

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК: 544.623

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ, РЕЛАКСАЦИОННАЯ И ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ Li^+ В МОНОКРИСТАЛЛЕ LiNbGeO_5

*С.Ю. Стефанович, ведущий научный сотрудник, В.В. Фомичев, профессор, В.В. Коновалова, аспирант, **А.В. Мосунов, старший научный сотрудник,

***Б.В. Милль, старший научный сотрудник

Центр коллективного пользования МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

** РНЦ НИФХИ им Л.Я. Карпова

***Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: valeryfom@rambler.ru

Исследованы диэлектрические свойства монокристаллов LiNbGeO_5 со структурой минерала андалузита ($\beta\text{-Al}_2\text{SiO}_5$). Диэлектрические и проводящие свойства изучены вдоль главных кристаллографических осей a , b , c при частоте измерительного поля 1–1000 кГц в интервале температур 100–600 К. Найденные значения потенциальных барьеров между положениями равновесия ионов Li^+ подразделяются на низкоэнергетические (0.23–0.79 эВ, a -ось) и высокоэнергетические (0.9–1.80 эВ, a , b и c -оси). В направлении оси a обнаружены дополнительные междуузельные позиции с расстояниями между ними 0.3–0.4 Å, в то время как для осей b и c такие позиции отсутствуют. В направлении a энергия активации $E_a = 0.47$ эВ и значение $\sigma_a(570 \text{ K}) = 2.10^{-5}$ См/см, что соответствует суперионной проводимости.

Dielectric properties of single crystals of LiNbGeO_5 , crystallizing in the andalusite ($\beta\text{-Al}_2\text{SiO}_5$) structure, have been studied. Dielectric and conducting properties along the major crystallographic axes were investigated at frequencies from 1 to 1000 kHz and in the range of temperatures between 100 and 600 K. Determined potential barriers between the equilibrium positions of Li^+ ions are classified as low energy (0.23–0.79 eV, along the a axis) and high energy (0.9–1.90 eV, along the a , b , and c axes). Additional interstitial sites with the distances between them 0.3–0.4 Å have been found along the a axis, while no such sites observed along the b and c axes. Activation energy (E_a) in the direction a is 0.47 eV and $\sigma_a(570 \text{ K}) = 2.10^{-5}$ S/cm, which correspond to the super-ionic conductivity.

Ключевые слова: литий германий ниобат, монокристалл, ионная проводимость, диэлектрические свойства.

Key words: lithium .germanium niobate, monocystal, ionic conductivity, dielectric properties.

Изоформульное известным ионным проводникам KTiOPO_4 (КТР) и его аналогам соединение LiNbGeO_5 отличается значительно более высокой плотностью упаковки тех же основных структурных элементов – октаэдров NbO_6 и тетраэдров GeO_4 , что делает возможным проводимость лишь по мелким катионам лития. Ромбическая, как и у КТР, элементарная ячейка LiNbGeO_5 имеет параметры $a = 7.522$, $b = 7.750$ и $c = 6.713$ Å, $Z = 4$, пр.гр Pbnm [1]. Показательно соотношение объемов, приходящихся на формульную единицу в элементарной ячейке LiNbGeO_5 (97.8 Å^3) и наиболее близкого ему соединения со структурой КТР NaSbOGeO_4 (106.8 Å^3). Достигающее 8% различие объемов может рассматриваться как дополнительное пространство внутри кристаллов типа КТР, обеспечивающее эффективный ионный транспорт для крупных одновалентных катионов натрия, серебра, калия, рубидия и таллия.

В соответствии с меньшим размером катиона лития, в структуре LiNbGeO_5 этот катион располагается в компактном кислородном октаэдре, заметно вытянутом в аксиальном направлении. Соединенные по коротким ребрам октаэдры образуют колонки вдоль оси c , которые вместе с прилегающими к ним по граням октаэдрами NbO_6 формируют оливиноподобные изло-

маные ленты. Ленты контактируют между собой через общие вершины ниобиевых октаэдров, образуя при этом цепи ниобиевых октаэдров вдоль оси b . Окончательно кристаллический каркас LiNbGeO_5 замыкают в жесткую конструкцию тетраэдры GeO_4 , соединяя вершины литиевых и ниобиевых октаэдров из разных лент. Исключительно высокая жесткость описанного каркаса делает маловероятным осуществление для него искажений в результате каких-либо фазовых переходов. Действительно, сведений о фазовых переходах в LiNbGeO_5 в литературе обнаружить не удалось, несмотря на то, что кристаллы LiNbGeO_5 около двух десятков лет интенсивно исследуются в связи с их ценными лазерно-люминесцентными свойствами [2].

Электрофизические измерения монокристаллов LiNbGeO_5

Для исследования диэлектрических свойств были использованы крупные прозрачные монокристаллы LiNbGeO_5 , полученные по методу Чохральского на Физическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова из стехиометрического расплава. Из них были вырезаны плоскопараллельные пластины с нормальными вдоль кристаллографических осей. Площади пластин c , b и a -срезов составляли 39.0, 32.6 и 23.4 мм², толщины – 0.7, 0.8 и 0.5

мм, соответственно. Выбор столь крупных образцов был обусловлен низким значением диэлектрической постоянной кристалла и попыткой увеличить ее вклад в суммарную емкость низкотемпературной измерительной ячейки и образца. Для измерений при высоких температурах с целью уменьшения температурного градиента образцы были расколоты. Размеры использованных фрагментов монокристалла составили

$10.7 \text{ мм}^2 \times 0.54 \text{ мм}$ и $9.3 \text{ мм}^2 \times 0.5 \text{ мм}$

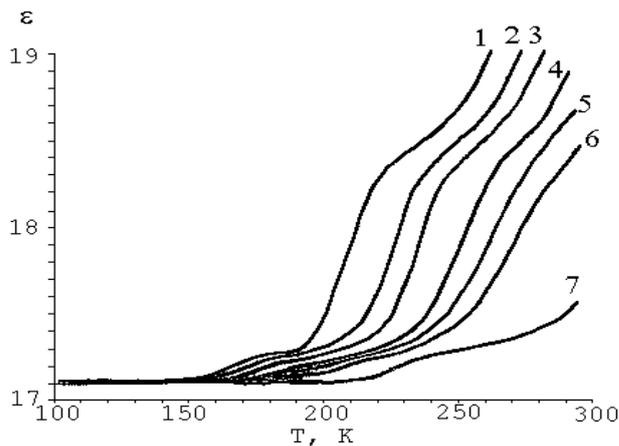


Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость в направлении [100] кристалла LiNbGeO_5 (a -срез) в низкотемпературной области на частотах 1 (1), 2 (2), 10 (3), 20 (4), 50 (5), 100 (6) и 1000 (7) кГц.

При низких температурах на температурной зависимости диэлектрической проницаемости для кристаллов в направлении [100] – a -срез отчетливо видны проявления двух релаксационных процессов (рис. 1). Закономерный характер этих аномалий подтверждается двумя сериями максимумов на температурных зависимостях тангенса диэлектрических потерь (рис. 2). Обратные температуры максимумов находятся в обычной для релаксационных процессов логарифмической зависимости от частоты измерительного поля. Энергия активации релаксации в направлении [100] составила 0.23 эВ для низкотемпературного максимума и 0.37 эВ для более высокотемпературного (рис. 3).

В области температур от 300 до 900 К дополнительно просматриваются более слабые релаксационные процессы (рис. 4 и 5). Для самого высокотемпературного из них высота потенциального барьера U , определенная с высокой точностью по уточненной аппроксимацией для различных температур данным (рис. 6), составляет 1.37 эВ.

для c и a -срезов, соответственно. В качестве материала электродов применяли золото-содержащую пасту.

Электрофизические характеристики изучали на автоматизированном комплексе, который позволяет регистрировать активную и реактивную составляющие проводимости в интервале температур 293–1380 К и частот 1–1000 кГц. Скорость изменения температуры не превышала 2 К/мин как при нагревании, так и при охлаждении образцов.

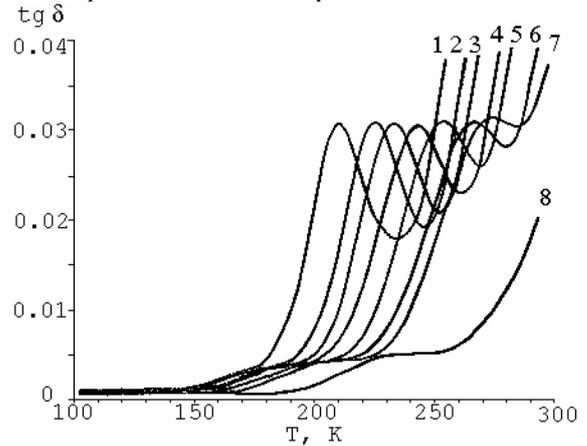


Рис. 2. Диэлектрические потери для кристалла LiNbGeO_5 в направлении [100] в низкотемпературной области на частотах 1 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 50 (6), 100 (7) и 1000 (8) кГц.

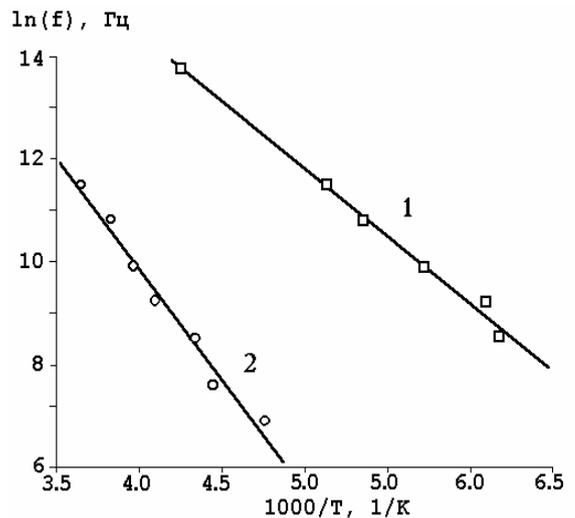


Рис. 3. Положение температурных максимумов $\text{tg} \delta$ в зависимости от частоты измерительного поля f для двух релаксационных процессов в низкотемпературной области с энергиями активации 0.23 (1) и 0.37 (2) эВ в направлении [100] кристалла LiNbGeO_5 .

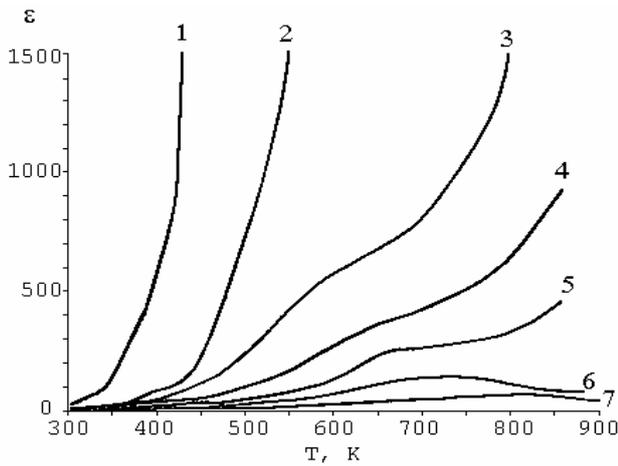


Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость для направления [100] кристалла LiNbGeO_5 в высокотемпературной области на частотах 1 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 100 (6) и 1000 (7) кГц.

Большое количество дополнительных слабых релаксационных максимумов, наблюдающихся в кристалле LiNbGeO_5 при измерениях вдоль оси a , можно объяснить небольшим количеством наиболее подвижных элементов структуры – катионов Li^+ – в междуузельных положениях. С учетом данных по кристаллической структуре [1] наиболее интенсивному релаксационному процессу с энергией 1.37 эВ можно с уверенностью сопоставить переход катиона Li^+ из его основной позиции в центре октаэдра LiO_6 в междуузле. Наличие более слабых высокотемпературных релаксационных максимумов показывает, что по мере повышения температуры становятся возможными и другие перемещения катионов лития, пока, наконец, цепочка перемещений не замкнется в непрерывный канал проводимости.

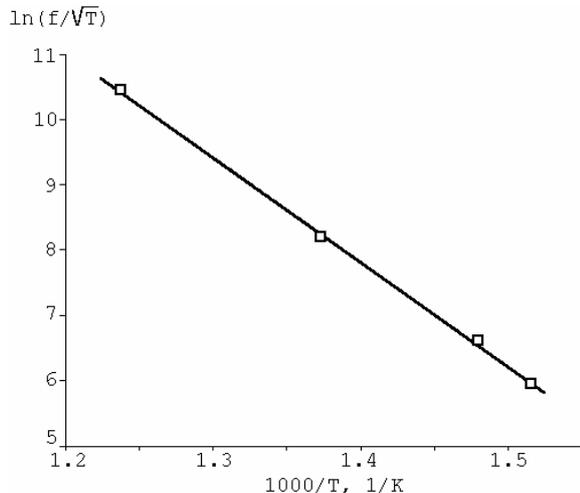


Рис. 6. Положение температурных максимумов ϵ в зависимости от частоты измерительного поля f для a -среза кристалла LiNbGeO_5 (высокотемпературная релаксация, $U = 1.37$ эВ).

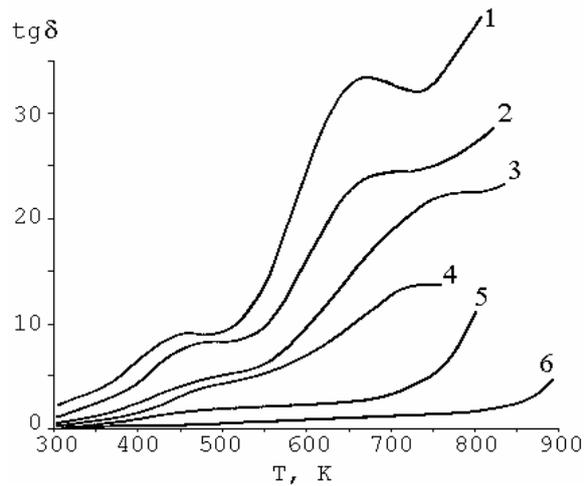


Рис. 5. Диэлектрические потери в направлении [100] – a -среза кристалла LiNbGeO_5 в высокотемпературной области на частотах 1 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 100 (5) и 1000 (6) кГц.

Высказанное выше положение подтверждается данными рис. 7, указывающими на выполнение закона Аррениуса для электропроводности LiNbGeO_5 при температуре выше комнатной.

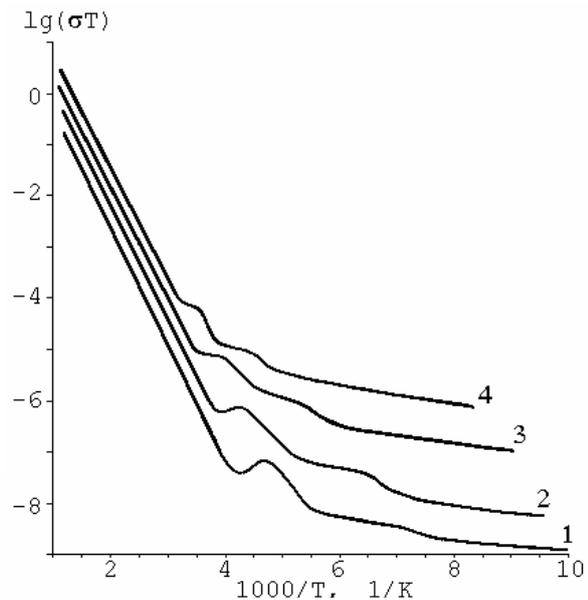


Рис. 7. Проводимость кристалла LiNbGeO_5 в направлении [001] на частотах 1 (1), 10 (2), 100 (3) и 1000 (4) кГц.

Сравнительно низкая для ионного проводника по литию энергия активации $E_c = 0.47$ эВ вместе с относительно высоким значением проводимости, составляющим при 570 К величину порядка $2 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, свидетельствуют о суперионном характере проводимости LiNbGeO_5 в направлении кристаллографической оси c . О соответствующем суперионному состоянию кооперативном механизме перемещения носителей заряда говорит и то обстоятельство, что

$E_c \ll U$, где $U = 1.37$ эВ – максимальная величина энергетического барьера для перемещения носителя заряда. Согласно теоретическим представлениям, более низкая, чем U ,

энергия активации сквозной проводимости может реализоваться только при скоординированном движении катионов, что как раз и отвечает основному признаку суперионника.

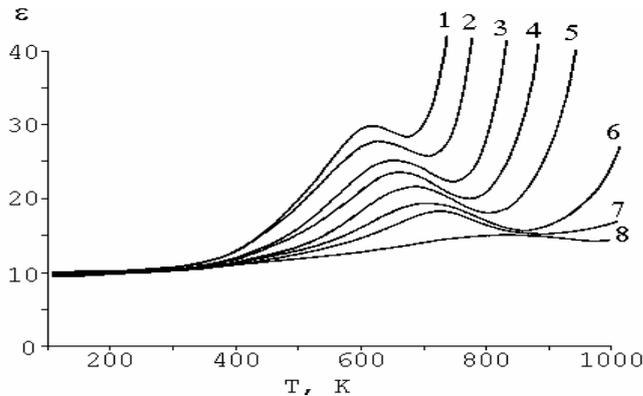


Рис. 8. Диэлектрическая проницаемость для *b*-среза кристалла LiNbGeO_5 в направлении $[010]$ на частотах 1 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 50 (6), 100 (7) и 1000 (8) кГц.

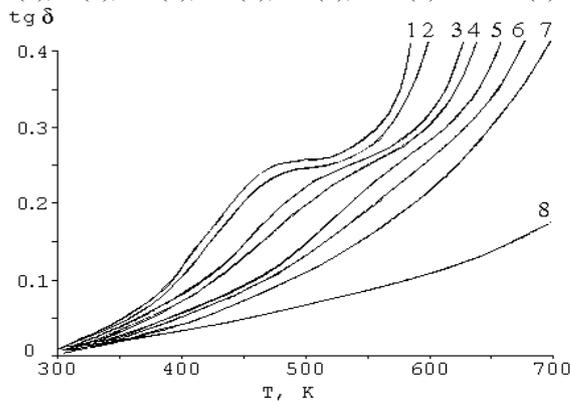


Рис. 10. Диэлектрические потери для *b*-среза кристалла LiNbGeO_5 на частотах 1 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 50 (6), 100 (7) и 1000 (8) кГц.

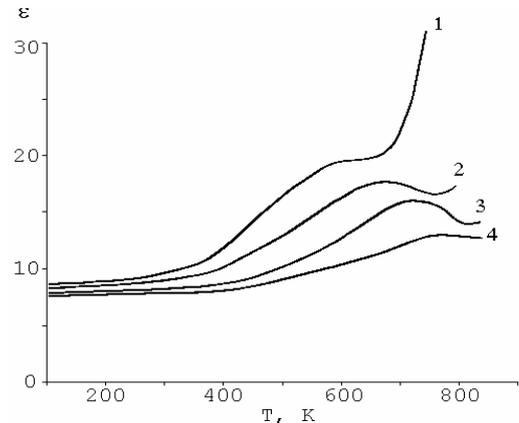


Рис. 9. Диэлектрическая проницаемость для *c*-среза кристалла LiNbGeO_5 в направлении $[001]$ на частотах 1 (1), 10 (2), 100 (3) и 1000 (4) кГц.

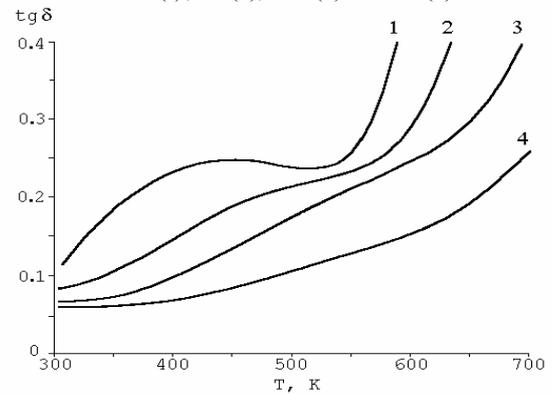


Рис. 11. Диэлектрические потери для *c*-среза кристалла LiNbGeO_5 на частотах 1 (1), 10 (2), 100 (3) и 1000 (4) кГц.

В направлении кристаллографических осей $[010]$ и $[001]$ значения диэлектрической проницаемости оказались существенно меньше, чем в направлении $[100]$, что соответствует меньшему вкладу релаксации подвижных ионов лития. И релаксация, и высокая электропроводность здесь были отмечены лишь при высоких температурах (см. данные рис. 8–11 и табл. 1).

По частотной зависимости температуры максимумов на зависимостях $\epsilon(T)$ рассчитаны величины потенциального барьера для релаксационных процессов, происходящих в кристаллах LiNbGeO_5 при наложении поля вдоль кристаллографических направлений осей *b* (рис. 12) и *c* (рис. 13). Соответствующие значения составили 1.46 и 1.80 эВ, что близко к аналогичной величине $U = 1.37$ эВ для направления оси *a* (табл. 1). Можно полагать, что отвечающее этим значениям

потенциального барьера между положениями носителя заряда в структуре LiNbGeO_5 является общим для ионного транспорта вдоль всех трех главных кристаллографических направлений.

Несмотря на наличие общей позиции, перемещение катионов Li^+ вдоль этих трех осей в остальном происходит совершенно различно. Так, энергия активации проводимости для кристаллов *b*- и *c*-срезов составила 1.49 и 1.70 эВ, в то время как на *a*-срезе – только 0.47 эВ. Значения проводимости при этом при характерной для ионного транспорта температуре 570 К вдоль осей *b* и *c* оказывается на четыре порядка ниже, чем в направлении оси *a* (табл. 1).

Обсуждение диэлектрической релаксации

Использованные для объяснения частотной зависимости ионной проводимости

представления о прыжковом механизме перемещения ионов лития из основных позиций в междуузельные тождественные основным идеям теории диэлектрической релаксации Дебая-Сканави [3–5]. Низкая при комнатной температуре сквозная ионная проводимость монокристалла LiNbGeO_5 позволяет наблюдать отчетливые аномалии диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь с характерным для релаксации дебаевского типа температурно-частотным поведением (рис. 1 и 2; 4 и 5; 7–11). Именно из представленных на этих рисунках результатов следует, что зависимости $\varepsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ демонстрируют максимумы, температуры которых закономерно повышаются с повышением частоты измерительного поля, причем сами максимумы возрастают по амплитуде.

Для количественной интерпретации диэлектрических свойств мы использовали модель диэлектрической релаксации Дебая, которая сначала была сформулирована для описания диэлектрического отклика полярных молекул в жидкости [3]:

$$\varepsilon^* = \left(\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) - i \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \omega \tau,$$

где $\tau = \frac{\exp \frac{U}{kT}}{2\nu}$, k – постоянная Больцмана, ε_s

и ε_∞ – диэлектрическая проницаемость среды при бесконечно малой и бесконечно большой частотах, ω – частота приложенного электрического поля, ν – частота скачков частиц через потенциальный барьер, τ – время релаксации. Применительно к поведению носителей заряда в мелких потенциальных ямах в твёрдом теле параметры модели, согласно Сканави, приобретают иной смысл. В частности, ν трактуется как пробная частота перескакивания заряженной частицы через потенциальный барьер U между двумя позициями иона вдоль канала проводимости; ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Для статической диэлектрической проницаемости диэлектриков с «жесткими» диполями Сканави [4] предложил выражение:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty \propto 4\pi n_0 \mu^2 / kT,$$

где $\mu = ql$ – величина диполя, образованного смещением заряда q на единичное расстояние l , n_0 – объёмная плотность мобильных зарядов. В диэлектрике с ионной проводимостью плечо диполя равно длине одного скачка иона вдоль канала проводимости, а сама гипотеза Сканави исходит из представления о

диэлектрической проницаемости параэлектрика, образованного системой взаимодействующих через среднее поле диполей. При помощи такой модели Дебая-Сканави можно особенно успешно описать температурно-частотное поведение комплексной диэлектрической проницаемости ионного проводника на начальном участке температурного диапазона проводимости, когда число сильно возбуждённых и слабо взаимодействующих с кристаллической решёткой мобильных ионов относительно невелико.

В этих условиях температуры максимумов ε' и $\text{tg } \delta$ определяются, исходя из уравнений, определяющих положение температурного экстремума:

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = 0, \quad \frac{d \text{tg } \delta}{dT} = 0.$$

Как показано в [5], при невысоких температурах ($kT \ll U$) из уравнения

$$-\frac{E_{(\varepsilon)}}{kT_{\max}^{(\varepsilon)}} = \text{const} + \ln \left(\frac{f_{\max}^{(\varepsilon)}}{\sqrt{T_{\max}^{(\varepsilon)}}} \right)$$

можно найти высоту энергетического барьера $U = E_\varepsilon$ между двумя положениями равновесия иона ($T_{\max}^{(\varepsilon)}$ и $f_{\max}^{(\varepsilon)}$ – температура и частота максимумов ε), а также длину скачка иона l :

$$l \approx \frac{0.03 A}{q} \sqrt{\left(E_{(\varepsilon)} - E_{(\text{tg } \delta)} \right) \varepsilon_\infty \left(\frac{V}{N} \right)},$$

где q и N – заряд и число ионов мобильной катионной подрешётки в пределах элементарной ячейки объёмом $V(\text{Å}^3)$;

$E_{\text{tg } \delta}$ определяется из соотношения:

$$-\frac{E_{(\text{tg } \delta)}}{kT_{\max}^{(\text{tg } \delta)}} = \text{const} + \ln \left(f_{\max}^{(\text{tg } \delta)} \right),$$

($T_{\max}^{(\text{tg } \delta)}$ и $f_{\max}^{(\text{tg } \delta)}$ – температура и частота максимумов $\text{tg } \delta$) [5].

При помощи математической обработки зависимостей $\varepsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ для монокристалла LiNbGeO_5 по положению максимумов или точек перегиба определены температуры $T_{\max}^{(\varepsilon)}$ и $T_{\max}^{(\text{tg } \delta)}$, исходя из которых построены представленные на

рис. 12 и 13 зависимости $\ln \left(f_{\max}^{(\text{tg } \delta)} \right) = F \left(\frac{1000}{T_{\max}^{(\text{tg } \delta)}} \right)$

и $\ln \left(\frac{f_{\max}^{(\varepsilon)}}{\sqrt{T_{\max}^{(\varepsilon)}}} \right) = F \left(\frac{1000}{T_{\max}^{(\varepsilon)}} \right)$. Полученные

температурно-частотные зависимости хорошо экстраполируются прямыми линиями. По наклонам прямых на рис. 12 и 13 можно рассчитать величину потенциального барьера между двумя положениями релаксатора

$U = E_\epsilon$, а также величину $U' = E_{tg\delta}$, которая соответствует энергии активации диполя. Параметры E_ϵ и $E_{tg\delta}$, определённые по тангенсу угла наклона этих прямых, указаны в табл. 1.

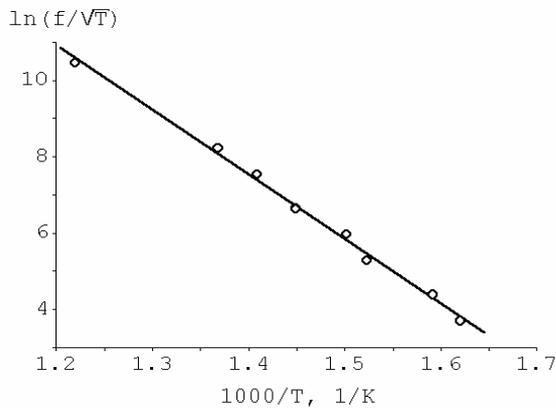


Рис. 12. Взаимозависимость температурного положения максимумов ϵ и частот измерительного поля f для релаксации в направлении [010] кристалла LiNbGeO_5 с высотой потенциального барьера 1.46 эВ.

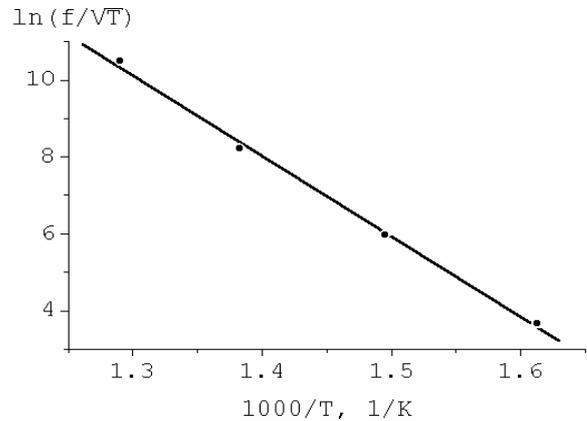


Рис. 13. Взаимозависимость положений температурных максимумов ϵ и частот измерительного поля f для релаксации в направлении [001] кристалла LiNbGeO_5 с высотой потенциального барьера 1.80 эВ.

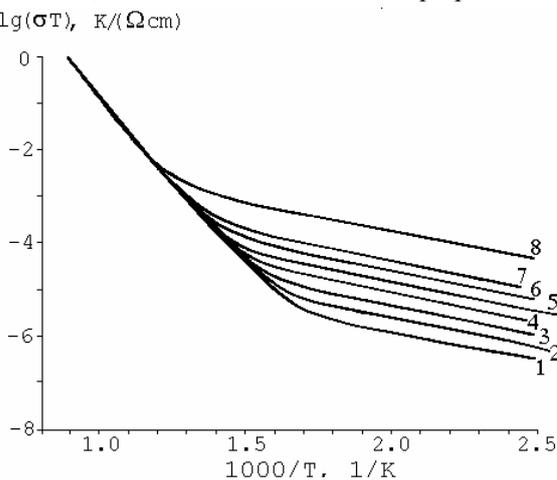


Рис. 14. Проводимость кристалла LiNbOGeO_5 в направлении [100] на частотах 1(1), 2(2), 5(3), 10(4), 20(5), 50(6), 100(7) и 1000(8) кГц.

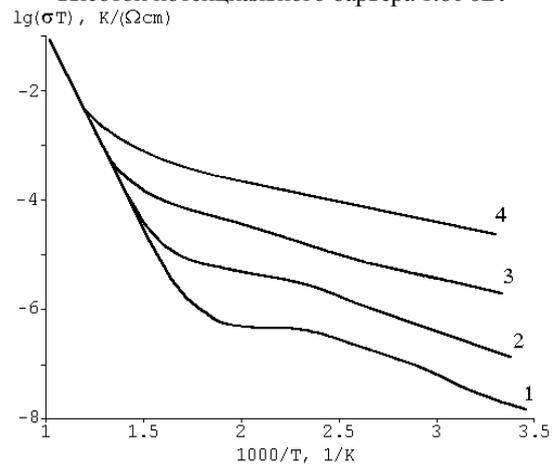


Рис. 15. Проводимость кристалла LiNbOGeO_5 в направлении [010] на частотах 1(1), 10(2), 100(3) и 1000(4) кГц.

Таблица 1. Диэлектрические и проводящие параметры кристаллов LiNbGeO_5 .

Срез			a	b	c		
$\epsilon_{100\text{ К, 1 МГц}}$			17	10	8		
$\sigma_{570\text{ К, 1 МГц, мкСм/см}}$			20	10^{-3}	$0.7 \cdot 10^{-3}$		
$E, \text{ эВ}$			0.47	1.49	1.70		
$U, \text{ эВ}$	0.37	0.40	0.45	1.37	-	1.46	1.80
$U', \text{ эВ}$	0.23	-	0.37	0.79	1.32	0.9	1.1
$l, \text{ \AA}$	0.25	-	0.38	0.71	-	0.73	0.64

Вопрос о структурных предпосылках эффективного транспорта катионов лития вдоль оси a должен быть подвергнут более подробному анализу. Изложенные в [1]

сведения о строении кристаллического каркаса LiNbGeO_5 позволяют высказать предположение, что лимитирующим, «узким местом» для перемещения катиона Li^+ в канал

проводимости выступает треугольная грань октаэдра LiO_6 . В правильном октаэдре размеры этой грани недостаточны для прохождения через нее катиона лития. В LiNbGeO_5 , однако, было обнаружено в [1] аксиальное удлинение октаэдра LiO_6 на 0.2 \AA . Соответствующее увеличение грани с учетом дополнительного динамического ее расширения в результате тепловых колебаний атомов обеспечивает условия для такого прохождения, особенно при повышенной температуре. Указанные в табл. 1 значения длины l перескока подвижного катиона в направлении всех трех осей имеют значения вблизи $l \approx 0.7 \text{ \AA}$, что как раз соответствует расстоянию между центром кислородного октаэдра и его гранью. По-видимому, именно посередине расширенной треугольной грани октаэдра и находится промежуточная позиция подвижного катиона лития. Более короткие перескоки ($l = 0.25$ и 0.38 \AA) наблюдаются

лишь для направления $[100]$ и соответствуют более эффективному ионному переносу только по этому направлению.

С физической точки зрения выделение направления $[100]$ в качестве наилучшим образом приспособленного для ионного транспорта представляется логичным, так как обосновывается существованием для этого направления целого ряда слабозаселенных промежуточных позиций катионов лития. Соответствующие этим позициям релаксационные процессы слабы и не просматриваются в направлениях $[010]$ и $[001]$. Тем не менее, их наличие принципиально важно для реализации ионной проводимости вдоль оси a . Недостающие позиции лития могут быть выявлены методом рассеивания нейтронов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 07-03-01054а.

ЛИТЕРАТУРА:

- 1.Белоконева, Е. Л. Кристаллическая структура LiNbGeO_5 и ее сопоставление со структурами марицита $\text{Na}(\text{Fe},\text{Zn})\text{PO}_4$ и силлиманита Al_2SiO_5 / Е. Л. Белоконева, Б. В. Милль, А. В. Буташии // Кристаллография. – 1985. – Т. 30, № 2. – С. 290–296.
- 2.Уточнение структуры и лазерные свойства ромбических хромосодержащих кристаллов LiNbGeO_5 / А. Каминский, Б. В. Милль, Е. Л. Белоконева, А. В. Буташии // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1991. – Т. 27, № 9. – С. 1899–1904.
- 3.Дебай, П. Полярные молекулы / П. Дебай. – М. : ГНТИ, 1931. – 218 с.
- 4.Сканави, Г. И. Физика диэлектриков / Г. И. Сканави. – М-Л. : Техтеориздат, 1949. – 500 с.
- 5.Стефанович, С. Ю. Сегнетоэлектричество и ионная проводимость: семейство титанил-фосфата калия / С. Ю. Стефанович, А. В. Мосунов // Известия РАН, серия физическая– 2000. – Т. 64, № 6. – С. 1163–1172.