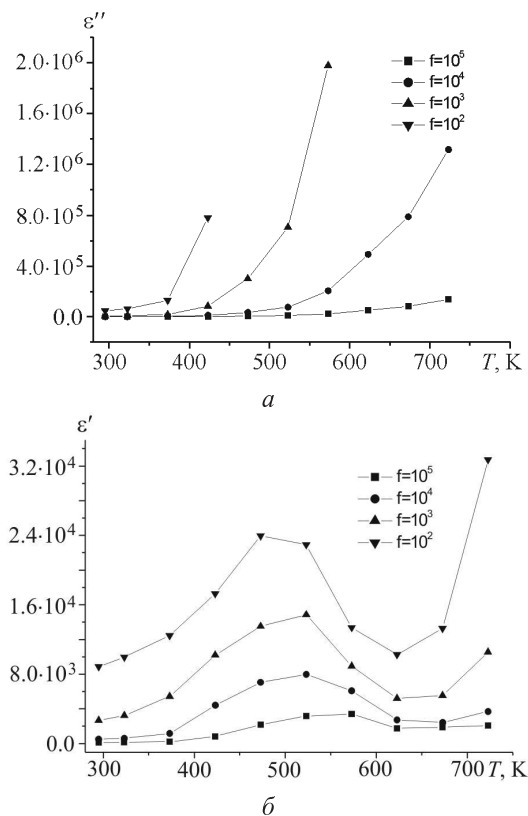


Рис. 2. Температурные зависимости мнимой (а) и действительной (б) частей диэлектрической проницаемости при частотах  $10^2 - 10^5$  Гц

Зависимости  $\epsilon''(T)$  описываются плавными кривыми, ход которых имеет различный характер в области низких и высоких температур. С увеличением температуры выше 400К мнимая часть диэлектрической проницаемости возрастает сильнее с уменьшением частоты. Зависимости  $\epsilon'(T)$  действительной части диэлектрической проницаемости характеризуются наличием пика, положение которого с увеличением частоты смещается в сторону высоких температур и сопровождается уменьшением его интенсивности. Выше температуры 625К для всех частот зависимости  $\epsilon'(T)$  опять возрастают, и такая тенденция сохраняется в пределах исследуемой температурной области. Зависимости  $\epsilon'(T)$ ,  $\epsilon''(T)$  от частоты и температуры  $T$  для поликристаллических ферритов [9] принято интерпретировать в рамках модели междуслоевой поляризации и междуслоевой поляризации с участием поверхностного состояния междузёренных границ. Одной из основных причин возникновения междуслоевой поляризации является процесс электропереноса. Очевидно, при определенной температуре (в нашем случае это 475–575К) активизируются электронные переходы между ионами переменной валентности ( $\text{Fe}_{\text{окта}}^{2+} + \text{Fe}_{\text{окта}}^{3+} \rightarrow \text{Fe}_{\text{окта}}^{3+} + \text{Fe}_{\text{окта}}^{2+}$ ) и такая перезарядка пар ионов является процессом переориентации диполей в переменном поле. Можно предположить, что возрастание  $\epsilon'(T)$  обусловлено поляризацией или (что в данном случае является более вероятным) перезарядкой пар в составе электрических доменов, которые спонтанно образовались при данной температуре вследствие влияния внешнего приложенного электрического поля. Если исходить из такого предположения, то становится понятным, что при увеличении температуры образца такие домены разрушаются вследствие увеличения вклада теплового движения ионов, и, как это видно на рис. 2, б, наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости. Незначительное увеличение  $\epsilon'(T)$  при температурах, превышающих 625К, очевидно, вызвано индивидуальной перезарядкой пар разновалентных ионов железа. Однако поскольку скорость изменения температурной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости (особенно на низких частотах) на несколько порядков превышает скорость изменения температурной зависимости действительной части, то указанные особенности не отражаются на частотных зависимостях тангенса потерь ( $\text{tg } \delta$ ), приведённых на рис. 3.

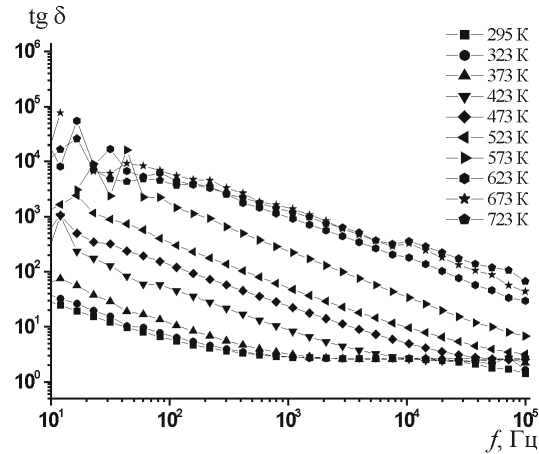


Рис. 3. Частотные зависимости тангенса потерь ( $\text{tg } \delta$ ) при различных температурах

Общей тенденцией для всех кривых является то, что с возрастанием частоты значения ( $\text{tg } \delta$ ) убывают для всех исследуемых температур. Характерное возрастание диэлектрических потерь с уменьшением частоты является признаком проявления электропроводности постоянного тока.

Для анализа указанного эффекта были построены частотные зависимости действительной  $\sigma'$  и мнимой  $\sigma''$  составляющих удельной проводимости при различных температурах съемки (рис.4).

В полулогарифмическом масштабе кривые  $\sigma''(f)$  практически линейны в области низких частот. При переходе в область высоких частот  $f > 10^2$  Гц величины  $\sigma''$  начинают возрастать, причём в зависимости от температуры это возрастание носит немонотонный характер. Так, максимальное возрастание проявляется при температуре 423К, а при  $T < 423\text{К}$  существенно отклонения зависимости  $\sigma''(f)$  от линейности не наблюдается.

Поведение действительной части удельной проводимости имеет свои особенности. Так, эффект отклонения от линейной зависимости проявляется для низких температур при частотах  $f > 10^2$  Гц. Причем с возрастанием температуры правая граница линейной зависимости смещается в область более высоких частот. При температурах выше 573К эти зависимости вполне горизонтальны, что свидетельствует о наличии в данных структурах  $dc$ -электропроводности (электрическая проводимость на постоянном токе). Вклад  $dc$ -проводимости в диэлектрический отклик возрастает с температурой и при  $T > 573\text{К}$  становится доминирующим.

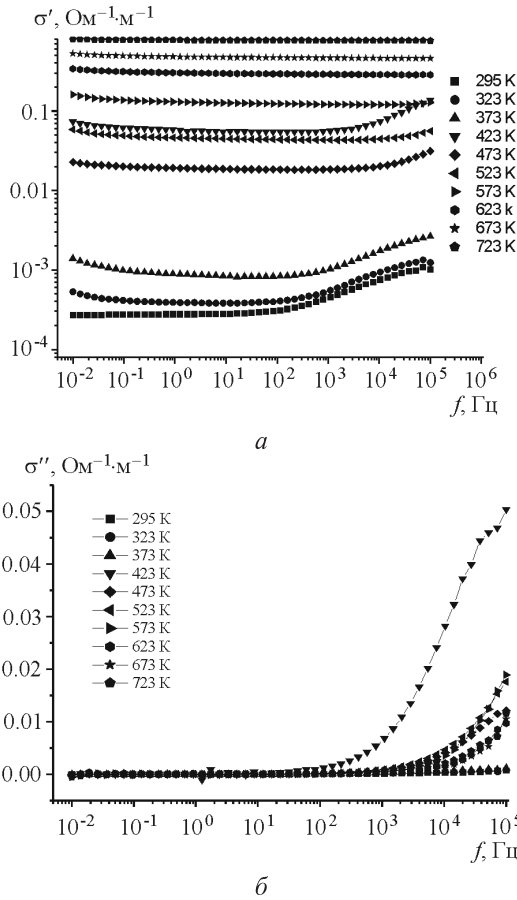


Рис. 4. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей удельной проводимости при различных температурах

Для оценки величины  $dc$ -проводимости при различных температурах были построены диаграммы  $\sigma''(\sigma')$  (рис.5).

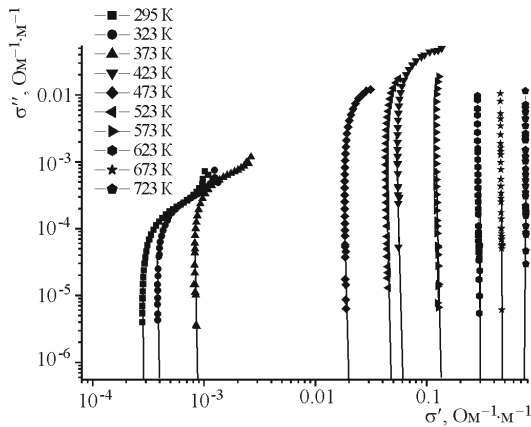


Рис. 5. Диаграммы  $\sigma''(\sigma')$  при различных температурах

В области низких частот эти зависимости приближаются к линейным. Экстраполируя их

до пересечения с осью абсцисс, можно непосредственно найти  $\sigma_{dc}$  для каждой выбранной температуры. Значения  $\sigma_{dc}$  также можно найти аппроксимацией частотной зависимости  $\sigma'(f)$  известной релаксационной формулой Дебая [10]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (1)$$

где  $\sigma_{dc}$  – проводимость на постоянном токе,  $A$  и  $n$  – параметры, зависящие от температуры. Коэффициент пропорциональности  $A$  описывается формулой [10]

$$A = \frac{nq^2\delta^2\nu}{6k_B}, \quad (2)$$

где  $n$ ,  $q$ , и  $\delta$  – соответственно концентрация, заряд и длина свободного пробега носителей,  $\nu$  – частота колебаний ионов в узлах решетки,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Второе слагаемое в формуле (1) представляет собой поляризационную составляющую удельной проводимости. Значения  $\sigma_{dc}$ , полученные обоими методами, совпадают в пределах погрешности (таблица).

Значения  $\sigma_{dc}$ , полученные различными способами ( $\sigma_{dc}^*$  получена из зависимости  $\sigma''(\sigma')$ , а  $\sigma_{dc}^{**}$  – из релаксационной формулы Дебая) при различных температурах, и значения  $\Delta E_{dc1}$  и  $\Delta E_{dc2}$ , отвечающие высокотемпературной и низкотемпературной областям

T, K	$\sigma_{dc}^* \cdot 10^{-4}$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	$\sigma_{dc}^{**} \cdot 10^{-4}$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	$\Delta E_{dc}$ , эВ
295	2.69	2.5	0.33
323	4.04	3.5	
373	9.0	8.0	
423	51.0	48.0	
473	191.0	180.0	
523	443.0	420.0	0.38
573	1200.0	1195.0	
623	2800.0	2820.0	
673	4500.0	4480.0	
723	7650.0	7680.0	

Анализ полученных данных показал, что электропроводимость на постоянном токе магний-замещенных литий-железных шпинелей при комнатной температуре составляет  $\sigma_{dc} \sim 3 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>. Температурная зависимость  $\sigma_{dc}$  хорошо описывается уравнением

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_{dc0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{dc}}{k_B T}\right) \quad [11],$$

где  $\sigma_{dc0}$  – аппроксимированное значение  $\sigma_{dc}$  на нулевую температуру,  $\Delta E_{dc}$  – энергия активации носителей заряда постоянного тока,  $k_B$  – постоянная Больцмана. На рис. 6 приведена кривая Аррениуса, на которой видно, что отрезки прямых, описывающих данную зависимость, имеют различный наклон в области низких и высоких температур; этим прямым соответствуют разные значения энергии активации проводимости постоянного тока (см. таблицу).

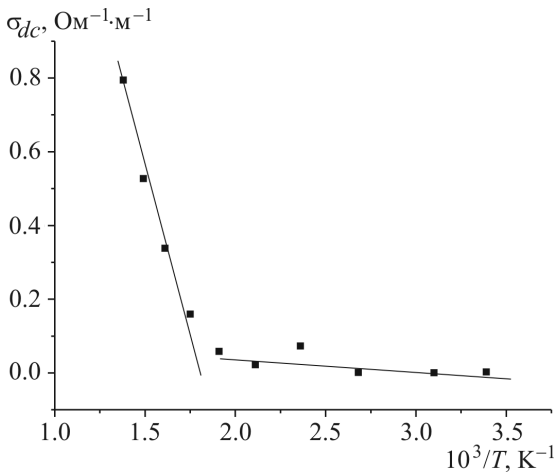


Рис. 6. Кривая Аррениуса при постоянном токе

Аналогичные зависимости были построены для различных частот, и на их основе была рассчитана энергия активации носителей тока в этих частотных диапазонах. Интересно отметить, что характерное поведение кривой Аррениуса сохраняет свой типичный вид для всех частот. Зависимости энергий активации  $\Delta E_{dc1}$  и  $\Delta E_{dc2}$  от частоты внешнего поля приведены на рис. 7.

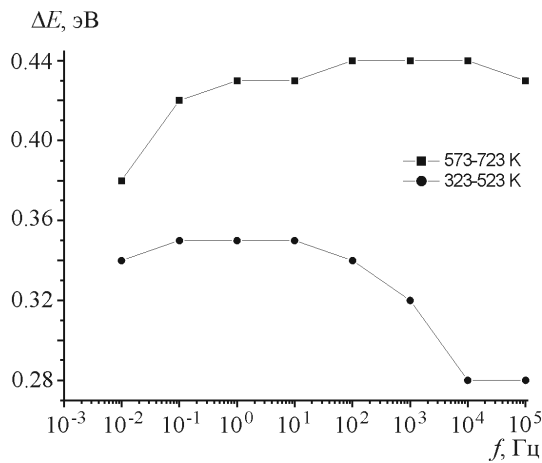


Рис. 7. Зависимость энергии активации от частоты внешнего поля

Характерно, что для высокотемпературной области значения энергии активации для магний-замещенных литий-железных шпинелей близки между собой, составляют  $\sim 0.4$  эВ и почти не зависят от частоты внешнего поля, а для низкотемпературной области значение  $\Delta E$  уменьшается с увеличением частоты. Прыжок  $\Delta E$  на постоянном токе составляет приблизительно 12% и увеличивается с увеличением частоты, достигая изменения при  $f = 105$  Гц приблизительно 55%, что может быть свидетельством [12] изменения механизма проводимости (вида носителей заряда и/или характера их перемещений во внешнем поле). Величина прыжка энергии активации, очевидно, определяется как природой атомов, образующих кристаллическую решетку, так и технологическими приемами получения материала. В случае нестехиометрических сложных оксидов шпинельного типа малая величина энергии активации носителей заряда постоянного тока обусловлена дефектами кристаллической решетки, образующимися при гетеровалентном замещении. В частности, такими дефектами могут быть как вакансии в шпинельных подрешетках, связанных с отклонениями от стехиометрии, и с возможным частичным восстановлением  $\text{Fe}^{2+} + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Li}^0$ , вызванным присутствием лития.

Найденные значения  $\sigma_{dc}$  позволяют определить комплексный электрический модуль  $M_{ac}^* = M'_{ac} + jM''_{ac}$ , связанный только с диэлектрической поляризацией, то есть он не содержит вклада  $\sigma_{dc}$ . Комплексная удельная проводимость, обусловленная только диэлектрической поляризацией, определяется выражением [12]

$$\sigma_{ac}^* = (\sigma' - \sigma_{dc}) + j\sigma'' \quad (3)$$

Составляющие комплексного электрического модуля диэлектрической поляризации, соответственно равны:

$$M'_{ac} = \frac{\epsilon_0 \omega \sigma''}{(\sigma' - \sigma_{dc})^2 + \sigma''^2}, \quad (4)$$

$$M''_{ac} = \frac{\epsilon_0 \omega (\sigma' - \sigma_{dc})}{(\sigma' - \sigma_{dc})^2 + \sigma''^2}. \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) были рассчитаны частотные зависимости  $M'_{ac}$  и  $M''_{ac}$  (рис. 8) и построены диаграммы  $M''_{ac}(M'_{ac})$  в комплексной плоскости (рис. 9, 10)

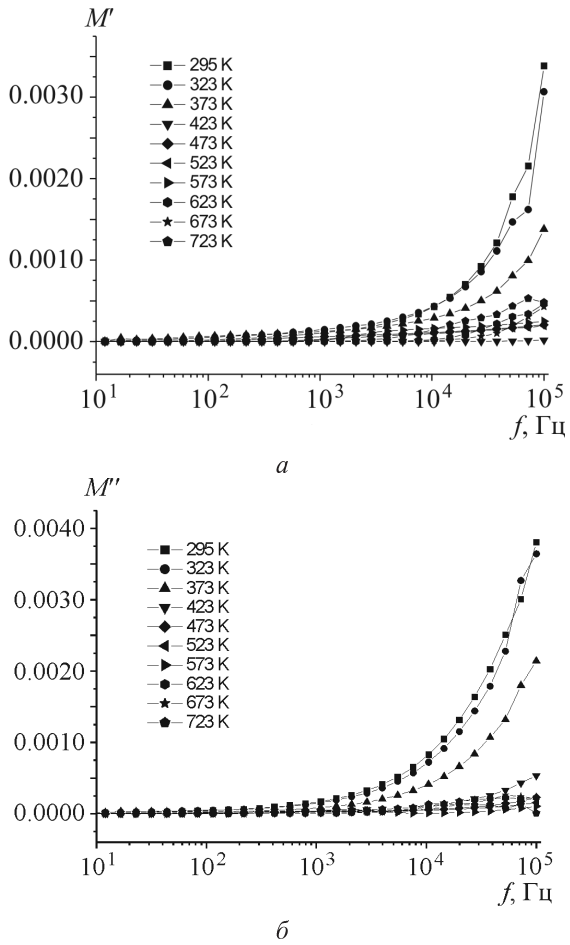


Рис. 8. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексного электрического модуля без учёта проводимости постоянного тока

Из рис. 8, б видно, что при высоких температурах  $> 473\text{K}$  мнимая часть электрического модуля практически не зависит от частоты внешнего поля, что свидетельствует о слабой дисперсии проводимости; при этих температурах основной вклад в проводимость вносит электронная составляющая. Для температур  $< 473\text{K}$  в диапазоне частот  $f \geq 102$  Гц зависимость  $M''(f)$  возрастает, причем скорость возрастания уменьшается с увеличением температуры. Слабо выраженный максимум для температур  $323\text{K}$  и  $473\text{K}$ , очевидно, связан с проводимостью, обусловленной диффузионной подвижностью ионов лития на границах зёрен. К сожалению, исследуемый диапазон частот оказался недостаточным для разделения вкладов в проводимость зёрен, что, очевидно, должно было наблюдаться при более высоких частотах. Для более корректного разделения вклада в проводимость зёрен

и междузёренных границ необходимо проведение дополнительных исследований.

Из положения высокочастотных максимумов на зависимости  $M''(f)$  при температурах  $323\text{K}$  и  $623\text{K}$  было определено наиболее вероятное время релаксации  $\tau$  указанных составляющих диэлектрической поляризации из соотношения

$$2\pi f_m \tau = 1, \quad (6)$$

что составляет приблизительно  $\tau = 10^{-6}$  с. Поскольку температурные зависимости  $M'_{ac}$  достаточно хорошо описываются релаксационной формулой Дебая, для нее была найдена энергия активации  $\Delta E_m$ , которая приблизительно равна  $0.26$  эВ. Близкие значения  $\Delta E_{dc}$  и  $\Delta E_m$  в высокотемпературном диапазоне свидетельствуют о взаимосвязи  $dc$ -электропроводности и диэлектрической релаксации при высоких температурах.

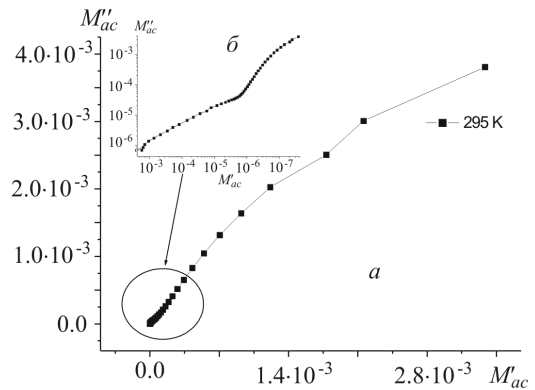


Рис. 9. Зависимость в линейном масштабе (а) и в логарифмическом (вставка) (б)

На параметрической диаграмме  $M''_{ac}(M'_{ac})$  (параметр  $f_m$ ) (см. рис. 9) для комнатной температуры видно, что с уменьшением частоты резко возрастает вклад мнимой части диэлектрической поляризации, что свидетельствует об отклонении от дебаевского типа релаксации и ассоциируется с взаимодействием релаксирующих диполей. В логарифмическом масштабе (см. рис. 9, а) эту зависимость можно представить в виде двух окружностей с центрами, лежащими ниже оси абсцисс, причем низкочастотная ветвь имеет более высокое смещение по сравнению с высокочастотной.

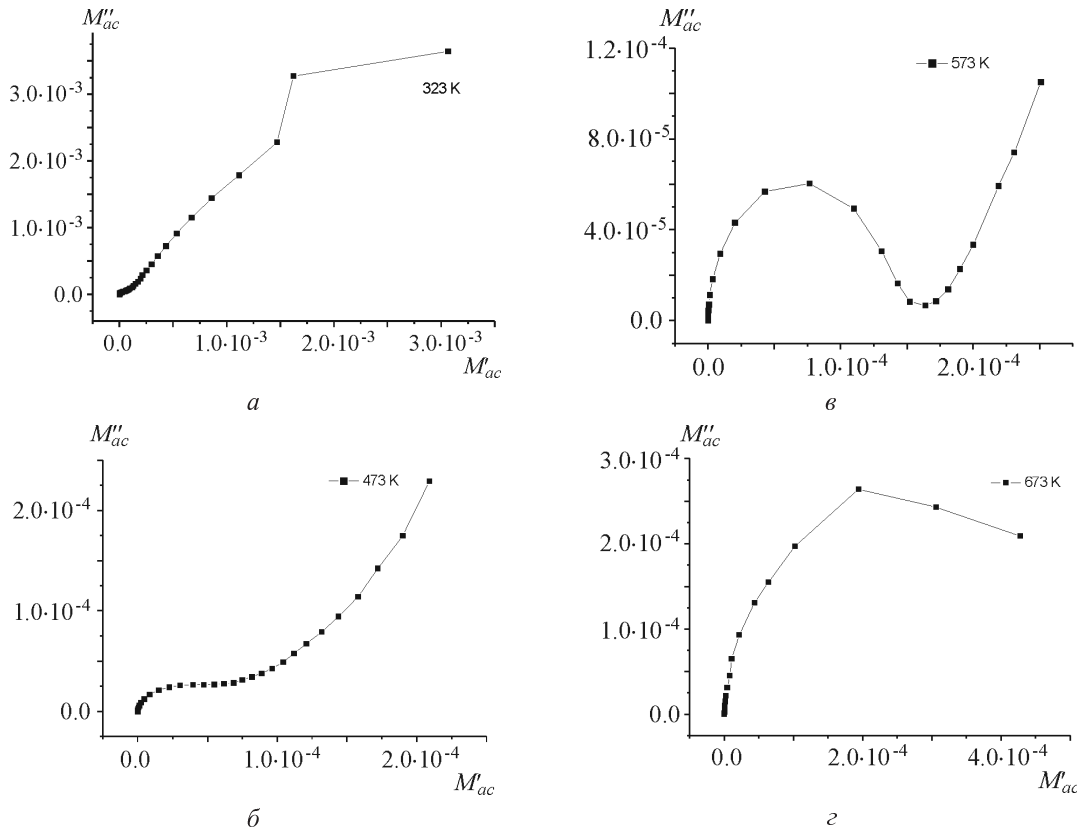


Рис. 10. Зависимость для температур *a* – 323, *б* – 473, *в* – 523, *г* – 673К

При высоких температурах  $>523\text{K}$  (см. рис. 10) низкочастотная область дает резкий спад, что свидетельствует о сильной температурной зависимости этой составляющей. С возрастанием температуры от 323К до 573К комплексная зависимость  $M''_{ac}(M'_{ac})$  разделяется на две области – высокочастотную и низкочастотную. Высокочастотная область представляет собой дугу полуокружности, более ярко выраженную при высоких температурах (523К), а низкочастотная – образует отрезок прямой с углом наклона к оси абсцисс приблизительно  $45^\circ$ . При температурах выше 623К наблюдается только деформированная дуга, что, очевидно, можно объяснить возрастающим вкладом в ионную проводимость границ зёрен, по которым вследствие накопления значительного количества структурных дефектов облегчается диффузия ионов лития.

Принято считать [13], что составляющая электрического модуля, сильно зависящего от температуры, определяет вклад в диэлектрическую поляризацию зёрен керамики, а составляющая, слабо зависящая от температуры – вклад границ зёрен.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа импедансных спектров показано, что поведение температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости характеризуется наличием максимума в диапазоне температур 475–575 К, что, очевидно, связано с процессами активизации электронных переходов между ионами переменной валентности и сопровождается переориентацией диполей в переменном поле.

Характерный вид частотных зависимостей  $\sigma'$  свидетельствует о наличии в магни-замещенной литий-железной шпинели состава  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$   $dc$ -электропроводности, вклад которой возрастает с температурой и при  $T > 573\text{K}$  ее вклад в проводимость становится доминирующим. Данный эффект нивелирует вклады механизмов диэлектрической поляризации полной комплексной проводимости. На основе зависимостей  $\sigma(f)$  и диаграмм  $\sigma''(\sigma')$  была проведена оценка  $\sigma_{dc}$  как функции температуры. Поведение  $\sigma_{dc}(T)$  хорошо описывается экспоненциальным активационным законом

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_{dc0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{dc}}{k_B T}\right).$$

Энергия активации носителей в диапазоне температур 323–523К составляет  $\Delta E \sim 0.3$  эВ, а в окрестностях температур 523–723К – 0.4 эВ. С увеличением частоты различие между энергиями активации возрастает и при частоте  $f \sim 10^5$  Hz эта разность составляет 55%, причём для низкотемпературного отрезка наблюдается дисперсия энергии активации ( $\Delta E$  уменьшается с увеличением частоты). Невысокое значение энергии активации носителей заряда постоянного тока данной системы, очевидно, вызвано дефектами кристаллической решётки, образованными вследствие гетероэпитаксиального замещения.

Учёт  $\sigma_{dc}$  позволил определить составляющие электрического модуля, связанного только с диэлектрической поляризацией, и сделать предположение касательно возможного разделения вклада в процессы диэлектрической поляризации зёрен и границ зёрен, а также указать соответствующие частотные диапазоны их проявления.

*Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) и МОН Украины (М/130-2009).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Islam M.S.* // J. of Solid State Chemistry. 1988. Vol. 77. P. 180–189.
2. *Mansour S.F.* // Egypt. J. Solids. 2005. Vol. 28, № 2. P. 263–273.
3. *Поротников Н.В., Чабан Н.Г., Петров К.И.* // Неорганические материалы. 1982. Т. 18. С. 1066–1067.
4. *Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Яремій І.П.* // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. 2009. Вип. 438. С. 100–106.
5. *Леонидов И.А., Леонидова О.Н.* // Журн. структурной химии. 2004. Т. 45. С. 277–283.
6. *Мальцев А.В., Пешев В.В., Притулов А.М.* // Физика твёрдого тела. 2004. Т. 46. С. 185–1888.
7. Пат. 24934. Украина, МПК H01M 4/00. Катодный материал для литий-ионного электричного элемента струму.
8. *Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Депутат Б.Я., Морушко О.В.* // Фізика і хімія твердого тіла. 2006. Т. 7. С. 202–206.
9. *Mazen S.A., Metawe F., Mansour S.F.* // J. Appl. Phys. D. 1997. Vol. 30. P. 1799–1808.
10. *Поплавко Ю.М.* // Физика диэлектриков. М.: Высш. шк., 1980.
11. *Дуда В.М., Баранов А.И., Ермаков А.С.* // Физика твёрдого тела. 2006. Т. 48. С. 59–63.
12. *Олехнович Н.М., Салак А.Н.* // Физика твёрдого тела. 2009. Т. 51. С. 547–553.
13. *Sinclair D.C., West A.R.* // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. P. 3850–3855.