

04 Подвижность ионных носителей заряда в пьезоэлектрических кристаллах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$

© Н.И. Сорокин, Ю.В. Писаревский, В.В. Гребенев, В.А. Ломонов

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 19 октября 2019 г.

В окончательной редакции 19 октября 2019 г.

Принята к публикации 19 октября 2019 г.

Выполнены импедансные измерения монокристалла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ с Ag-электродами в интервале частот $1-3 \cdot 10^7$ Hz при комнатной температуре. Кристалл $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ (пр.гр $I4_1cd$, $Z = 8$) ориентировался вдоль кристаллографической оси c . Из годографа импеданса системы $\text{Ag}|\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7|\text{Ag}$ выделены вклады от объема кристалла и границы кристалл/электрод. Обсуждается структурный механизм литийионного транспорта в кристаллах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$. На основании электрофизических и структурных данных рассчитаны сквозная проводимость $\sigma_{dc} = 2.3 \cdot 10^{-9}$ S/cm, подвижность носителей заряда (вакансий V_{Li}^-) $\mu_{mob} = 6 \cdot 10^{-10}$ cm^2/sV и их концентрация $n_{mob} = 2.4 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} (0.14% от количества лития в кристаллической решетке).

Ключевые слова: ионная проводимость, тетраборат лития, монокристаллы, импедансная спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2020.03.49001.631

1. Введение

Кристаллы тетрабората лития $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ (пр.гр $I4_1cd$, $Z = 8$) являются перспективными материалами пьезотехники и акустоэлектроники, инфракрасной и нелинейной оптики; их дефектная структура и физические свойства интенсивно исследуются [1–8]. Монокристаллы $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ выращивают из расплава методом Чохральского [4,6] или гидротермальным синтезом [9]. Обнаружено [9–15], что они обладают одномерной ионной (Li^+) проводимостью вдоль полярной кристаллографической оси c . В работах [9–15] ионная проводимость тетрабората лития измерялась как интегральная характеристика носителей заряда. Для микроскопического описания механизма ионной проводимости кристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ необходимо определить среднюю частоту перескоков ν_h , выполнить расчет подвижности μ_{mob} и концентрации n_{mob} ионных носителей.

Целью работы является рассмотрение кристаллофизической модели ионного переноса в $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ и расчет микроскопических характеристик носителей заряда. Предварительные результаты исследования были доложены на международном совещании „Фундаментальные проблемы ионники твердого тела“ (2018) [16].

2. Эксперимент

Кристаллы $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ выращены из расплава по методу Чохральского в Институте кристаллографии ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН. Параметры тетрагональной элементарной ячейки равны $a = 9.479$ и $c = 10.286$ Å. Плоскопараллельный образец толщиной

0.5 mm и площадью 110 mm^2 ориентировался вдоль полярной кристаллографической оси c (Z -срез).

Электрофизические измерения проведены методом импедансной спектроскопии в диапазоне частоты $(1-3) \cdot 10^7$ Hz (установка Novoterm-1200 с анализатором импеданса Alpha-AN) при комнатной температуре (293 K). Electroды выполнены в виде контактов Ag толщиной 70 nm с адгезионным подслоем Cr толщиной 30 nm.

Годограф удельного импеданса (комплексного сопротивления) $Z^*(\nu)$ для электрохимической системы $\text{Ag}|\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7|\text{Ag}$ показан на рис. 1. На низких частотах наблюдается полуокружность с центром на оси абсцисс, при высоких частотах — наклонная прямая. Соответствующая годографу $Z^*(\nu)$ эквивалентная электрическая схема монокристалла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ с блокирующими (Ag) электродами представлена на вставке к рис. 1. Она содержит объемное сопротивление R_b , геометрическую емкость C_g и частотно-зависимый элемент с постоянным фазовым углом $P_{el}(\omega)$, отвечающий приэлектродным процессам накопления и переноса заряда на границах кристалл/электрод.

Параметры эквивалентной схемы определяли нелинейным методом наименьших квадратов, используя программу ZView (Scribner Associates). Удельное объемное сопротивление и геометрическая емкость равны $R_b = (4.34 \pm 0.05) \cdot 10^8 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и $C_g = (1.16 \pm 0.03) \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ соответственно. Адмиттанс частотно-зависимого элемента $P_{el}(\omega)$ имеет вид

$$Y_{el}^* = Y_0(i\omega)^n,$$

где $0 \leq n \leq 1$. В общем виде при $n = 1$ элемент $P_{el}(\omega)$ трансформируется в емкость C , $Y^* = C(i\omega)$;

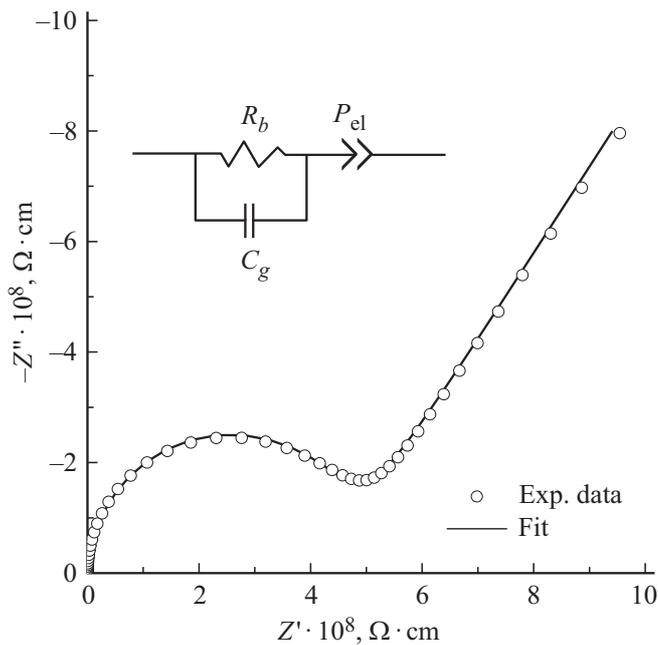


Рис. 1. Годограф импеданса $Z^*(\nu)$ и эквивалентная электрическая схема для системы $\text{Ag}|\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7|\text{Ag}$.

при $n = 0.5$ — в диффузионный импеданс Варбурга W , $Y^* = W(i\omega)^{0.5}$; при $n = 0$ — в активное сопротивление электродной реакции R , $Y^* = R^{-1}$. Рассчитанные параметры электродного импеданса $Y_{el,0}^*$ составляют $Y_{el,0} = (2.35 \pm 0.04) \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{0.64}$, $n_{el} \approx 0.64 \pm 0.01$.

3. Структурный механизм литийионного транспорта

Особенности кристаллохимического строения кристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ указывают на анизотропный (одномерный) характер σ_{dc} , обусловленный преимущественной миграцией катионов Li^+ вдоль оси c в каналах бор-кислородного каркаса. В основе кристаллической структуры $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ (пр.гр. $I4_1cd$, $Z = 8$) [1–3] лежит бор-кислородный каркас из комплексов $[\text{B}_2\text{O}_9]$, образованный двумя $[\text{BO}_4]$ -тетраэдрами и двумя планарными тригональными $[\text{BO}_3]$ -группами. Группа $[\text{B}_2\text{O}_9]$ изогнута и не имеет плоскости симметрии. Катионы бора расположены в характерных для этого элемента координационных полиэдрах двух типов: треугольниках $[\text{BO}_3]$ и тетраэдрах $[\text{BO}_4]$. Спектры V^{11} ЯМР [6] указывают на „жесткость“ бор-кислородного каркаса, характер связей $\text{B}-\text{O}$ является существенно ковалентным.

В элементарной ячейке тетрабората лития содержится 16 катионов Li^+ , расположенных в структурных каналах, которые простираются в направлении параллельно полярной оси c . Ионы Li^+ слабо связаны с бор-кислородным каркасом и их амплитуда тепловых

колебаний в 2–5 раза больше, чем для „каркасных“ ионов V^{3+} и O^{2-} [2,3,14]. Принято считать [9], что в кристаллах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ в области собственной проводимости точечными дефектами, рождающимися в кристаллической решетке за счет тепловой энергии, являются дефекты по Френкелю, которые образуются в литиевой подрешетке.

Кристаллохимическое строение кристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ и величина энthalпии активации ионного транспорта (0.4–0.5 эВ [11,12,17]) указывают, что в условиях тепловой активации подвижные ионы Li^+ в ионном переносе участвуют по вакансионному механизму электропроводности. Структурные исследования кристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ [1–3] не зафиксировали недозаселенность позиций лития пр.гр. $I4_1cd$, поэтому дефицит лития в кристаллографических позициях (число вакансий V_{Li}^-) незначителен. Вакансии V_{Li}^- возникают при росте кристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ и определяют их величину проводимости σ_{dc} .

4. Подвижность и концентрация носителей заряда

Носителями заряда прыжкового типа являются вакансии V_{Li}^- , расположенные в кристаллографических позициях литиевой подрешетки. Это позволяет с учетом электрофизических и кристаллохимических данных для кристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ рассчитать подвижность μ_{mob} и концентрацию n_{mob} носителей заряда.

Частотная зависимость динамической (переменноточковой) проводимости $\sigma(\nu)$ для монокристалла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ показана на рис. 2. Обработку частотной зависимости электропроводности проводили в рамках модели Алмонда–Веста [18]. Среднюю частоту прыжков ν_h носителей заряда определяли из зависимости динамической

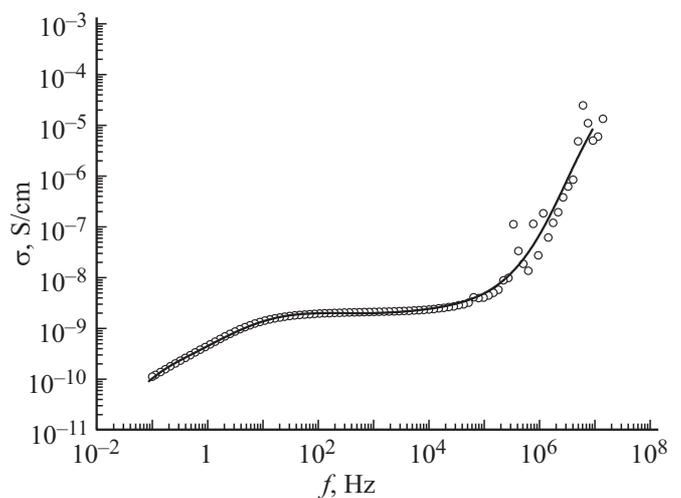


Рис. 2. Частотная зависимость проводимости $\sigma(\nu)$ для монокристалла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$.

проводимости:

$$\sigma(\nu) = \sigma_{dc} [1 + (\nu/\nu_h)^n], \quad (1)$$

где σ_{dc} — статическая электропроводность. При $\nu < \nu_h$ ионные носители участвуют в процессе электропроводности, а при $\nu > \nu_h$ — в процессе диэлектрической релаксации. Из частотной зависимости проводимости $\sigma(\nu)$ найдены статическая проводимость $\sigma_{dc} = 2.3 \cdot 10^{-9}$ S/cm и частота прыжков носителей заряда $\nu_h \approx 1 \cdot 10^5$ Hz.

Проведенная нами оценка из данных [15] электронной проводимости образцов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, выращенных в тех же условиях в Институте кристаллографии, дала $\sigma_e \approx 2 \cdot 10^{-11}$ S/cm. Кондуктометрические измерения в [15] проводились на образцах с блокирующими (серебряными) электродами при наложении постоянного электрического поля 20–360 V/mm. В этом случае в стационарном режиме ионный ток через кристалл не течет, и остаточный ток определяется электронной составляющей σ_e . Полученные результаты указывают, что величина σ_e не превышает 1% от общей электропроводности σ_{dc} и определенная из импедансных измерений статическая проводимость σ_{dc} имеет ионную природу.

Величина подвижности μ_{mob} носителей заряда задается соотношением Нернста–Эйнштейна и определяется их частотой прыжков ν_h и длиной прыжка d :

$$\mu_{mob} = q\nu_h d^2 / 6kT, \quad (2)$$

где q — заряд, T — температура. Среднее расстояние Li–Li в кристаллической решетке $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ равно $d \approx 3 \text{ \AA}$ [2,3,17]. Подставив в (2) частоту ν_h и длину прыжков d носителей заряда, находим подвижность μ_{mob} носителей заряда $\mu_{mob} = 6 \cdot 10^{-10}$ cm²/Vs. Полученное значение подвижности носителей заряда в кристалле $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ существенно ниже подвижности ионов Li^+ $\mu_{mob} = 8 \cdot 10^{-7}$ cm²/Vs [19] в суперионном кристалле $\text{Li}_{3x}\text{La}_{1/3-x}\text{TaO}_3$ ($x = 0.06$) со структурой перовскита.

Величина ионной проводимости кристаллов определяется произведением концентрации и подвижности носителей заряда

$$\sigma_{dc} = qn_{mob}\mu_{mob}, \quad (3)$$

где q — заряд, n_{mob} и μ_{mob} — концентрация и подвижность соответственно. Взяв проводимость σ_{dc} и подвижность μ_{mob} носителей заряда, из (3) можно оценить концентрацию n_{mob} носителей заряда (вакансий V_{Li}^-). Концентрация n_{mob} в изученном кристалле $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ равна

$$n_{mob} = \sigma_{dc} / q\mu_{mob} = 2.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}. \quad (4)$$

Расчет количества ионов Li^+ в кристаллической структуре $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ дает

$$n_{\text{Li}} = 2Z/a^2c = 1.7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}, \quad (5)$$

где число структурных единиц в элементарной ячейке $Z = 8$. Величина носителей заряда n_{mob} составляет 0.14% от количества ионов Li^+ в структуре $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

5. Заключение

Методом импедансной спектроскопии измерена частотная зависимость проводимости $\sigma(\nu)$ кристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (\parallel оси c), из которой в рамках подхода Алмонда–Веста найдены статическая проводимость $\sigma_{dc} = 2.3 \cdot 10^{-9}$ S/cm и частота прыжков носителей заряда $\nu_h = 1 \cdot 10^5$ Hz. Ионная проводимость σ_{dc} кристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ обусловлена появлением подвижных катионов Li^+ вследствие структурного (позиционного) разупорядочения литиевой подрешетки. Ионный транспорт происходит прыжковыми перемещениями вакансий лития V_{Li}^- по кристаллической решетке. Рассчитаны подвижность и концентрация носителей заряда, которые составляют $\mu_{mob} = 6 \cdot 10^{-10}$ cm²/sV и $n_{mob} = 2.4 \cdot 10^{19}$ cm⁻³.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Krogh-Moe. Acta Cryst. **15**, 190 (1962).
- [2] J. Krogh-Moe. Acta Cryst. B. **24**, 179 (1968).
- [3] С.Ф. Радаев, Л.А. Мурадян, Л.Ф. Малахова, Я.В. Бурак, В.И. Симонов. Кристаллография **34**, 1400 (1989).
- [4] И.М. Сильвестрова, П.А. Сениоженков, В.А. Ломонов, Ю.В. Писаревский. ФТТ **31**, 311 (1989).
- [5] А.Э. Алиев, Я.В. Бурак, В.В. Воробьев, И.Т. Лысейко, Е.А. Чарная. ФТТ **32**, 2826 (1990).
- [6] Ю.Н. Иванов, Я.В. Бурак, К.С. Александров. ФТТ **32**, 3379 (1990).
- [7] А.В. Вдовин, В.Н. Моисеенко, В.С. Горелик, Я.В. Бурак. ФТТ **43**, 1584 (2001).
- [8] А.Э. Алиев, В.Ф. Криворотов, П.К. Хабибуллаев. ФТТ **39**, 1548 (1997).
- [9] D.R. Button, L.S. Masson, H.L. Tuller, D.R. Uhlmann. Solid State Ionics **9-10**, 585 (1983).
- [10] К. Вугарра, В. Ражеев, В.И. Ханумеш, А.Р. Кulkarni, А.В. Кulkarni. J. Mater. Res. **11**, 2616 (1996).
- [11] А.Э. Алиев, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **26**, 1991 (1990).
- [12] A.F. Aliev, I.N. Kholmanov, P.K. Khabibullaev. Solid State Ionics. **118**, 111 (1999).
- [13] V.M. Rizak, I.M. Rizak, N.D. Bause, V.S. Bilanych, S.Yu. Stefanovych, M.B. Bohuslavskii, V.M. Holovey. Ferroelectrics **286**, 49 (2003).
- [14] S.J. Kim, W.K. Kim, Y.C. Cho, S. Park, I.K. Jeong, Y.S. Yang, Y. Kuroiwa, C. Moriyoshi, H. Tanaka, M. Takata, S.Y. Jeong. Current Appl. Phys. **11**, 649 (2011).

- [15] А.Г. Куликов, Ю.В. Писаревский, А.Е. Благов, Н.В. Марченков, В.А. Ломонов, А.А. Петренко, М.В. Ковальчук. ФТТ **61**, 671 (2019)
- [16] Н.И. Сорокин, Ю.В. Писаревский, В.В. Гребенев, В.А. Ломонов. Тр. XIV междунар. совещания „Фундаментальные проблемы ионики твердого тела“. Черногловка (9–13 сентября 2018). Издательская группа „Граница“, М. (2018). С. 115.
- [17] M.M. Islam, T. Bredow, C. Minot. J. Phys. Chem. B **110**, 17518 (2006).
- [18] D.P. Almond, C.C. Hunter, A.R. West. J. Mater. Sci. **19**, 3236 (1984).
- [19] K. Mizumoto, S. Hayashi. J. Ceram. Soc. Jpn. **106**, 713 (1998).

Редактор Т.Н. Василевская