

# Релаксационные процессы в легированном Mn монокристаллическом и стеклообразном тетраборате лития

© Н.Д. Байса, В.С. Биланич, В.М. Головей, И.М. Ризак, В.М. Ризак, С.Ю. Стефанович

Ужгородский национальный университет,  
88000 Ужгород, Украина

E-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

(Поступила в Редакцию 31 января 2006 г.)

Приведены результаты исследований процессов диэлектрической релаксации в легированных Mn монокристаллическом и стеклообразном  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Выявлены эффекты влияния легирования малыми дозами Mn на диэлектрические свойства  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Проведен анализ результатов исследований в рамках модели диэлектрической релаксации Дебая. Определены энергетические характеристики релаксационных процессов и величины ионных прыжков в исследованных материалах.

PACS: 77.22.-d, 77.22.Gm, 77.84.Dy

## 1. Введение

Монокристаллы тетрабората лития  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (ЛТВ) обладают комплексом нелинейно-оптических, акустических и механических свойств, представляющих интерес для практического применения [1–4]. Легированный ЛТВ благодаря линейной зависимости физических параметров от величины радиационного облучения в широком интервале доз и относительно незначительной энергетической зависимости в области 10–40 keV [5], а также наличие в своем составе изотопов  $^6\text{Li}$  и  $^{10}\text{B}$ , обладающих большим сечением захвата тепловых нейтронов [6], используется в персональных дозиметрах накопительного типа, действие которых основано на эффекте термостимулированной люминесценции [5,7]. Поскольку динамика изменений физических параметров активных сред на основе ЛТВ определяется состоянием структурных подсистем, актуальным является установление закономерностей их релаксации в номинально чистом и легированном ЛТВ как в монокристаллическом, так и в стеклообразном состоянии.

Цель настоящей работы — исследование релаксационных процессов легированного марганцем монокристаллического ([001]) и стеклообразного ЛТВ методом диэлектрической спектроскопии.

## 2. Методика эксперимента

Для проведения измерений электропроводности  $\sigma$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  были изготовлены образцы из монокристалла ЛТВ:Mn [8], а также стекла того же состава. Стекло ЛТВ:Mn получали расплавлением части монокристалла ЛТВ:Mn с последующим охлаждением расплава в воздухе. Соответствие состава полученных монокристаллических образцов стехиометрическому ЛТВ и отсутствие кристаллической фазы в стеклообразных было подтверждено при помощи рентгенофазового анализа.

Образцы для исследований диэлектрических свойств размером  $5 \times 5 \times 2$  mm вырезали из ориентированных монокристаллов и стеклообразных слитков ЛТВ, после чего их шлифовали, полировали до достижения оптического качества поверхности и наносили электропроводящие контакты. Концентрацию марганца в образцах определяли при помощи радиоактивационного анализа на гамма-спектрометре SBS-40. Она составляла  $1.4 \cdot 10^{-3}$  wt.% Mn.

Электрофизические характеристики измеряли на автоматизированном комплексе, который позволял регистрировать активную и реактивную составляющие проводимости в интервале температур 293–1380 K и частот  $10^3$ – $10^6$  Hz [9]. Скорость нагревания образцов составляла 2 K/min.

## 3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1, а представлены температурные зависимости электропроводности в координатах  $\ln(\sigma T) = F(1/T)$  для монокристалла ЛТВ:Mn вдоль направления [001], а на рис. 1, б — для стекла ЛТВ:Mn. Из рисунков следует, что эти зависимости для всех частот хорошо аппроксимируются прямыми линиями, на которых наблюдаются точки излома. Известно, что зависимости такого типа хорошо описываются выражением [10]

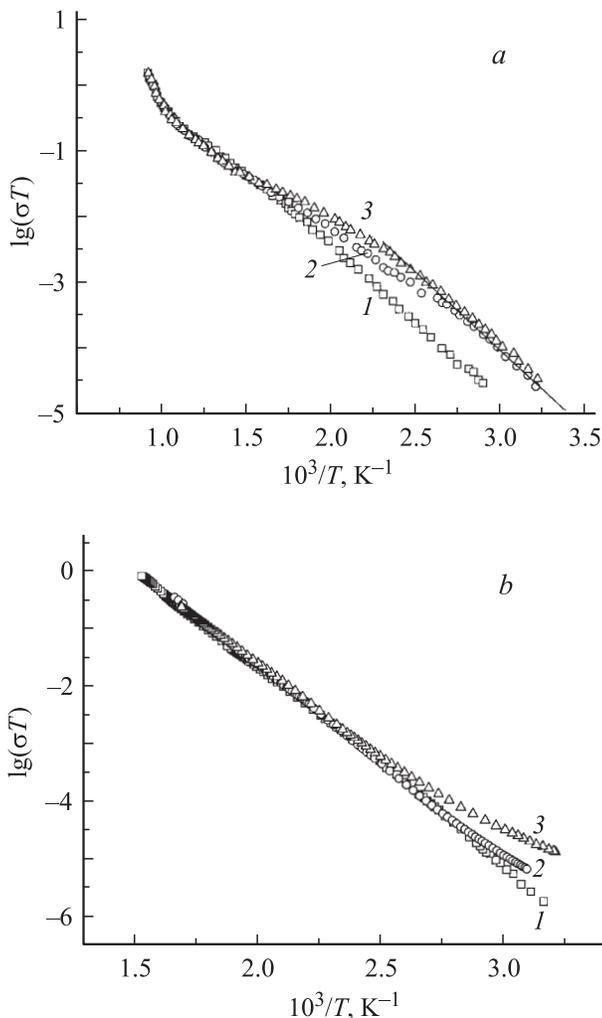
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $E_\sigma$  — энергия активации проводимости.

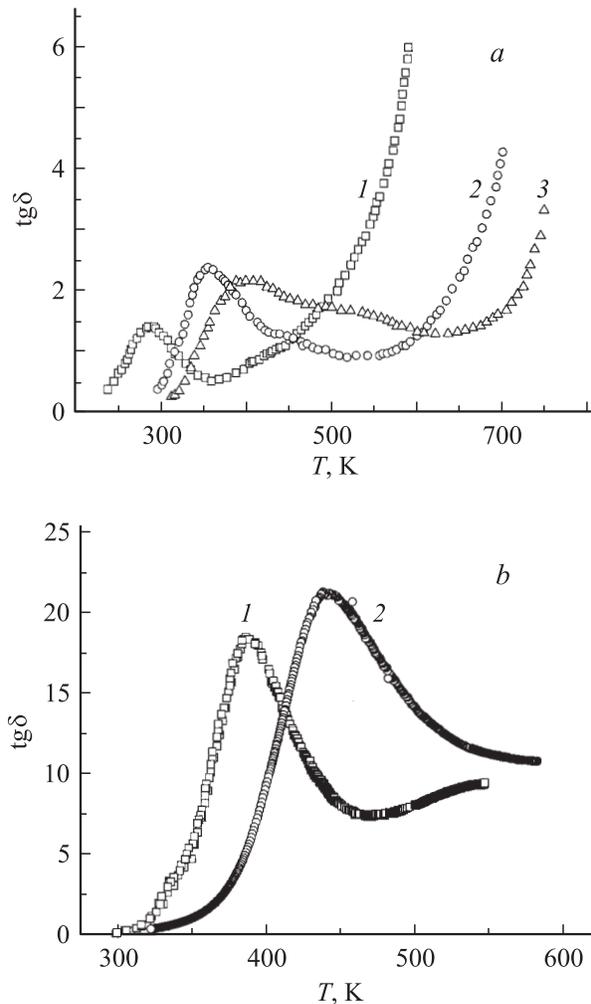
Как видно из рисунка, в температурной области  $T > 900$  K электропроводность ЛТВ:Mn является частотно-независимой. Энергия активации, определенная по наклону прямой, составляет  $E_1 = 1.23$  eV. При  $T < 900$  K наблюдаются прямолинейные зависимости  $\ln(\sigma T) = F(1/T)$  в интервалах 850–685 и 420–360 K. Для этих температурных интервалов энергии активации составляют  $E_2 = 0.38$  и  $E_3 = 0.40$  eV соответственно.

Из сравнения электропроводности нелегированного [11] и легированного марганцем ЛТВ (рис. 1) следует, что данная примесь активно влияет на электропроводность только в области  $T < 800$  К. При  $T > 800$  К абсолютные величины  $\sigma$  и ее температурные зависимости для разных частот в нелегированном и легированном ЛТВ практически совпадают. В области более низких температур электропроводность ЛТВ:Мн в среднем на 25–30% выше, чем в нелегированном.

На первом участке зависимости  $\ln(\sigma T) = F(1/T)$  ( $T > 900$  К) энергия активации в монокристаллическом ЛТВ:Мн составляет 1.23 eV, что практически совпадает с аналогичным параметром нелегированного ЛТВ [11]. Это свидетельствует о едином механизме электропроводности монокристаллов ЛТВ:Мн и ЛТВ при данных температурах. В области  $T < 900$  К энергии активации ЛТВ:Мн и ЛТВ отличаются. Кроме того, в этом температурном интервале проявляется существенная диспер-



**Рис. 1.** Температурные зависимости электропроводности: *a* — монокристаллического ЛТВ:Мн в кристаллографическом направлении [001] на частотах 1 (1), 20 (2) и 100 kHz (3); *b* — стеклообразного ЛТВ:Мн на частотах 1 (1), 10 (2) и 100 kHz (3).



**Рис. 2.** Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь: *a* — монокристаллического ЛТВ:Мн в направлении [001] на частотах 1 (1), 20 (2) и 100 kHz (3); *b* — стеклообразного ЛТВ:Мн на частотах 1 (1) и 10 kHz (2).

сия электропроводности, отсутствующая в нелегированном ЛТВ.

Из зависимостей  $\ln(\sigma T) = F(1/T)$  для стеклообразного ЛТВ:Мн (рис. 1, *a*) следует, что при  $T > 450$  К дисперсия отсутствует, а энергия активации, определенная по наклону прямой, равна 0.66 eV. Из сравнения данного параметра с аналогичным для нелегированного стеклообразного ЛТВ (0.71 eV [11]) следует, что примесь марганца в количестве  $1.4 \cdot 10^{-3}$  wt.% не приводит к существенным изменениям энергии активации и электропроводности стеклообразного ЛТВ.

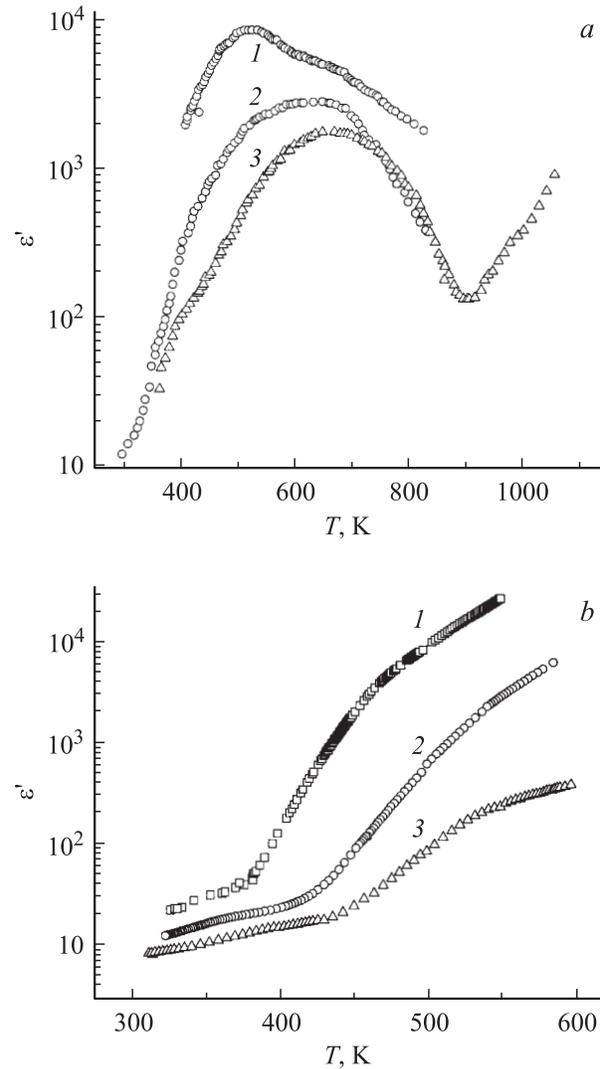
Наличие дисперсии электрофизических свойств в легированных монокристалле и стекле ЛТВ:Мн свидетельствует о протекании в них интенсивных релаксационных процессов. На рис. 2 представлены температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  на разных частотах для монокристалла ЛТВ:Мн (*a*) и стекла тождественного состава (*b*). Как следует из рис. 2, *a*, для монокристалла на зависимостях

$\text{tg } \delta = F(T)$  проявляется два частотно-зависимых максимума. Кроме того, диэлектрические потери сильно возрастают в области высоких температур. Такая частотная зависимость максимумов диэлектрических потерь свидетельствует о их релаксационном характере. Зависимости  $\ln f = F(1/T_m)$  хорошо аппроксимируются прямыми линиями ( $f$  — частота,  $T_m$  — температура максимума). По наклону этих прямых с использованием модели диэлектрической релаксации в ионных проводниках [9] были рассчитаны энергии активации диполей, которые оказались равными  $U_1^{\text{tg } \delta} = 0.40$  и  $U_2^{\text{tg } \delta} = 0.61$  eV для первого и второго максимумов  $\text{tg } \delta$  соответственно.

Из рис. 2, *b* следует, что для стеклообразного ЛТВ: Mn с возрастанием частоты температура максимума  $\text{tg } \delta$  также растет. Зависимость  $\ln f = F(1/T_m)$  хорошо аппроксимируется прямой линией, по наклону которой была определена энергия активации ( $U_g^{\text{tg } \delta} = 0.63$  eV). Из сравнения зависимостей  $\text{tg } \delta = F(T)$  для стеклообразных ЛТВ и ЛТВ: Mn следует, что наличие примеси марганца в малых концентрациях ( $1.4 \cdot 10^{-3}$  wt.%) не влияет на положение максимума  $\text{tg } \delta$  [11,12].

Ранее при изучении процесса перемещения катионов  $\text{Li}^+$  в жестком кристаллическом каркасе, образованном полиэдрами  $\text{VO}_5$  [12,13], было установлено, что проводимость ЛТВ обусловлена перескоками мобильных катионов лития и термически активируется уже при  $T > 300$  K. Как и в случае нелегированного ЛТВ, термическая активация проводимости в ЛТВ: Mn осуществляется в виде релаксационного процесса, а не фазового перехода. Из сравнения зависимостей  $\sigma = F(T)$  и  $\text{tg } \delta = F(T)$  для монокристаллических ЛТВ и ЛТВ: Mn следует, что легирование марганцем данного монокристалла приводит к возникновению дополнительных максимумов  $\text{tg } \delta$  в интервале 400–600 K и дисперсии на зависимостях  $\sigma = F(T)$  (рис. 1, *a* и 2, *a*). Для объяснения механизма релаксационных процессов в монокристалле и стекле ЛТВ: Mn использованы представления о прыжковом механизме перемещения ионов лития из основных позиций в междоузлия. Как известно, при термической активации ионов щелочных металлов в ионных проводниках может наблюдаться несколько максимумов на температурных зависимостях диэлектрических параметров [9]. В случае активации одной кинетической частицы наличие двух максимумов с различными энергиями активации свидетельствует о перескоке мобильных ионов (в данном случае ионов лития) на различные расстояния вдоль каналов проводимости. Учитывая, что электропроводность ЛТВ: Mn несколько превышает аналогичную величину для нелегированного ЛТВ, можно предположить, что наличие дополнительного максимума на температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  и дополнительный вклад в проводимость обусловлены легированием ЛТВ марганцем.

Температурная зависимость диэлектрических потерь ЛТВ: Mn коррелирует с особенностями зависимостей  $\varepsilon' = F(T)$ , представленных на рис. 3. Как видно,



**Рис. 3.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости: *a* — монокристаллического ЛТВ: Mn в направлении [001] на частотах 1 (1), 20 (2) и 100 kHz (3); *b* — стеклообразного ЛТВ: Mn на частотах 1 (1), 10 (2) и 100 kHz (3).

на зависимостях  $\varepsilon' = F(T)$  для монокристалла ЛТВ: Mn можно выделить два частотно-зависимых максимума релаксационного типа.

Известно, что в рамках модели диэлектрической релаксации Дебая [14] диэлектрический отклик описывается формулой

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

где  $\tau = \frac{\exp(U/kT)}{2\nu}$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_\infty$  — диэлектрическая проницаемость среды при бесконечно малой и бесконечно большой частотах,  $\omega$  — частота приложенного электрического поля,  $\nu$  — частота скачков частиц через потенциальный барьер высотой  $U$ ,  $\tau$  — время релаксации.

Согласно упомянутой выше модели в области температур, где число сильно возбужденных и слабо взаимодействующих мобильных катионов незначительно, температуры максимумов  $\varepsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  определяют, исходя из условий [9]

$$\frac{d\varepsilon'}{dT} = 0, \quad \frac{d \operatorname{tg} \delta}{dT} = 0. \quad (3)$$

При невысоких температурах ( $kT \ll U$ ) по уравнению

$$-\frac{E_{(\varepsilon)}}{kT_{\max}^{(\varepsilon)}} = \operatorname{const} + \ln \left( \frac{f_{\max}^{(\varepsilon)}}{\sqrt{T_{\max}^{(\varepsilon)}}} \right) \quad (4)$$

можно найти высоту энергетического барьера  $E_{\varepsilon}$  между двумя положениями равновесия иона (где  $T_{\max}^{(\varepsilon)}$  и  $f_{\max}^{(\varepsilon)}$  — температура и частота максимумов  $\varepsilon'$ ), а также длину скачка иона

$$l (\text{\AA}) \approx \frac{0.03}{q} \sqrt{(E_{(\varepsilon)} - E_{(\operatorname{tg} \delta)}) \varepsilon_{\infty} \left( \frac{V}{N} \right)}, \quad (5)$$

где  $q$  и  $N$  — заряд и число ионов катионной подрешетки в пределах элементарной ячейки с объемом  $V (\text{\AA}^3)$ , а  $E_{\operatorname{tg} \delta}$  определяется из соотношения

$$-\frac{E_{(\operatorname{tg} \delta)}}{kT_{\max}^{(\operatorname{tg} \delta)}} = \operatorname{const} + \ln(f_{\max}^{(\operatorname{tg} \delta)}), \quad (6)$$

где  $T_{\max}^{(\operatorname{tg} \delta)}$  и  $f_{\max}^{(\operatorname{tg} \delta)}$  — температура и частота максимумов  $\operatorname{tg} \delta$ .

Из рис. 3 следует, что на зависимости  $\varepsilon' = F(T)$  для монокристалла ЛТВ:Мп в области температур 400–800 К можно выделить два максимума. Энергии активации  $E_1^{\varepsilon}$  и  $E_2^{\varepsilon}$ , определенные по формуле (4), равны 0.7 и 1.2 эВ соответственно. С учетом значений  $E_1^{\varepsilon}$ ,  $E_2^{\varepsilon}$  и  $E_1^{\operatorname{tg} \delta}$ ,  $E_2^{\operatorname{tg} \delta}$  по формуле (5) были рассчитаны величины ионных скачков лития в монокристалле ([001]) ЛТВ:Мп:  $l_1 = 0.44 \text{\AA}$  и  $l_2 = 0.62 \text{\AA}$ . Для стеклообразного ЛТВ:Мп  $E_{\varepsilon} = 0.67 \text{ эВ}$  и  $l = 0.15 \text{\AA}$ , что, как и следовало ожидать, значительно меньше, чем для кристалла.

Полученные значения  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l$  коррелируют с аналогичными величинами для нелегированного ЛТВ [12]. В монокристалле ЛТВ:Мп, как и в нелегированном ЛТВ, длина скачка составляет  $\sim 0.6 \text{\AA}$ , что значительно меньше расстояния между основными позициями иона лития в данном кристалле ( $\sim 3.114 \text{\AA}$  [15]). Геометрия канала проводимости ЛТВ в направлении [001] не допускает движения иона лития по прямой линии, что предполагает наличие промежуточных позиций, которые являются точками излома траектории мобильного катиона. Величина ионного скачка коррелирует с расстоянием от основной позиции иона лития до центров наибольших граней полиэдра  $\text{LiO}_5$ . Таким образом, именно центры этих граней можно рассматривать как точки излома траектории движения  $\text{Li}^+$ . Принимая во внимание резкое

уменьшение скачка иона при переходе от монокристалла к стеклу ЛТВ вследствие разупорядочения структуры, можно предположить, что легирование ЛТВ марганцем приводит к локальному разупорядочению структуры ЛТВ (например, к деформированию полиэдров  $\text{LiO}_5$ ) и как следствие к уменьшению скачка до  $\sim 0.4 \text{\AA}$ .

Учитывая геометрию канала проводимости ЛТВ, а также необходимость скачка на расстояния  $\sim 2-3 \text{\AA}$  для перехода ионов лития из одного полиэдра в другой, можно допустить, что скачок на  $0.4 \text{\AA}$  происходит в промежуточную позицию в пределах полиэдра  $\text{LiO}_5$ , которая возникает из существовавшей там ранее позиции, изменившей свое расположение вследствие деформации полиэдра  $\text{LiO}_5$  при легировании.

## 4. Выводы

Установлено, что наличие примеси марганца  $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ wt.}\%$  приводит к незначительному увеличению электропроводности ЛТВ. На температурных зависимостях диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости наблюдаются слабо выраженные дополнительные релаксационные максимумы, связанные с появлением новых позиций для скачков ионов лития.

В рамках теории диэлектрической релаксации Дебая определены величины ионных скачков, которые для монокристаллического ЛТВ:Мп составляют  $0.4$  и  $0.6 \text{\AA}$ , а для стекла идентичного состава —  $0.15 \text{\AA}$ . Показано, что в ЛТВ:Мп скачки на  $0.6 \text{\AA}$  осуществляются на те же энергетически эквивалентные позиции вблизи центров больших граней полиэдров  $\text{LiO}_5$ , что и в нелегированном ЛТВ. Появление скачков ионов лития на расстояние  $0.4 \text{\AA}$  может быть связано с локальной деформацией структуры монокристалла при его легировании марганцем, вследствие чего некоторые энергетически эквивалентные позиции смещаются ближе к основной позиции иона лития, расположенной в центре пятивершинного полиэдра  $\text{LiO}_5$ .

## Список литературы

- [1] T. Sugavara, R. Komatsu, S. Uda. Solid State Comm. **107**, 5, 233 (1998).
- [2] R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda, K. Yamanouchi. Appl. Phys. Lett. **70**, 26, 3492 (1997).
- [3] T. Sato, H. Abe. IEEE Ultrason. Ferr. **45**, 6, 1506 (1998).
- [4] M. Adachi, K. Nakazawa, A. Kawabata. Ferroelectrics **195**, 1, 123 (1997).
- [5] N. Nariyama, S. Tanaka, Y. Nakane, Y. Asano, H. Hirayama, S. Ban, H. Nakashima, Y. Namito. Radiation Protection Dosimetry **74**, 3, 155 (1997).
- [6] V. Skvortsova, N. Mironova-Ulmanis, U. Ulmanis, A. Matkovskii. Nucl. Instrum. Meth. B **166-167**, 284 (2000).
- [7] C. Furetta, M. Prokic, R. Salamon, V. Prokis, G. Kitis. Nucl. Instrum. Meth. A **456**, 411 (2001).

- [8] V.M. Holovey, V.I. Lyamayev, M.M. Birov, P.P. Puga, A.M. Solomon. *Functional Materials* **12**, 2, 318 (2005).
- [9] С.Ю. Стефанович, А.В. Мосунов. *Изв. РАН. Сер. физ.* **64**, 6, 1163 (2000).
- [10] Ю.М. Поплавко. *Физика диэлектриков: учебное пособие для вузов. Вища школа, Киев* (1980). 448 с.
- [11] И.М. Ризак, В.М. Ризак, Н.Д. Байса, В.С. Биланич, С.Ю. Стефанович, В.М. Головей. *Кристаллография* **48**, 4, 676 (2003).
- [12] V.M. Rizak, I.M. Rizak, N.D. Baisa, V.S. Bilanych, S.Yu. Stefanovich, M.V. Bohuslavskii, V.M. Holovey. *Ferroelectrics* **P286**, 49 (2003).
- [13] В.С. Биланич, Н.Д. Байса, В.М. Ризак, И.М. Ризак, В.М. Головей, В.М. Соломон. *Укр. физ. журн.* **47**, 4, 396 (2002).
- [14] П. Дебай. *Полярные молекулы. ГНТИ, М.* (1931). 318 с.
- [15] С.Ф. Радасв, Л.А. Мурадян, Л.Ф. Малахова, Я.В. Бурак, В.И. Симонов. *Кристаллография* **34**, 6, 1400 (1989).