

Термостимулированная релаксация заряда в суперионном проводнике $\alpha\text{-LiIO}_3$

© Н.И. Сорокин, Ю.В. Шалдин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2016 г.)

Электрофизические свойства монокристаллов суперионного проводника $\alpha\text{-LiIO}_3$ (гексагональная симметрия, пр. гр. $P6_322$, z -срез) изучены методами импедансной спектроскопии и термостимулированной деполяризации. Механизм термостимулированной релаксации заряда в кристалле $\alpha\text{-LiIO}_3$ обусловлен „прыжковой“ миграцией подвижных ионов Li^+ по кристаллографическим позициям в каналах кристаллического каркаса $[\text{IO}_3]^-$, ориентированных вдоль кристаллографической оси c .

Работа выполнена в рамках НИР № 01291153836 по теме ИК РАН „Новые кристаллические и функциональные материалы“.

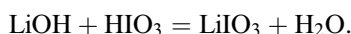
DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44838.446

1. Введение

Ацентричные кристаллы гексагональной модификации иодата лития $\alpha\text{-LiIO}_3$ (нецентросимметричная пространственная группа $P6_322$) относятся к многофункциональным кристаллическим материалам. Они являются одновременно одноосными нелинейно-оптическими кристаллами, линейными пироэлектриками, акустооптическими кристаллами, пьезоэлектриками и квазиодномерными суперионными проводниками [1]. Кристаллы $\alpha\text{-LiIO}_3$ обладают широким диапазоном прозрачности 0.28–5.5 μm , используются в лазерных системах низкого и среднего уровня мощности, для параметрической генерации электромагнитного излучения в ИК-диапазоне спектра, в пьезоэлектрических датчиках.

Особенностью атомного строения кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ [2,3] являются тянущиеся в направлении кристаллографической оси c структурные каналы, в которых располагаются подвижные ионы Li^+ . Наличие каналов в структурном мотиве этих кристаллов приводит к появлению квазиодномерной литий-ионной электропроводности σ_{dc} (индекс dc означает direct current) [1,4–9]. По данным [1,7] для гексагональных кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ отношение проводимостей вдоль кристаллографических осей a (σ_{11}), b (σ_{22}) и c (σ_{33}) составляет $\sigma_{33}/\sigma_{11} = \sigma_{33}/\sigma_{22} \approx 10^2\text{--}10^5$.

Основным способом получения кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ является кристаллизация из водных растворов. При испарении раствора гидроксида лития (или карбоната лития) и иодноватой кислоты кристаллизуется безводный иодат лития [1]



Для выращенных кристаллов наблюдается сильная зависимость физических свойств (ионной проводимости, диэлектрической проницаемости, акустического затуха-

ния) от условий их выращивания, водородного показателя pH используемого раствора, наличия примесей, попавших в кристалл. При этом величина σ_{dc} полученных кристаллов может изменяться больше, чем на порядок [5,9].

Полиморфный переход из гексагональной α -формы LiIO_3 (пр. гр. $P6_322$) в тетрагональную β -форму (пр. гр. $P4/m$) происходит при $\sim 528\text{ K}$ (255°C) [10]. Температура плавления в атмосфере осушенного кислорода составляет $\sim 708\text{ K}$ (435°C). Кристаллы $\alpha\text{-LiIO}_3$ являются гигроскопичными и требуют предохранения от влажности.

Целью работы является исследование механизма термостимулированной релаксации заряда в квазиодномерном суперионном проводнике — ацентричном кристалле $\alpha\text{-LiIO}_3$.

2. Эксперимент

Выращивание кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ проводилось методом испарения растворителя при 40°C (водородный показатель раствора $\text{pH} = 1.8$). Получены бесцветные прозрачные кристаллы оптического качества, параметры гексагональной элементарной ячейки $a = 0.5469\text{ nm}$, $c = 0.5155\text{ nm}$ [11]. Выращенные монокристаллы обладали совершенной спайностью по кристаллографической плоскости $(10\bar{1}0)$, не имели ростовых дефектов и центров окраски, что свидетельствует об их высоком оптическом качестве.

В электрофизических исследованиях использовали образцы в виде полярного z -среза кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$. Ориентация образцов выполнена по габитусу исходной кристаллической були с отклонением меньше 0.5° относительно полярного направления (оси c). Большие поверхности образцов ориентировали перпендикулярно кристаллографической оси c (оси шестого порядка L_6).

В качестве электродов использовали омические серебряные контакты.

Импедансные измерения образца $\alpha\text{-LiIO}_3$ выполняли на экспериментальной установке (конструкция ИК РАН) [12]. Толщина и площадь плоскопараллельного образца составляли $h = 2.6 \text{ mm}$ и $S = 170 \text{ mm}^2$ соответственно. Импеданс кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$ с электродами Ag регистрировали в диапазоне частот 5 Hz–500 kHz (прибор Tesla BM-507). Импедансные измерения проводили при температурах 290.5–519 K (верхняя граница рабочего диапазона не превышала температуру полиморфного $\alpha\text{-}\beta$ перехода в LiIO_3). Из-за высокой гигроскопичности кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ все измерения проведены в вакууме.

Поляризационные измерения образца $\alpha\text{-LiIO}_3$ выполняли на экспериментальной установке в международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур [13]. В эксперименте использовали „продувной“ гелиевый криостат (конструкция Международной лаборатории). Образец размером $8 \times 9 \times 1.4 \text{ mm}$ помещали в кристаллодержатель, размещенный на конце вставки гелиевого криостата. Вставка представляла собой отрезок коаксиальной линии с сапфировыми изоляторами. Для измерения зарядов применялся электрометр Keithly 617 с высоким входным сопротивлением.

Постоянное электрическое поле, прикладываемое к образцу, варьировали изменением напряжения, подаваемого от источника напряжения с изменяемой полярностью выхода, от -50 до $+50 \text{ V}$. Длительность поляризации образца составляла $\sim 30 \text{ min}$.

Поляризованный кристалл $\alpha\text{-LiIO}_3$ охлаждали до гелиевых температур, затем внешнее электрическое поле отключали. При низких температурах кристалл находится в состоянии термоэлектрета, остающегося поляризованным после снятия внешнего электрического поля. Нагрев поляризованного образца проводили в интервале температур 4.2–225 K в течение 3 h.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 в качестве примера приведен спектр импеданса $Z^*(\nu) = Z' + iZ''$ кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$ с серебряными электродами при 290.5 K. Годограф импеданса $Z^*(\nu)$ моделируется последовательно соединенными объемным сопротивлением R_b и электродным импедансом $Z_{el}^*(\nu)$, имеющим сложную структуру. Сопротивление R_b характеризует ионный перенос в объеме кристалла, импеданс $Z_{el}^*(\nu)$ — электрические процессы на границе кристалл–электрод.

Объемное сопротивление R_b образца определяли по пересечению годографа импеданса $Z^*(\nu)$ с осью абсцисс $Z' = \text{Re}[Z^*(\nu)]$. Удельную электропроводность кристалла при постоянном токе рассчитывали по формуле

$$\sigma_{dc} = (h/S)R_b^{-1}.$$

Относительная погрешность σ_{dc} не превышала 2%. Наличие блокирующего эффекта от инертных (Ag) электродов в спектрах импеданса $Z^*(\nu)$ свидетельствует об

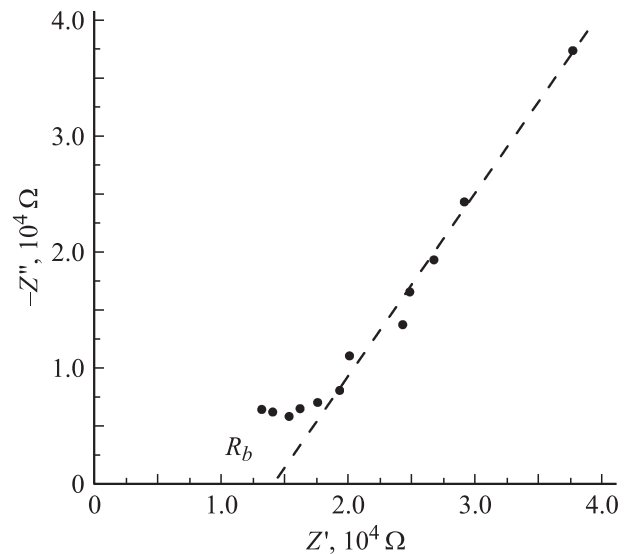


Рис. 1. Годограф импеданса $Z^*(\nu) = Z' + iZ''$ кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$ с серебряными электродами при 290.5 K. Объемное сопротивление $R_b = 1.4 \cdot 10^4 \Omega$.

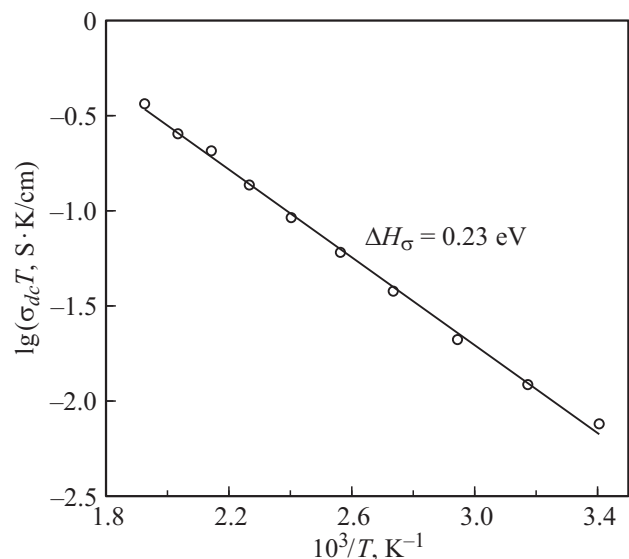


Рис. 2. Температурная зависимость статической электропроводности в координатах $\lg(\sigma_{dc} \cdot T)$, $10^3/T$ для кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$.

ионном характере электропроводности монокристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$.

На рис. 2 показана температурная зависимость статической электропроводности кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$ в координатах $\lg(\sigma_{dc} \cdot T)$, $10^3/T$ в интервале температур 290.5–519 K. При изменении температуры от 290.5 до 519 K значения σ_{dc} возрастают приблизительно в 70 раз, достигая $\sigma_{dc} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$.

В [13] проведены измерения электронной проводимости σ_e образца $\alpha\text{-LiIO}_3$ поляризационным методом. Величина σ_e при 300 K составляет $\sim 1 \cdot 10^{-10} \text{ S/cm}$, что

значительно ниже статической электропроводности при этой температуре $\sigma_{dc} = 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$. Из сравнения проводимостей σ_{dc} и σ_e следует, что вкладом σ_e в общую электропроводность σ_{dc} можно пренебречь, и проводимость σ_{dc} имеет ионный характер.

Температурная зависимость $\sigma_{dc}(T)$ монокристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$ удовлетворяет уравнению Аррениуса–Френкеля

$$\sigma_{dc} T = A \exp(-\Delta H_\sigma / kT),$$

где предэкспоненциальный множитель электропроводности $A = 57 \text{ SK/cm}$, энтальпия активации электропереноса $\Delta H_\sigma = 0.23 \text{ eV}$, k — постоянная Больцмана и T — температура. Полученная энтальпия активации электропроводности ($\Delta H_\sigma = 0.23 \text{ eV}$) согласуется с ранее определенными значениями Li-ионной проводимости $\Delta H_\sigma = 0.28 \text{ eV}$ [7], $\Delta H_\sigma \sim 0.3 \text{ eV}$ (на частоте $\nu = 100 \text{ kHz}$) [8].

На рис. 3 показаны температурные изменения спонтанной поляризации $\Delta P_s(T)$ кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$ в области температур 4.2–225 К в зависимости от его поляризации в электрическом поле напряженностью E от -0.36 kV/cm до $+0.36 \text{ kV/cm}$. Видно, что процесс релаксации заряда в деполяризованном состоянии кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$ является термоактивированным процессом. При нагревании активация ионного движения в кристалле $\alpha\text{-LiIO}_3$ (рис. 3) начинается при $T > 125 \text{ K}$. Экстраполированное к температуре 125 К значение проводимости составляет $\sigma_{dc} = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ S/cm}$.

Начиная со 125 К величина суммарной спонтанной поляризации образца $\Delta P_s(T, E)$ зависит от величины приложенного электрического поля. Изменение спонтанной поляризации образца составляет

$$\Delta P_{ind}(T) = \Delta P_s(T, E) - \Delta P_s(T, E = 0).$$

На рис. 4 показана температурная зависимость $\lg(\Delta P_{ind} T)$ от величины $10^3/T$ для кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$

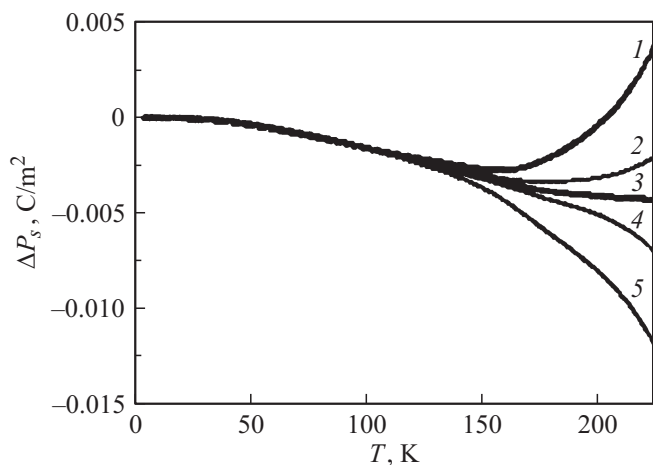


Рис. 3. Температурные зависимости спонтанной поляризации $\Delta P_s(T, E)$ кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$ при его поляризации в электрическом поле E , kV/cm: 1 — $+0.36$, 2 — $+0.11$, 3 — 0, 4 — -0.11 , 5 — -0.36 .

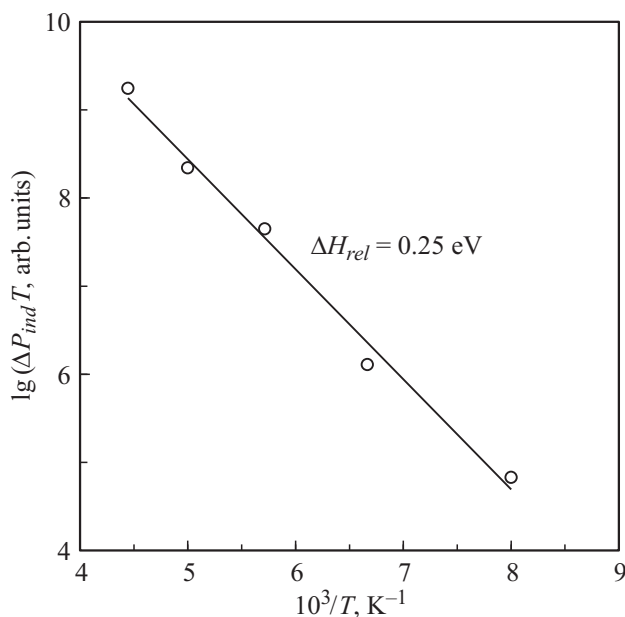


Рис. 4. Температурная зависимость $\lg(\Delta P_{ind} T)$ от $10^3/T$ для кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$.

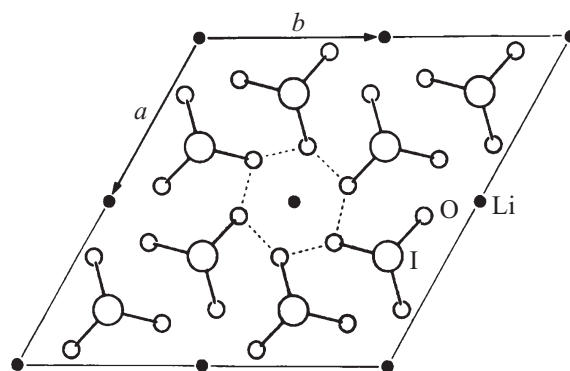


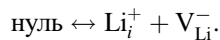
Рис. 5. Проекция структуры $\alpha\text{-LiIO}_3$ вдоль полярной оси c [14].

при наложении электрического поля $E = 0.36 \text{ kV/cm}$ в интервале температур 125–225 К. Температурная зависимость $\Delta P_{ind}(T)$ описывается экспоненциальным законом с энтальпией активации $\Delta H_{rel} = 0.25 \text{ eV}$. Энтальпии активации процессов термостимулированной релаксации заряда $\Delta H_{rel} = 0.25 \text{ eV}$ и ионной проводимости $\Delta H_\sigma = 0.23 \text{ eV}$ хорошо совпадают.

Согласно [2,3] в структуре $\alpha\text{-LiIO}_3$ атомы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы иода и лития в ней занимают октаэдрические пустоты. Координационный полиэдр иода и лития — искаженный октаэдр (координационное число равно 6). В структурном мотиве кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$ можно выделить дискретные группы $\{\text{IO}_3\}$ в форме тетраэдров (называемых в [13] мезотетраэдрами). Главная ось тетраэдрической группы $\{\text{IO}_3\}$ совпадает с кристаллографической осью c . Благодаря сильному взаимодействию между соседними

тетраэдрами $\{IO_3\}$ образуется прочный трехмерный каркас $[IO_3]^-$, содержащий каналы, ориентированные вдоль оси c . В структурных каналах располагаются подвижные ионы Li^+ (рис. 5).

Механизм ионной проводимости в кристалле $\alpha-LiIO_3$ является вакансионным, миграция ионов Li^+ происходит по вакантным решеточным позициям [14,15]. Вакансии лития V_{Li}^- могут образовываться двумя способами. Во-первых, в литиевой системе кристалла могут появляться точечные дефекты френкелевского типа Li_i^+ и V_{Li}^- :



Во-вторых, одновременно в литиевой и кислородной системах кристалла могут создаваться точечные дефекты шотткиевского типа V_{Li}^- и V_O^{2+} :



Согласно приведенным схемам образования дефектов в литий-ионный перенос дают вклад дефекты Li_i^+ и V_{Li}^- . Однако в плотноупакованной структуре $\alpha-LiIO_3$, характеризующейся недостатком свободного пространства, определяющим механизмом ионного транспорта является именно вакансионный механизм, а не междоузельный.

4. Заключение

Обнаружено, что термостимулированная релаксация заряда в кристалле $\alpha-LiIO_3$ начинается при температурах выше 125 К. Ионно-релаксационная деполяризация связана с прыжками подвижных (слабо связанных) ионов Li^+ по вакантным кристаллографическим позициям в каналах кристаллического каркаса $[IO_3]^-$ и вызвана перераспределением носителей заряда Li^+ в объеме кристалла, находящегося в „замороженном“ поляризационном состоянии.

Авторы благодарят Г.Ф. Дображанского (ИК РАН) за предоставление кристаллов для исследований и С. Матясыка за помощь в проведении экспериментов в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Вроцлов, Польша).

Список литературы

- [1] К.И. Авдисенко, С.В. Богданов, С.М. Архипов, Б.И. Кидяров, В.В. Лебедев, Ю.Е. Невский, В.И. Трунов, Д.В. Шелопут, Р.М. Шкловская. Иодат лития. Выращивание кристаллов, их свойства и применение. Наука, Новосибирск (1980). 144 с.
- [2] J.L. de Boer, F. van Bolhuis, R. Olthov-Hazekamp, A. Vos. *Acta Cryst.* **21**, 841 (1966).
- [3] А. Эмирамиев, А.Г. Кочаров, И.И. Ямзин, В.А. Любимцев. *Кристаллография* **18**, 1177 (1973).
- [4] S. Haussuhl. *Phys. Status Solidi* **29**, 159 (1968).
- [5] А.А. Абрамович, В.А. Шутилов, Т.Д. Левицкая, Б.И. Кидяров, П.Л. Магницкий. *ФТТ* **14**, 2585 (1972).
- [6] M. Remoissenet, J. Garandet, H. Arend. *Mater. Res. Bull.* **10**, 181 (1975).
- [7] Б.В. Щепетильников, А.И. Баранов, Л.А. Шувалов. *ФТТ* **29**, 790 (1987).
- [8] L.G. Jacobsohn, P. Lunkenheimer, F. Laeri, U. Vietze, A. Loidl. *Phys. Status Solidi B* **198**, 871 (1996).
- [9] Y. Mugnier, C. Galez, J.M. Crettez, P. Bourson, J. Bouillot. *Ferroelectrics* **257**, 141 (2001).
- [10] T. Unezava, Y. Ninomiya, S. Tatuoka. *J. Appl. Cryst.* **3**, 417 (1970).
- [11] Ю.В. Шалдин, Д.А. Белогуров, Л.М. Беляев, О.А. Чихладзе. *Квантовая электрон.* **3**, 510 (1974).
- [12] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. *ФТТ* **25**, 1748 (1983).
- [13] S. Matyjasik, Ю.В. Шалдин. *ФНТ* **42**, 1027 (2016).
- [14] M.T. Sebastian. *Prog. Cryst. Character.* **27**, 233 (1993).
- [15] О.Г. Влох, И.А. Величко, Л.А. Лазько. *Кристаллография* **20**, 430 (1975).