

04

Ионная проводимость и процессы объемно-зарядовой поляризации в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

© М.Д. Волнянский, С.Н. Пляка, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара,
Днепропетровск, Украина

E-mail:trubitsyn_m@ua.fm

(Поступила в Редакцию 2 августа 2011 г.)

Электрические свойства кристаллов гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ исследованы в постоянном и переменном измерительном поле при температурах 500–700 К. В постоянном поле зафиксировано существенное уменьшение электропроводности σ со временем. На основании кинетических зависимостей $\sigma(t)$ получены оценки величины коэффициента диффузии D носителей заряда. В диапазоне частот 10^1 – 10^5 Hz измерены спектры комплексного импеданса $\rho^*(f)$. Анализ диаграмм в комплексной плоскости (ρ'' – ρ') проведен с использованием метода эквивалентных схем замещения. Показано, что в исследованном интервале температур и частот электрические свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ определяются прыжковой проводимостью междоузельных ионов лития A_{Li} и накоплением носителей заряда вблизи блокирующих Pt электродов.

1. Введение

Интерес исследователей к ионной проводимости в диэлектрических кристаллах определяется широким использованием твердых электролитов в современной энергетике, микро- и нанoeлектронике [1]. Ранее в работах [2,3] изучалась электропроводимость σ чистых и легированных Cr, Mn кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Измерения, проведенные в переменном поле с частотами 10^2 – 10^5 Hz, позволили заключить, что электропроводность $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ определяется перескоками междоузельных ионов лития A_{Li} вдоль каналов кристаллической структуры [4]. Используя в [2,3] Ag и Pt электроды являются блокирующими для ионного транспорта по Li. Поэтому при понижении частоты измерительного поля должны сказываться емкостные эффекты, обусловленные накоплением носителей заряда вблизи блокирующих электродов. В предельном случае постоянного электрического поля можно ожидать уменьшения тока через ионный проводник со временем вследствие компенсации дрейфа носителей заряда диффузионным током и наличия внутреннего поля пространственного заряда.

В настоящей работе изучаются процессы ионной проводимости по литию и эффекты объемно-зарядовой поляризации в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Проведено измерение кинетических зависимостей электропроводности $\sigma(t)$ в постоянном поле и спектров комплексного импеданса $\rho^*(f)$ в интервале частот 10^1 – 10^5 Hz. Информация о выращивании монокристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и приготовлении образцов приведена в [2,3]. Электропроводность σ и спектры комплексного импеданса $\rho^*(f)$ измерены с использованием стандартного оборудования. При измерениях внешнее поле \mathbf{E} направлялось параллельно оси \mathbf{a} , вдоль которой ориентированы структурные каналы, содержащие ионы Li [4]. Исследования

проведены для температур $T > 500$ К, при которых доминирует ионная проводимость по Li [2,3].

2. Электропроводность в постоянном поле и диффузия носителей заряда

Для установления однородного распределения носителей заряда в объеме кристалла перед проведением каждого цикла измерений образец выдерживался 3 h при фиксированной температуре ≥ 500 К без приложения внешнего поля. Затем на образец подавалось постоянное электрическое поле напряженностью $E \sim 1$ – 10 V/cm и через определенные промежутки времени измерялся ток через образец. При использовании серебряных электродов была зафиксирована их деградация за счет диффузии ионов Ag в объеме кристалла. Поэтому для измерений в постоянном поле использовались платиновые (Pt) электроды.

В постоянном поле наблюдалось нелинейное уменьшение электропроводности со временем, причем при высоких температурах спадание $\sigma(t)$ происходит более быстро. Для беспримесных кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ при $T = 650$ К в течение времени наблюдения (150 min) зарегистрировано уменьшение σ в 4 раза. Поскольку в образцах, легированных Cr (0.1% wt), ионный вклад в электропроводность заметно возрастает [3], для $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}$ уменьшение $\sigma(t)$ на постоянном токе должно быть более выраженным. Измерения показали, что при $T = 700$ К за 120 min электропроводность кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}$ падает на два порядка (рис. 1).

Уменьшение электрического тока со временем в постоянном поле экспериментально зафиксировано и подробно исследовано для большого числа диэлектриков. Оно объясняется взаимной компенсацией дрейфового и диффузионного токов, а также возникновением областей объемного заряда вблизи блокирующих электродов.

В общем виде зависимость плотности тока от времени $j(t)$ определяется линейным дифференциальным уравнением второго порядка, которое может быть получено на основании условия непрерывности [5,6]. Решение соответствующего уравнения упрощается, если допустить, что число доступных квазиустойчивых позиций больше числа носителей заряда, и пренебречь неоднородным полем объемного заряда. Можно также принять, что в момент времени $t = 0$ носители заряда q равномерно распределены в образце толщиной d и электроды являются полностью непроницаемыми (блокирующими) для носителей заряда. Тогда в случае одномерного движения в пределе больших времен, когда глубина диффузионной зоны превышает толщину образца $2\sqrt{Dt} \geq d$ (D — коэффициент диффузии), для плотности тока можно получить экспоненциальную зависимость вида [6]

$$j = j_0 \exp \left\{ -\frac{\pi^2 Dt}{d^2} \right\}. \quad (1)$$

В соответствии с (1) экспериментальные данные (рис. 1) описаны убывающей экспонентой

$$\sigma = \sigma_{\text{bgr}} + \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_{\text{SC}}} \right\}, \quad (2)$$

где σ_{bgr} описывает вклад от других, по предположению не зависящих от времени процессов переноса заряда. Временной параметр τ_{SC} характеризует накопление носителей заряда в приэлектродной области и, согласно (1), определяется коэффициентом диффузии и толщиной образца $\tau_{\text{SC}} = d^2/(\pi^2 D)$.

Расчетные кривые $\sigma(t)$, полученные на основании (2), представлены на рис. 1 сплошными линиями. На рис. 2 изображена зависимость времени релаксации τ_{SC} и коэффициента диффузии D от обратной температуры, полученная с использованием (1), (2). Эти данные приведены для образцов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}$, в которых доля ионного вклада в общую электропроводность возрастает на порядок по сравнению с беспримесными кристаллами [3].

Сильная зависимость электропроводности $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ от введения малых добавок Cr, Mn [3] типична для режима примесной проводимости, когда температурный рост $\sigma(T)$ обусловлен термической активацией подвижности носителей заряда [5]. Подвижность носителей представима в виде $\mu(T) = q\delta^2/(zkT) \cdot \nu \exp\{-U/(kT)\}$, где δ — расстояние между соседними квазиустойчивыми позициями, z определяется числом ближайших доступных позиций, ν — частота колебаний частиц в положении равновесия, U — потенциальный барьер, который преодолевают носители заряда при перебросе, k — постоянная Больцмана [5,7]. Взаимосвязь между подвижностью μ и коэффициентом диффузии D определяется соотношением Нернста–Эйнштейна $\mu/D = q/kT$ [6]. Отсюда следует, что экспоненциальный рост коэффициента диффузии $D(T) = D_0 \exp\{-U/(kT)\}$, где $D_0 = \nu\delta^2/z$, также, как и подвижности $\mu(T)$, определяется вероятностью преодоления потенциального барьера U между

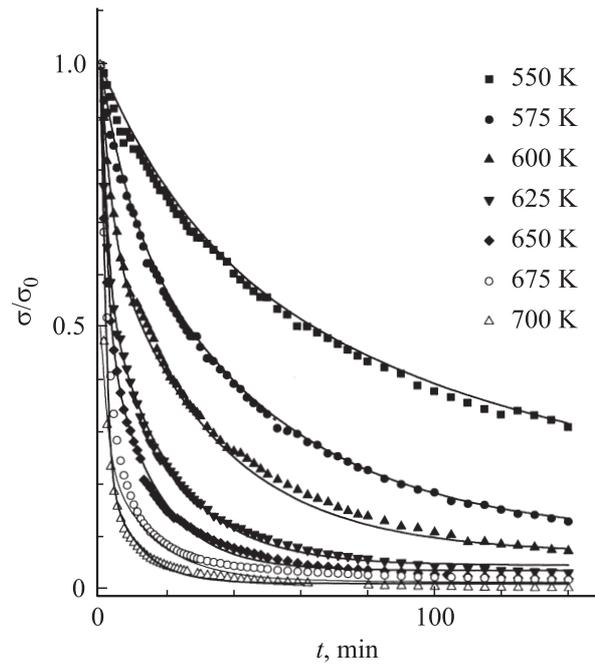


Рис. 1. Зависимости приведенной электропроводности от времени $\sigma(t)/\sigma(t=0)$ при различных температурах для кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}$.

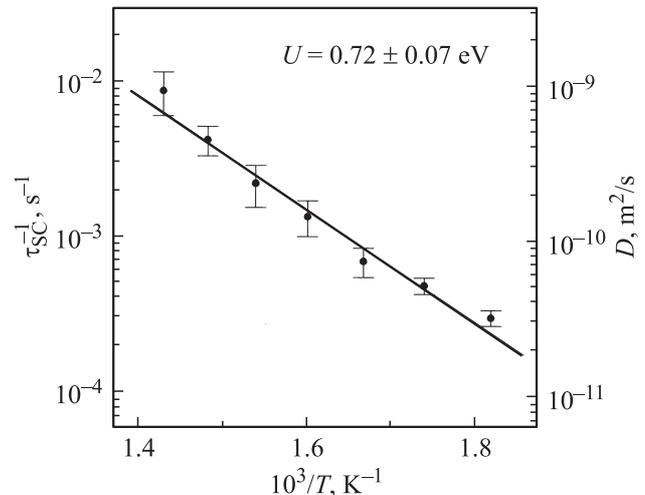


Рис. 2. Время релаксации τ_{SC} и коэффициент диффузии D в зависимости от $1/T$, определенные из данных рис. 1.

соседними квазиустойчивыми позициями. Заметим, что величина энергии активации (0.72 eV), определенная из кинетических зависимостей $\sigma(t)$ в постоянном поле (рис. 2), заметно отличается от значения (1.04 eV), которое получено из температурного поведения электропроводности $\sigma(T)$ в переменном поле [2,3]. По-видимому, указанное расхождение обусловлено погрешностью определения времени релаксации τ_{SC} путем описания зависимостей $\sigma(t)$ одной убывающей экспонентой (1, 2). При невысоких температурах вклады от других механизмов переноса заряда, включенные в слагаемое σ_{bgr}

в (2), составляют заметную долю общей проводимости и также могут зависеть от времени.

Зафиксированное в постоянном электрическом поле уменьшение σ со временем показывает, что Pt-электроды являются блокирующими для носителей заряда, которые дают основной вклад в σ при $T > 500$ К. Этот результат подтверждает ионный по Li характер проводимости кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [2,3].

3. Спектры комплексного импеданса кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

Уменьшение σ со временем в постоянном поле (рис. 1) свидетельствует, что электрические свойства $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ зависят как от объемных свойств системы, так и от приэлектродных явлений. Выделить вклады различных процессов можно путем измерения емкости и электропроводности образца в достаточно широком интервале температур и частот. На основании данных рис. 1, 2 видно, что процессы объемно-зарядовой поляризации протекают в области инфранизких частот $1/(2\pi\tau_{SC}) \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ Hz. С целью изучить частотные характеристики проводимости междуузельных A_{Li} в диапазоне частот $10^1 - 10^5$ Hz измерены спектры комплексного импеданса $\rho^* = 1/\sigma^*$ кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. На рис. 3, a, b видны аномалии в виде ступенчатого изменения действительной $\rho'(f)$ и максимума мнимой $\rho''(f)$ части удельного импеданса. Диаграммы на комплексной плоскости ($\rho'' - \rho'$) свидетельствуют о наличии двух основных процессов, одному из которых соответствуют полуокружности, а другому — лучи в низкочастотной области (рис. 4).

Измерение электрических свойств в переменном поле широко используется для получения информации о носителях заряда, механизмах проводимости, емкостных эффектах в приэлектродных слоях [8]. Диэлектрические и импедансные спектры реальных систем могут быть описаны при помощи эквивалентных схем замещения (схем переменного тока). Простейшими примерами являются последовательная и параллельная RC-цепочки, которые используются для описания частотных характеристик процессов поляризации и переноса заряда соответственно. В комплексной плоскости ($\rho'' - \rho'$) последовательной RC-цепочке соответствует диаграмма в виде вертикального луча, тогда как параллельная RC-цепочка дает годограф в виде полуокружности [8].

Полученные данные позволяют предложить эквивалентную схему, позволяющую описать спектры $\rho^*(f)$ кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Ионной проводимости при $T > 500$ К [2,3] можно сопоставить параллельную RC-цепочку. В плоскости ($\rho'' - \rho'$) этому вкладу соответствуют полуокружности (рис. 4). Считая, что перенос заряда и объемно-зарядовая поляризация обеспечиваются одним типом носителей (междуузельными A_{Li}), накопление объемного заряда в приэлектродных областях можно описать емкостью C_{SC} , последовательно соединенной

с параллельной RC-цепочкой. Подобная эквивалентная схема (вставка к рис. 3), используемая для моделирования спектров импеданса твердых электролитов с блокирующими электродами, в плоскости ($\rho'' - \rho'$) дает диаграмму в виде полуокружности и вертикального луча [8].

Эквивалентная схема на основе простых резистора и емкостей не позволяет описать экспериментальные данные во всем исследованном интервале частот. В низкочастотной области годографов видны следующие несоответствия. Во-первых, экспериментальные точки заметно отклоняются от идеальной полуокружности (штриховая линия на рис. 4). Во-вторых, обычная емкость C_{SC} в эквивалентной схеме дает в плоскости ($\rho'' - \rho'$) вертикальный луч, тогда как экспериментальные лучи наклонены под некоторым углом к оси абсцисс (рис. 4).

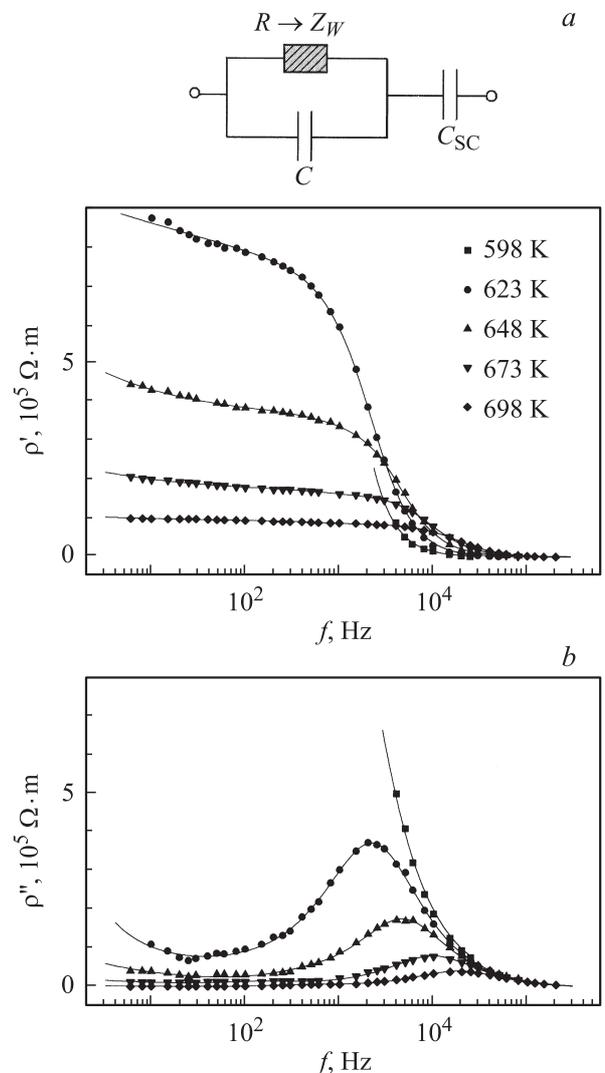


Рис. 3. Частотные зависимости действительной (a) и мнимой (b) частей удельного комплексного импеданса $\rho^*(f)$ кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Символы — экспериментальные значения, линии рассчитаны на основании импеданса (5) для эквивалентной схемы замещения, изображенной в верхней части рис. 3, a.

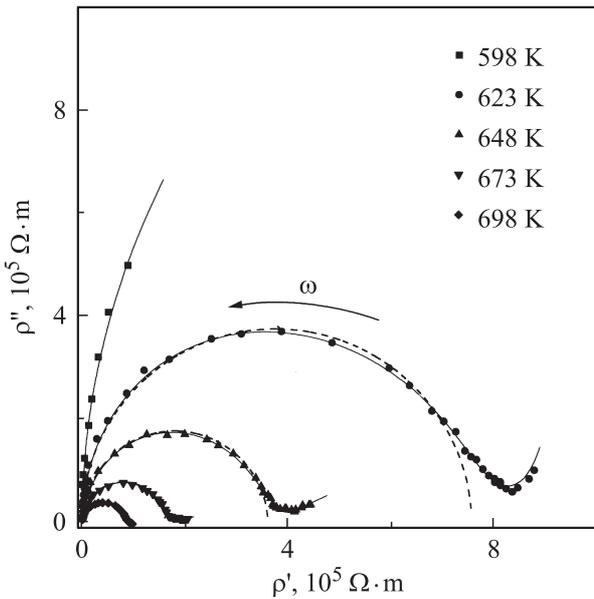


Рис. 4. Диаграммы на комплексной плоскости ($\rho'' - \rho'$), полученные на основании данных рис. 3. Символы — эксперимент, пунктир — диаграммы в виде полуокружностей для одной параллельной RC -цепочки, сплошные линии рассчитаны для эквивалентной схемы на вставке к рис. 3.

Феноменологически эти отклонения можно описать, включив в эквивалентную схему зависящие от частоты диффузионный импеданс $Z_W = A(i\omega)^{-n}$ или обобщенную емкость $C_n^* = A^{-1}(i\omega)^{n-1}$ ($\omega = 2\pi f$ — круговая частота измерительного поля, $0 \leq n \leq 1$) [9–11]. Очевидно, что для предельных случаев диффузионный импеданс и обобщенная емкость сводятся к обычному резистору $R = A$ ($n = 0$) и емкости $C = A^{-1}$ ($n = 1$) соответственно.

Замена в параллельной RC -цепочке (вставка к рис. 3) емкости на обобщенную емкость $C \rightarrow C_n^*$ приводит к смещению центра полуокружности в координатах ($\rho'' - \rho'$) вниз по оси абсцисс. По аналогии с размытыми диаграммами Коула–Коула на плоскости ($\epsilon'' - \epsilon'$) [7] такое поведение можно трактовать как разброс характерных времен $\tau_h = RC$. Тогда для описания наклонного луча в низкочастотной части диаграммы следует также заменить объемно-зарядовую емкость на обобщенную $C_{SC} \rightarrow (C_{SC})_n^*$.

Сравнение расчетных диаграмм с экспериментальными спектрами, построенными в комплексных плоскостях импеданса ($\rho'' - \rho'$), электропроводности ($\sigma'' - \sigma'$) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon'' - \epsilon'$), показало, что для описания измеренных данных достаточно заменить в параллельной RC -цепочке резистор на диффузионный импеданс. Замену $R \rightarrow Z_W$ можно приписать возникновению при низких частотах областей со значительным градиентом концентрации носителей. Возрастание диффузии в направлении, обратном дрейфу, приводит к увеличению действительной части импеданса ρ' . Такой

подход позволяет одновременно описать отклонение экспериментальных данных от идеальной полуокружности и дает наклонные лучи в низкочастотной области диаграмм.

Для описания спектров $\rho(f)$ использовалась эквивалентная схема, представленная на вставке к рис. 3, с заменой $R \rightarrow Z_W = A \cdot (i\omega)^{-n}$. Ее удельный импеданс записывается в обычном виде $\rho^* = (S/d) \times ((A^{-1}(i\omega)^n + i\omega C)^{-1} + (i\omega C_{SC})^{-1})^{-1}$, где S и d — соответственно площадь обкладок и толщина образца, приготовленного в виде плоского конденсатора. Вычисленные частотные зависимости и годографы изображены сплошными линиями на рис. 3, 4. Можно видеть, что предложенная эквивалентная схема позволяет описать спектры реальной системы с высокой точностью ($n = 0.035 \pm 0.002$ для $T = 623$ К).

На основании полученных данных можно определить параметр $\tau_h = RC$, который соответствует точкам перегиба $\rho'(f)$ и максимумам $\rho''(f)$ (рис. 3, *a, b*). При прыжковом механизме переноса заряда $\tau_h = \tau_0 \exp(U/kT)$ можно трактовать как время локализации носителя заряда в квазиустойчивом положении при условии мгновенного переброса. Как видно из рис. 5, зависимость $\tau_h(1/T)$ неплохо спрямляется в координатах Аррениуса. Данные для $T = 598$ К опущены из-за большой погрешности определения τ_h (см. рис. 3, 4). Предэкспоненциальный множитель $\tau_0 = (3 \pm 1) \cdot 10^{-13}$ с, полученный для данных на рис. 5, согласуется с обратной решеточной частотой $(5 \pm 2) \cdot 10^{-13}$ с, определенной в [12] при изучении переориентаций центров $\text{Cr}^{3+} - \text{Li}^+$ в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Наклон зависимости на рис. 5 дает величину $U = (1.08 \pm 0.03)$ эВ, которая в пределах экспериментальной ошибки совпадает с энергией активации переноса заряда (1.04 эВ), полученной в [2,3] при неза-

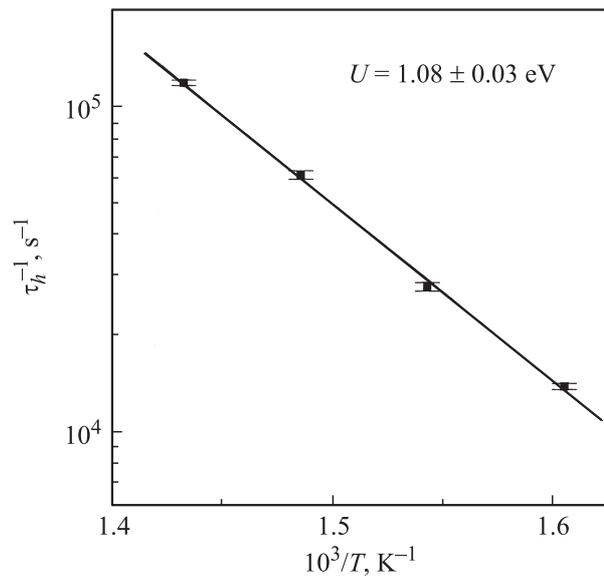


Рис. 5. Зависимость времени релаксации $\tau_h(1/T)$, полученная из спектров комплексного импеданса $\rho^*(f)$ (рис. 3).

висимых измерениях температурного поведения $\sigma(T)$ в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

Анализ спектров комплексного импеданса, проведенный с использованием метода эквивалентных схем, свидетельствует, что полуокружности на диаграммах рис. 4 соответствуют процессам переноса заряда междуузельными ионами A_{Li} . Лучи в низкочастотной части годографов (рис. 4) могут быть приписаны объемно-зарядовой поляризации, которая при наличии блокирующих электродов приводит к уменьшению проводимости со временем (рис. 1).

Отметим также, что полученные данные (рис. 2, 5) свидетельствуют, что для диапазона частот 10^2 – 10^5 Hz, который использовался в [2,3] при измерении температурных зависимостей электропроводности $\sigma(T)$, эффекты накопления носителей заряда в приэлектродных областях не проявляются. Следовательно, результаты работ [2,3] отражают процессы прыжковой проводимости A_{Li} в объеме кристалла.

4. Заключение

В постоянном электрическом поле с использованием Pt электродов обнаружено значительное уменьшение электропроводности кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ со временем, обусловленное взаимной компенсацией дрейфового и диффузионного токов. Получена температурная зависимость коэффициента диффузии носителей заряда.

На основании изучения спектров комплексного импеданса показано, что в исследованном температурно-частотном интервале электрические свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ определяются наличием двух основных процессов. Один из процессов соответствует прыжковой проводимости междуузельных ионов A_{Li} , другой приписан накоплению носителей заряда вблизи блокирующих электродов.

Список литературы

- [1] Ю.А. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионные проводники. Сер. „Современные проблемы физики“. Наука, М. (1992). 286 с.
- [2] М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат. ФТТ **50**, 408 (2008).
- [3] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, Яхья А.Х. Обайдат. ФТТ **50**, 1184 (2008).
- [4] Y. Iwata, I. Shibuya, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 2420 (1987).
- [5] А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. ИИЛ, М. (1962). 222 с.
- [6] В.Н. Чеботин. Химическая диффузия в твердых телах. Наука, М. (1989). 208 с.
- [7] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков: учебн. пособ. Вища школа, Киев (1980). 398 с.
- [8] А. Вест. Химия твердого тела. Мир, М. (1988). 336 с.
- [9] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электролитов. Химия, М. (1978). 310 с.
- [10] Ian D. Raistrick. Ann. Rev. Mater. Sci. **16**, 343 (1986).
- [11] Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems / Ed. J. Ross MacDonald, J. Wiley & Sons N. Y. (1987).
- [12] М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат. ФТТ **49**, 1385 (2007).