

# Анизотропия электропроводности кристаллов гептагерманата лития

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

Днепропетровский национальный университет,  
49050 Днепропетровск, Украина

E-mail: trub@ff.dsu.dp.ua

(Поступила в Редакцию 20 августа 2007 г.)

Удельная электропроводность  $\sigma$  кристаллов гептагерманата лития  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  исследована в частотном диапазоне электрического поля 0.5–100 kHz и в интервале температур 300–700 К. При нагревании выше 500 К наблюдалась значительная анизотропия электропроводности, которая по величине различается на один и два порядка для направлений измерительного поля вдоль осей кристалла. Показано, что температурное возрастание  $\sigma$  обусловлено процессом переноса заряда с энергией активации  $U = 1.04$  eV. Предполагается, что термически активированный вклад в электропроводность определяется транспортом междоузельных ионов Li вдоль каналов структуры  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ .

PACS: 66.10.Ed, 66.30.Hs, 77.84.-s

## 1. Введение

Проблемы структурного разупорядочения и широкие возможности практического применения привлекают внимание исследователей к ионной проводимости в диэлектрических кристаллах [1]. Одними из наиболее перспективных являются кристаллы литиевых германатов, на основе которых получены классические представители суперионных проводников [1,2].

В работах [3,4] при изучении кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Sr}$  были зафиксированы релаксационные аномалии диэлектрической проницаемости и уширение линий ЭПР, обусловленные переориентациями парных дипольных центров  $\text{Sr}^{3+}-\text{Li}^+$ . Кроме того, при нагревании выше 500 К наблюдался значительный рост диэлектрических потерь  $\epsilon''$  вдоль определенных кристаллографических направлений. Было высказано предположение, что температурное увеличение  $\epsilon''$  обусловлено проводимостью ионов  $\text{Li}^+$  вдоль структурных каналов в решетке  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  [5].

Гептагерманат лития  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  является типичным диэлектриком с шириной запрещенной зоны 5.37 eV [6]. Ранее в [7] сообщалось о результатах изучения ионной проводимости в  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ . Измерения, однако, проводились на поликристаллических образцах, что не позволило сопоставить результаты со структурными данными [5] и выяснить роль структурных каналов, наличие которых необходимо для осуществления ионного транспорта.

В настоящей работе предпринято изучение удельной электропроводности монокристаллических образцов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ .

## 2. Экспериментальные результаты

Кристаллы  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  были выращены по методу Чохральского. Образцы готовились в виде плоскопараллельных пластинок с типичными размерами  $5 \times 5 \times 1$  mm. На главные поверхности образцов, перпендикулярные кристаллографическим осям, наносились

серебряные электроды. Измерения проводились мостовым методом, частота приложенного электрического поля варьировалась в диапазоне 0.5–100 kHz, температура изменялась в интервале 300–700 К.

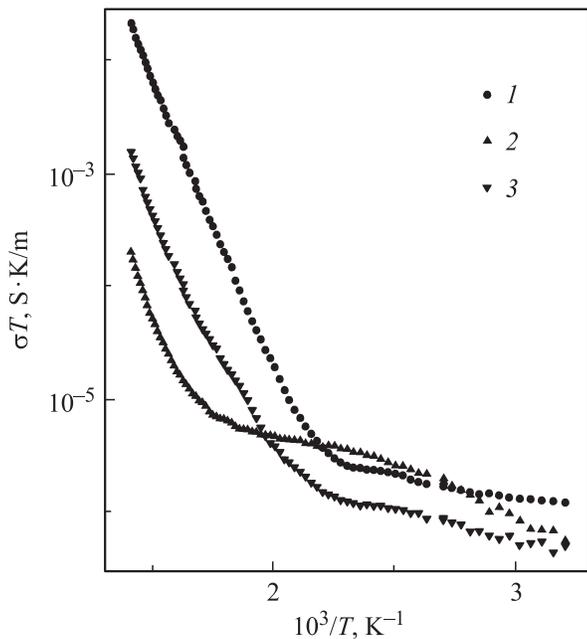
Температурный рост электропроводности за счет термически активированных процессов переноса заряда описывается выражением [8]

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right), \quad (1)$$

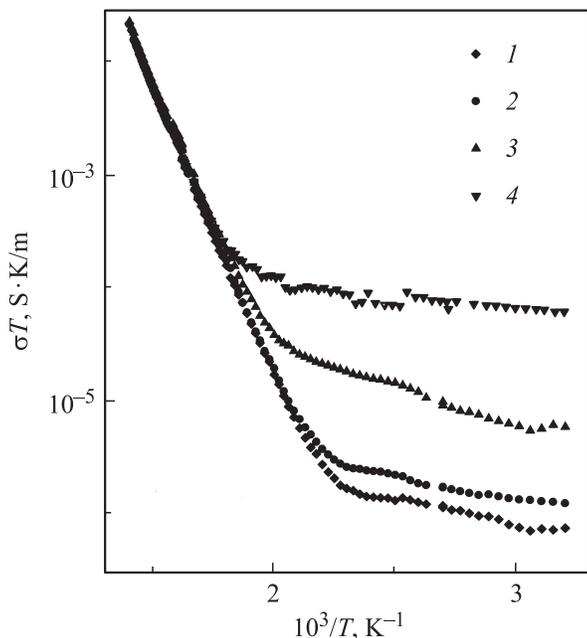
где коэффициент пропорциональности  $A$  зависит от концентрации, заряда и длины свободного пробега носителей, а также частоты колебаний ионов в узлах решетки;  $U$  — энергия активации,  $k_B$  — постоянная Больцмана. В соответствии с (1) экспериментальные данные, измеренные вдоль главных осей кристалла на частоте  $f = 1$  kHz, представлены на рис. 1 в полулогарифмическом масштабе в виде зависимостей произведения  $\sigma T$  от обратной температуры (далее используются обозначения осей  $b > c > a$ , принятые в работе [5]). Полученные результаты свидетельствуют о значительной анизотропии электропроводности. Из рис. 1 видно, что в высокотемпературной области исследованного интервала электропроводность вдоль оси **a** более чем на порядок превышает величину  $\sigma$  вдоль **c** и на два порядка выше электропроводности вдоль оси **b**.

Для температур  $T > 500$  К зависимости  $\sigma T$ , измеренные вдоль осей **a** и **c**, в координатах Аррениуса соответствуют прямым линиям с приблизительно одинаковым наклоном (рис. 1). Можно заключить, что процессы, определяющие электропроводность вдоль **a** и **c**, характеризуются одной энергией активации, но различаются параметрами, которые входят в коэффициент  $A$  в выражении (1).

Для направления  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ , вдоль которого электропроводность максимальна, зависимость  $\sigma(T)$  были измерены при различных частотах внешнего поля. Полученные данные представлены на рис. 2. Видно, что при высоких температурах экспериментальные зависимости для всех используемых частот практически совпадают, и



**Рис. 1.** Зависимости  $\sigma(T)$  от обратной температуры в полулогарифмическом масштабе для кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ . Измерительное поле  $\mathbf{E}$  направлено вдоль осей кристалла:  $\mathbf{a}$  (1),  $\mathbf{b}$ (2) и  $\mathbf{c}$ (2), частота поля  $f = 1 \text{ kHz}$ .



**Рис. 2.** Зависимости  $\sigma(T)$  от  $1/T$  для кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  и различных частотах измерительного поля:  $f = 0.5$  (1), 1 (2), 10 (3), 100 kHz (4).

электропроводность не проявляет заметной дисперсии. Наклон зависимостей на линейном участке дает величину активационной энергии  $U = 1.04 \pm 0.02 \text{ eV}$ . Ниже 500 К вклад обсуждаемого механизма переноса заряда становится пренебрежимо малым и электропроводность существенно зависит от частоты приложенного поля.

### 3. Обсуждение результатов

Согласно нейтронографическим данным [5], каркас решетки  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  формируется из германиево-кислородных октаэдрических  $[\text{GeO}_6]$  и тетраэдрических  $[\text{GeO}_4]$  групп, которые соединены вершинными атомами кислорода. Структурный каркас образует сквозные каналы — более просторные вдоль оси  $\mathbf{a}$  и менее широкие вдоль направления  $\mathbf{c}$ . В этих каналах располагаются ионы  $\text{Li}^+$ , которые локализованы в двух структурно неэквивалентных позициях Li1 и Li2. Ионы Li1 размещены в каналах, направленных вдоль оси  $\mathbf{a}$ , тогда как ионы Li2 располагаются на пересечении структурных каналов вдоль осей  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$ .

Результаты на рис. 1 показывают, что электропроводность максимальна и экспериментальные зависимости в координатах Аррениуса спрямляются именно для направлений измерительного поля вдоль каналов решетки. Поскольку в каналах расположены ионы Li, есть основания связать температурное увеличение электропроводности вдоль  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$  осей с переносом заряда дефектами литиевой подрешетки.

В ионную проводимость вдоль оси  $\mathbf{a}$  могут вносить вклад перемещения дефектов в подрешетках обоих типов Li1 и Li2 вдоль широких структурных каналов. В этом направлении электропроводность значительно — на один и два порядка — превышает характерные величины  $\sigma$  вдоль осей  $\mathbf{c}$  и  $\mathbf{b}$  соответственно. Проводимость вдоль оси  $\mathbf{c}$  может осуществляться только за счет перемещения дефектов подрешетки Li2 вдоль менее широких каналов. Электропроводность вдоль  $\mathbf{c}$  определяется той же энергией активации, что и при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ , но по величине оказывается на порядок ниже. Вдоль оси  $\mathbf{b}$  сквозных каналов в структуре нет, и возможности ионного транспорта ограничены. Для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  электропроводность минимальна и в координатах Аррениуса имеет нелинейную зависимость, что свидетельствует о вкладе иных процессов.

Ионная проводимость может осуществляться за счет перемещений двух типов разноименно заряженных дефектов. При выходе Li из узла решетки образуется междуузельный ион и литиевая вакансия. Можно предположить, что перескоки ионов лития между узлами, определяющие движение вакансий, сопровождаются преодолением более высокого потенциального барьера по сравнению с перемещениями по междуузельным позициям. Тогда при нагревании сначала доминирует проводимость за счет перемещений междуузельных ионов, тогда как транспорт вакансий проявляется при более высоких температурах.

Учитывая изложенное, можно приписать рост электропроводности, наблюдаемый при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{c}$ , транспорту междуузельных ионов лития вдоль структурных каналов. Чтобы проверить это предположение, в настоящее время проводится изучение электропроводности кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , допированных ионами Sr и Mn. Модели примесных центров Sr и Mn в решетке  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  предложены ранее на основании ис-

следования ЭПР-спектров [9,10]. В частности, показано, что введение Cr сопровождается возникновением междоузельных ионов лития, которые компенсируют избыточный заряд примеси при замещении  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ . Напротив, замещение  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Li}^{+}$  приводит к образованию заряд-компенсирующих литиевых вакансий. Следовательно, введение Cr или Mn позволяет контролировать концентрации междоузельных ионов Li или литиевых вакансий. Можно ожидать, что измерения зависимости  $\sigma(T)$  в допированных кристаллах  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}, \text{Mn}$  позволят выяснить, какие дефекты литиевой подрешетки вносят вклад в температурное увеличение электропроводности.

#### 4. Выводы

При нагревании выше 500 К обнаружена сильная анизотропия удельной электропроводности беспримесных кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ . Показано, что температурный рост  $\sigma$  вдоль кристаллических осей **a** и **c** определяется процессом переноса заряда с энергией активации  $U = 1.04$  eV. Анализ особенностей структуры позволяет предположить, что возрастание электропроводности обусловлено транспортом междоузельных ионов лития вдоль каналов кристаллической решетки  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ .

#### Список литературы

- [1] Ю.А. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионные проводники. (Современные проблемы физики). Наука, М. (1992). 286 с.
- [2] А.К. Иванов-Шиц, С.Е. Сигарев. Кристаллография **31**, 1130 (1986).
- [3] М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат. ФТТ **49**, 1385 (2007).
- [4] M.D. Volnianskii, M.P. Trubitsyn, Yahia A.H. Obaidat. Cond. Matter. Phys. **10**, 75 (2007).
- [5] Y. Iwata, I. Shibuya, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jap. **56**, 2420 (1987).
- [6] S. Haussuhle, F. Wallrafen, K. Recker, J. Eckstein, Z. Kristallogr. **153**, 329 (1980).
- [7] В.Е. Liebert, R.A. Huggins. Mat. Res. Bull. **11**, 533 (1976).
- [8] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Вища шк., Киев (1980). 398 с.
- [9] А.А. Галеев, Н.М. Хасанова, А.В. Быков, В.М. Винокуров, Н.М. Низамутдинов, Г.Р. Булка. В сб.: Спектроскопия, кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов / Под ред. В.П. Морозова. Изв-во Казан. ун-та, Казань (1980). С. 77.
- [10] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. Кристаллография **36**, 1472 (1991).