

04,06

Влияние нестехиометрии состава на проводимость кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$

© М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, О.А. Бибикина

Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара,
Днепропетровск, Украина

E-mail: OksanaBibikova@i.ua

(Поступила в Редакцию 5 декабря 2013 г.)

Электропроводность σ кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x = 1, 0.5, 0.2$) исследована в переменном поле на частоте 1 kHz в диапазоне температур 300–800 К. Для кристаллов состава $x = 1$ при $T > 500$ К обнаружена значительная анизотропия электропроводности. Показано, что с изменением состава от $x = 1$ до $x = 0.2$ вдоль определенных кристаллографических направлений σ возрастает более чем на три порядка. Полученные результаты обсуждаются с учетом особенностей структуры исследуемых кристаллов. Предполагается, что основными носителями заряда являются междоузельные ионы Li, мигрирующие вдоль каналов каркасной структуры кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$.

1. Введение

В последние десятилетия растет интерес к диэлектрикам с высокой ионной проводимостью [1]. Среди суперионных проводников большую группу составляют соединения, в которых перенос заряда осуществляется катионами лития. В частности, к числу перспективных твердых электролитов относят соединения на основе ортогерманата лития Li_4GeO_4 , электропроводность которых составляет $\sigma = 10^{-1} - 10^{-3} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 600 К [2]. Активно исследуются свойства монокристаллов германогерманатов, структурный каркас которых состоит из германиево-кислородных тетраэдров и октаэдров. Представителями этого класса соединений являются кристаллы системы $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9 - \text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, интерес к которым обусловлен наличием сегнетоэлектрического фазового перехода. В решетке этих кристаллов отрицательный заряд Ge–O полиэдров компенсируют атомы одновалентных катионов Li^+ и Na^+ , расположенные в пустотах структурного каркаса. К настоящему времени опубликованы работы, посвященные исследованию структуры [3], диэлектрических и ряда других свойств $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ [4–6].

При комнатной температуре кристаллы $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ имеют орторомбическую структуру пространственной группы симметрии D_{2h}^8 [3]. Элементарная ячейка с параметрами $a = 9.31 \text{ \AA}$, $b = 4.68 \text{ \AA}$ и $c = 15.88 \text{ \AA}$ включает четыре формульные единицы $Z = 4$. Как показано в [4], при охлаждении кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ ниже $T_C = 113 \text{ К}$ наблюдается переход в сегнетоэлектрическую фазу. Структурные изменения при фазовом переходе изучались в [7] методом дифракции нейтронов.

Большое внимание уделялось изучению влияния нестехиометрии по Li и Na на свойства кристаллов системы $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9 - \text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. В [8] показано, что с изменением x в $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ наблюдается повышение температуры фазового перехода T_C от 113 К для кристаллов с $x = 1$ до 330 К для кристаллов с $x = 0.2$. Об-

наружено также необычное поведение нелинейных диэлектрических [9], поляризационных [10] и упругих [11] свойств $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$.

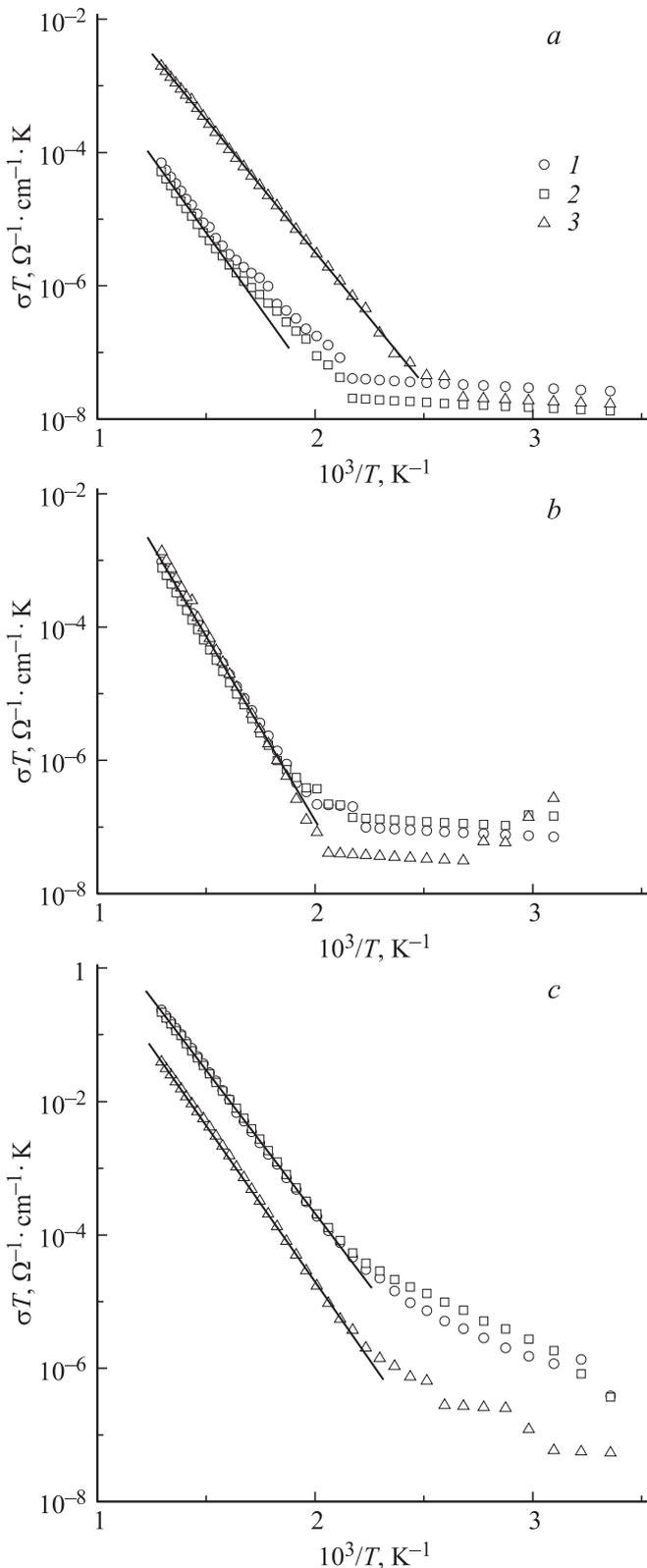
Наличие легких катионов Li и Na в полостях каркасной структуры позволяет предположить, что вклад ионной составляющей в общую электропроводность кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ является существенным. Учитывая также, что узлы в подрешетках Li и Na в определенных направлениях связываются структурными каналами [3], можно ожидать значительной анизотропии электропроводности. Очевидно, что вклады литиевой и натриевой подсистем в ионный перенос заряда могут быть выделены путем измерения σ в кристаллах с различными значениями x . Для выяснения этих вопросов в настоящей работе предпринято исследование электропроводности кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ в переменном поле.

2. Экспериментальные результаты

Монокристаллы $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x = 1, 0.5, 0.2$) выращены методом Чохральского в обычной атмосфере по технологии, описанной в [8]. Методики оценки качества и контроля состава буль с различными значениями x приведены там же.

Образцы для электрических измерений были изготовлены в виде плоскопараллельных пластинок толщиной $\sim 1 \text{ mm}$ с главными плоскостями (100), (010) и (001). Серебряные электроды площадью около 20 mm^2 наносились методом испарения в вакууме. Электропроводность σ измерялась мостовым методом в переменном поле частотой 1 kHz. Использовался режим линейного нагрева в интервале 300–800 К, температура образцов контролировалась при помощи хромель-алюмелевой термопары.

Известно, что температурный рост электропроводности за счет термически активированных вкладов опи-



Зависимости $\sigma(T^{-1})$ в кристаллах $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $x = 1$ (a), 0.5 (b), 0.2 (c). Измерения проведены в переменном поле на частоте 1 kHz вдоль осей [100] (1), [010] (2), [001] (3).

сывается выражением вида $\sigma(T) = (A/T) \exp(-W/kT)$, где коэффициент пропорциональности A зависит от концентрации, длины прыжка и заряда носителей, W — энергия активации процесса переноса заряда, k — постоянная Больцмана [12]. В соответствии с приведенным выражением температурные зависимости электропроводности кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $x = 1, 0.5$ и 0.2 , измеренные вдоль кристаллографических направлений [100], [010] и [001], представлены в координатах Аррениуса на рисунке.

Для кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ стехиометрического состава $x = 1$ температурные зависимости электропроводности в направлениях [100] и [010] схожи (см. рисунок, a) и в координатах Аррениуса спрямляются выше 600 К, энергия активации для этого интервала составляет $W = 0.88 \pm 0.02$ eV. Электропроводность кристаллов с $x = 1$ максимальна вдоль оси [001], в этом направлении значения σ превышают электропроводность вдоль [100] и [010] примерно в 30 раз. Вдоль [001] зависимость $\sigma \sim (T^{-1})$ в координатах Аррениуса спрямляется выше 500 К, оценка энергии активации дает величину 0.79 ± 0.01 eV.

На рисунке, b изображены зависимости $\sigma(T^{-1})$, полученные для кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $x = 0.5$. Видно, что выше ~ 500 К экспериментальные зависимости вдоль главных осей [100], [010] и [001] практически совпадают друг с другом и анизотропия, наблюдаемая для кристаллов с $x = 1$ (см. рисунок, a), отсутствует. Такое изменение электропроводности состава с $x = 0.5$ относительно данных для $x = 1$ происходит за счет того, что в направлениях [100] и [010] σ возрастает примерно на порядок, тогда как вдоль [001] значения σ в кристаллах с $x = 1$ и $x = 0.5$ близки. Для интервала температур, где превалирует собственная проводимость, оценка энергии активации W вдоль [100], [010] и [001] для образцов с $x = 0.5$ дает среднюю величину 1.12 ± 0.05 eV.

На рисунке, c показаны зависимости $\sigma(T^{-1})$, полученные вдоль главных осей кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $x = 0.2$. Видно, что по сравнению с образцами с $x = 1$ и 0.5 происходит дальнейшее изменение характера анизотропии электропроводности. Электропроводность кристаллов с $x = 0.2$ максимальна, и зависимости $\sigma(T^{-1})$ практически совпадают при измерении вдоль осей [100] и [010] ($T > 500$ К). При высоких температурах вдоль [100] и [010] значения σ состава с $x = 0.2$ более чем на три порядка превышают электропроводность состава с $x = 1$ и примерно на два порядка электропроводность состава с $x = 0.5$. Вдоль [001] электропроводность кристаллов с $x = 0.2$ увеличивается не столь значительно: примерно на порядок по сравнению с наблюдаемой в случаях $x = 1$ и $x = 0.5$. Для состава с $x = 0.2$ энергия активации W вдоль главных направлений [100], [010] и [001] примерно одинакова и составляет 0.89 ± 0.04 eV ($T > 500$ К).

3. Обсуждение результатов

Очевидно, что анизотропия электропроводности, а также изменение ее характера с концентрацией x (см. рисунок) определяются структурой исследуемых кристаллов. Согласно данным [3], в решетке $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ (состав с $x = 1$) регулярные положения Na связываются каналами вдоль направлений [100] и [010]. С другой стороны, узлы литиевой подрешетки соединяются структурными каналами, и миграция ионов Li возможна вдоль [010] и [001].

Близость оценок энергии активации, которые получены при изучении кристаллов стехиометрического состава $x = 1$ вдоль главных направлений [100], [010] и [001], позволяет предположить, что перенос заряда обеспечивается носителями одного типа. Различие температурных интервалов, для которых имеет место линеаризация экспериментальных данных в координатах Аррениуса (см. рисунок, *a*), очевидно, связано со значительной разницей величины σ вдоль осей кристалла. Данные рисунка (часть *a*) показывают, что σ состава $x = 1$ вдоль [001] более чем на порядок выше электропроводности вдоль [100] и [010]. Поскольку в направлении [001] имеются структурные каналы, содержащие узлы Li, основной вклад в σ можно приписать движению дефектов литиевой подрешетки — междуузельных ионов $(A_{\text{Li}})^+$ или вакансий $(V_{\text{Li}})^-$. Предположительно движение вакансий V_{Li} при переходе иона из регулярной позиции в соседний свободный узел сопряжено с преодолением более высокого потенциального барьера, чем при миграции A_{Li} по квазиравновесным междуузельным позициям. В таком случае термически активированные перескоки A_{Li} по междуузельным позициям могут проявляться при более низких температурах, чем перемещения вакансий V_{Li} . Тогда рост $\sigma(T)$ при нагревании кристаллов с $x = 1$ (см. рисунок, *a*) можно связать с переносом заряда междуузельными ионами A_{Li} . Сделанные предположения согласуются с результатами изучения электропроводности кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ с близкой структурой [13].

Нужно заметить, что вдоль [010] также есть достаточно широкие каналы, включающие регулярные позиции Li [3]. По-видимому, меньшие значения σ вдоль [010], чем вдоль направления [001], могут быть обусловлены кулоновским притяжением между катионами Li и ионами кислорода, которые образуют стенки структурных каналов [14]. В направлениях [100] и [010], вдоль которых имеются структурные каналы, связывающие узлы Na, проводимость невелика (зависимости 1, 2 на рисунке, *a*). Можно заключить, что вклад ионов Na в процесс переноса заряда несуществен.

Результаты, представленные на рисунке, показывают, что увеличение содержания ионов Li в кристаллах с $x = 0.5$ и 0.2 по сравнению с $x = 1$ приводит к значительному возрастанию σ вдоль осей [100] и [010]. В решетке исходного состава $x = 1$ в этих направлениях имеются структурные каналы, содержащие узлы Na [3]. Известно, что кристаллы $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ (состав $x = 1$) и

$\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x = 0$) обладают одинаковыми структурными каркасами [15]. Очевидно, что при изменении x от 1 до 0 избыточные относительно состава $x = 1$ ионы Li замещают часть ионов Na, которые локализованы в больших по размеру структурных полостях. Совпадение ионных зарядов Li и Na не требует возникновения дополнительных зарядкомпенсирующих дефектов. Соотношение ионных радиусов $r(\text{Li}^+)/r(\text{Na}^+) \approx 0.7$ указывает на то, что ионы Li в позициях Na связаны с решеткой менее жестко, чем в случае их регулярных положений в кристаллах исходного состава $x = 1$. Значит, возрастание σ в кристаллах с $x = 0.5$ и 0.2 можно связать с мобильностью ионов Li, входящих в подрешетку Na структуры кристаллов с $x = 1$. По-видимому, движение междуузельных ионов A_{Li} вдоль каналов, содержащих узлы Na, происходит более свободно.

4. Заключение

Проведенные исследования показывают, что при нагревании выше 500 К электропроводность кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ стехиометрического состава $x = 1$ становится существенно анизотропной. Рассмотрение структуры позволяет предположить, что температурный рост $\sigma(T)$ определяется движением междуузельных ионов лития A_{Li} .

Увеличение содержания ионов Li в образцах нестехиометрического состава приводит к значительному (на один и три порядка для $x = 0.5$ и 0.2 соответственно) повышению электропроводности вдоль осей [100] и [010]. Можно предположить, что рост $\sigma(T)$ в кристаллах нестехиометрического состава определяется прыжковой проводимостью A_{Li} по междуузельным позициям вдоль структурных каналов, содержащих регулярные позиции ионов Na.

Для подтверждения высказанных предположений и получения дополнительной информации о механизмах переноса заряда в настоящее время проводится исследование частотных зависимостей электропроводности и спектров комплексного импеданса беспримесных кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$, а также легированных ионами $3d$ -, $4f$ -групп.

Список литературы

- [1] Ю.Я. Гуревич, Ю.Я. Харкац. Суперионные проводники. Наука, М. (1992). 288 с.
- [2] А.К. Иванов-Шиц, С.Е. Сигарев. Кристаллография **31**, 1130 (1986).
- [3] H. Völlenkle, A. Wittman, H. Nowotny. Monatshefte für Chemie **100**, 79 (1969).
- [4] M. Wada, M. Shibata, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 2981 (1983).
- [5] R. Cash, I. Cebula, M.D. Volnyanskii. Mater. Sci. Eng. B **90**, 72 (2002).
- [6] A. Sieradzki, A. Cizman, J. Komar. Phase Trans. **81**, 999 (2008).

- [7] Y. Iwata, N. Koynano, M. Machida, M. Wada, A. Sawada. J. Korean Phys. Soc. **32**, S195 (1998).
- [8] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, В.Ф. Катков. ФТТ **34**, 309 (1992).
- [9] Д.М. Волнянский, А.Ю. Кудзин, М.Д. Волнянский. ФТТ **48**, 691 (2006).
- [10] Д.М. Волнянский, А.Ю. Кудзин, М.Д. Волнянский. ФТТ **49**, 320 (2007).
- [11] S. Haussuhle, E. Haussuhle, M.D. Volnyanskii. Mater. Sci. Eng. B **117**, 135 (2005).
- [12] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Вища шк., Киев (1980). 400 с.
- [13] М.Д. Волнянский, С.Н. Пляка, М.П. Трубицын, А.Х. Обайдат Яхья. ФТТ **54**, 471, (2012).
- [14] А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. ИИЛ, М. (1962). 224 с.
- [15] Р.Г. Матвеева, В.В. Илюхин, Н.В. Белов. ДАН СССР **213**, 3, 584 (1973).