

Дефектная структура и процессы электропроводности монокристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ при высоких температурах

© В.М. Дуда, А.И. Баранов*, А.С. Ермаков, Р.С.Т. Слэйд**

Днепропетровский национальный университет,
49050 Днепропетровск, Украина

* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

** Университет г. Саррей,
GU27XH Гуилфорд, Великобритания

E-mail: duda@ff.dsu.dp.ua

(Поступила в Редакцию 15 марта 2005 г.

В окончательной редакции 26 апреля 2005 г.)

Приведены результаты измерений спектров импеданса монокристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ в частотном диапазоне $5-1.3 \cdot 10^7$ Hz в интервале температур 600–800 К в различных атмосферах: сухом воздухе, сухом и влажном азоте. Обнаружено существенное влияние температуры и состава атмосферы на электрофизические характеристики этого материала. На основе полученных данных обсуждаются природа дефектов кристаллической решетки и их влияние на процессы переноса заряда. Сделано заключение о смешанном (ионном по кислороду и дырочном) характере электропроводности. Экспериментально показана возможность получения протонной проводимости. Обсуждаются возможные механизмы транспорта протонов в кристаллической решетке $Pb_5Ge_3O_{11}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант № 93-0913).

PACS: 61.72.Ji, 66.30.Hs, 78.80.Jc

1. Введение

Интерес к сегнетоэлектрическим материалам не ослабевает на протяжении многих десятилетий, что обусловлено наличием у них важных с практической точки зрения свойств [1,2]. Исследования показывают, что эти свойства являются структурно-чувствительными, т. е. могут изменяться в результате изменения дефектной структуры, которая в свою очередь определяет поляризационные характеристики и процессы переноса заряда в сегнетоэлектриках.

До сих пор нет единого мнения относительно физической природы носителей заряда в сегнетоэлектрических кристаллах германата свинца (ГС) $Pb_5Ge_3O_{11}$. В работе [3] отмечается, что проводимость носит ионный характер, в то время как авторы [4] делают вывод об электронной природе носителей заряда.

С другой стороны, известно (см., например, [5]), что электрические свойства простых и сложных оксидов (особенно при высоких температурах) определяются величиной парциального давления кислорода P_{O_2} в окружающей атмосфере. Взаимодействие газовой и твердой фаз служит причиной появления или аннигиляции как ионных, так и электронных дефектов, что может приводить к смешанной (электронной и ионной) электропроводности.

С целью выяснения физической природы носителей заряда в настоящей работе была поставлена задача исследовать электрические свойства монокристаллов ГС в широком диапазоне частот ($5-1.3 \cdot 10^7$ Hz) в интервале температур 600–800 К в атмосфере сухого воздуха, а также сухого и влажного азота.

2. Методика

Исследовались образцы *c*-среза монокристаллов ГС, выращенных методом Чохральского. В качестве электродов использовалась платиновая паста (Engelhard A4338), которая вжигалась при температуре 600°C в течение 10 h. Данные на переменном токе фиксировались в диапазоне 5 Hz–13 MHz с помощью измерителя полного импеданса HP4192ALF, сопряженного с ЭВМ для сбора и обработки данных с использованием пакета программ EQUIVCRT. Измерения проводились при охлаждении после предварительной выдержки образцов в заданной атмосфере при температуре 650°C в течение 15 h. Снижение температуры осуществлялось ступенчато с шагом 50°C и стабилизацией каждой температурной точки в течение 40 min с помощью терморегулятора EUROTERM. Для создания сухой атмосферы газообразный азот или воздух предварительно пропускались для удаления паров воды через молекулярное сито, а затем подавались под небольшим избыточным давлением в измерительную ячейку. Атмосфера влажного азота создавалась продувкой газообразного N_2 через слой дистиллированной воды.

3. Результаты измерений

На рис. 1 в качестве примера представлены результаты измерений, проведенных на *c*-срезах кристалла ГС при температуре 450°C в различных атмосферах (сухого воздуха, сухого и влажного азота). Кривые построены

в плоскости комплексного импеданса $Z''-Z'$. В высокочастотной области годографы представляют собой дуги полуокружностей. Данный факт указывает на то, что на этих частотах эквивалентной схемой образца является параллельная RC -цепочка. При этом величина сопротивления R определяется как хорда дуги, лежащая на действительной оси Z' , а величина емкости вычисляется с помощью соотношения

$$\omega CR = 1, \quad (1)$$

где ω — круговая частота, соответствующая максимальному значению Z'' полуокружности.

По этим данным, зная геометрические размеры плоского конденсатора (площадь электродов и толщину образца), можно определить величину удельной электропроводности на постоянном токе $\sigma(0)$ и диэлектрическую проницаемость ϵ ГС и построить их температурные зависимости для трех различных атмосфер.

В аррениусовых координатах $\lg \sigma(0) = f(1/T)$ температурные зависимости удельной электропроводности $\sigma(0)$ представляют собой прямые линии (рис. 2), что

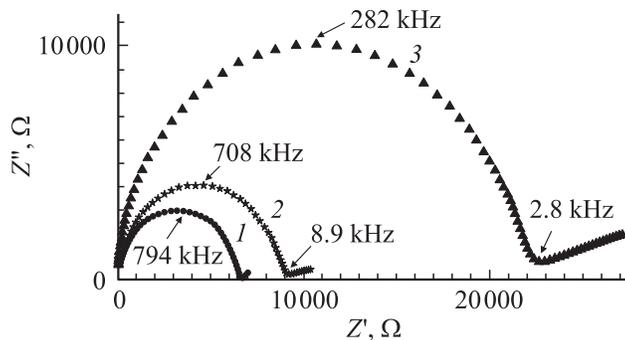


Рис. 1. Годографы c -среза монокристалла ГС, полученные при $T = 450^\circ\text{C}$ в различных атмосферах: сухом воздухе (1), влажном (2) и сухом (3) азоте.

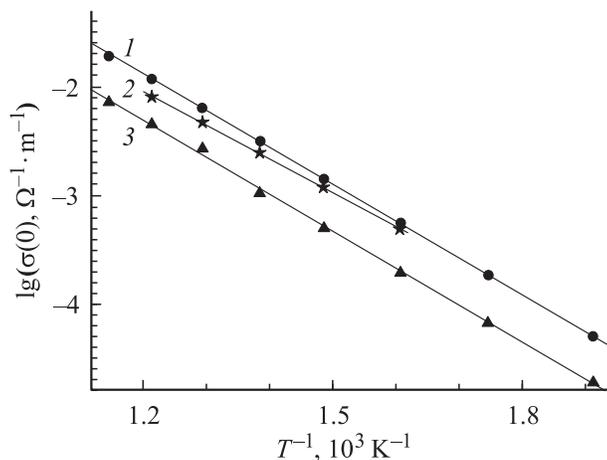


Рис. 2. Температурные зависимости удельной проводимости ГС на постоянном токе $\sigma(0)$ в различных атмосферах: сухом воздухе (1), влажном (2) и сухом (3) азоте.

Значения энергии активации электропроводности ΔE_a и предэкспоненциального множителя σ_0 для различных атмосфер

Атмосфера	$\Delta E_a, \text{eV}$	$\sigma_0, \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Сухой воздух	0.68	163.7
Сухой азот	0.68	61.2
Влажный азот	0.62	48.0

указывает на термоактивационный характер процесса переноса заряда в монокристаллах ГС:

$$\sigma(0) = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_a}{kT}}. \quad (2)$$

Значения энергии активации ΔE_a и предэкспоненциального множителя σ_0 , определенные по тангенсу угла наклона для трех различных атмосфер, приведены в таблице.

Как следует из таблицы и рис. 2, уменьшение парциального давления кислорода P_{O_2} (сухой воздух—сухой азот) практически не меняет энергию активации, в то время как содержание водяных паров в окружающей атмосфере (сухой азот—влажный азот) энергию активации понижает. Описанные выше изменения носят обратимый характер.

4. Анализ и обсуждение результатов

Важной особенностью годографов (рис. 1) является наличие в низкочастотной области линейного участка с наклоном $\sim 45^\circ$ к действительной оси Z' . Импеданс такого вида (импеданс Варбурга) характерен для материалов, обладающих ионной проводимостью и частично блокирующими электродами [6]. В связи с этим следует различать величины диэлектрической проницаемости ϵ , рассчитанные с помощью формулы (1) и полученные из непосредственных измерений на низких (ниже 1 kHz) частотах. В первом случае диэлектрическая проницаемость характеризует объемные свойства материала и закономерно увеличивается по мере приближения к точке сегнетоэлектрического фазового перехода ($\sim 180^\circ\text{C}$). Во втором случае ϵ растет с повышением температуры и понижением частоты и достигает значений в несколько тысяч (рис. 3). Причиной этого может служить накопление электрических зарядов вблизи блокирующих электродов за счет объемно-зарядной (миграционной) поляризации [7]. Наличие объемного заряда существенно повышает электрическую емкость конденсатора, а следовательно, и значение ϵ .

Наиболее вероятными заряженными частицами, вносящими вклад в ионную составляющую проводимости кристаллов ГС, как и многих других простых и сложных оксидов, по-видимому, являются ионы кислорода [5].

В кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ существует две возможности транспорта таких ионов. Первая обусловлена наличием в матрице решетки кислородных вакансий, по которым посредством вакансионного механизма осуществляется

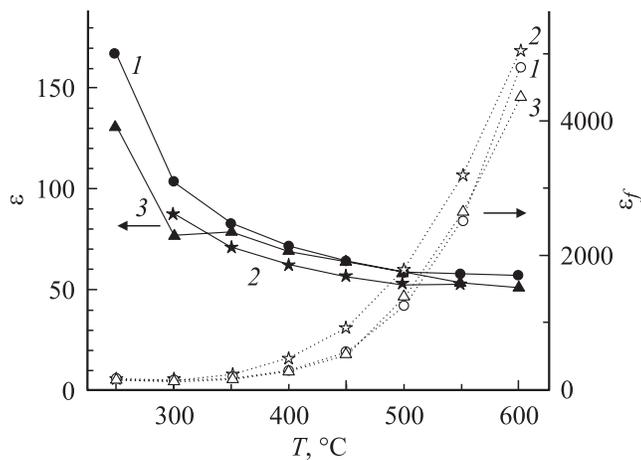


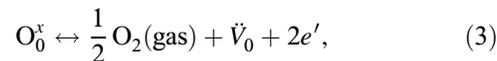
Рис. 3. Температурные зависимости объемной диэлектрической проницаемости (ϵ) и диэлектрической проницаемости, измеренной на частоте 1 kHz (ϵ_f), для различных атмосфер: сухой воздух (1), влажный азот (2), сухой азот (3).

прыжковое движение ионов кислорода. Появление таких вакансий может быть связано не столько с образованием собственных дефектов, сколько с особенностями химического состава данного соединения. Дело в том, что при синтезе шихты и росте монокристаллов, которые осуществляются при высоких температурах, нельзя полностью предотвратить частичную потерю летучего компонента — PbO, если не поддерживать постоянным парциальное давление этого оксида в окружающей атмосфере. Такая ситуация является общей при получении свинецсодержащих соединений [8]. При этом соотношении исходных оксидов PbO и GeO₂ в конечном продукте (монокристалле) будет отличаться от стехиометрического (5:3). Если в соединениях, наиболее полно отвечающих модели ионного кристалла, — галогенидах щелочных металлов — ширина области гомогенности очень мала, то в оксидах она может достигать многих процентов [9]. Поэтому можно полагать, что химическая формула ГС может быть записана как Pb_{5-x}Ge₃O_{11-x}, что отражает появление в кристаллической решетке кислородных вакансий.

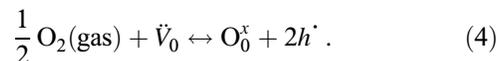
Другая возможность появления ионной (по кислороду) компоненты электропроводности (даже в стехиометрическом ГС) обусловлена особенностью кристаллической структуры этого соединения, которая представляет собой чередование перпендикулярно гексагональной *c*-оси слоев, имеющих структуру апатита и назонита. Компактное расположение тетраэдров GeO₄ и двойных тетраэдров Ge₂O₇ образует скелет кристаллической решетки и показывает существование одномерных пустых каналов вдоль *c*-оси [10]. В обычных апатитах эти каналы могут быть заполнены одновалентными отрицательными ионами галогенов или ионами гидроксидов, а в оксиапатитах — ионами кислорода. Можно полагать, что (по крайней мере, при высоких температурах) некоторая часть ионов кислорода из узлов решетки может переходить в эти каналы (фактически междуузлия), образуя

антифренкелевские дефекты. Во внешнем электрическом поле ионы кислорода в каналах могут вносить вклад в общую величину электропроводности. Если бы в ГС эта ионная составляющая была преобладающей, то при высоких температурах следовало бы ожидать существенной анизотропии электропроводности, т.е. в *c*-направлении удельная электропроводность σ_c (по каналам) должна была бы быть выше, чем σ_a — удельная электропроводность в направлении, перпендикулярном гексагональной оси *c*. Однако как исследования авторов [4], так и наши измерения указывают на то, что в широком температурном интервале $\sigma_a > \sigma_c$. Поэтому можно полагать, что вклад ионной составляющей (по сравнению с электронной) не является доминирующим. По-видимому, ионы кислорода в каналах и кислородные вакансии, обладая противоположными зарядами и притягиваясь друг к другу могут образовывать ассоциаты, которые и затрудняют движение ионов кислорода по структурным каналам, „запирая“ их.

На самом деле химическую формулу нестехиометрического ГС необходимо записывать в виде Pb_{5-x}Ge₃O_{11-x±δ}, поскольку содержание кислорода в кристаллической решетке зависит от температуры и парциального давления кислорода P_{O₂} в окружающей газовой атмосфере, в то время как содержание свинца при этом не меняется. Нестехиометрия такого вида должна сопровождаться появлением дефектов, поддерживающих электронейтральность кристалла в целом за счет изменения валентного состояния входящих в его кристаллическую решетку катионов, а по своей природе эти дефекты должны быть электронными. Если $\delta < 0$, т.е. в случае наличия в решетке ГС избыточного содержания электроположительного компонента (кислородных вакансий), его заряд должен компенсироваться соответствующим содержанием избыточных электронов. Тогда с понижением P_{O₂} должна увеличиваться концентрация таких электронов (так как возрастает концентрация вакансий); следовательно, должен увеличиваться вклад как ионной, так и электронной составляющей в общую электропроводность. Квазихимическая реакция этого процесса в обозначениях Крегера–Винке с учетом эффективных зарядов дефектов может быть записана следующим образом:



где O₀^x и \dot{V}_0 обозначают нейтральный заполненный узел кислородной подрешетки и вакансию по кислороду соответственно. Если $\delta > 0$, т.е. при избыточном содержании электроотрицательного компонента (ионов кислорода), компенсация его отрицательного заряда может обеспечиваться недостатком валентных электронов (дырок). Квазихимическая реакция вхождения избыточного кислорода в кристаллическую решетку имеет вид



При понижении P_{O₂} реакция смещается влево, указывая на то, что часть кислорода уходит в окружающую газо-

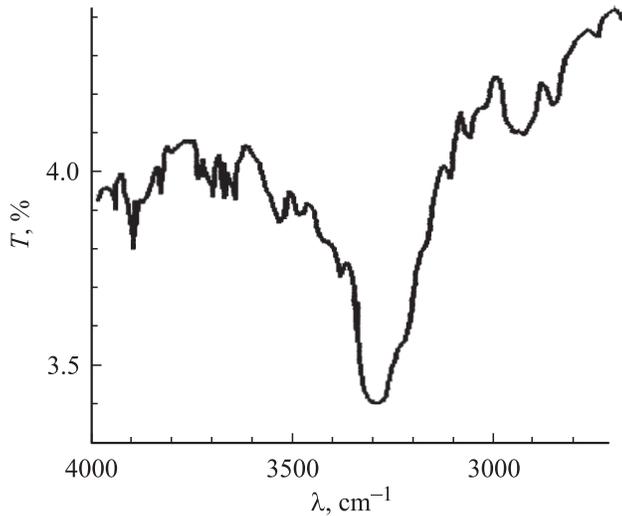


Рис. 4. Фрагмент ИК-спектра пропускания ГС.

вую фазу, при этом концентрация дырок h уменьшается; следовательно, должна уменьшаться и электропроводность. С другой стороны, понижение P_{O_2} приводит к образованию кислородных вакансий, что должно увеличивать ионную составляющую электропроводности.

Принимая во внимание тот факт, что отношение подвижностей электронных и ионных носителей μ_e/μ_i обычно составляет 10^3-10^6 [11], можно считать, что основной вклад в изменение электропроводности будет осуществляться за счет электронных дефектов (дырок).

Из рис. 2 следует, что в атмосфере сухого азота удельная электропроводность ниже, чем в атмосфере сухого воздуха, в то время как величина энергии активации ΔE_a практически одинакова. Это обстоятельство указывает на неизменность типа носителей заряда при понижении P_{O_2} , что свидетельствует о возможности представить химическую формулу нестехиометрического ГС в виде $Pb_{5-x}Ge_3O_{11-x\pm\delta}$.

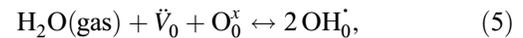
Вывод о дырочном характере электропроводности был сделан и в работе [12], где исследовались керамические образцы ГС. Поскольку катионы германия Ge^{4+} в структуре ГС имеют наиболее высокий уровень окисления, локализация дырок может происходить только на ионах свинца. По мнению авторов [12], в этом случае происходит повышение валентного состояния свинца с Pb^{2+} до Pb^{4+} , в то время как в работе [13] по результатам исследования спектров ЭПР делается заключение о возможности нахождения ионов свинца в трехвалентном состоянии Pb^{3+} . Таким образом, можно считать, что уменьшение дырочной компоненты электропроводности с понижением P_{O_2} (сухой азот) обусловлено восстановлением ионов свинца Pb^{4+} (Pb^{3+}) до нормального валентного состояния Pb^{2+} .

Увеличение абсолютного значения удельной электропроводности и уменьшение ее энергии активации при измерениях в атмосфере влажного азота по сравнению с измерениями в атмосфере сухого азота (рис. 2) могут свидетельствовать о внедрении в кристаллическую

решетку ГС протонов и изменении характера электропроводности.

Протоны появляются при высоких температурах в результате установления термодинамического равновесия между конденсированной фазой и влажной атмосферой. Однако в оксидах, как правило, протоны в свободном состоянии не существуют, поскольку, взаимодействуя с ионами кислорода, они образуют гидроксильные группы OH' [14].

Как указывалось выше, при понижении P_{O_2} (в атмосфере сухого азота) в матрице ГС должна повышаться концентрация кислородных вакансий и понижаться концентрация дырок. Если же атмосфера насыщена водяными парами, то возможна следующая квазихимическая реакция [15]:



т.е. часть нейтральных узлов кристаллической решетки, занимаемая ранее ионами кислорода O_0^x , и часть кислородных вакансий \dot{V}_0 теперь будут заняты ионами гидроксила.

Принимая во внимание особенности строения кристаллической решетки ГС (наличие структурных каналов и возможность появления в них ионов кислорода), нельзя исключить и следующую реакцию:

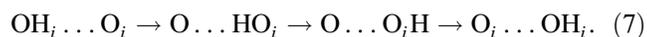


где OH_i' обозначает наличие в каналах междоузельных гидроксильных групп, которые в свою очередь могут образовывать в апатитах (как это было обнаружено в [16]) водородную связь $O \dots OH$ с соседними междоузельными ионами кислорода.

Действительно, наши исследования ИК-спектров пропускания кристаллов ГС (рис. 4) показывают две достаточно широкие полосы поглощения в области 3000 и 3300 cm^{-1} различной интенсивности, которые зависят от режимов обработки (температуры, времени) во влажной атмосфере. По нашему мнению, это может свидетельствовать о наличии неэквивалентных кристаллографических позиций OH -групп в решетке ГС. С другой стороны, „структурирование“ максимумов поглощения и их достаточно большая полуширина могут быть обусловлены не только тепловыми явлениями, но и тем, что между OH -группами, по мнению авторов [17], существует определенное взаимодействие. Однако полное понимание ИК-спектров требует более детальных исследований.

Увеличение электропроводности и уменьшение ее энергии активации с одновременным понижением концентрации электронных дефектов (дырок) при измерениях во влажном азоте может указывать на то, что основными носителями заряда становятся протоны. В электрическом поле протоны могут мигрировать двумя путями: либо двигаться как „пассажиры“ на более крупном ионе — в нашем случае ионе гидроксила OH' (vehicle mechanism), либо осуществлять прыжки по

узлам кристаллической решетки, занимаемым ионами кислорода (Grotthus mechanism) [14]. Вклад первого механизма, по-видимому, ограничен, поскольку по своей природе подобен механизму транспорта ионов кислорода (как в матрице кристалла, так и в структурных каналах), который, как указывалось выше, в ГС не является доминирующим. Второй механизм является более предпочтительным для матрицы кристаллической решетки. Что же касается транспорта протонов, находящихся в структурных каналах (группы OH'_i), то здесь необходимо иметь в виду возможное образование ассоциатов $(\dot{V}_0 - \text{O}'_i)^x$, „запирающих“ каналы и тем самым ограничивающих движение как ионов кислорода, так и гидроксильных групп. Тем не менее мы предполагаем, что движение протонов возможно и в этом случае по такой схеме. Между ассоциатами электроперенос осуществляется посредством ионов гидроксидов OH' . Взаимодействуя с междоузельными ионами кислорода, входящими в ассоциаты, эти ионы гидроксидов могут образовывать водородную связь, которая, по-видимому, способствует следующему механизму обмена:



В этой схеме O_i — ионы кислорода, образующие ассоциат, а OH_i — свободные ионы гидроксидов в каналах. Окончательный вывод о вкладе того или иного механизма в процесс протонной проводимости кристаллов ГС требует дополнительных исследований.

Список литературы

- [1] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (1977). 680 p.
- [2] И.С. Рез, Ю.М. Поплавко. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. Радио и связь, М. (1989). 288 с.
- [3] А.И. Баранов. Тез. докл. X Всесоюз. конф. по сегнетоэлектричеству и применению сегнетоэлектриков в народном хозяйстве. Минск (1982). Т. 2. С. 58.
- [4] В.П. Авраменко, А.Ю. Кудзин, А.И. Мотчаный, Г.Х. Соколянский, Н.В. Твердохлебов. УФЖ **33**, 29, 291 (1988).
- [5] T. He, K.D. Kreuer, Yu.M. Baikov. J. Mater. Solid State Ion. **95**, 301 (1997).
- [6] D. Raistrick. Ann. Rev. Mater. Sci. **16**, 343 (1986).
- [7] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Высш. шк., Киев (1980). 400 с.
- [8] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.
- [9] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электролитов. Химия, М. (1978). 312 с.
- [10] M.I. Kay, R.E. Newnham, R.W. Wolfe. Ferroelectrics **9**, 1 (1975).
- [11] H.L. Tuller. Solid State Ion. **94**, 63 (1997).
- [12] А.В. Гурьев, Ф.М. Мусалимов. Физика металлов и их соединений. Межвуз. сб. / Отв. ред. А.Ф. Герасимов. Урал. ун-т, Свердловск (1981). 179 с.
- [13] H.J. Reyher, M. Pape, N. Hausfeld. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 3767 (2001).

- [14] K.D. Kreuer. Chem. Matter **8**, 610 (1996).
- [15] S.D. Flint, R.C.T. Slade. Solid State Ion. **97**, 457 (1997).
- [16] Р.Г. Кнубовец, Л.Д. Кисловский. В кн.: Физика апатита. Наука, Новосибирск (1979). С. 63–88.
- [17] A. Iovanovic, M. Wohlocke, S. Kapplan, A. Maillard, G. Godefrov. J. Phys. Chem. Sol. **50**, 6, 623 (1989).