

Электропроводность и диэлектрическая проницаемость одномерного суперионного проводника LiCuVO_4

© Л.С. Парфеньева, А.И. Шельх, И.А. Смирнов, А.В. Прокофьев*, В. Ассмус*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Физический институт, Университет им. И.-В. Гёте,
60054 Франкфурт-на-Майне, Германия

E-mail: igor.smirnov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 24 октября 2003 г.)

В интервале температур 300–390 К на частоте 10^3 Hz измерены электропроводность (σ^a) и диэлектрические проницаемости (ϵ^a , ϵ^b , ϵ^c) монокристалла LiCuVO_4 соответственно в направлениях кристаллических осей a , b и c . Полученные температурные зависимости $\sigma(T)$ и $\epsilon(T)$ оказались типичными для супериоников.

Работа выполнена в рамках двустороннего соглашения между Российской академией наук и Немецким научным обществом при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17657).

В [1] на основании измерения электропроводности σ в интервале температур 300–500 К и аномального поведения теплопроводности в интервале 100–300 К у LiCuVO_4 было сделано заключение, что это соединение является квазиодномерным супериоником.

Согласно [2,3], в суперионных проводниках при повышении температуры кроме экспоненциального роста электропроводности наблюдается также и экспоненциальное возрастание диэлектрической проницаемости ϵ , которая при высоких температурах может достигнуть достаточно высоких значений. Например, в квазиодномерном литиевом суперионике $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ [2], который относится к материалам с тетрагональной симметрией 4mm, ϵ , измеренная вдоль полярной оси c кристалла при частоте $\sim 10^2$ Hz, возрастает от 20 при 300 К до 4200 при 500 К.

Основной целью настоящей работы было проведение измерений $\epsilon(T)$ LiCuVO_4 для того, чтобы подтвердить выводы, сделанные в [1], о том, что этот материал является достаточно хорошим супериоником.

LiCuVO_4 кристаллизуется в орторомбически искаженной обратной структуре шпинели, в которой немагнитные V^{+5} ионы занимают тетраэдрические пустоты, а немагнитные Li^+ и магнитные Cu^{+2} ($S = 1/2$) ионы располагаются упорядоченным образом в октаэдрических пустотах анионной подрешетки [4,5]. CuO_6 - и LiO_6 -октаэдры образуют соответственно „магнитные“ и „немагнитные“ цепочки, которые располагаются в LiCuVO_4 вдоль кристаллографических направлений b и a (вставка на рис. 1).

Монокристаллы LiCuVO_4 для измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности были выращены по разработанной в [6] методике. Они выращивались из раствора в расплаве LiVO_3 при медленном охлаждении в интервале 650–580°C. Согласно терминологии, принятой в [1], также кристаллы принято называть „высокотемпературными“ монокристаллами LiCuVO_4 .

Проведенный в [1] химический анализ большой партии „высокотемпературных“ монокристаллов LiCuVO_4 , несмотря на некоторый разброс данных, показал, что они имеют средний состав $\text{Li}_{0.92}\text{Cu}_{1.03}\text{VO}_4$, т.е. в них наблюдается отклонение от стехиометрии как по литию, так и по меди. Однако основным типом дефектов в них все же являются вакансии в подрешетке лития.

Электропроводность $\sigma^a(T)$ и диэлектрическая проницаемость $\epsilon^a(T)$, $\epsilon^b(T)$ и $\epsilon^c(T)$ измерялись в интервале 300–390 К на частоте $\omega \sim 10^3$ Hz. Полученные экспериментальные данные для $\sigma^a(T)$ и $\epsilon^{a,b,c}(T)$ LiCuVO_4 приведены на рис. 1 и 2.

Обсудим результаты для $\sigma^a(T)$. Как видно из рис. 2, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, которая описывается для случая ионной проводимости уравнением Аррениуса [7,8]

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta H^a/kT), \quad (1)$$

где ΔH^a — энтальпия активации электропроводности.

ΔH^a для LiCuVO_4 составила ~ 0.40 eV, что хорошо согласуется со значениями ΔH для литиевых супериоников [8].

Надо отметить, что из-за небольших размеров образцов монокристаллов LiCuVO_4 , которые были в нашем распоряжении, возможна незначительная ошибка в определении величины σ^a , но наклон прямой $\lg(\sigma^a) = f(10^3/T)$ фиксируется достаточно точно.

Возрастание $\sigma^a(T)$ с увеличением температуры обусловлено главным образом диффузией ионов Li по вакансиям в подрешетке лития в решетке LiCuVO_4 .

Рассмотрим полученные данные для $\epsilon^a(T)$, $\epsilon^b(T)$ и $\epsilon^c(T)$ (рис. 1,2). Как и в случае квазиодномерного суперионика $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ [2], в LiCuVO_4 наблюдается экспоненциальное увеличение ϵ с ростом температуры. Наиболее сильное увеличение диэлектрической проницаемости наблюдается у $\epsilon^a(T)$ (рис. 2). Она возрастает с температурой по закону $\epsilon^a(T) \sim \exp(-\Delta E^a/kT)$

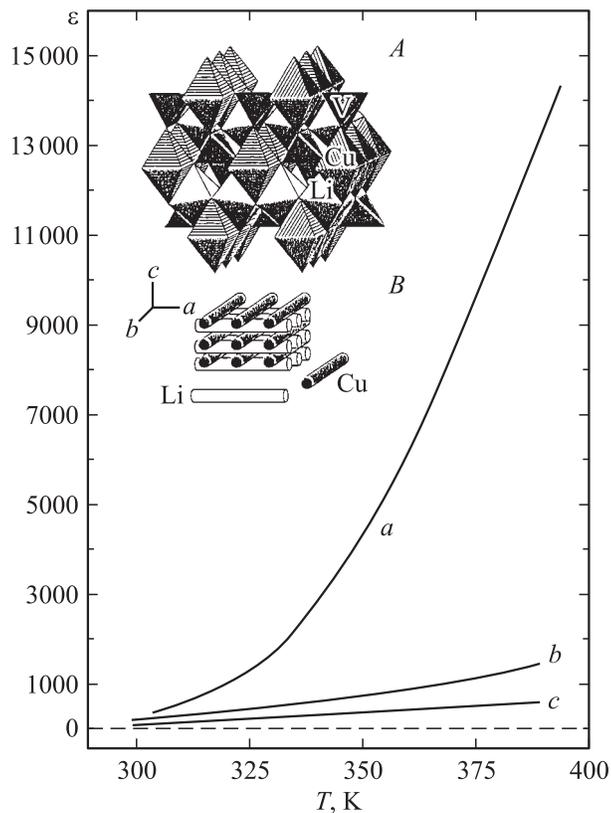


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла LiCuVO_4 для кристаллографических направлений a , b и c . На вставке представлена кристаллическая структура (A) [4] и „стержневая“ модель (B) [5] LiCuVO_4 . Слои Li-стержней и Cu-стержней чередуются, их направления взаимно перпендикулярны.

с $\Delta E^a \sim 0.46 \text{ eV}$, близкой по величине к ΔH^a , полученной для $\sigma^a(T)$ (рис. 2).

$\varepsilon^b(T)$ и $\varepsilon^c(T)$ также возрастают с повышением температуры, но не так сильно, как это имеет место для $\varepsilon^a(T)$ (рис. 1). Такое поведение $\varepsilon^{a,b,c}(T)$ связано, по-видимому с тем, что ионная проводимость наиболее легко осуществляется по дефектной подрешетке лития в LiCuVO_4 , т.е. по кристаллографическому направлению a . Этот вывод подтверждается также нашими измерениями $\sigma(T)$ в LiCuVO_4 на переменном токе $\sim 10^3 \text{ Hz}$ при 390 K в кристаллографических направлениях a , b и c , для которых мы получили соответственно значения $1.5 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-6}$ и $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Диэлектрическая проницаемость LiCuVO_4 в интервале 2–300 K для кристаллографических направлений a (ε^a) и b (ε^b) была определена ранее в [9] из оптических экспериментов при измерении на больших частотах в ИК-области спектра. ε^a изменялась от 10.9 при 2 K до 11.4 при 300 K, а ε^b в том же температурном диапазоне оставалась практически постоянной (10.4 при 2 K и 10.6 при 300 K).

Анализ экспериментальных данных по $\sigma(T)$, $\varepsilon(T)$ и другим кинетическим коэффициентам в материалах

с ионной проводимостью осложняется тем, что он требует учета и оценки параметров, которые определяются не только объемом материала, но и его приэлектродными областями [7,8]. При подаче внешнего напряжения у одного из электродов в таком материале может образоваться область объемного заряда глубиной $d_0 \sim 10^{-4} \text{ cm}$ [7], который и будет определять величину измеряемой емкости (C) и электропроводности. В однородном диэлектрике (при отсутствии приконтактного заряженного слоя) ε однозначно определяется величиной измерений емкости вещества, которое заполняет пространство между электродами d . Поэтому ошибка в определении величины ε при наличии в исследуемом образце объемного приконтактного слоя $d_0 \sim 10^{-4} \text{ cm}$ и при толщинах исследованных нами образцов $d \sim 0.2 \text{ cm}$ составит $d/d_0 \sim 10^3$, что может привести к большой величине ε , рассчитанной в предположении отсутствия в исследуемом образце приконтактного объемного слоя.

В помощь ряда экспериментальных процедур мы попытались выяснить, возникает или не возникает такой приконтактный заряженный слой в нашем случае при измерении $\varepsilon(T)$ и $\sigma(T)$ в LiCuVO_4 .

1) Объемный приконтактный слой должен приводить к нелинейной зависимости падения напряжения вдоль длины слоя d . Такого эффекта на исследованных образцах обнаружено не было.

2) При измерениях емкости и электропроводности на переменном токе ($\omega \sim 10^3 \text{ Hz}$) значение напряжения на образцах составляло 4.3 V. Дополнительно проводились измерения, при которых одновременно на образец по-

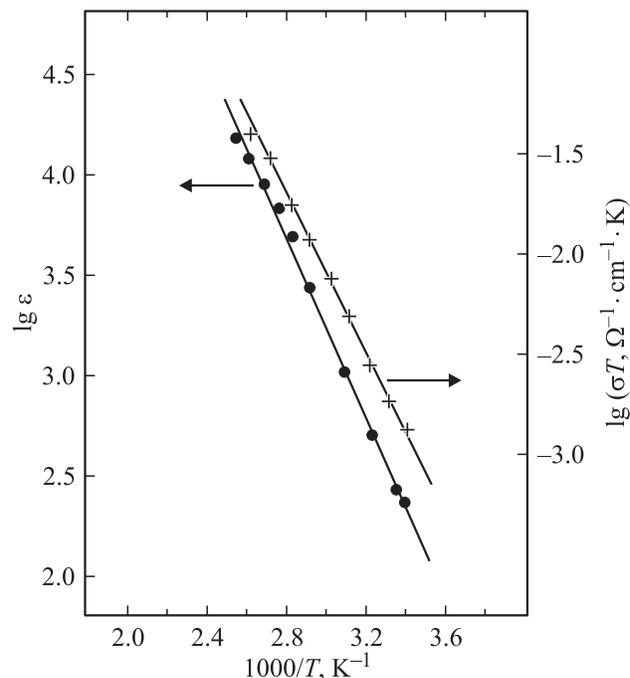


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости монокристалла LiCuVO_4 , измеренные вдоль кристаллографического направления a .

давалось постоянное напряжение в 20 V, которое могло вызвать заметные изменения как в величине, так и в распределении приэлектродного потенциала и отразиться на результатах измерений емкости и электропроводности. Однако никаких изменений при измерении $C(T)$ и $\sigma(T)$ с приложенным постоянным напряжением и без него не обнаружено.

3) Концентрация электрического поля (E_0) в тонком приконтактном слое материала должна приводить к появлению $E_0 \sim 10^4 - 10^5$ V/cm, что может вызывать электрический пробой приконтактной области или токовую неустойчивость. Экспериментально такой эффект не обнаружен.

Таким образом, на основании рассмотренных выше экспериментов можно сделать вывод, что тонкий проконтактный слой в LiCuVO_4 при измерениях $\varepsilon(T)$ и $\sigma(T)$, вероятнее всего, отсутствовал.

Однако не все факторы, влияющие на поведение $\varepsilon(T)$ в суперионике LiCuVO_4 , были учтены (не рассматривалось влияние материалов контактов, наличие электронно-проводимости и т.д.). Поэтому более корректно рассматривать полученную нами экспериментально $\varepsilon(T)$ как эффективную диэлектрическую проницаемость LiCuVO_4 .

В заключение отметим еще раз, что при проведении настоящего исследования нас мало интересовал вопрос о том, почему $\varepsilon^{a,b,c}(T)$ LiCuVO_4 имеют такие большие величины и не явились ли они следствием наличия приконтактного объемного заряда и, таким образом, некорректного расчета $\varepsilon(T)$. При всех обстоятельствах можно с большой степенью уверенности утверждать, что, поскольку происходит значительный рост ε с увеличением температуры, в LiCuVO_4 имеется ионная проводимость. Подтвердить этот вывод и являлось основной задачей настоящего эксперимента.

Список литературы

- [1] Л.С. Парфеньева, А.И. Шелых, И.А. Смирнов, А.В. Прокофьев, В. Ассмус, Х. Миснорек, Я. Муха, А. Ежовский, И.Г. Васильева. ФТТ **45**, 11, 1191 (2003).
- [2] А.Э. Алиев, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко. Неорг. материалы **26**, 1991 (1990).
- [3] А.А. Абрамович, А.Ш. Акрамов, А.Э. Алиев, Л.Н. Ферштат. ФТТ **29**, 8, 2479 (1987).
- [4] M.A. Lafontaine, M. Leblanc, G. Ferey. Acta Cryst. **C45**, 1205 (1989).
- [5] M.O. Keefe, S. Andersson. Acta Cryst. **A33**, 914 (1977).
- [6] A.V. Prokofiev, D. Wichert, W. Assmus. J. Cryst. Growth. **220**, 345 (2000).
- [7] А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. Изд-во ИЛ, М. (1962). 222 с.
- [8] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мулин. Ионика твердого тела. Том 1. Изд-во СПбГУ, СПб (2000). 616 с.
- [9] B. Gorshunov, P. Haas, M. Dressel, V.I. Torgashev, V.B. Shirokov, A.V. Prokofiev, W. Assmus. Eur. Phys. J. B **23**, 427 (2001).