

Электропроводность монокристалла полярного диэлектрика NaNO_2 в условиях температурного воздействия в вакууме

© Н.И. Сорокин

Отделение „Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова “Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 17 августа 2025 г.

В окончательной редакции 17 августа 2025 г.

Принята к публикации 18 августа 2025 г.

Методом импедансной спектроскопии исследована температурная зависимость постоянно-токовой электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ монокристалла NaNO_2 (пр. гр. $Im2m$), ориентированного вдоль полярного направления $[010]$ в условиях температурного воздействия в вакууме $\sim 10^{-1}$ Па. Кристаллы нитрита натрия получены из расплава методом Киропулоса. Измерения импеданса проведены в трех режимах нагрева 293–470 К. Обнаружено, что тепловое воздействие в вакууме на кристалл NaNO_2 приводит к смене ионного механизма электропроводности на полупроводниковый. При первом нагреве ионная электропроводность кристалла равна $7 \cdot 10^{-7}$ S/cm при 470 К. При втором и третьем нагревах кондуктометрические данные совпадают между собой и температурная зависимость $\sigma_{dc}(T)$ имеет полупроводниковый характер с энергией активации электропереноса 81 ± 2 meV. Величина проводимости σ_{dc} возрастает в ~ 70 раз, достигая $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm (470 К). Обсуждены механизмы ионной и полупроводниковой электропроводности в кристалле NaNO_2 .

Ключевые слова: электропроводность, нитрит натрия, монокристаллы, точечные дефекты, функциональные материалы.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61618.253-25

1. Введение

Нитрит натрия NaNO_2 представляет собой соль, образованную слабой азотистой кислотой HNO_2 и сильным основанием NaOH . Кристаллы полярного диэлектрика NaNO_2 обладают сегнетоэлектрическими свойствами и относятся к перспективным функциональным материалам электронной техники. Существование сегнетоэлектрических свойств у кристаллов NaNO_2 было обнаружено в 60-х годах прошлого века независимо российскими [1,2] и японскими [3,4] исследователями.

Нитрит натрия является удобным модельным кристаллом для исследования электрофизических свойств оксидных сегнетоэлектриков. Надежность работы сегнетоэлектриков в технических устройствах лимитируется величиной их электропроводности. Исследования электропроводности кристаллов NaNO_2 проводились в работах [5–11]. Было обнаружено, что номинально чистые кристаллы NaNO_2 обладают ярко выраженными диэлектрическими свойствами и низкой величиной собственной электропроводности, имеющей ионную природу. Кристаллы NaNO_2 в сильно степени гигроскопичны, характеризуются высокой чувствительностью электрофизических свойств к условиям выращивания и внешним технологическим воздействиям.

Известно, что кристаллы оксидных сегнетоэлектриков (например, LiNbO_3 [12–14]) путем восстановительного (в том числе вакуумного) отжига можно перевести в полупроводниковое состояние. Согласно данным ра-

бот [12–14] повышение концентрации вакансий лития V_{Li}' в кристалле LiNbO_3 (здесь и далее обозначения дефектов приводятся в символах Крёгера–Винка [15]) приводит к увеличению ионной проводимости, в то время как повышение концентрации вакансий кислорода $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, образующих донорные центры, приводит к росту электронной проводимости n -типа.

В настоящей работе представлены результаты исследования постоянно-токовой электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ монокристалла NaNO_2 в условиях температурного воздействия 293–470 К в вакууме и обсуждается механизм электропереноса в нитрите натрия.

2. Структура и электрофизические свойства кристаллов NaNO_2

Температура плавления ионно-молекулярных кристаллов полярного диэлектрика NaNO_2 составляет $T_{\text{fus}} \approx 544$ [5,16], 553 К [17], которая существенно ниже значений T_{fus} ионных кристаллов галидов натрия (например, 1074 К для кристаллов NaCl). Дальнейшее нагревание приводит к химическому разложению нитрита натрия при 593 К [16].

В NaNO_2 незадолго до плавления обнаружены два близко расположенных сегнетоэлектрических перехода: переход Кюри ($T_C = 436.5$ [6,16], 437.2 К [17]) и переход Нееля ($T_N = 437.5$ [16], 438 [5], 438.7 К [17]). Эти сегнетоэлектрические переходы являются фазовыми

переходами типа „порядок–беспорядок“, связанными с изменением ориентации комплексных анионов NO_2^- , поэтому иногда говорят об ориентационном полиморфизме в ионно-молекулярных натрий-азотсодержащих оксидах [16].

В ходе сегнетоэлектрических переходов изменения симметрии кристалла NaNO_2 незначительны. При комнатной температуре структура его сегнетоэлектрической фазы относится к ромбической сингонии, пр.гр. $Im2m$; параметры ромбической элементарной ячейки и рентгенографическая плотность равны $a = 3.569 \text{ \AA}$, $b = 5.569 \text{ \AA}$, $c = 5.384 \text{ \AA}$ и $\rho_X = 2.17 \text{ г/см}^3$ соответственно [6,16]. Спонтанная поляризация в кристаллах NaNO_2 направлена вдоль оси b (кристаллографического направления $[010]$) и связана с ориентационно-упорядоченным расположением полярных групп NO_2^- вдоль этой оси.

Трансформация из упорядоченной сегнетоэлектрической фазы (пр.гр. $Im2m$) в неупорядоченную параэлектрическую фазу (пр.гр. $Immm$) происходит через промежуточную несоразмерную фазу, температурный интервал существования которой составляет только 1–2 К [16,17]. В несоразмерной фазе между переходами Кюри и Нееля наблюдается частичное разупорядочение полярных групп NO_2^- вдоль кристаллографической оси a . В высокотемпературной параэлектрической фазе появляется зеркальная плоскость m , перпендикулярная оси b (пр.гр. $Im2m \rightarrow$ пр.гр. $Immm$), в результате структурные положения полярных нитритных групп NO_2^- становятся заселенными равновероятно.

Ионно-молекулярная структура кристаллов NaNO_2 образована полярными группами NO_2^- и катионами Na^+ . Сегнетоэлектрические свойства этих кристаллов обусловлены дипольным упорядочением комплексных анионов NO_2^- , а их собственная электропроводность имеет ионную природу и обусловлена невысокой концентрацией термодинамических термостимулированных ионных дефектов.

Согласно данным работ [6,8,9] ионная электропроводность нитрита натрия равна $2 \cdot 10^{-8} - 6 \cdot 10^{-8} \text{ С/см}$ при 454 К. В электрофизических измерениях кристаллов NaNO_2 [8] вдоль кристаллографических осей a , b и c обнаружена незначительная анизотропия электропроводности, которая составляет 2–2.5 при 454 К. На температурных зависимостях ионной электропроводности кристаллов NaNO_2 вдоль осей a , b и c наблюдали при сегнетоэлектрическом переходе $T_C = 433$ [8], 438 К [7] скачки проводимости в 2–6 раз.

На основе ионопроводящих кристаллов NaNO_2 предложены газовые датчики для определения концентрации NO_2 [18,19].

3. Экспериментальная часть

В проведенных кондуктометрических экспериментах использовался монокристаллический образец NaNO_2 , на

котором в работе [20] выполнялись измерения пироэлектрических свойств. Монокристалл был выращен из расплава методом Киропулоса и окрашен в желтовато-бурые тона. На такую же окраску выращенных из расплава кристаллов NaNO_2 указывалось в работе [9]. Как было отмечено в работе [20], подобная окраска присуща большей части всех полярных оксидных соединений. Согласно данным работ [21,22] этот факт свидетельствует о наличии в объеме кристаллов центров окраски типа $(V_O^{\bullet\bullet}, 2e')^\times$, содержащих вакансии кислорода и электроны.

Параметры ромбической элементарной ячейки исследованного кристалла NaNO_2 (пр.гр. $Im2m$) равны $a = 3.57 \text{ \AA}$, $b = 5.578 \text{ \AA}$ и $c = 5.39 \text{ \AA}$ и хорошо совпадают с литературными данными [5,8]. Монокристаллический образец был ориентирован вдоль кристаллографической оси b пр.гр. $Im2m$ (приготовлен выкалыванием по плоскости спайности). Он представлял собой плоскопараллельную пластину толщиной 2.2 мм и площадью 15 мм².

В работе [20] проводились прямые измерения электросопротивления на постоянном токе этого образца при комнатной температуре (Ag-электроды, электрометр 617 фирмы Keithly). Оказалось, что его электропроводность была менее 10^{-10} С/см , что связано с невозможностью для этого электрометра регистрировать сопротивления выше $10^{10} \text{ }\Omega \cdot \text{см}$.

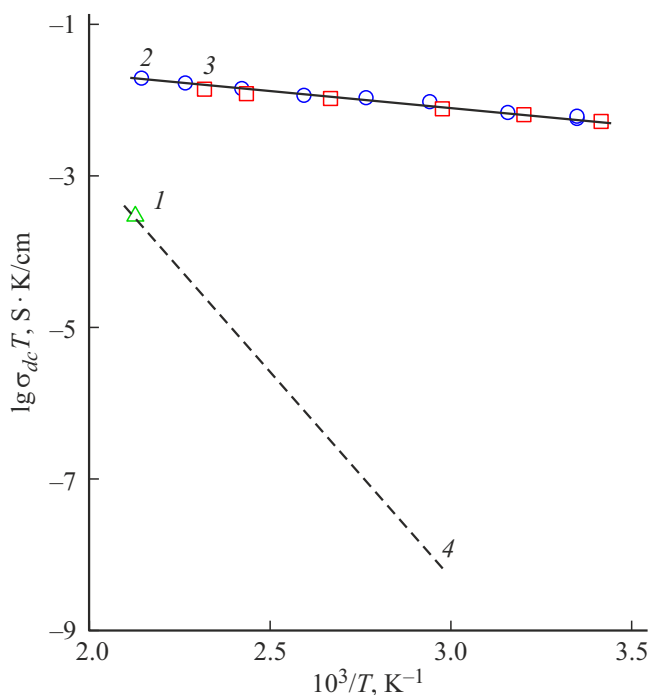
Постоянно-токовую электропроводность σ_{dc} определяли косвенным методом из спектров импеданса $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$ (ω — круговая частота) монокристалла NaNO_2 с ион-блокирующими электродами (Ag, C) в диапазоне частот $5 - 5 \cdot 10^5 \text{ Гц}$ и сопротивлений $1 - 10^7 \text{ }\Omega$ (прибор Tesla BM-507). Описание экспериментальной установки и методика электрофизических измерений даны в работах [23,24]. Импедансные измерения позволили надежно определить объемное сопротивление R_b кристалла из данных по пересечению годографов импеданса $Z^*(\omega)$ для электрохимических ячеек с осью активных сопротивлений Z' . Значения ионной удельной электропроводности рассчитывали по формуле

$$\sigma_{dc} = h/SR_b, \quad (1)$$

где h — толщина кристалла, S — площадь электродов. Относительная погрешность электропроводности σ_{dc} равна 5%.

4. Обсуждение результатов

Температурные измерения импеданса $Z^*(\omega)$ выполнены в интервале от комнатной температуры (293 К) до 470 К в трех режимах нагрева. На предварительно очищенные торцы образца наносили электроды в виде серебряной пасты Leitsilber в первом и втором нагревах и графитовой пасты DAG-580 в третьем нагреве. После первого нагрева кристалл просветлился, что указывает на частичный распад центров окраски $(V_O^{\bullet\bullet}, 2e')^\times$.



Температурные зависимости электропроводности кристалла NaNO_2 вдоль кристаллографической оси b : экспериментальные точки 1, 2 и 3 — первый, второй и третий нагрев соответственно; штриховая линия 4 — данные из работы [5]. Сплошная линия — совместная обработка данных для второго и третьего нагрева в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля.

Результаты измерений электропроводности $\sigma_{\parallel b}(T)$ кристалла NaNO_2 в трех температурных режимах показаны на рисунке (точки 1–3). При первом нагреве практически для всех температур ионная проводимость была ниже предела измерения прибора ВМ-507 ($\sigma_{dc} \ll 10^{-7} \text{ S/cm}$). Надежно удалось измерить только ионную проводимость при 470 К, которая равна $7 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$. Полученная величина σ_{dc} хорошо совпадает с результатами исследований по ионной проводимости NaNO_2 (см. рисунок, кривая 4) [5,7,8,11]. Для сравнения, ионная проводимость кристалла NaNO_2 существенно ниже натрий-ионной проводимости суперионного проводника типа NASICON $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, которая составляет $\sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ при 573 К [25].

С кристаллохимической точки зрения, основными собственными ионными дефектами в нитрите натрия являются вакансии натрия V'_{Na} и кислорода $V^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$. Ионные радиусы катиона Na^+ (1.02 Å [26]) и аниона O_2^- (1.38 Å) сильно отличаются от радиуса катиона N^{3+} (0.16 Å).

Проведенный кристаллохимический анализ указывает на возможность реализации Na^+ -ионного переноса в структуре сложного оксида NaNO_2 . Более высокой подвижности ионов Na^+ в структуре нитрита натрия способствуют следующие условия. Во-первых, катионы Na^+ имеют единичный заряд и сравнительно малую величину ионного радиуса для однозарядных катионов. Во-вторых, ионные связи между Na^+ и NO_2^- являются

более слабыми по сравнению с ковалентными связями N–O внутри полярных групп NO_2^- [27].

Результаты исследования ^{23}Na ЯМР (ядерный магнитный резонанс на ядрах натрия) [28] прямо свидетельствуют, что именно катионы Na^+ являются ответственными за ионный перенос в кристаллах NaNO_2 , при этом подвижными дефектами являются вакансии натрия V'_{Na} и реализуется вакансионный механизм электропроводности. Образование вакансий V'_{Na} является предпочтительным способом создания разупорядоченной подсистемы катионов щелочных металлов в кристаллических электролитах [29], что приводит к увеличению подвижности катионов Na^+ в их структурах. По данным ^{23}Na ЯМР [28] диффузионное движение ионов Na^+ в NaNO_2 начинается при температурах выше $\sim 450 \text{ K}$.

Характер поведения электропроводности при втором и третьем нагревах резко изменился и кондуктометрические данные для этих температурных режимов отличаются от данных при первом нагреве. Между вторым и третьим нагревом серебряные электроды были заменены на графитовые и почищены боковые поверхности образца. Оказалось, что кондуктометрические данные для второго и третьего нагревов совпадают между собой, поэтому их обрабатывали совместно в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля:

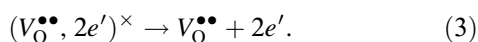
$$\sigma_{dc} T = \sigma_0 \exp(-\Delta E_a/kT), \quad (2)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель электропроводности и ΔE_a — энергия активации электропереноса. Параметры уравнения Френкеля–Аррениуса равны $\sigma_0 = 0.14 \text{ S} \cdot \text{K/cm}$ и $\Delta E_a = 81 \pm 2 \text{ meV}$.

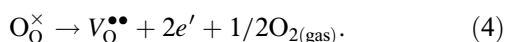
Можно предположить, что электропроводность кристалла NaNO_2 после нагрева в вакууме имеет не ионный, а полупроводниковый характер. На полупроводниковый характер электропроводности указывают следующие данные. Величина появившейся электронной проводимости равна $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ при 470 К и превышает ионную проводимость в ~ 70 раз. Полученное значение энергии активации электропереноса (81 meV) сильно отличается от величины энергии активации ионной проводимости в кристаллах NaNO_2 : как в сегнетоэлектрической области (0.90 eV [7]), так и выше точки Кюри (0.72 eV [7]). На температурной зависимости $\sigma_{dc}(T)$ никакие аномалии в области сегнетоэлектрических фазовых переходов (T_C , T_N) не обнаружены. Как отмечалось выше, в случае ионной электропроводности кристаллов NaNO_2 при сегнетоэлектрических переходах наблюдались скачки проводимости в 2–6 раз [7,8].

Рассмотрим возможные процессы образования электронных носителей заряда при нагреве (отжиге) кристалла NaNO_2 в вакууме. Так как ширина запрещенной энергетической зоны в кристалле NaNO_2 равна $E_g \approx 3 \text{ eV}$ [30,31], то электронная проводимость имеет несобственную (примесную) природу. Наиболее вероятными механизмами появления электронной проводимости в кристалле NaNO_2 являются следующие процессы.

Во-первых, может происходить делокализация электронов из центров окраски типа $(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}, 2e')^{\times}$ с переходом их в зону проводимости:



Во-вторых, электроны могут появляться вследствие ухода кислорода из кристаллической решетки:



Детальное исследование механизма электронной проводимости требует проведения дополнительных экспериментов.

5. Заключение

Проанализированы параметры электропереноса в кристалле NaNO_2 при температурном воздействии в вакууме; кондуктометрические измерения выполнены в трех режимах нагрева при 293–470 К. Исходный кристалл был окрашен в желто-бурый цвет, что свидетельствует о наличии в нем центров окраски типа $(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}, 2e')^{\times}$, приводящих к поглощению света в видимой области. При первом нагреве электропроводность кристалла имеет ионную природу: значение проводимости σ_{dc} равно $7 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ при 470 К. Ионная проводимость обусловлена миграцией по кристаллической решетке вакансий натрия V_{Na}^{\bullet} , образующихся при выращивании кристаллов NaNO_2 . Их вклад по сравнению с электронами в общую электропроводность окрашенного кристалла доминирующий.

Обнаружено, что температурное воздействие на кристалл NaNO_2 в вакууме приводит к смене ионного механизма электропроводности на полупроводниковый, при этом величина проводимости кристалла возрастает в ~ 70 раз. Полупроводниковая проводимость кристалла обусловлена прыжковым движением электронных носителей с энергией активации, равной $\Delta E_a = 81 \pm 2 \text{ meV}$.

Благодарности

Работа посвящена памяти Ю.В. Шалдина (Институт кристаллографии), активно проводившего исследования сегнетоэлектрических кристаллов. Автор благодарен ему за предоставленный кристалл.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] И.С. Желудев, А.С. Сонин. Изв. АН СССР. Сер. физ. **22**, 1441 (1958).
- [2] А.С. Сонин, И.С. Желудев, Г.Ф. Добжанский. Изв. АН СССР. Сер. физ. **24**, 1209 (1960).
- [3] S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii, I. Yoshida. Phys. Rev. Lett. **1**, 320 (1958).
- [4] S. Sawada, S. Nomura, Y. Asao. J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 2207 (1961).
- [5] Y. Mateyshina, N. Uvarov. Solid State Ionics **302**, 77 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.023>.
- [6] S.A. Ahmed, M.H. Ali. Phys. Stat. Sol. B **194**, 517 (1996).
- [7] А.С. Сонин, И.С. Желудев. Кристаллография **8**, 1, 57 (1963).
- [8] Y. Asao, I. Yoshida, R. Ando. J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 3, 442 (1962).
- [9] S.K. Gupta, S.D. Panday. Pramana **21**, 6, 369 (1983).
- [10] L. Korotkov, V. Dvornikov, M. Vlasenko, T. Korotkova, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek. Ferroelectrics **444**, 1, 100 (2013). <https://doi.org/10.1080/00150193.2013.786600>
- [11] Y. Takagi, K. Gesi. J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 4, 979 (1967).
- [12] А.В. Яценко, С.В. Евдокимов, Д.Ю. Питуленко, Д.Ю. Сугак, И.М. Сольский. ФТТ **54**, 11, 2098 (2012).
- [13] Н.И. Сорокин. Кристаллография **67**, 3, 437 (2022).
- [14] И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев. ФТТ **40**, 7, 1307 (1998).
- [15] F.A. Kröger. The Chemistry of Imperfect Crystals. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1964). 1039 p.
- [16] В.Н. Беломестных, Е.Н. Теслева. Изв. Томского политех. ун-та **307**, 6, 11 (2004).
- [17] L. Kourkova, R. Svoboda, G. Sadovska, V. Podzemna, A. Kohutova. Thermochim. Acta **491**, 1–2, 80 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.03.005>
- [18] C. Zamani, K. Shimanoe, N. Yamazoe. Sens. Actuators, B **109**, 2, 300 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.061>
- [19] N. Miura, M. Iio, G. Lu, N. Yamazoe. Sensors and Actuators. B **35**, 1–3, (1996). [https://doi.org/10.1016/s0925-4005\(97\)80041-x](https://doi.org/10.1016/s0925-4005(97)80041-x)
- [20] S. Matyjasik, Ю. Шалдин. ФНТ **43**, 3, 1525 (2017).
- [21] Ю.С. Кузьминов. Кристаллография **51**, 3, 533 (2006).
- [22] Ю.С. Кузьминов. Труды ИОФАН **64**, 118 (2008).
- [23] Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов. ФТТ **65**, 1, 87 (2023). <https://doi.org/10.21883/FTT.2023.01.53928.467>
- [24] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соколов. ФТТ **25**, 6, 1748 (1983).
- [25] J.B. Goodenough, H.Y.-P. Hong, J.A. Kafalas. Mater. Res. Bull. **11**, 2, 203 (1976).
- [26] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 5, 751 (1976).
- [19] Y.X. Wang, W.L. Zhong, C.L. Wang, P.L. Zhang, Y.P. Peng. Solid State Commun. **112**, 9, 495 (1999). [https://doi.org/10.1016/s0038-1098\(99\)00386-5](https://doi.org/10.1016/s0038-1098(99)00386-5)
- [20] И.С. Виноградова, А.Г. Лундин. ФТТ **10**, 3, 769 (1968).
- [21] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Т. 1. Санкт-Петербургский университет, СПб (2000). 616 с.
- [30] М.С. Иванова, Т.Г. Кострюлина, В.Г. Соловьев, В.А. Филиппов, В.И. Гербрер, А.С. Огурцов. Вест. ПсковГУ **4**, 153 (2014).
- [31] P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson, J.M. Wills. Phys. Rev. B **59**, 3, 1776 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1776>

Редактор А.Н. Смирнов