

Применение критерия Мотта для анализа проводимости в $\text{Na-}\beta\text{-}$ алюминатах, легированных иттрием

© Ю.Н. Кульчин, А.А. Пушкин*, Ю.Н. Маловицкий*, Р.В. Белов*, К.Н. Галкин

Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

* Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук, Благовещенск, Россия

E-mail: pushkin@ascnet.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 20 ноября 2008 г.)

Исследован механизм проводимости в $\text{Na-}\beta\text{-}$ алюминате, легированном иттрием, в интервале температур от комнатной до 1073 К с применением критерия Мотта. Определены энергии активации проводимости и термоэдс из высокотемпературных измерений. Отмечено удовлетворительное согласие полученных результатов с данными оптических измерений. Показано, что при температуре от 973 до 1073 К реализуется проводимость по не локализованным состояниям, а при температурах от комнатной до 973 К — прыжковая проводимость по локализованным состояниям.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта № 06-IIIА 02-032.

PACS: 72.20.Ee, 72.20.Pa, 31.30.Gs, 31.15.ac

1. Введение

Некристаллические оксидные материалы привлекают внимание материаловедов в течение нескольких десятилетий. Эти материалы находят свое применение в качестве твердых электролитов в элементах питания или сенсорных датчиках [1]. С точки зрения зонной теории некристаллические сложные оксиды являются диэлектриками; следовательно, их проводимость чрезвычайно мала. Однако при легировании щелочными металлами проводимость становится заметной. Так, например, при добавлении оксида натрия в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ получают $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, который чаще называют $\text{Na-}\beta\text{-}$ алюминатом или $\text{Na-}\beta\text{-}$ глиноземом и который обладает сравнительно высокой проводимостью при низких температурах. При его использовании в качестве твердого электролита в элементах питания может быть получен источник питания с более высоким КПД, чем при использовании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Механизм проводимости в данном материале исследовался нами в [2]. В настоящей работе мы, применяя моттовский подход, продолжаем исследование проводимости в данном материале.

2. Экспериментальное определение энергии активации проводимости и термоэдс

Высокотемпературные измерения электропроводности на постоянном токе проводились по трехэлектродной схеме с заземленным охранном кольцом. Для измерения термоэдс образец помещался на непроводящем пьедестале внутри керамического стакана, на стенку которого наматывалась спираль. Градиент температур создавался за счет осевого смещения образца (рис. 1). Температуры в двух точках на образце и термоэдс

измерялись двумя хромель-алюмелевыми термопарами при помощи коммутирующих ключей K_1 , K_2 и потенциометра ПП-63 по методике [3].

В работе исследовались поликристаллические образцы полиалюминатов натрия составов $\text{Na}_{0.06}\text{Y}_{0.03}\text{Al}_{0.34}\text{O}_{0.57}$ и $\text{Na}_{0.05}\text{Y}_{0.04}\text{Al}_{0.33}\text{O}_{0.58}$ (с содержанием иттрия 3 и 4 at.%). Образцы приготавливались

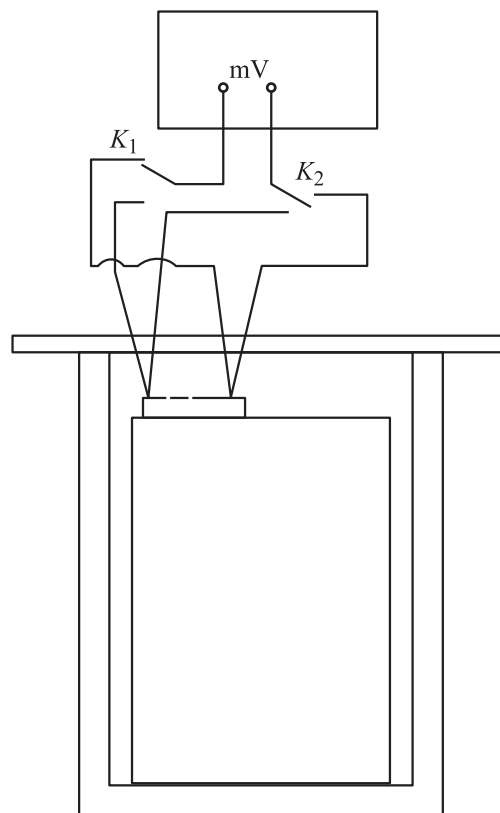


Рис. 1. Схема измерения термоэдс.

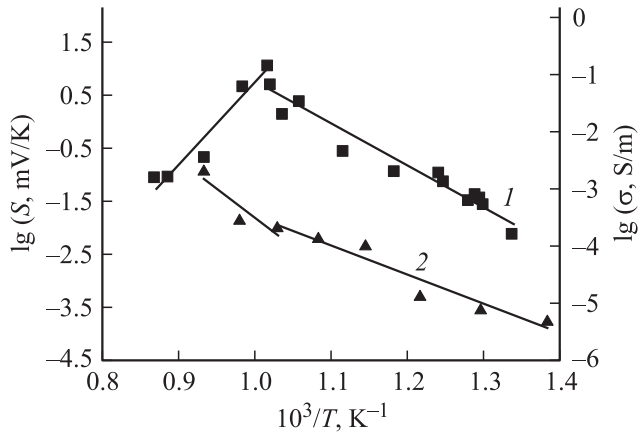


Рис. 2. Зависимости термоэдса (1) и электропроводности (2) от обратной температуры для образца Na_{0.05}Y_{0.04}Al_{0.33}O_{0.58}.

методом прессования с последующим высокотемпературным обжигом при температуре 1300°C в течение 48 h. На спеченные образцы нанесли серебряные электроды методами вакуумного напыления.

Особенностью оксидных материалов является наличие значительной неупорядоченности кристаллической структуры. Известно, что неупорядоченность в кристаллической решетке приводит к появлению локализованных состояний в хвостах функции плотности состояний. В результате может возникнуть прыжковая проводимость, которая осуществляется путем перескоков электронов по локализованным состояниям [4]. В случае проводимости по локализованным состояниям энергии активации проводимости и термоэдс различаются на величину энергии прыжка в то время как в случае проводимости по нелокализованным состояниям они совпадают [4]. Исследованием этого вопроса занимались, в частности, авторы [5,6]. Однако количественной оценки по критерию Мотта они не проводили. Нам удалось применить критерий Мотта количественно. Мы сделали предположение об экспоненциальной зависимости термоэдса от температуры и провели ее линеаризацию. Точки, построенные в логарифмических координатах, хорошо ложились на прямую. При этом весь температурный диапазон оказывался разбитым на два температурных участка, каждый из которых имел свой наклон.

Значения определяемых параметров по интервалам

Параметр	Интервал температур, К		
	291–673	673–973	973–1073
Энергия активации проводимости, eV	0.22 ± 0.04	1.0 ± 0.2	2.1 ± 1.0
Энергия активации проводимости (по оптическим данным), eV	0.13 ± 0.01	1.1 ± 0.9	2.9 ± 0.3
Энергия активации термоэдса, eV	–	1.6 ± 0.2	3.1 ± 1.0

На рис. 2 показаны зависимости электропроводности σ и термоэдса S от температуры исследуемого образца T в координатах Аррениуса: по левой оси отложен логарифм термоэдса, по правой — логарифм проводимости, а по оси абсцисс — обратная температура. Зависимость электропроводности измерена в диапазоне температур от 18 до 800°C, а термоэдс — в интервале от 400 до 800°C. Энергия активации проводимости экспериментально определена в [2], а энергия активации термоэдса — в настоящей работе по формуле

$$E_S = 0.2 \frac{\Delta \lg S}{\Delta \left(\frac{1000}{T}\right)} [\text{eV}], \quad (1)$$

где $\Delta(\lg S)$ — изменение логарифма дифференциальной термоэдса, $\Delta\left(\frac{1000}{T}\right)$ — изменение абсолютной температуры, 0.2 eV/K — коэффициент перевода в электрон-вольты. Результаты расчетов энергии активации проводимости и термоэдса приведены в таблице.

3. Обсуждение результатов

Энергия активации является одним из широко используемых понятий в физике, химии и технике. С энергией активации связана величина энергетического барьера в различных пороговых процессах, протекающих в природе. Подобными процессами могут быть электропроводность, термоэдс, диффузия, эндотермические химические реакции. Например, в процессе электропроводности в полупроводниках и диэлектриках таким порогом является запрещенная зона, т.е. энергетический зазор между зоной проводимости и валентной зоной. При этом в случае диэлектриков величина порога (энергии активации) равна ширине запрещенной зоны, а в случае полупроводника — ее половине. Поэтому с целью уточнения значений энергии активации в каждом из температурных интервалов были определены ширина запрещенной зоны и расстояния между уровнями иттрия при помощи оптических измерений. По спектру поглощения (рис. 3) определена ширина запрещенной зоны, равная 2.9 ± 0.3 eV. Это значение удовлетворительно согласуется со значением, определенным по температурной зависимости электропроводности ($E_g = E_a = 2.1 \pm 1.0$ eV), если считать исследуемый материал диэлектриком. На этом же спектре поглощения (рис. 3) на участке с меньшим наклоном проявляются уровни иттрия: $E_Y = 1.1 \pm 0.9$ eV, что согласуется с энергией активации проводимости термоэдса на среднетемпературном участке (673–973 K).

Что касается подтверждения значений энергии активации на низкотемпературном участке, где по данным температурной зависимости электропроводности $E_a = 0.22 \pm 0.04$ eV, то мы ограничились следующими соображениями. Известно, что проводимость при низких температурах определяется мелкими примесями, которые проявляются при исследовании колебательных спектров. Поэтому был проведен расчет колебательных частот ионов натрия. Одна из частот оксида натрия,

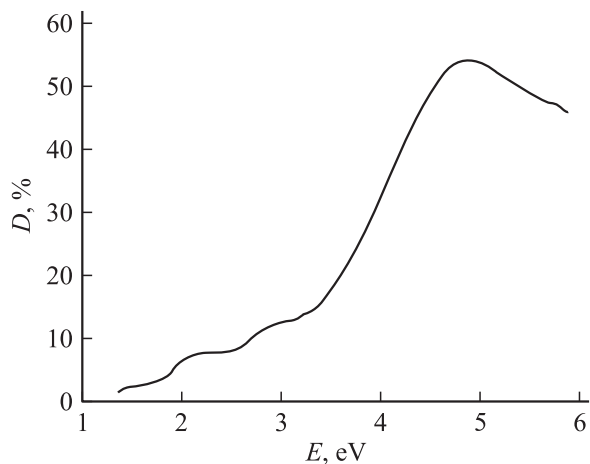


Рис. 3. Спектр поглощения для образца состава $\text{Na}_{0.05}\text{Y}_{0.04}\text{Al}_{0.33}\text{O}_{0.58}$.

определенная экспериментально, а также известная из [7], равна $\nu = 1040 \text{ cm}^{-1}$. Вторая может быть найдена по оценочной формуле [8], полученной из формулы Редлиха–Теллера

$$\nu = \frac{\nu'_1 \nu'_2}{\nu_1} \sqrt{\frac{M(\text{AlO}_6) M(\text{Na})}{M(\text{NaO}_6) M(\text{Al})}} \approx 244 \text{ cm}^{-1}, \quad (2)$$

где $\nu'_1 = 450 \text{ cm}^{-1}$, $\nu'_2 = 600 \text{ cm}^{-1}$ — колебательные частоты иона AlO_6 , $\nu_1 = 1040 \text{ cm}^{-1}$ — колебательная частота иона NaO_6 , $M(\text{AlO}_6) = 123 \text{ a.m.u.}$, $M(\text{NaO}_6) = 119 \text{ a.m.u.}$, $M(\text{Al}) = 27 \text{ a.m.u.}$, $M(\text{Na}) = 23 \text{ a.m.u.}$

Таким образом, имеются два уровня натрия, верхний из которых имеет энергию $E = 1040 \text{ cm}^{-1} = 0.13 \pm 0.01 \text{ eV}$. Значения 0.13 и 0.22 eV близки, хотя в пределах погрешности эксперимента и различаются.

Значения энергий активации для каждого температурного интервала приведены в таблице. Анализ значений энергии активации показывает, что, по-видимому, на участке от 973 до 1073 К наблюдается собственная проводимость по нелокализованным состояниям (энергии активации совпадают в пределах погрешностей измерений), а на участке от 673 до 973 К имеет место прыжковая проводимость по ионам иттрия (энергии активации различаются на величину прыжка $w = 0.6 \pm 0.4 \text{ eV}$). На низкотемпературном участке измерения термоэдс провести не удалось, однако некоторые заключения о характере проводимости сделать возможно. Поскольку среднее расстояние между ионами натрия 7.4 \AA , а радиус волновой функции $2p$ -электрона натрия равен 2.8 \AA , состояния локализованы.

4. Заключение

В настоящей работе были достигнуты следующие результаты.

1) Исследован механизм проводимости в β -алюминате натрия, легированном иттрием, в интервале температур

от 291 до 1073 К. Установлен прыжковый характер проводимости при температуре до 973 К и зонный при температуре выше 973 К.

2) Путем сравнения значений ширины запрещенной зоны, полученных из температурной зависимости электропроводности и из оптических измерений, установлено, что β -алюминат натрия, легированный иттрием, является диэлектриком с шириной запрещенной зоны $2.9 \pm 0.3 \text{ eV}$. Это значение согласуется со справочными данными для ширины запрещенной зоны $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, равной 2.5 eV [9].

Список литературы

- [1] Л.А. Асланов, И.К. Кудрявцев, Б.А. Безуглый. ЖНХ **38**, 7, 1160 (1993).
- [2] Ю.Т. Левицкий, Ю.Н. Маловицкий, А.А. Пушкин. Неорганические материалы **39**, 9, 1127 (2003).
- [3] У. Данлэп. Введение в физику полупроводников. ИЛ, М. (1959). С. 209.
- [4] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). Т. 1. 368 с.
- [5] О.А. Гудаев, В.К. Малиновский. ФТТ **44**, 12, 2120 (2002).
- [6] С.В. Демишев, М.В. Кондрин, А.А. Пронин, Н.Е. Случайно, Н.А. Самарин, А.Г. Ляпин, Дж. Бискупски. Письма в ЖЭТФ **68**, 11–12, 801 (1998).
- [7] К. Накомото. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Мир, М. (1991). 536 с.
- [8] А.А. Пушкин. Автореф. канд. дис. Амур. комплекс науч.-исслед. ин-т ДВО РАН, Благовещенск (2004). 24 с.
- [9] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьевой, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.