04

Электропроводность монокристалла полярного диэлектрика $NaNO_2$ в условиях температурного воздействия в вакууме

© Н.И. Сорокин

Отделение „Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова "Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт",
Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 17 августа 2025 г.
В окончательной редакции 17 августа 2025 г.
Принята к публикации 18 августа 2025 г.

Методом импедансной спектроскопии исследована температурная зависимость постоянно-токовой электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ монокристалла $NaNO_2$ (пр. гр. *Im2m*), ориентированного вдоль полярного направления [010] в условиях температурного воздействия в вакууме $\sim 10^{-1}$ Pa. Кристаллы нитрита натрия получены из расплава методом Киропулоса. Измерения импеданса проведены в трех режимах нагрева 293–470 K. Обнаружено, что тепловое воздействие в вакууме на кристалл $NaNO_2$ приводит к смене ионного механизма электропроводности на полупроводниковый. При первом нагреве ионная электропроводность кристалла равна $7 \cdot 10^{-7}$ S/cm при 470 K. При втором и третьем нагревах кондуктометрические данные совпадают между собой и температурная зависимость $\sigma_{dc}(T)$ имеет полупроводниковый характер с энергией активации электропереноса 81 ± 2 meV. Величина проводимости σ_{dc} возрастает в ~ 70 раз, достигая $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm (470 K). Обсуждены механизмы ионной и полупроводниковой электропроводности в кристалле $NaNO_2$.

Ключевые слова: электропроводность, нитрит натрия, монокристаллы, точечные дефекты, функциональные материалы.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61618.253-25

1. Введение

Нитрит натрия $NaNO_2$ представляет собой соль, образованную слабой азотистой кислотой HNO_2 и сильным основанием NaOH. Кристаллы полярного диэлектрика $NaNO_2$ обладают сегнетоэлектрическими свойствами и относятся к перспективным функциональным материалам электронной техники. Существование сегнетоэлектрических свойств у кристаллов $NaNO_2$ было обнаружено в 60-х годах прошлого века независимо российскими [1,2] и японскими [3,4] исследователями.

Нитрит натрия является удобным модельным кристаллом для исследования электрофизических свойств оксидных сегнетоэлектриков. Надежность работы сегнетоэлектриков в технических устройствах лимитируется величиной их электропроводности. Исследования электропроводности кристаллов $NaNO_2$ проводились в работах [5–11]. Было обнаружено, что номинально чистые кристаллы $NaNO_2$ обладают ярко выраженными диэлектрическими свойствами и низкой величиной собственной электропроводности, имеющей ионную природу. Кристаллы $NaNO_2$ в сильно степени гигроскопичны, характеризуются высокой чувствительностью электрофизических свойств к условиям выращивания и внешним технологическим воздействиям.

Известно, что кристаллы оксидных сегнетоэлектриков (например, $LiNbO_3$ [12–14]) путем восстановительного (в том числе вакуумного) отжига можно перевести в полупроводниковое состояние. Согласно данным работ [12–14] повышение концентрации вакансий лития V'_{Li} в кристалле $LiNbO_3$ (здесь и далее обозначения дефектов приводится в символах Крёгера–Винка [15]) приводит к увеличению ионной проводимости, в то время как повышение концентрации вакансий кислорода $V_O^{\bullet\bullet}$, образующих донорные центры, приводит к росту электронной проводимости *n*-типа.

В настоящей работе представлены результаты исследования постоянно-токовой электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ монокристалла $NaNO_2$ в условиях температурного воздействия 293–470 K в вакууме и обсуждается механизм электропереноса в нитрите натрия.

2. Структура и электрофизические свойства кристаллов $NaNO_2$

Температура плавления ионно-молекулярных кристаллов полярного диэлектрика $NaNO_2$ составляет $T_{fus} \approx 544$ [5,16], 553 K [17], которая существенно ниже значений T_{fus} ионных кристаллов галидов натрия (например, 1074 K для кристаллов NaCl). Дальнейшее нагревание приводит к химическому разложению нитрита натрия при 593 K [16].

В $NaNO_2$ незадолго до плавления обнаружены два близко расположенных сегнетоэлектрических перехода: переход Кюри ($T_C = 436.5$ [6,16], 437.2 K [17]) и переход Нееля ($T_N = 437.5$ [16], 438 [5], 438.7 K [17]). Эти сегнетоэлектрические переходы являются фазовыми

переходами типа „порядок–беспорядок“, связанными с изменением ориентации комплексных анионов NO_2^-, поэтому иногда говорят об ориентационном полиморфизме в ионно-молекулярных натрий-азотсодержащих оксидах [16].

В ходе сегнетоэлектрических переходов изменения симметрии кристалла $NaNO_2$ незначительны. При комнатной температуре структура его сегнетоэлектрической фазы относится к ромбической сингонии, пр. гр. *Im2m*; параметры ромбической элементарной ячейки и рентгенографическая плотность равны $a = 3.569$ Å, $b = 5.569$ Å, $c = 5.384$ Å и $\rho_X = 2.17\,\mathrm{g/cm^3}$ соответственно [6,16]. Спонтанная поляризация в кристаллах $NaNO_2$ направлена вдоль оси b (кристаллографического направления [010]) и связана с ориентационно-упорядоченным расположением полярных групп NO_2^- вдоль этой оси.

Трансформация из упорядоченной сегнетоэлектрической фазы (пр. гр. *Im2m*) в неупорядоченную параэлектрическую фазу (пр. гр. *Immm*) происходит через промежуточную несоразмерную фазу, температурный интервал существования которой составляет только $1-2$ K [16,17]. В несоразмерной фазе между переходами Кюри и Нееля наблюдается частичное разупорядочение полярных групп NO_2^- вдоль кристаллографической оси a. В высокотемпературной параэлектрической фазе появляется зеркальная плоскость m, перпендикулярная оси b (пр. гр. *Im2m* $\rightarrow$ пр. гр. *Immm*), в результате структурные положения полярных нитритных групп NO_2^- становятся заселенными равновероятно.

Ионно-молекулярная структура кристаллов $NaNO_2$ образована полярными группами NO_2^- и катионами Na^+. Сегнетоэлектрические свойства этих кристаллов обусловлены дипольным упорядочением комплексных анионов NO_2^-, а их собственная электропроводность имеет ионную природу и обусловлена невысокой концентрацией термодинамических термостимулированных ионных дефектов.

Согласно данным работ [6,8,9] ионная электропроводность нитрита натрия равна $2 \cdot 10^{-8}-6 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{S/cm}$ при 454 K. В электрофизических измерениях кристаллов $NaNO_2$ [8] вдоль кристаллографических осей a, b и c обнаружена незначительная анизотропия электропроводности, которая составляет $2-2.5$ при 454 K. На температурных зависимостях ионной электропроводности кристаллов $NaNO_2$ вдоль осей a, b и c наблюдали при сегнетоэлектрическом переходе $T_C = 433$ [8], 438 K [7] скачки проводимости в $2-6$ раз.

На основе ионопроводящих кристаллов $NaNO_2$ предложены газовые датчики для определения концентрации NO_2 [18,19].

3. Экспериментальная часть

В проведенных кондуктометрических экспериментах использовался монокристаллический образец $NaNO_2$, на котором в работе [20] выполнялись измерения пироэлектрических свойств. Монокристалл был выращен из расплава методом Киропулоса и окрашен в желтовато-бурые тона. На такую же окраску выращенных из расплава кристаллов $NaNO_2$ указывалось в работе [9]. Как было отмечено в работе [20], подобная окраска присуща большей части всех полярных оксидных соединений. Согласно данным работ [21,22] этот факт свидетельствует о наличии в объеме кристаллов центров окраски типа $(V_O^{\bullet\bullet}, 2e')^{\times}$, содержащих вакансии кислорода и электроны.

Параметры ромбической элементарной ячейки исследованного кристалла $NaNO_2$ (пр. гр. *Im2m*) равны $a = 3.57$ Å, $b = 5.578$ Å и $c = 5.39$ Å и хорошо совпадают с литературными данными [5,8]. Монокристаллический образец был ориентирован вдоль кристаллографической оси b пр. гр. *Im2m* (приготовлен выкалыванием по плоскости спайности). Он представлял собой плоскопараллельную пластину толщиной 2.2 mm и площадью $15\,\mathrm{mm^2}$.

В работе [20] проводились прямые измерения электросопротивления на постоянном токе этого образца при комнатной температуре (Ag-электроды, электрометр 617 фирмы Keithly). Оказалось, что его электропроводность была менее $10^{-10}\,\mathrm{S/cm}$, что связано с невозможностью для этого электрометра регистрировать сопротивления выше $10^{10}\,\Omega\cdot\mathrm{cm}$.

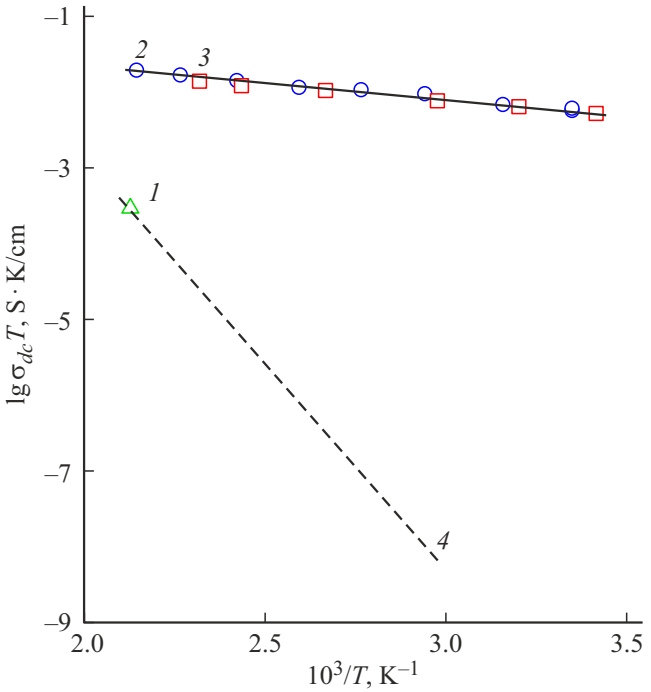
Постоянно-токовую электропроводность σ_{dc} определяли косвенным методом из спектров импеданса $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$ (ω — круговая частота) монокристалла $NaNO_2$ с ион-блокирующими электродами (Ag, C) в диапазоне частот $5-5 \cdot 10^5$ Hz и сопротивлений $1-10^7\,\Omega$ (прибор Tesla BM-507). Описание экспериментальной установки и методика электрофизических измерений даны в работах [23,24]. Импедансные измерения позволили надежно определить объемное сопротивление R_b кристалла из данных по пересечению годографов импеданса $Z^*(\omega)$ для электрохимических ячеек с осью активных сопротивлений Z'. Значения ионной удельной электропроводности рассчитывали по формуле

$$\sigma_{dc} = h/SR_b, \qquad (1)$$

где h — толщина кристалла, S — площадь электродов. Относительная погрешность электропроводности σ_{dc} равна 5%.

4. Обсуждение результатов

Температурные измерения импеданса $Z^*(\omega)$ выполнены в интервале от комнатной температуры (293 K) до 470 K в трех режимах нагрева. На предварительно очищенные торцы образца наносили электроды в виде серебряной пасты Leitsilber в первом и втором нагревах и графитовой пасты DAG-580 в третьем нагреве. После первого нагрева кристалл просветлился, что указывает на частичный распад центров окраски $(V_O^{\bullet\bullet}, 2e')^{\times}$.



Температурные зависимости электропроводности кристалла $NaNO_2$ вдоль кристаллографической оси *b*: экспериментальные точки *1, 2* и *3* — первый, второй и третий нагрев соответственно; штриховая линия *4* — данные из работы [5]. Сплошная линия — совместная обработка данных для второго и третьего нагрева в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля.

Результаты измерений электропроводности $\sigma_{\|b}(T)$ кристалла $NaNO_2$ в трех температурных режимах показаны на рисунке (точки *1–3*). При первом нагреве практически для всех температур ионная проводимость была ниже предела измерения прибора ВМ-507 ($\sigma_{dc} \ll 10^{-7}$ S/cm). Надежно удалось измерить только ионную проводимость при 470 K, которая равна $7 \cdot 10^{-7}$ S/cm. Полученная величина σ_{dc} хорошо совпадает с результатами исследований по ионной проводимости $NaNO_2$ (см. рисунок, кривая *4*) [5,7,8,11]. Для сравнения, ионная проводимость кристалла $NaNO_2$ существенно ниже натрий-ионной проводимости суперионного проводника типа NASICON $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, которая составляет $\sim 10^{-1}$ S/cm при 573 K [25].

С кристаллохимической точки зрения, основными собственными ионными дефектами в нитрите натрия являются вакансии натрия V'_{Na} и кислорода $V_O^{\bullet\bullet}$. Ионные радиусы катиона Na^+ (1.02 Å [26]) и аниона O_2^- (1.38 Å) сильно отличаются от радиуса катиона N^{3+} (0.16 Å).

Проведенный кристаллохимический анализ указывает на возможность реализации Na^+-ионного переноса в структуре сложного оксида $NaNO_2$. Более высокой подвижности ионов Na^+ в структуре нитрита натрия способствуют следующие условия. Во-первых, катионы Na^+ имеют единичный заряд и сравнительно малую величину ионного радиуса для однозарядный катионов. Во-вторых, ионные связи между Na^+ и NO_2^- являются более слабыми по сравнению с ковалентными связями N–O внутри полярных групп NO_2^- [27].

Результаты исследования ^{23}Na ЯМР (ядерный магнитный резонанс на ядрах натрия) [28] прямо свидетельствуют, что именно катионы Na^+ являются ответственными за ионный перенос в кристаллах $NaNO_2$, при этом подвижными дефектами являются вакансии натрия V'_{Na} и реализуется вакансионный механизм электропроводности. Образование вакансий V'_{Na} является предпочтительным способом создания разупорядоченной подсистемы катионов щелочных металлов в кристаллических электролитах [29], что приводит к увеличению подвижности катионов Na^+ в их структурах. По данным ^{23}Na ЯМР [28] диффузионное движение ионов Na^+ в $NaNO_2$ начинается при температурах выше ~ 450 K.

Характер поведения электропроводности при втором и третьем нагревах резко изменился и кондуктометрические данные для этих температурных режимов отличаются от данных при первом нагреве. Между вторым и третьим нагревом серебряные электроды были заменены на графитовые и почищены боковые поверхности образца. Оказалось, что кондуктометрические данные для второго и третьего нагревов совпадают между собой, поэтому их обрабатывали совместно в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma_{dc} T = \sigma_0 \exp(-\Delta E_a / kT), \qquad (2)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель электропроводности и ΔE_a — энергия активации электропереноса. Параметры уравнения Френкеля–Аррениуса равны $\sigma_0 = 0.14$ S·K/cm и $\Delta E_a = 81 \pm 2$ meV.

Можно предположить, что электропроводность кристалла $NaNO_2$ после нагрева в вакууме имеет не ионный, а полупроводниковый характер. На полупроводниковый характер электропроводности указывают следующие данные. Величина появившейся электронной проводимости равна $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ S/cm при 470 K и превышает ионную проводимость в ~ 70 раз. Полученное значение энергии активации электропереноса (81 meV) сильно отличается от величины энергии активации ионной проводимости в кристаллах $NaNO_2$: как в сегнетоэлектрической области (0.90 eV [7]), так и выше точки Кюри (0.72 eV [7]). На температурной зависимости $\sigma_{dc}(T)$ никакие аномалии в области сегнетоэлектрических фазовых переходов (T_C, T_N) не обнаружены. Как отмечалось выше, в случае ионной электропроводности кристаллов $NaNO_2$ при сегнетоэлектрических переходах наблюдались скачки проводимости в 2–6 раз [7,8].

Рассмотрим возможные процессы образования электронных носителей заряда при нагреве (отжиге) кристалла $NaNO_2$ в вакууме. Так как ширина запрещенной энергетической зоны в кристалле $NaNO_2$ равна $E_g \approx 3$ eV [30,31], то электронная проводимость имеет несобственную (примесную) природу. Наиболее вероятными механизмами появления электронной проводимости в кристалле $NaNO_2$ являются следующие процессы.

Во-первых, может происходить делокализация электронов из центров окраски типа $(V_O^{\bullet\bullet}, 2e')^{\times}$ с переходом их в зону проводимости:

$$(V_O^{\bullet\bullet}, 2e')^{\times} \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2e'. \quad (3)$$

Во-вторых, электроны могут появляться вследствие ухода кислорода из кристаллической решетки:

$$O_O^{\times} \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + 1/2O_{2(gas)}. \quad (4)$$

Детальное исследование механизма электронной проводимости требует проведения дополнительных экспериментов.

5. Заключение

Проанализированы параметры электропереноса в кристалле $NaNO_2$ при температурном воздействии в вакууме; кондуктометрические измерения выполнены в трех режимах нагрева при 293−470 K. Исходный кристалл был окрашен в желто-бурый цвет, что свидетельствует о наличие в нем центров окраски типа $(V_O^{\bullet\bullet}, 2e')^{\times}$, приводящих к поглощению света в видимой области. При первом нагреве электропроводность кристалла имеет ионную природу: значение проводимости σ_{dc} равно $7 \cdot 10^{-7}$ S/cm при 470 K. Ионная проводимость обусловлена миграцией по кристаллической решетке вакансий натрия $V_{Na}^{\bullet}$, образующихся при выращивании кристаллов $NaNO_2$. Их вклад по сравнению с электронами в общую электропроводность окрашенного кристалла доминирующий.

Обнаружено, что температурное воздействие на кристалл $NaNO_2$ в вакууме приводит к смене ионного механизма электропроводности на полупроводниковый, при этом величина проводимости кристалла возрастает в ~ 70 раз. Полупроводниковая проводимость кристалла обусловлена прыжковым движением электронных носителей с энергией активации, равной $\Delta E_a = 81 \pm 2$ meV.

Благодарности

Работа посвящена памяти Ю.В. Шалдина (Институт кристаллографии), активно проводившего исследования сегнетоэлектрических кристаллов. Автор благодарен ему за предоставленный кристалл.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] И.С. Желудев, А.С. Сонин. Изв. АН СССР. Сер. физ. **22**, 1441 (1958).
[2] А.С. Сонин, И.С. Желудев, Г.Ф. Добржанский. Изв. АН СССР. Сер. физ. **24**, 1209 (1960).
[3] S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii, I. Yoshida. Phys. Rev. Lett. **1**, 320 (1958).
[4] S. Sawada, S. Nomura, Y. Asao. J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 2207 (1961).
[5] Y. Mateyshina, N. Uvarov. Solid State Ionics **302**, 77 (2017). https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.023.
[6] S.A. Ahmed, M.H. Ali. Phys. Stat. Sol. B **194**, 517 (1996).
[7] А.С. Сонин, И.С. Жёлудев. Кристаллография **8**, *1*, 57 (1963).
[8] Y. Asao, I. Yoshida, R. Ando. J. Phys. Soc. Jpn. **17**, *3*, 442 (1962).
[9] S.K. Gupta, S.D. Panday. Pramana **21**, *6*, 369 (1983).
[10] L. Korotkov, V. Dvornikov, M. Vlasenko, T. Korotkova, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek. Ferroelectrics **444**, *1*, 100 (2013). https://doi.org/10.1080/00150193.2013.786600
[11] Y. Takagi, K. Gesi. J. Phys. Soc. Jpn. **22**, *4*, 979 (1967).
[12] А.В. Яценко, С.В. Евдокимов, Д.Ю. Притуленко, Д.Ю. Сугак, И.М. Сольский. ФТТ **54**, *11*, 2098 (2012).
[13] Н.И. Сорокин. Кристаллография **67**, *3*, 437 (2022).
[14] И.Ш. Ахмаддулин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев. ФТТ **40**, *7*, 1307 (1998).
[15] F.A. Kröger. The Chemistry of Inperfect Crystals. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1964). 1039 p.
[16] В.Н. Беломестных, Е.Н. Теслева. Изв. Томского политех. ун-та **307**, *6*, 11 (2004).
[17] L. Kourkova, R. Svoboda, G. Sadovska, V. Podzemna, A. Kohutova. Thermochim. Acta **491**, *1−2*, 80 (2009). https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.03.005
[18] C. Zamani, K. Shimanoe, N. Yamazoe. Sens. Actuators, B **109**, *2*, 300 (2005). https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.061
[19] N. Miura, M. Iio, G. Lu, N. Yamazoe. Sensors and Actuators. B **35**, *1−3*, (1996). https://doi.org/10.1016/s0925-4005(97)80041-x
[20] S. Matyjasik, Ю. Шалдин. ФНТ **43**, *3*, 1525 (2017).
[21] Ю.С. Кузьминов. Кристаллография **51**, *3*, 533 (2006).
[22] Ю.С. Кузьминов. Труды ИОФАН **64**, 118 (2008).
[23] Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов. ФТТ **65**, *1*, 87 (2023). https://doi.org/10.21883/FTT.2023.01.53928.467
[24] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **25**, *6*, 1748 (1983).
[25] J.B. Goodenough, H.Y.-P. Hong, J.A. Kafalas. Mater. Res. Bull. **11**, *2*, 203 (1976).
[26] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, *5*, 751 (1976).
[19] Y.X. Wang, W.L. Zhong, C.L. Wang, P.L. Zhang, Y.P. Peng. Solid State Commun. **112**, *9*, 495 (1999). https://doi.org/10.1016/s0038-1098(99)00386-5
[20] И.С. Виноградова, А.Г. Лундин. ФТТ **10**, *3*, 769 (1968).
[21] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Т. 1. Санкт-Петербургский университет, СПб (2000). 616 с.
[30] М.С. Иванова, Т.Г. Кострюлина, В.Г. Соловьев, В.А. Филиппов, В.И. Гербредер, А.С. Огурцов. Вест. ПсковГУ **4**, 153 (2014).
[31] P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson, J.M. Wills. Phys. Rev. B **59**, *3*, 1776 (1999). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1776

Редактор А.Н. Смирнов