

05.2;12

©1994

ПОЛЯРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 

В.И. Гаверилюк

Пентаоксид ванадия благодаря своей открытой кристаллической структуре с достаточно большими междоузлиями, в которые при комнатной температуре могут быть внедрены из электролита небольшие ионы ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ), являются перспективным материалом для применения в электрохромных устройствах [1] и литиевых источников тока [2].

В настоящей работе исследована электрическая проводимость поликристаллического порошка  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , синтезированного электрохимическим внедрением лития в пентаоксид ванадия и проведен анализ полученных результатов на основе теории поляронов малого радиуса (ПМР).

Внедрение лития в  $\text{V}_2\text{O}_5$  проводили, пропуская через электрохимическую ячейку определенный заряд ( $j = 0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) при катодной поляризации оксида. Рабочий электрод готовили прессованием порошка  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ос. ч.), вспомогательный электрод был выполнен из лития. В качестве электролита использовали 1 М раствор  $\text{LiBF}_4$  (чистотой 99.8%) в гаммабутиролактоне с содержанием влаги менее  $10^{-2}\%$  [3]. Измерения проводили в сухом боксе в атмосфере аргона. Электрическую проводимость спрессованного порошка соединения внедрения измеряли в ячейке конденсаторного типа аналогично [4].

На рис. 1 приведен график зависимости удельной электрической проводимости, а на рис. 2 — энергии активации проводимости  $W_a$  от состава бронзы  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . Как видно из рисунков, проводимость и энергия активации значительно изменялись с составом, проходя через экстремумы при  $x \approx 0.5$ . Анализ полученных результатов проведен на основе теории ПМР, применимость которой для объяснения электропроводности в пентаоксиде ванадия была показана в [5]. Согласно [6], прыжковая проводимость в поляронных полупроводниках описывается формулой

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1} \cdot \exp \left( -2\alpha R_V - \frac{W_n - J}{kT} \right), \quad (1)$$

где

$$\sigma_0 = N_V e^2 R_V^2 c(1-c) \nu_0 k^{-1}, \quad (2)$$

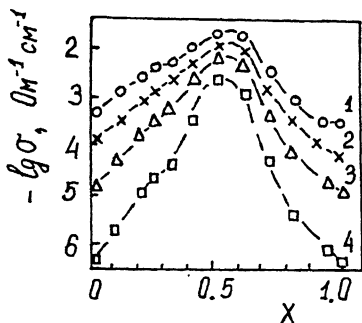


Рис. 1. Зависимость удельной электрической проводимости  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  от состава при  $T = 300$  (1), 250 (2), 200 (3) и 150 К (4).

Точки — эксперимент, линии — расчет.

$c = N_{V^4} \cdot N_V^{-1}$ ,  $N_V^4$  и  $N_V$  — концентрация соответственно ионов  $V^{4+}$  и  $V = (V^{4+} + V^{5+})$ ,  $R_V$  — среднее расстояние прыжка ПМР,  $\nu_0$  — усредненное значение частоты оптических фононов. Энергию активации прыжка ПМР вычисляли по формуле [6]

$$W_H = \left( 16\pi\epsilon_0\epsilon_p R \right)^{-1}, \quad (3)$$

где

$$\epsilon_p = (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_s^{-1})^{-1}, \quad R = (R_p^{-1} - R_V^{-1})^{-1}. \quad (4)$$

Значения  $R_V$  определяли по результатам рентгенофазового анализа соединений внедрения, а  $\epsilon_s$  и  $\epsilon_\infty$  из диэлектрических измерений. Сравнивая экспериментально полученные значения энергии активации  $W_a$  со значениями  $W_H$ ,

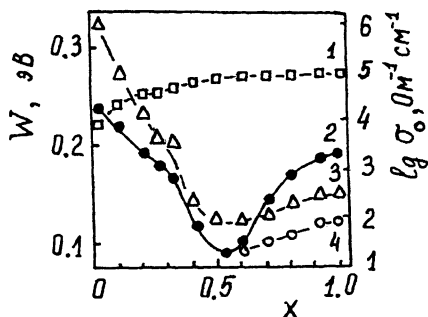


Рис. 2. Зависимость предэкспоненциального множителя  $\sigma_0$  (1), энергий активации:  $W_a$  (2),  $W_H$  (3);  $W' = W_H - J$  (4) от состава  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ .

Точки — эксперимент, линии — расчет.

вычисленными по (3) (рис. 2), для составов бронз с  $x \leq 0.5$  определяли значения обменного интеграла  $J = W_n - W_a$ . Значительное увеличение энергии активации проводимости при  $x > 0.6$  можно объяснить разупорядочением электронных уровней, возникающем в  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  вследствие нарушения дальнего порядка при его электрохимическом восстановлении, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Это приводит к андерсоновской локализации ПМР и росту энергии активации проводимости  $W_a = W_n - J + 0.5W_D$  [6]. Соответственно по формуле  $W_D = 2(W_a - W_n + J)$  определили значения энергии разупорядочения, которая увеличивалась с ростом  $x$  от 0 при  $x = 0.5$  до 0.14 эВ при  $x = 1$ .

При уменьшении температуры ( $T < 0.5\theta_D$ ) вследствие "вымораживания" оптических фононов энергия активации проводимости уменьшается [6]:

$$W = W_n \cdot \text{th}(0.25\hbar\omega_0/\beta) \cdot (0.25\hbar\omega_0/\beta)^{-1}, \quad (5)$$

где  $\beta = (kT)^{-1}$ . Значения параметров  $\nu_0$  и  $\alpha$  в (1), (2) выбрали из условия наилучшего соответствия измеренных и рассчитанных значений проводимости:  $\nu_0 = 7 \cdot 10^{12}$  Гц,  $\alpha = 0.22 - 0.88 \text{ A}^{-1}$ . Параметры ПМР [7]:  $\bar{\gamma} = 8 - 21$ ,  $\eta_2 > 1$ , за исключением составов бронз с  $x \approx 0.5$ , что позволяет охарактеризовать механизм переноса ПМР как адиабатический практически во всей исследуемой области составов  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . Предэкспоненциальный множитель  $\sigma_0$ , вычисленный по (2), увеличивается приблизительно на порядок при увеличении  $x$  до составов с  $x = 0.4$ , а при  $x > 0.5$  изменения  $\sigma_0$  незначительны (рис. 2). Как видно из рис. 1 и 2, результаты расчетов электрической проводимости и энергии активации по (1) и (4) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что увеличение электрической проводимости  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  при увеличении  $x$  до 0.5 обусловлено увеличением числа ионов  $\text{V}^{4+}$  и уменьшением энергии активации прыжка ПМР. Рост энергии активации проводимости соединения внедрения при  $x > 0.6$  обусловлен, главным образом, андерсоновской локализацией поляронов, связанной с разупорядочением структуры оксида при его электрохимическом восстановлении.

#### Список литературы

- [1] Гаврилюк А.И., Чудновский Ф.А. // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 3. В. 4. С. 174-177.
- [2] Murphy D.W., Christian P.A., Di Salvo F.J. // Inorganic Chem. 1979. V. 18. N 10. P. 2800-2803.
- [3] Лахотник В.Н., Ильин В.И., Гаврилюк В.И. // В сб.: Электрохимическая энергетика: Тез. докл. Всесоюзн. конф. М., 1989. С. 103.

- [4] Гаерилюк В.И., Ивон А.И., Черненко И.М. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. В. 8. С. 492-495.
- [5] Ioffe V.A., Patrino I.B. // Phys. Status Solidi. 1970. V. 40. N 1. P. 389-395.
- [6] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. М., 1982. 368 с.
- [7] Поляроны / Под ред. Ю.А.Фирсова. М., 1975. 423 с.

Днепропетровский институт  
инженеров транспорта  
Украина

Поступило в Редакцию  
15 февраля 1994 г.

---