

Ионная проводимость в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, допированных ионами Cr и Mn

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

Днепропетровский национальный университет,
49050 Днепропетровск, Украина

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

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2007 г.)

В переменном поле частотой 1 kHz и в интервале температур 300–700 К проведены измерения удельной электропроводности σ кристаллов гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ с добавками Cr и Mn. Зафиксировано сильное влияние допирования на электропроводность. Показано, что введение 0.1 wt.% примеси Cr почти на порядок увеличивает σ , тогда как добавка 0.03 wt.% Mn приводит к значительному уменьшению электропроводности вдоль определенных кристаллографических направлений. На основании данных о вхождении примесных атомов Cr и Mn в решетку показано, что электропроводность определяется перескоками ионов лития по междоузельным позициям вдоль структурных каналов.

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

1. Введение

Метод гетеровалентного замещения широко применяется для создания новых суперионных проводников на основе известных кристаллических диэлектриков [1]. В ряде случаев дополнительные дефекты, возникающие в качестве зарядовых компенсаторов при гетеровалентном замещении, обладают столь высокой подвижностью, что электропроводность допированного кристалла возрастает на несколько порядков [2].

В работе [3] при нагревании беспримесных кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ наблюдалось значительное увеличение электропроводности σ вдоль определенных кристаллографических направлений. Было высказано предположение, что термически активированный рост σ определяется транспортом междоузельных ионов лития вдоль каналов кристаллической решетки. Для подтверждения предлагалось исследовать температурные зависимости $\sigma(T)$ в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}, \text{Mn}$, поскольку введение примесей хрома и марганца сопровождается возникновением междоузельных ионов и вакансий лития соответственно [4,5]. В настоящей работе представлены результаты измерения удельной электропроводности в допированных Cr и Mn кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

2. Экспериментальные результаты

Сведения о выращивании монокристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и приготовлении образцов приведены в [3]. Содержание добавок в исследованных кристаллах составляло 0.1 wt.% примеси Cr и 0.03 wt.% примеси Mn. Электропроводность измерялась мостовым методом в переменном поле частотой $f = 1$ kHz, температура образцов менялась в пределах 300–700 К. Измерительное поле направлялось вдоль осей кристалла, которые обозначены $b > c > a$ согласно работам [6,7].

Как показывают полученные результаты, по сравнению с электропроводностью беспримесных кристал-

лов [3] допирование наиболее существенно меняет σ вдоль оси **a**. Электропроводность вдоль **c** заметно меняется в кристаллах с примесью Cr и практически не зависит от содержания Mn. Температурная зависимость электропроводности вдоль оси **b** при введении Cr и Mn изменяется незначительно.

Известно, что электропроводность, обусловленная термически активированными процессами переноса заряда, экспоненциально растет с температурой [8]

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

где A — коэффициент пропорциональности, U — энергия активации, k_B — постоянная Больцмана. Полу-

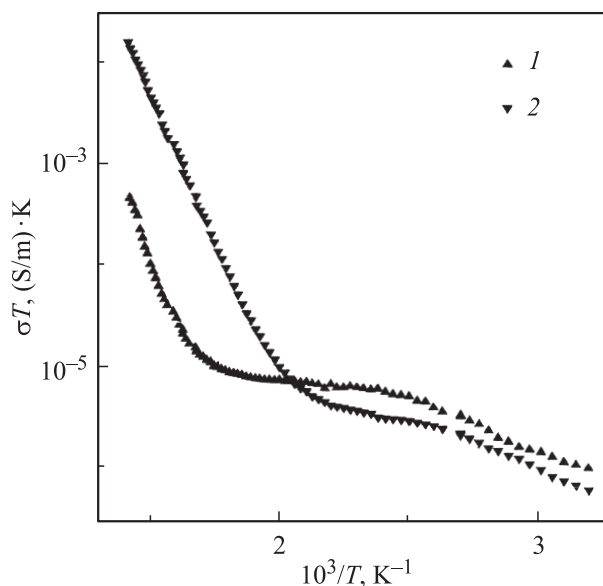


Рис. 1. Зависимости σT от обратной температуры в полупрологическом масштабе для кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$ (0.1 wt.%). Измерительное поле частотой $f = 1$ kHz приложено вдоль осей кристалла: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ (1) и \mathbf{c} (2).

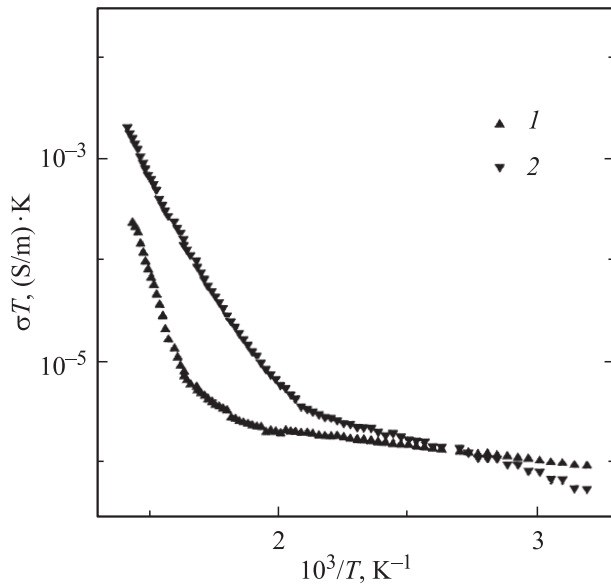


Рис. 2. Зависимости σT от $1/T$ для кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Mn}$ (0.03 wt.%). $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ (1) и \mathbf{c} (2), $f = 1 \text{ kHz}$.

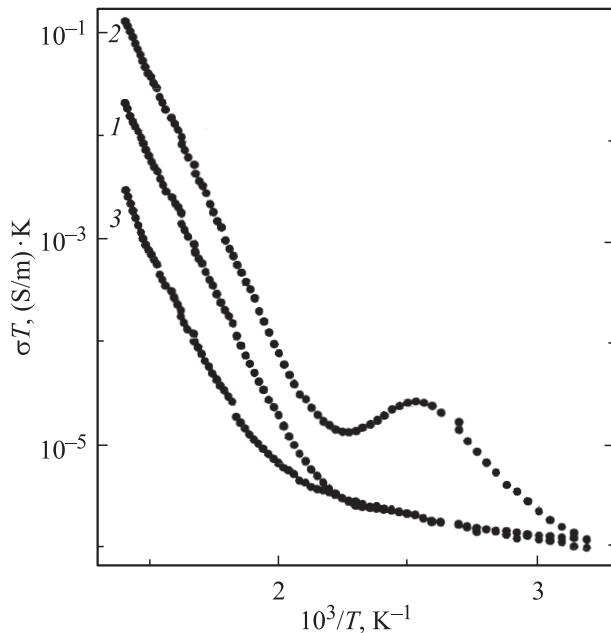


Рис. 3. Зависимости σT от $1/T$ для беспримесных (1) и допированных Cr (2) и Mn (3) кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$, $f = 1 \text{ kHz}$.

ченные данные представлены на рис. 1–3 в полулогарифмическом масштабе в виде зависимостей σT от обратной температуры. На рис. 1 и 2 изображены зависимости удельной электропроводности кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ с добавками Cr , Mn , измеренные вдоль осей \mathbf{b} и \mathbf{c} . Наиболее наглядно влияние примесей на электропроводность $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ демонстрирует рис. 3. На нем приведены результаты измерений для беспримесных и

допированных Cr , Mn кристаллов, полученные вдоль направления \mathbf{a} , в котором σ максимальна [3].

Из рис. 1 и 3 (кривая 2) можно видеть, что для $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$ выше 450 К экспериментальные зависимости, измеренные вдоль осей \mathbf{a} и \mathbf{c} , спрямляются в координатах Аррениуса. Так же как и для беспримесных образцов [3], при высоких температурах зависимости для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{c}$ характеризуются одинаковым наклоном. В допированных Cr кристаллах, однако, имеет место значительное увеличение σ по абсолютной величине. При 700 К электропроводность $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$ вдоль осей \mathbf{a} и \mathbf{c} выше примерно на порядок по сравнению с номинально чистыми образцами. При этом, как и в беспримесных кристаллах, наблюдается анизотропия — электропроводность вдоль оси \mathbf{a} превышает величину σ вдоль \mathbf{c} .

Для зависимости $\sigma(T)$ в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$ при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ (рис. 3, кривая 2) характерно также наличие релаксационного максимума ($T_{\text{max}} \sim 390 \text{ K}$ при $f = 1 \text{ kHz}$), который обусловлен переориентациями дипольных моментов парных центров $\text{Cr}^{3+} - \text{Li}^+$. Более детально диэлектрическая релаксация в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$ обсуждалась в [9].

Сопоставление зависимостей, представленных на рис. 2, с данными работы [3] показывает, что введение Mn практически не меняет электропроводность вдоль осей \mathbf{b} и \mathbf{c} . Однако вдоль оси \mathbf{a} (рис. 3, кривая 3) имеет место существенное уменьшение величины σ .

Влияние допирования на анизотропию и температурное поведение электропроводности обусловлено возникновением заряженных дефектов, которые в случае введения Cr заметно повышают величину σ , а в случае введения Mn , наоборот, значительно понижают вдоль оси \mathbf{a} . Рассмотрим возможные причины влияния примесей на электропроводность кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

3. Обсуждение результатов

Известно, что каркас решетки $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ образуется германиево-кислородными тетраэдродрическими и октаэдрическими комплексами [6,7]. Ионы лития занимают два типа структурно неэквивалентных узлов $\text{Li}1$ и $\text{Li}2$. Ионы $\text{Li}1$ располагаются в структурных каналах, направленных вдоль оси \mathbf{a} , тогда как ионы $\text{Li}2$ занимают особые положения на пересечении каналов вдоль направлений \mathbf{a} и \mathbf{c} .

Полученные данные показывают, что при высоких температурах в кристаллах, допированных Cr и Mn , величины σ вдоль оси \mathbf{a} различаются примерно в 40 раз (рис. 3, кривые 2,3). Очевидно, что столь сильное влияние малых добавок определяется особенностями образования примесных центров. Модели центров Cr и Mn в решетке $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ были предложены ранее на основании изучения ЭПР-спектров [4,5].

3.1. Электропроводность $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$. Авторы работы [4] показали, что в решетке $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ионы хрома замещают ионы германия в центре кислородных

Величины параметров в выражении (1), полученные для линейных участков зависимостей электропроводности на рис. 3 ($E \parallel a$)

Кристалл	Энергия активации U , eV	Коэффициент пропорциональности $A \cdot 10^5$, (S/m) · K
Беспримесный $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [3]	1.04 ± 0.01	7.3
$\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$ (0.1 wt.%)	1.08 ± 0.01	44.0
$\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Mn}$ (0.03 wt.%)	1.09 ± 0.02	1.1

октаэдров. Эффективный отрицательный заряд, возникающий при гетеровалентном замещении $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$, компенсируется „избыточным“ междоузельным ионом лития, который локализуется в соседней октаэдрической полости. Последующее изучение оптических спектров [10] и обнаружение релаксационных аномалий диэлектрической проницаемости [9] подтвердили модель парных дипольных центров $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$.

Следует полагать, что в паре $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$ местоположение хрома фиксировано внутри кислородного октаэдра и переориентация дипольного момента парного дефекта [9] происходит путем перескоков междоузельного лития вдоль оси a между двумя структурно-эквивалентными позициями. Такие перескоки возможны при условии выхода в структурные каналы, что свидетельствует о высокой мобильности зарядкомпенсирующих ионов Li^+ . Как видно из таблицы, наклоны линейных участков зависимостей при $E \parallel a$ дают близкие значения энергии активации для беспримесных и допированных Cr образцов (рис. 3, кривые 1, 2). Практически такая же величина ($U = 1.06$ eV) характеризует температурную зависимость электропроводности кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$ при $E \parallel c$ (рис. 1). Можно сделать вывод, что температурный рост электропроводности вдоль направлений a и c в беспримесных и допированных хромом кристаллах обусловлен одним механизмом — транспортом междоузельных атомов Li вдоль каналов проводимости. Увеличение почти на порядок значений σ в допированных хромом кристаллах (рис. 1, 3) означает, что зарядкомпенсирующие ионы лития способны покидать пары $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$, перемещаться по каналам и вносить вклад в электропроводность вдоль направлений a и c .

Коэффициент пропорциональности в выражении (1) равен [8]

$$A = \frac{nq^2\delta^2\nu}{6k_B}, \quad (2)$$

где n , q и δ — соответственно концентрация, заряд и длина свободного пробега носителей, ν — частота колебаний ионов в узлах решетки. Считая, что q , δ и ν при допировании хромом не изменяются, можно оценить, как возрастает концентрация междоузельных ионов лития в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$ по сравнению с беспримесными кристаллами. При описании выражением (1) линейных участков зависимостей на рис. 3 ($E \parallel a$) величина подгоночного параметра A существенно меняется при малых вариациях активационной энергии в пределах измерительной ошибки. Основываясь на том, что

термически активированный рост σ в беспримесных и допированных кристаллах определяется одним процессом, мы зафиксировали среднее значение активационной энергии (1.06 eV) и получили оценки для коэффициента A (см. таблицу). Приведенные в таблице величины показывают, что в кристаллах с примесью хрома содержание междоузельных атомов Li увеличивается в 6 раз. С учетом концентрации хрома в допированных кристаллах содержание собственных дефектов — междоузельных ионов лития — в номинально чистых кристаллах имеет порядок 10^{-4} .

3.2. Электропроводность $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Mn}$. Изучение спектров ЭПР [5] показало, что двухвалентные ионы Mn^{2+} замещают ионы Li2, расположенные на пересечении структурных каналов. Зарядовая компенсация при замещении $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ обеспечивается возникновением вакансий ионов лития.

Помимо резонанса ионов Mn^{2+} ЭПР-спектр кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Mn}$ содержит также сверхтонкие сексты меньшей интенсивности, которые могут быть приписаны центрам Mn^{4+} . Согласно результатам изучения оптических спектров [11], в решетке $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ центры Mn^{4+} замещают ионы германия внутри кислородных октаэдров. Исходя из интенсивности ЭПР-спектров, концентрация центров Mn^{4+} по отношению к содержанию Mn^{2+} составляет 15%. Изовалентное замещение $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ не требует возникновения дополнительных заряженных дефектов. Поэтому можно полагать, что образование таких центров на электропроводность кристаллов существенно не влияет.

Наклон линейного участка зависимости электропроводности $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Mn}$ при $E \parallel a$ (рис. 3, кривая 3) дает величину активационной энергии, близкую к значениям для беспримесных и допированных хромом образцов (см. таблицу). Поэтому изменения анизотропии и температурного поведения электропроводности при введении Mn следует связать не с собственно ионами примеси, а с сопутствующими дефектами литиевой подрешетки.

Как сказано выше, замещение $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ сопровождается возникновением зарядкомпенсирующих литиевых вакансий [5]. Концентрацию междоузельных атомов Li можно полагать не зависящей от введения Mn. В работе [3] приведены аргументы в пользу того, что в исследованном интервале температур вклад вакансий Li в электропроводность не регистрируется. Литиевые вакансии, однако, являются ловушками для междоузельных ионов Li. Следовательно, в допированных Mn кристаллах возрастает число ловушек, что приводит

к уменьшению длины свободного пробега носителей. Величины подгоночных параметров A (см. таблицу), полученные при обработке зависимостей на рис. 3, показывают, что при введении 0.03 wt.% примеси Mn длина свободного пробега δ уменьшается примерно в 2.5 раза.

Заметим, что в допированных Mn кристаллах уменьшение σ регистрируется только в направлении \mathbf{a} (рис. 3), тогда как вдоль оси \mathbf{c} электропроводность практически не меняется (рис. 2, данные работы [3]). Следовательно, литиевые вакансии, образовавшиеся при вхождении в решетку Mn^{2+} , эффективно „захватывают“ только те междоузельные ионы Li , которые перемещаются по каналам вдоль оси \mathbf{a} . Проводимость вдоль \mathbf{a} осуществляется за счет транспорта междоузельных ионов по каналам, содержащим узлы Li1 и Li2 . Вдоль оси \mathbf{c} в проводимость могут вносить вклад только ионы, перемещающиеся по каналам с позициями Li2 . Следовательно, литиевые вакансии, связанные с центрами Mn^{2+} , снижают проводимость только по каналам с узлами Li1 . Этот результат позволяет дополнить модель центров марганца в решетке $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [5] и сделать предположение, что зарядовыми компенсаторами для Mn^{2+} в позициях Li2 являются литиевые вакансии в узлах Li1 .

4. Заключение

В переменном поле частотой $f = 1 \text{ kHz}$ исследованы температурные зависимости удельной электропроводности кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, допированных Cr и Mn . Показано, что введение небольшой добавки 0.1 wt.% ионов Cr приводит к увеличению почти на порядок электропроводности вдоль направлений \mathbf{a} и \mathbf{c} . Напротив, введение примеси Mn в количестве 0.03 wt.% значительно понижает величину σ в направлении \mathbf{a} и практически не меняет электропроводность в направлении оси \mathbf{c} .

На основании того, что образование примесного центра Cr сопровождается возникновением междоузельного иона Li , сделано заключение, что увеличение электропроводности при допировании хрома определяется транспортом междоузельных ионов лития вдоль каналов кристаллической решетки. Введение примесных центров Mn приводит к увеличению содержания литиевых вакансий, которые являются ловушками для междоузельных Li . Поэтому уменьшение электропроводности кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Mn}$ вдоль оси \mathbf{a} объясняется сокращением длины свободного пробега носителей заряда.

Результаты изучения кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (беспримесных [3] и допированных Cr и Mn) позволяют сделать вывод, что в диапазоне частот приложенного поля $10^2 - 10^5 \text{ Hz}$ и в интервале температур 300–700 К электропроводность определяется транспортом ионов лития по междоузельным позициям вдоль каналов кристаллической решетки.

Список литературы

- [1] Ю.А. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионные проводники. Сер. „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 **50**, 408 (2008).
- [4] А.А. Галесев, 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. Изд-во Казан. ун-та, Казань (1990). С. 77.
- [5] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. Кристаллография **36**, 1472 (1991).
- [6] Y. Iwata, I. Shibuya, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jap. **56**, 2420 (1987).
- [7] Y. Iwata, N. Koyano, I. Shibuya. Ann. Repts. Res. React. Inst. (Kyoto Univ). **19**, 11 (1987).
- [8] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Вища шк., Киев (1980). 398 с.
- [9] М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат. ФТТ **49**, 1385 (2007).
- [10] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. ФТТ **34**, 3377 (1992).
- [11] A.A. Kaplyanski, S.A. Basun, S.P. Feofilov. Ferroelectrics **169**, 245 (1995).