

Диэлектрические исследования кристаллов α -LiIO₃, выращенных из нейтральных и щелочных растворов

© А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная, В.Г. Залесский*, Е.Л. Лебедева, К.В. Филиппов

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: piroz@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 2 июля 2008 г.)

Исследованы диэлектрические свойства кристаллов иодата лития гексагональной модификации, выращенных из растворов с $\text{pH} = 6.2, 7.1$ и 11 , в частотном диапазоне $25 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$ при температурах $290 - 420 \text{ K}$. На температурной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости наблюдались ярко выраженные релаксационные пики, обусловленные ионной подвижностью. По изменению положения релаксационных максимумов проведен расчет энергии активации и частоты попыток для подвижных ионов. На основании диаграмм Коула–Коула выявлено наличие спектра времени релаксации. Подтверждена особенность ионной подвижности в кристаллах иодата лития, выращенных из растворов с $\text{pH} \sim 7$.

Работы выполнены при поддержке РФФИ (гранты № 07-02-00108 и 08-02-90261).

PACS: 77.22.Gm, 72.80.Sk, 72.20.Ec

1. Введение

Кристаллы иодата лития (ИЛ) гексагональной модификации, α -LiIO₃, обладают уникальным сочетанием нелинейно-оптических, пьезоэлектрических, акустических и акустооптических характеристик, что обуславливает широкое использование этого материала в современной технике. Вместе с тем возможности его применения ограничиваются недостаточной воспроизводимостью физических свойств кристаллов, что связано с сильным влиянием условий выращивания (прежде всего кислотности маточного раствора и наличия определенных примесей). За последнее время было опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию причин этого влияния. Была обнаружена корреляция квазиодномерной суперионной проводимости вдоль оси Z кристаллов α -LiIO₃ с условиями выращивания. При этом параметры ионного движения непосредственно влияют на макроскопические (в первую очередь электрофизические и акустические) свойства образцов.

Импеданс-спектроскопия является одним из основных методов исследования ионной подвижности. Хотя имеется большое количество работ, посвященных изучению диэлектрических свойств кристаллов ИЛ, их результаты частот не согласуются друг с другом. В значительной степени это связано с трудностью отделения собственно объемных свойств исследуемого материала от вкладов релаксации объемного заряда и электрохимических реакций в приэлектродной области. Тип этих реакций и степень их влияния на результаты диэлектрических измерений существенно зависят от используемых электродов [1–3].

Детальные диэлектрические исследования номинально чистых и легированных кристаллов ИЛ в широ-

ких температурном и частотном диапазонах проводились в работе [2], авторы которой предложили микроскопическую модель ионной проводимости, хорошо согласующуюся с экспериментом. Вместе с тем следует отметить, что измерения в [2] относились преимущественно к образцам, выращенным из раствора с $\text{pH} = 1.8$. В работе [4] исследовались температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости в образцах ИЛ, полученных из раствора с $\text{pH} = 7$. Высоочастотное предельное значение проводимости, рассчитанное с помощью экстраполяции диаграмм адмиттанса, практически не зависело от температуры, что противоречит результатам [2,5]. Аномально большие значения диэлектрической проницаемости на низких частотах (вплоть до 10^6 на частоте 10 Hz при 450 K) свидетельствуют о том, что основной вклад связан с приэлектродными явлениями. Кристаллы иодата лития, выращенные из щелочных растворов, исследовались в работе [6], однако все измерения проводились на одной частоте: 1 kHz . Полученные значения проницаемости порядка 5000 при 425 K также свидетельствуют о доминирующем вкладе приэлектродных явлений. В [7] проведены измерения спектров импеданса в частотном диапазоне $20 - 10^6 \text{ Hz}$ при температурах $35 - 475 \text{ K}$ для номинально чистых и легированных хромом кристаллов ИЛ, выращенных из растворов с $\text{pH} = 2$, и образца номинально чистого ИЛ с $\text{pH} = 6$. На аррениусовых зависимостях высоочастотной проводимости наблюдались изломы в низкотемпературной области. Авторами предложена микроскопическая модель, сходная с [2]. При этом значения концентраций примесей, которые являются параметрами модели, подтверждены данными по химическому составу образцов.

Помимо импеданс-спектроскопии для изучения ионной подвижности в ИЛ применялись и другие методики. В [5,8] акустооптическим методом исследовалась серия кристаллов ИЛ, выращенных из растворов с рН от 0.8 до 11.0, в диапазоне частот от 100 до 1000 МГц при температурах 293–423 К. Дополнительно были проведены измерения температурных зависимостей проводимости вдоль оси Z в частотном диапазоне 1–10 МГц. В этом диапазоне во всех образцах проводимость не зависела от частоты (отметим, что этот результат не согласуется с данными [2]). Значения энергии активации, полученные в [5,8] диэлектрическим и акустооптическим методами, оказались близкими.

Таким образом, диэлектрические свойства кристаллов ИЛ, выращенных из щелочных растворов, остаются практически неизученными, а имеющиеся данные часто противоречивы и описывают свойства не самих образцов, а системы образец–измерительная ячейка. В настоящей работе ставится задача исследования ионной подвижности в кристаллах ИЛ, выращенных из растворов с рН > 6, методом импеданс-спектроскопии в широком температурном и частотном диапазонах.

2. Эксперимент

Исследуемые кристаллы ИЛ выращивались методом свободного испарения из растворов с рН = 6.2, 7.1 и 11.0. Образцы представляли собой пластинки Z -среза толщиной порядка 0.5 мм, площадью около 1 см² с отполированными поверхностями. Поскольку даже при одинаковых условиях роста может наблюдаться некоторый разброс параметров выращенных кристаллов [9], для каждого значения рН измерения проводились на двух-трех образцах.

Исследования осуществлялись с помощью автоматизированной экспериментальной установки, созданной на базе измерителя иммитанса E7-20, и специализированной платы обработки данных и управления. Большая часть измерений проводилась в режиме нагрева от комнатной температуры до 420 К и последующего охлаждения с постоянной скоростью 0.5 К/мин. При этом непрерывно циклически проводились измерения импеданса на нескольких фиксированных частотах. Изменение температуры за время измерения одного спектра не превышало 1.5 К.

На одном из образцов иодата лития, выращенном из раствора с рН = 11, измерения велись вплоть до 500 К. Несмотря на то, что эта температура ниже обычно приводимых в литературе температур фазовых переходов из α - в γ -фазу ИЛ (~ 520 К) и из γ - в β -фазу (~ 550 К), в данном эксперименте произошло разрушение образца, что указывает на сдвиг температур фазовых переходов в кристаллах с рН = 11. Отметим, что изменение температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ в твердых растворах Li_{1-x}H_xIO₃ в зависимости от концентрации водорода наблюдалось в работе [10].

Как уже отмечалось выше, тип электродов оказывает принципиальное влияние на результаты диэлектрических измерений в ИЛ [3]. В частности, при использовании в качестве электродов металлических паст, эвтектики In–Ga или напыляемых металлических пленок наблюдаются anomalно большие значения вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, достигающие 1000 и более на частотах порядка 100 Гц уже при комнатной температуре. Вероятной причиной этого являются поверхностные электрохимические реакции, что подтверждается протеканием тока при коротком замыкании электродов [1], а также данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [11]. Нами проводились контрольные измерения с использованием в качестве электродов эвтектики In–Ga и серебряной пасты, подтвердившие наличие описанных выше аномалий. Указанные явления приводят к необходимости применения твердых металлических прижимных электродов, несмотря на их известные недостатки. В настоящей работе использовались латунный и медный электроды.

3. Результаты измерений

Для всех исследованных образцов ИЛ на температурных и частотных зависимостях мнимой части диэлектрической проницаемости наблюдались характерные релаксационные пики, величина и положение которых отличались в зависимости от величины рН раствора, из которого был выращен соответствующий кристалл. Для одного и того же значения рН наблюдался некоторый разброс от образца к образцу; кроме того, положение и величина пиков несколько менялись при термоциклировании, что связано, вероятно, с протеканием электрохимических реакций в приповерхностном слое. (Отметим, что изменение свойств образца в процессе измерений отмечалось и ранее. Например, в [1] наблюдалось изме-

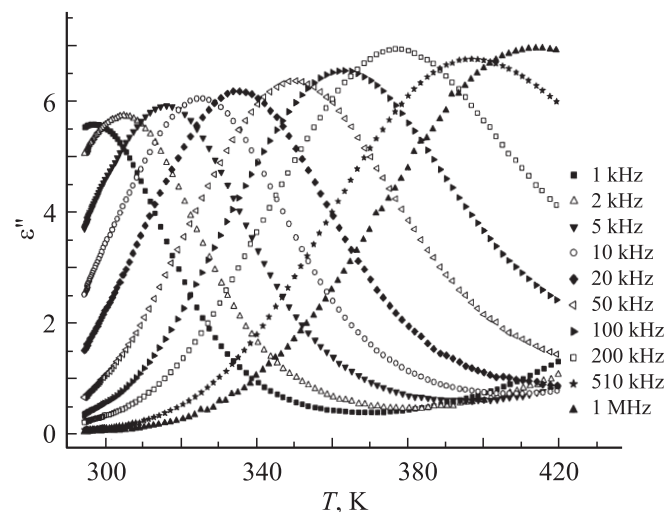


Рис. 1. Температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости для образца ИЛ, выращенного из раствора с рН = 11, на разных частотах.

нение проводимости более чем на порядок за 16 часов). Ввиду похожего характера данных для разных образцов мы приводим рисунки только для одного кристалла ИЛ, выращенного из раствора с $\text{pH} = 11$.

На рис. 1, 2 представлены температурные зависимости соответственно мнимой (ϵ'') и вещественной (ϵ') частей комплексной относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ на десяти частотах в диапазоне от 1 kHz до 1 MHz. Температурные зависимости вещественной части проводимости σ' в более узком частотном диапазоне 5–100 kHz, рассчитанные по формуле $\sigma' = \omega\epsilon_0\epsilon''$, показаны на рис. 3 (здесь ϵ_0 — электрическая постоянная). Для других образцов в рассматриваемом интервале температур (295–420 K) релаксаци-

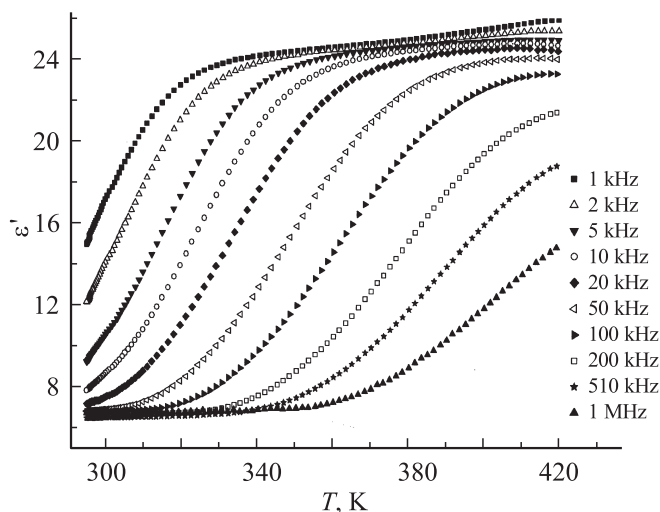


Рис. 2. Температурные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости для образца ИЛ, выращенного из раствора с $\text{pH} = 11$, на разных частотах.

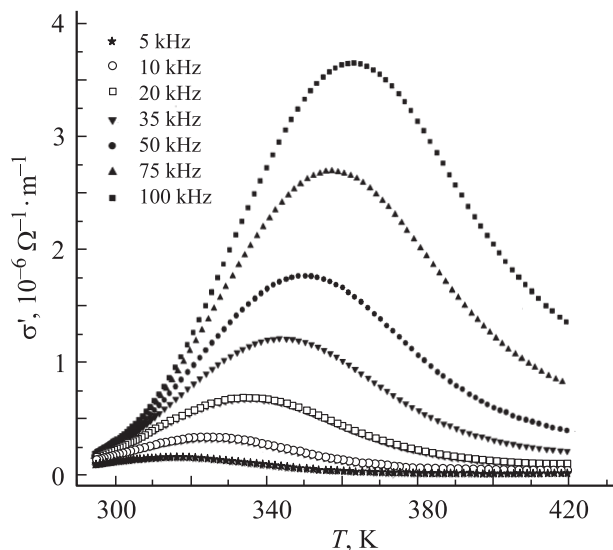


Рис. 3. Температурные зависимости вещественной части проводимости для образца ИЛ, выращенного из раствора с $\text{pH} = 11$, на разных частотах.

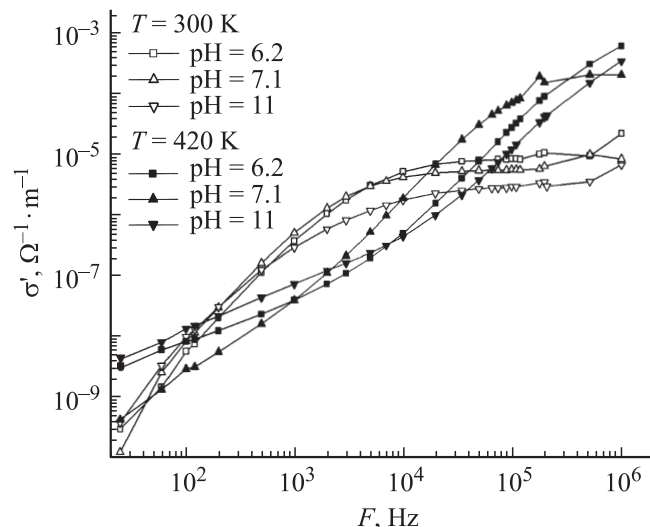


Рис. 4. Частотные зависимости вещественной части проводимости для образцов ИЛ при 300 и 420 K.

онные пики мнимой части диэлектрической проницаемости наблюдались в частотном диапазоне 2–510 kHz ($\text{pH} = 6.2$) и 2–100 kHz ($\text{pH} = 7.1$).

Для иллюстрации частотной зависимости проводимости ИЛ на рис. 4 приведены данные для исследованных образцов ($\text{pH} = 6.2, 7.1$ и 11) при температурах 300 и 420 K. Как видно из рис. 4, для электропроводности наблюдается очень сильная частотная дисперсия, достигающая пяти порядков и более. При температуре 300 K для всех образцов имеется плато при высоких частотах, которому соответствует выход проводимости на высокочастотный предел.

4. Обсуждение результатов

В корректной интерпретации результатов диэлектрических измерений принципиальную роль играет разделение вкладов приэлектродных электрохимических процессов, релаксации объемного заряда, связанного с наличием блокирующих электродов, и объемных свойств образца. В настоящей работе, как уже отмечалось, влияние электрохимических процессов в значительной степени устранялось за счет использования прижимных металлических электродов. Влияние зазора на границе образец–электрод минимизировалось за счет высокого качества обработки поверхности. В то же время возможное изменение площади гальванического контакта не должно сильно сказываться на результатах измерений ввиду очень малой величины проводимости на постоянном токе.

Находившиеся в нашем распоряжении образцы имели примерно одинаковую толщину, что не позволило опытным путем определить вклад релаксации объемного заряда. Однако хорошо известно, что релаксация объемного заряда может играть определяющую роль на низких

(≤ 100 Hz) частотах. Основываясь на результатах [2], мы будем предполагать в дальнейшем, что этот вклад достаточно мал и не вносит существенных ошибок на частотах 1 kHz и выше. Это предположение подтверждается близостью рассчитанных значений энергии активации (см. далее) к величинам, полученным в [5,8] акустооптическим методом и с помощью измерений проводимости на частотах 1–10 МГц. Таким образом, на частотах выше 1 kHz основной вклад в диэлектрическую релаксацию должны вносить свойства самого ИЛ.

В случае одного времени релаксации τ частотная зависимость диэлектрической проницаемости описывается формулой Дебая

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau}, \quad \Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_S - \varepsilon_\infty, \quad (1)$$

где ε_∞ , ε_S — высоко- и низкочастотный пределы диэлектрической проницаемости соответственно, ω — круговая частота. Разделяя вещественную и мнимую части, можно получить

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \varepsilon'' = \Delta\varepsilon \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (2)$$

Диаграмма Коула–Коула (зависимость ε'' от ε') в случае дебаевской релаксации имеет вид полуокружности радиуса $\Delta\varepsilon$ с центром в точке $\varepsilon' = (\varepsilon_\infty + \varepsilon_S)/2$, $\varepsilon'' = 0$.

В разупорядоченных материалах релаксационные пики оказываются значительно уширенными по сравнению с теоретическими зависимостями (2), что обычно связывает с наличием некоторого распределения времен релаксации $G(\tau)$. В этом случае вместо (2) выполняются следующие соотношения [12,13]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \frac{\Delta\varepsilon G(\tau) d\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \varepsilon'' = \int_0^\infty \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau G(\tau) d\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3)$$

(предполагается, что распределение $G(\tau)$ нормировано, т. е. $\int_0^\infty G(\tau) d\tau = 1$). Одним из наиболее широко используемых распределений является выражение [12]

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \frac{\sin \alpha\pi}{\text{ch}[(1 - \alpha) \ln(\tau/\tau_m)] - \cos \alpha\pi}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1. \quad (4)$$

Из формулы (4) следует выражение для комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_m)^{1-\alpha}}. \quad (5)$$

Соответствующая диаграмма Коула–Коула симметрична относительно центральной частоты $\omega_m = 1/\tau_m$ и имеет вид дуги окружности, центр которой расположен ниже вещественной оси, при этом величина $\alpha\pi/2$ равна углу между вещественной осью и прямой, соединяющей центр окружности с точкой $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$, $\varepsilon'' = 0$. При $\alpha \rightarrow 0$ выражение (5) переходит в (1). Таким образом, параметр α

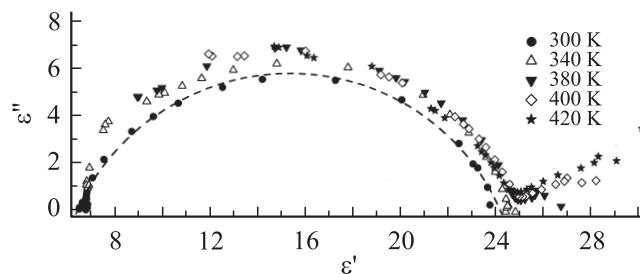


Рис. 5. Диаграммы Коула–Коула при различных температурах для образца ИЛ, выращенного из раствора с pH = 11. Штриховая линия — аппроксимация дугой окружности.

можно рассматривать как степень отклонения от дебаевской зависимости. Приближенное значение α может быть найдено из диаграммы Коула–Коула с помощью формулы [12]

$$\text{tg}((1 - \alpha)\pi/4) = 2\varepsilon''_{\text{max}}/\Delta\varepsilon, \quad (6)$$

где $\varepsilon''_{\text{max}}$ — максимальное значение ε'' , соответствующее условию $\omega\tau_m = 1$. Более точное значение параметра α может быть получено с помощью аппроксимации зависимости $\varepsilon''(\varepsilon')$ дугой окружности.

Для термоактивационных процессов температурная зависимость времени релаксации дается выражением [12,13]

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT), \quad (7)$$

где E — энергия активации, k — постоянная Больцмана, τ_0 — предэкспоненциальный фактор, обратно пропорциональный частоте попыток ионов преодолеть потенциальный барьер. Распределение времен релаксации обычно связывают с наличием соответствующего спектра $G(E)$ энергий активации. Тогда из (4) получается следующее выражение:

$$G(E) = \frac{1}{2\pi kT} \frac{\sin \alpha\pi}{\text{ch}[(1 - \alpha)(E - E_m)/kT] - \cos \alpha\pi}, \quad (8)$$

где

$$E_m = kT \ln(\tau_m/\tau_0) \quad (9)$$

определяет наиболее вероятное значение энергии активации.

Диаграммы Коула–Коула в плоскости ε^* для одного из образцов с pH = 11 при нескольких температурах в диапазоне от 300 до 420 К приведены на рис. 5. На этом же рисунке штриховой линией показана аппроксимация экспериментальных данных для $T = 300$ К дугой окружности, полученная методом наименьших квадратов. Соответствующее значение параметра α составляет 0.26. Отметим, что значение α практически не зависело от температуры вплоть до 420 К. Поскольку параметр α характеризует распределение времен релаксации, постоянство α указывает на отсутствие заметной зависимости спектра времен релаксации от температуры. Выше 380 К отчетливо видно наличие начального участка второй

Полученные значения энергии активации E_m , частоты попыток ν_0 и параметра α при 300 и 400 К (α_{300} и α_{400}) для исследованных кристаллов ИЛ, а также энергии активации E_1 и E_2 из работы [5] по данным акустооптических измерений и проводимости соответственно

pH	E_m , eV	ν_0 , Hz	E_1 , eV	E_2 , eV	α_{300}	α_{400}
6.2	0.47 ± 0.05	$1.3 \cdot 10^{12}$	0.56	—	0.14	0.17
7.1	0.34 ± 0.05	$4 \cdot 10^9$	0.42*	0.45*	0.12	0.11
11	0.62 ± 0.05	$1.3 \cdot 10^{14}$	0.53	0.58	0.26	0.28

* Получены для образцов с близким значением pH = 7.4.

дуги окружности, вероятно связанной с приэлектродными явлениями. Аналогичная картина наблюдается и для образцов с другими значениями pH. Значения α для образцов с различными pH при температурах 300 и 400 К приведены в таблице.

Полученные значения α свидетельствуют о наличии во всех исследованных образцах значительного разупорядочения структуры, максимального и минимального для кристаллов ИЛ, выращенных из раствора с pH = 11 и 7.1 соответственно.

Оценка наиболее вероятного значения энергии активации E_m и частоты попыток ν_0 может быть получена исходя из положений максимумов пиков ϵ''

$$\omega_m^{-1} = \frac{1}{2\nu_0} \exp(E_m/kT_m). \quad (10)$$

Зависимости $\ln(\omega_m)$ от $10^3/T_m$ для разных образцов показаны на рис. 6. Рассчитанные значения энергии активации и оценки частоты попыток приведены в таблице.

Рассчитанные значения энергии активации достаточно хорошо согласуются с данными, полученными в работе [5] акустооптическим методом и с помощью измерений температурных зависимостей высокочастотной

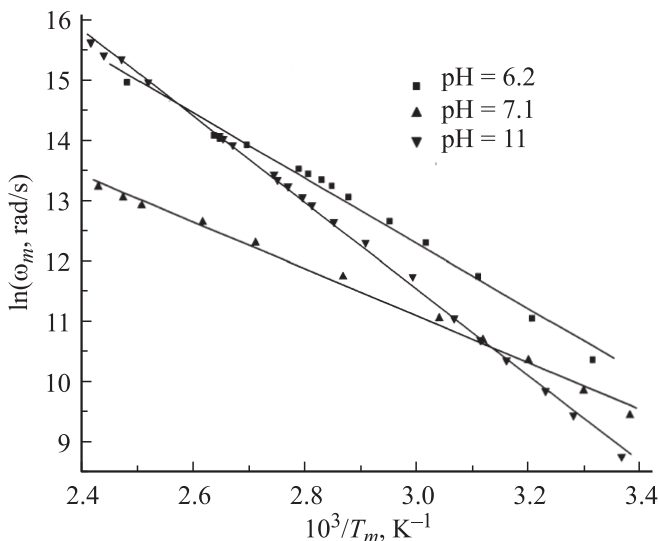


Рис. 6. Аррениусовский график для трех образцов ИЛ, выращенных из растворов с различными значениями pH.

проводимости в диапазоне 1–10 МГц, которые также приведены в таблице. Для образца с pH = 6.2 полученное значение $E_m = 0.47$ eV практически совпадает с данными [7] (0.48 eV для образца с pH = 6.0).

Обращает на себя внимание низкое значение энергии активации 0.34 eV для образца с pH = 7.1, характерное скорее для кристаллов, выращенных из кислых растворов [5]. Похожая, хотя и менее выраженная особенность была обнаружена для образца с pH = 7.4 в [5] ($E_1 = 0.42$ eV). Несмотря на то что погрешность определения частоты попыток ν_0 может достигать порядка величины, значение ν_0 для образца с pH = 7.1 также является аномально низким. Эти результаты указывают на наличие структурных особенностей для образцов ИЛ, выращенных из растворов с pH ≈ 7 .

5. Заключение

В настоящей работе впервые проведены детальные измерения импеданса в широких температурном и частотном диапазонах и рассчитаны значения комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости кристаллов иодата лития, выращенных из нейтральных и щелочных растворов. Получены энергии активации и частоты попыток. Выявлена разупорядоченность кристаллической структуры, приводящая к распределению времен релаксации ионного движения. Подтверждено наличие особенности ионного движения в кристаллах, выращенных из растворов с величиной pH, близкой к 7.

Список литературы

- [1] E. Sailer. Phys. Status Solidi A **4**, К 173 (1971).
- [2] Б.В. Щепетильников, А.И. Баранов, Л.А. Шувалов. ФТТ **29**, 790 (1987).
- [3] Y. Mugnier, C. Galez, J.M. Crettez, P. Bourson, J. Bouillot. Solid State Commun. **115**, 619 (2000).
- [4] L.G. Jacobsohn, P. Lunkenheimer, F. Laeri, U. Vietze, A. Loidl. Phys. Status Solidi B **198**, 871 (1996).
- [5] В.В. Воробьев, А.А. Кулешов, Е.В. Чарная, А.А. Абрамович, С.В. Алчангян, Б.И. Кидяров, М.Н. Кульбицкая. ФТТ **31**, 33 (1989).
- [6] M.A. Gaffar, A. Abu El-Fadl. J. Phys. Chem. Solids **60**, 1633 (1999).
- [7] Y. Mugnier, C. Galez, J.M. Crettez, P. Bourson, C. Opagiste, J. Bouillot. J. Solid State Chem. **168**, 76 (2002).
- [8] В.В. Воробьев, Е.П. Локшин, Е.В. Чарная. ФТТ **34**, 894 (1992).
- [9] J.M. Crettez, A. Righi, C. Galez, P. Bourson, R.L. Moreira. Solid State Commun. **105**, 481 (1998).
- [10] A. Righi, M.A.S. Oliveira, M.A. Pimenta, J.M. Crettez, P. Bourson, R.L. Moreira. Solid State Ionics **148**, 203 (2002).
- [11] A.A. Blistanov, N.S. Koslova, V.V. Gerashkin. Ferroelectrics **198**, 61 (1997).
- [12] Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications / Eds E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2005). 595 p.
- [13] A.K. Jonscher. Dielectric relaxation in solids. Chelsea Dielectrics Press, London (1983). 380 p.