

Электрические свойства кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, легированных Mn, Cr

М.Д. Волнянский, О.А. Бибилова, М.П. Трубицын

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,
49010, г. Днепропетровск, Украина, пр. Гагарина, 72,*

Электропроводность σ кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, легированных Mn и Cr, исследована в переменном поле на частоте 1 kHz в интервале температур 300 – 800 К. Показано, что при температурах выше 500 К электропроводность кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$:Mn, Cr является анизотропной и максимальна вдоль оси [001]. Сравнение с данными для беспримесных кристаллов свидетельствует, что введение Mn на электропроводность практически не влияет, тогда как легирование Cr приводит к увеличению σ на порядок. На основании данных о положении примесных ионов в структуре, делается предположение о том, что электропроводность кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ определяется движением междоузельных ионов лития.

Ключевые слова: монокристалл $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, ионная проводимость, примесные ионы.

Электропровідність σ кристалів $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, легованих Mn і Cr, досліджена в змінному полі на частоті 1 kHz в інтервалі температур 300 – 800 К. Показано, що при температурах вище 500 К електропровідність кристалів $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$:Mn, Cr є анізотропною і максимальна вздовж осі [001]. Порівняння з даними для бездомішкових кристалів свідчить, що введення Mn на електропровідність практично не впливає, тоді як легування Cr призводить до підвищення σ на порядок. На основі даних про положення домішкових іонів у структурі, робиться припущення про те, що електропровідність кристалів $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ визначається рухом міжвузлових іонів літія.

Ключові слова: монокристал $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, іонна провідність, домішкові іони.

Electric conductivity σ of $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ crystal, doped with Mn and Cr, was studied in AC field of 1 kHz frequency in the temperature range 300 - 800 K. It is shown that above 500 K conductivity of $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$:Mn, Cr crystals is anisotropic and being highest along the [001] axis. Comparison with the data for undoped crystal evidences that introducing of Mn practically does not influence conductivity, whereas doping with Cr increases σ in one order. Accounting the data on the doping ions positions in the structure, it is assumed that conductivity of $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ crystal is determined by motion of interstitial lithium ions.

Keywords: single crystal $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, ionic conduction, impurity ions.

Введение

Поиск диэлектриков с высокой ионной проводимостью определяет интерес к кристаллам семейства литиевых германатов, перенос заряда в которых осуществляется катионами лития. В частности, к суперионным проводникам относят обширную группу кристаллов на основе ортогерманата лития Li_4GeO_4 , которые активируют рядом примесей, частично замещающих литий. Наиболее известным соединением этой группы является лисикон $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ ($x=0.75$), обладающий высокой ионной проводимостью $\sigma \sim 0.13 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при температуре 573 К [1]. Среди других представителей семейства литиевых германатов, интерес привлекают кристаллы системы $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами [2]. Представляется актуальным изучение

процессов переноса заряда в кристаллах $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ и выделение возможных вкладов в электропроводность Li и Na подрешеток. Как показано в [3], при нагревании выше 500 К электропроводность кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ становится существенно анизотропной. Наибольшие значения σ наблюдаются вдоль оси [001], параллельно которой в структуре имеются каналы, содержащие регулярные положения ионов Li. Характер анизотропии позволил предположить, что основной вклад в электропроводность обеспечивается подвижными ионами Li [3].

Известно, что легирование может сильно влиять на процессы переноса заряда в диэлектрических кристаллах. Особенно значительным это влияние бывает в случае гетеровалентного замещения основных ионов примесными. Требование электронейтральности обеспечивается возникновением дополнительных

зарядкомпенсирующих дефектов. В качестве последних, как правило, выступают дефекты, возникновение которых является наиболее вероятным для рассматриваемой структуры. В ряде случаев подвижность дополнительных зарядкомпенсирующих дефектов является столь высокой, что обеспечивает увеличение электропроводности легированных кристаллов на несколько порядков. Как известно, именно такой подход используется при создании суперионных проводников второго типа [1]. Ранее изучение в [4] электропроводности легированных кристаллов гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ с родственной структурой позволило установить тип основных носителей заряда. С целью получить информацию о механизме проводимости, в настоящей работе проведено изучение температурных зависимостей электропроводности кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, легированных примесями Cr и Mn.

Экспериментальные результаты

Монокристаллы $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, легированные ионами Mn (0.1 wt.%) и Cr (0.15 wt.%), были выращены из расплава по методу Чохральского. Образцы готовились в виде пластинок с размерами $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ и главными плоскостями (100), (010) и (001). Серебряные электроды наносились методом испарения Ag в вакууме. Электропроводность σ измерялась мостовым методом вдоль главных кристаллографических направлений на частоте переменного поля $f=1\text{kHz}$ в интервале температур 300 – 800 К.

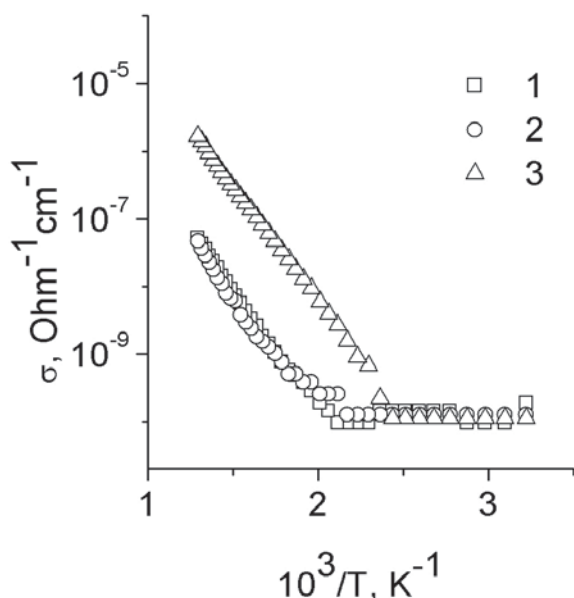


Рис. 1 Зависимости $\sigma(1/T)$ кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0.1% wt.), измеренные на частоте 1 kHz вдоль осей: 1 – [100]; 2 – [010]; 3 – [001].

Температурные зависимости электропроводности кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$: Mn и Cr представлены в

координатах Аррениуса на рис.1, 2. Можно видеть, что для обоих кристаллов электропроводность существенно анизотропна, а зависимости $\sigma(1/T)$ в координатах рис.1, 2 спрямляются при нагревании выше 500 К. Максимальная электропроводность регистрируется вдоль оси [001], в направлениях [100] и [010] значения σ оказываются на порядок ниже.

Заметим, что для номинально чистых кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ в [3] зафиксирован подобный характер анизотропии σ . Поскольку в структуре $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ вдоль направления [001] имеются структурные каналы, содержащие узлы подрешетки Li [5], было сделано предположение, что основной вклад в электропроводность связан с движением ионов лития [3].

По сравнению с беспримесными образцами [3], электропроводность кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ практически не меняется, зависимости $\sigma(1/T)$ имеют тот же вид, что и в номинально чистых образцах (рис.1).

В кристаллах $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ электропроводность увеличивается, примерно, на порядок вдоль главных направлений (рис.2). Характер анизотропии σ сохраняется.

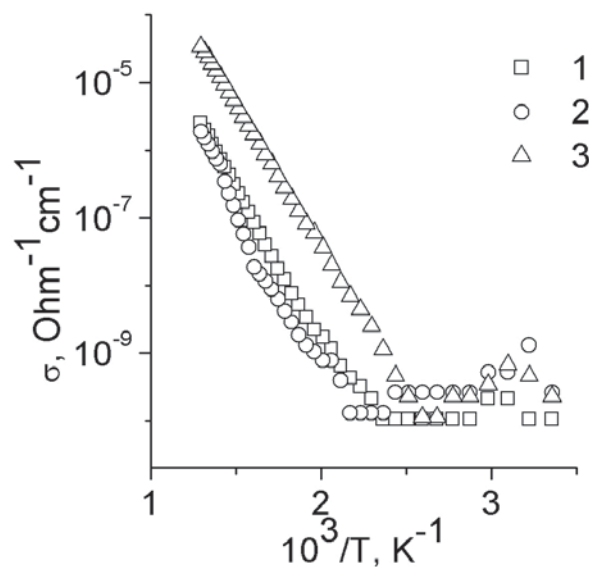


Рис. 2 Зависимости $\sigma(1/T)$ кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0.15% wt.), измеренные вдоль осей: 1 – [100]; 2 – [010]; 3 – [001].

Влияние легирования на электропроводность кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ иллюстрирует рис.3, на котором представлены зависимости $\sigma(1/T)$ вдоль направления [001]. Оценки для энергии активации проводимости, полученные из наклона зависимостей $\sigma(1/T)$ при $T > 500\text{K}$ для этого направления составляют: $0.75 \pm 0.03 \text{ eV}$ для номинально чистых и легированных Mn кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, и $0.89 \pm 0.01 \text{ eV}$ для $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9:\text{Cr}$.

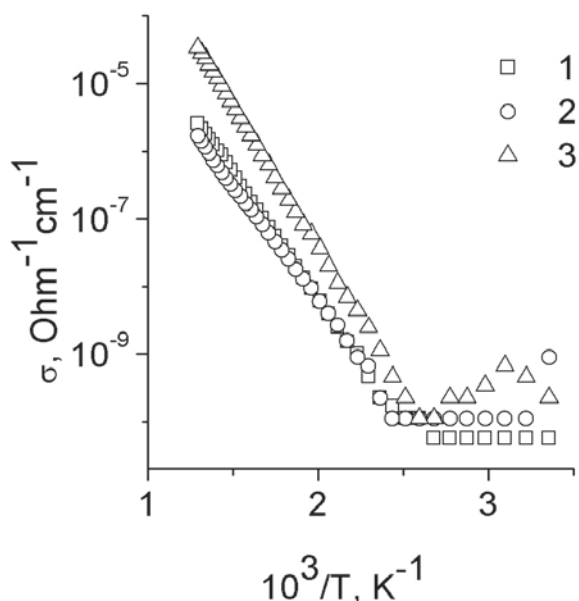


Рис. 3 Зависимости $\sigma(1/T)$ кристаллов: 1 – беспримесных $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, 2 – $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0.1% wt.), 3 – $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0.15% wt.), измеренные вдоль оси [001].

Обсуждение результатов

Ранее примесные ионы Cr и Mn в кристаллах $\text{Li}_{1.72}\text{Na}_{0.28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ изучались в [6,7]. В работе [6] были исследованы оптические свойства и спектры ЭПР кристаллов $\text{Li}_{1.72}\text{Na}_{0.28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ беспримесных и легированных Cr^{3+} . В [7] изучено влияние примесей хрома и марганца на диэлектрические свойства и температуру фазового перехода в полярную фазу.

Согласно предварительным результатам изучения ЭПР и люминесценции [8], центры марганца входят в решетку $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ в четырехвалентном состоянии Mn^{4+} . Соотношение ионных зарядов и радиусов позволяет предположить замещение Mn^{4+} ($r_{\text{Mn}^{4+}}=0.60 \text{ \AA}$) $\rightarrow \text{Ge}^{4+}$ ($r_{\text{Ge}^{4+}}=0.53 \text{ \AA}$) в октаэдрическом кислородном окружении. Подобное замещение является изозарядным, не вносит в решетку электрических возмущений и не требует возникновения дополнительных зарядкомпенсирующих дефектов. Этим можно объяснить отсутствие заметного влияния примеси Mn на электропроводность кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ (рис.1, 3).

С другой стороны, изучение ЭПР [6] указывает, что примесные ионы хрома входят в решетку $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x=0.28$) в состоянии Cr^{3+} . По аналогии с обсуждением результатов изучения ЭПР, люминесценции и электрических свойств $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}$ (работа [4] и ссылки в ней), можно предположить, что ионы Cr^{3+} ($r_{\text{Cr}^{3+}}=0.63 \text{ \AA}$) замещают Ge^{4+} ($r_{\text{Ge}^{4+}}=0.53 \text{ \AA}$) внутри кислородных октаэдров, при этом в качестве зарядкомпенсирующих дефектов выступают «избыточные» междоузельные

ионы Li. В таком случае гетерозарядное замещение $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ сопровождается увеличением концентрации междоузельных ионов Li. Значит, повышение электропроводности кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ на порядок при легировании Cr (рис.2, 3), указывает, что перенос заряда осуществляется междоузельными ионами лития вдоль каналов кристаллической структуры.

Заключение

Проведенные исследования показывают, что электропроводность кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}$, Cr становится анизотропной при нагреве выше 500 К. Характер анизотропии σ в легированных образцах такой же, как и в беспримесных кристаллах и не зависит от введения малых добавок примесей Mn и Cr.

Полученные результаты свидетельствуют, что легирование Mn практически не меняет величину электропроводности и вид зависимостей $\sigma(T)$ вдоль главных кристаллографических направлений [100], [010] и [001]. Напротив, введение Cr приводит к увеличению значений σ , примерно, на порядок. Имеющиеся данные о вхождении примесных ионов Mn, Cr в структуру, позволяют предположить, что основной вклад в электропроводность можно связать с перемещением междоузельных Li вдоль каналов кристаллической решетки $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$.

1. Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионные проводники, Наука, М. (1992), 288с.
2. М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, В.Ф. Катков. ФТТ, 34, 1, 309 (1992).
3. М.Д. Volnianskii, М.Р. Trubitsyn, О.А. Bibikova. Ferroelectrics, 443, 16 (2013).
4. М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, Яхья А.Х. Обайдат. ФТТ, 50, 3, 408 (2008).
5. Н. Völlenkle, А. Wittmann, Н. Nowotny. Monatshefte für Chemie, 100, 79 (1969).
6. А. Jasik, М. Berkowski, S. M. Kaczmarek, А. Suchocki, А. Kaminska, G. Leniec, P. Nowakowski, V. Domukhovski. Cent. Eur. J. Phys., 10(2), 506 (2012).
7. А. Jasik, S.M. Kaczmarek, K. Matyjasek, J. Barczynski, М. Berkowski. Phase Transitions, 86, 230 (2013).
8. K.S. Omelchenko, O.V. Khmelenko, T.V. Panchenko, M.D. Volnianskii, O.A. Bibikova. Abstracts book IMF-13, 346 (2013).