

НЕСТЕХІОМЕТРІЯ Й АНІЗОТРОПІЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ГЕРМАНАТУ СВИНЦЮ

О.С. ЄРМАКОВ, В.М. ДУДА

УДК 538.935
© 2010

Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара
(Вул. Наукова, 13, Дніпропетровськ 49050; e-mail: alexei1492@mail.ru)

Проведено виміри електропровідності монокристалів германату свинцю стехіометричного складу та вирощених з недостатком та надлишком PbO. Зменшення PbO у вихідній шихті приводить до суттєвого зростання електропровідності, оскільки збільшується частка іонів свинцю, що змінюють свою валентність з Pb^{2+} на Pb^{3+} . Взаємне розташування іонів свинцю, що здатні змінити валентність та локалізувати на собі дірку, може зумовлювати наявну суттєву анізотропію електропровідності.

1. Вступ

Германат свинцю $Pb_5Ge_3O_{11}$ є одноосовим сегнетоелектриком, в якому при $179^\circ C$ відбувається фазовий перехід другого роду зі зміною симетрії від гексагональної до тригональної $P6(C_{3h}^1) \longleftrightarrow P3(C_3^1)$ [1, 2]. Разом зі своїми піроелектричними, сегнетоелектричними властивостями германат свинцю є досить перспективним фоторефрактивним матеріалом. У номінально чистому $Pb_5Ge_3O_{11}$ в [3] вперше продемонстровано наявність фоторефрактивного ефекту, що полягає у зміні показника заломлення речовини під дією падаючого на нього світла. Засвітлюючи фоторефрактивний кристал двома когерентними пучками світла, можна записати в кристалі фазову голограму. В германаті свинцю при записі голограм спостерігаються два типи дифракційних ґраток: швидка (зі сталою часу, меншою за 1 с) і повільна (від декількох хвилин до годин) [4], кожна з яких визначається своїми носіями заряду. У роботах [5, 6] робили спроби посилити фоторефрактивні властивості кристала введенням домішкових атомів, оскільки домішки часто радикально впливають на електрооптичні властивості й перенесення зарядів. Однак помітного результату досягнуто не було. В остаточному підсумку визначальний вплив на фоторефрактивні властивості кристала робить його дефектна структура й електропровідність. У зв'язку з цим у даній роботі ставилася задача дослідити анізотропію електропровідності та

вплив підґратки свинцю на електропровідність германату свинцю (вирощеного з недостатком і з надлишком PbO).

2. Результати

Монокристали германату свинцю $Pb_5Ge_3O_{11}$ для досліджень вирощували методом Чохральського. Початкове співвідношення оксидів при синтезі шихти було таким: $(5+x)PbO : 3GeO_2$, де $x = -0,05; 0,00; +0,05$. Виміри проводили мостовим методом (міст Е8-2) у частотному діапазоні 50 Гц – 18 кГц на зразках товщиною 0,4–0,8 мм, що були вирізані в напрямках [100] і [001], із платиновими електродами, нанесеними катодним розпиленням.

Експериментальні дані будували у площині комплексного імпедансу $Z'' - Z'$ (рис. 1). Відповідні годографи являли собою дуги півкіл. Це означає, що в даному частотному діапазоні еквівалентною схемою зразка є паралельний RC-ланцюг [7], що, в свою

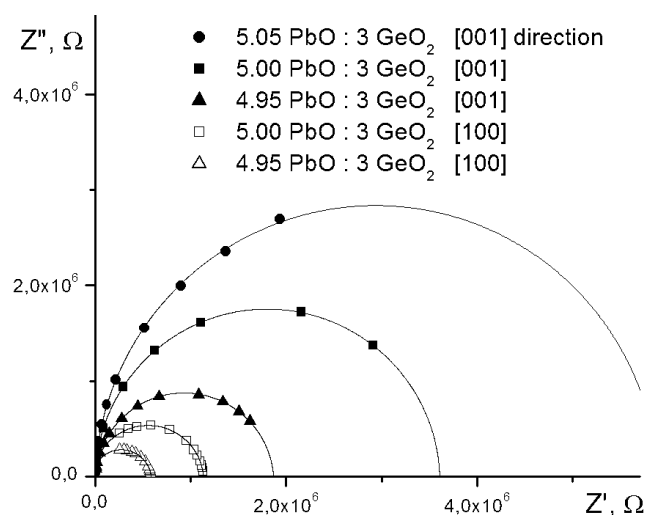


Рис. 1. Приклад експериментальних даних, представлених у площині комплексного імпедансу

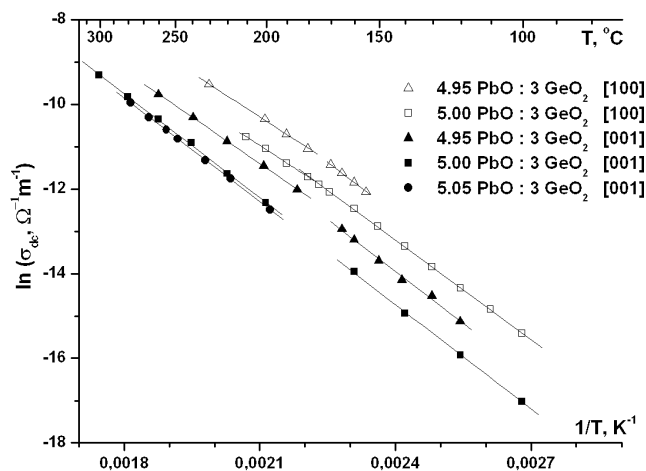


Рис. 2. Температурна залежність питомої електропровідності для монокристалів германату свинцю різної нестехіометрії

чергу, вказує на домінуючий внесок електропровідності в діелектричні властивості кристала вже при середніх температурах. Така відносно висока електропровідність германату свинцю не дозволяє безпосередньо досліджувати діелектричну релаксацію у площині $\epsilon'' - \epsilon'$ (крім низьких температур), розмиваючи дуги півкіл у цих координатах. Низькочастотна точка перетину дуги з дійсною віссю Z' (рис. 1) відповідає повному опору зразка на постійному струмі. Знаючи геометричні розміри монокристала, було розраховано питому електропровідність на постійному струмі σ_{dc} . Далі будували температурні залежності питомої електропровідності для різних складів і напрямків. Ці залежності (рис. 2) є прямими лініями в координатах $\ln \sigma_{dc} = f(1/T)$, що свідчить про те, що перенесення заряду в кристалах германату свинцю є термічно активованим:

$$\sigma_{dc}(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де A – передекспонентний множник; E_a – енергія активації процесу електропровідності; k_B – стала Больцмана.

У дослідженому температурному діапазоні величина провідності зростає зі зменшенням x . Причому, якщо електропровідність монокристалів стехіометричного складу $5,00\text{PbO} : 3\text{GeO}_2$ більша, ніж у складі $5,05\text{PbO} : 3\text{GeO}_2$ зовсім незначно, то різниця електропровідності між $5,00\text{PbO} : 3\text{GeO}_2$ й $4,95\text{PbO} : 3\text{GeO}_2$ становить більше ніж 100% (у кристалі з нестатком PbO електропровідність вища).

Що стосується анізотропії електропровідності, то вона сильно виражена в монокристалах германату свинцю. Так, електропровідність у напрямку [001] (вісь третього порядку) є у 3–4 рази меншою, ніж у напрямку [100]. У таблиці наведено розраховані значення енергії активації електропровідності E_a монокристалів германату свинцю різної нестехіометрії в напрямках [100] і [001].

Як видно з таблиці, нижче точки Кюрі для всіх складів і напрямків енергія активації електропровідності приблизно однакова (в межах похибки експерименту) і становить порядку 0,70 еВ. У парафазі енергія активації зменшується майже в усіх зразків, крім стехіометричного в напрямку [001], де енергія активації не змінюється.

3. Обговорення

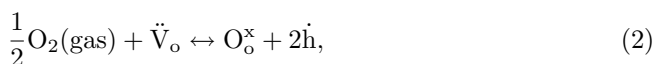
Електропровідність германату свинцю має іонну й електронну складові. На наявність іонної (принаймні при достатньо високих температурах – вищих за 300°C – у напрямку [001]) вказує наявність на графіках у площині $Z'' - Z'$ [8] характерної низькочастотної ділянки – імпедансу Варбурга кінцевої довжини дифузії, що свідчить про наявність електропровідності по кисню [9]. Кристалічна будова германату свинцю являє собою чергування перпендикулярно напрямку [001] шарів, що мають структуру апатиту й назониту. Тетраедри GeO_4 і подвійні тетраедри Ge_2O_7 скріплені між собою сильними ковалентними зв'язками Pb–O і утворюють одновимірні широкі порожні канали вздовж осі третього порядку [1]. У звичайних апатитах ці канали заповнюються одновалентними негативними іонами галогенів чи іонами гідроксиду, а в оксиапатитах – іонами кисню [10]. У германаті свинцю ці канали можуть забезпечувати істотну іонну електропровідність по кисню при достатньо високих температурах. Однак, як видно з рис. 2, провідність уздовж [001] у рази менша, ніж у напрямку [100]. Тобто, при температурах, менших за 300°C , внесок іонної складової не є домінуючим. Як було показано в [8], зменшення парціального тиску кисню в навколи-

Значення енергій активації E_a

Склад вихідної шихти	Напрямок виміру	Енергія активації E_a , eV	
		сегнетофаза	парафаза
5,05PbO : 3GeO ₂	[001]	–	0,70 ± 0,01
5,00PbO : 3GeO ₂	[001]	0,71 ± 0,01	0,71 ± 0,01
4,95PbO : 3GeO ₂	[001]	0,70 ± 0,03	0,63 ± 0,01
5,00PbO : 3GeO ₂	[100]	0,68 ± 0,01	0,60 ± 0,01
4,95PbO : 3GeO ₂	[100]	0,70 ± 0,01	0,60 ± 0,01

шній атмосфері значно зменшує провідність германату свинцю, вказуючи на те, що електронними носіями заряду є дірки (*p*-тип провідності). Оскільки ширина забороненої зони в германаті свинцю становить порядку 3 eВ, то за невисоких температур міжзонний механізм електропровідності малоімовірний. Реальний транспорт носіїв заряду може здійснюватися за допомогою стрибкового механізму по локалізованих станах у забороненій зоні. Оскільки іони германію у структурі германату свинцю мають свою максимальну валентність, то центрами, де можлива локалізація дірок, є іони свинцю. Це було безпосередньо підтверджено в [11], де за допомогою ЕПР було виявлено іони Pb^{3+} . Причому там же було показано, що здатний змінювати свою валентність лише якийсь один із шести атомів Pb(2A), Pb(2B), Pb(3A), Pb(3B), Pb(4) чи Pb(5) (у позначеннях [1]) елементарної комірки германату свинцю (рис. 3).

Під час синтезу шихти та зростанні монокристалів, що здійснюються при високих температурах, не можна цілком запобігти частковій утраті летючого компонента – оксиду свинцю PbO. При цьому співвідношення вихідних оксидів PbO і GeO₂ в шихті відрізняється від того, яке входить до складу монокристала. Причому в оксидах ширина області гомогенності може досягати декількох відсотків. Таким чином, навіть в умовно стехіометричному германаті свинцю існує достатня кількість вакансій у підґратках свинцю і кисню. З огляду на величезний вплив, що робить парціальний тиск кисню в навколишній атмосфері на електропровідність кристала Pb₅Ge₃O₁₁ [8], можна припустити, що кисень досить вільно входить у матрицю кристала за такою квазіхімічною реакцією:



де O_O^x – нейтральний заповнений вузол кисневої підґратки, \ddot{V}_O – вакансія за киснем. Таким чином, вакансій за свинцем у ґратці германату свинцю може бути істотно більше, ніж вакансій за киснем. У такій ситуації, щоб забезпечити електронейтральність кристала в цілому, частина іонів свинцю змінює свою валентність $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+}$, що є причиною електропровідності по дірках, яка спостерігається експериментально. Тому електропровідність монокристала германату свинцю, вирощеного з нестатком PbO (4,95PbO : 3GeO₂), більше ніж у два рази вища за електропровідність умовно стехіометричного Pb₅Ge₃O₁₁ (рис. 2) в обох напрямках. Чим більше вакансій за свинцем \ddot{V}_{Pb} і менше вакансій за киснем \ddot{V}_O в ґратці германату свинцю, тим більше атомів свин-

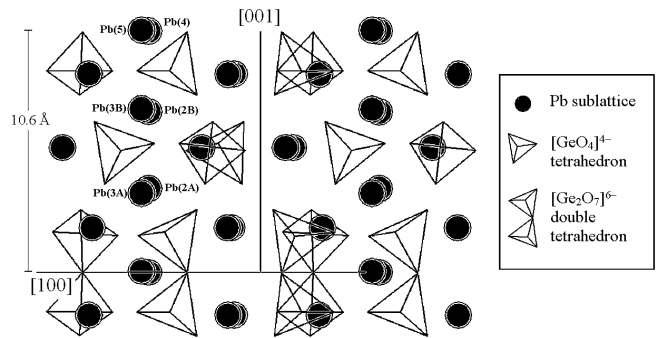


Рис. 3. Структура германату свинцю в сегнетофазі [1]

цю змінюють свою валентність на Pb^{3+} , забезпечуючи таким чином зростання електропровідності.

При цьому електропровідність кристала, вирощеного з надлишком PbO (5,05PbO : 3GeO₂), лише незначно нижча, ніж у 5,00PbO : 3GeO₂. Можна припустити, що нестаток GeO₂ (чи надлишок PbO) при синтезі шихти не робить такого сильного впливу на структуру монокристала, як аналогічний нестаток PbO, тому що германій входить у ґратку Pb₅Ge₃O₁₁ у вигляді структурних елементів (германій-кисневих тетраєдрів).

Як видно з рис. 2, в германаті свинцю існує сильна анізотропія електропровідності – в напрямку [001] вона істотно нижча, ніж у [100]. Як уже відзначалося, змінювати свою валентність на Pb^{3+} може лише один із шести атомів свинцю із симетрією C3 елементарної комірки Pb₅Ge₃O₁₁ (рис. 3). При цьому між двома найближчими атомами, на яких може локалізуватися дірка, у напрямку [001] на одній лінії завжди будуть знаходитись два іони Pb^{2+} , що, маючи позитивний потенціал, можуть утруднювати направлений рух дірки по локалізованих станах уздовж [001], знижуючи в такий спосіб електропровідність у цьому напрямку. У той же час, у напрямку [100] між потенційними іонами Pb^{3+} немає перешкод. Це може бути причиною істотно більш високої електропровідності в цьому напрямку у даному температурному інтервалі.

Фазовий перехід суттєво не впливає на значення електропровідності та на її енергію активації, оскільки взаємні переміщення атомів у підґратці свинцю при зміні симетрії є мінімальними. Деякий вплив на зміну значення енергії активації в точці фазового переходу, особливо в напрямку [100], може спричинити помітний рух германій-кисневих тетраєдрів. Але для підтвердження цієї думки необхідно окремо дослідити електропровідність в околі точки фазового переходу для різних напрямків.

4. Висновки

Германат свинцю, вирощений із шихти з нестатком оксиду свинцю PbO, потенційно має кращі фото-рефрактивні властивості, оскільки має більшу кількість фотоактивних центрів Pb³⁺ у своїй матриці, ніж стехіометричний Pb₅Ge₃O₁₁. Лише мала частина атомів свинцю здатна змінювати свою валентність Pb²⁺ → Pb³⁺. Взаємне розташування таких атомів у ґратці, здатних локалізувати на собі дірку, може приводити до істотної анізотропії електропровідності, що спостерігається експериментально.

1. M.I. Kay, R.E. Newnham, and R.W. Wolfe, *Ferroelectrics* **9**, 1 (1975).
2. Y. Iwata, *J. Phys. Soc. Japan* **43**, 961 (1977).
3. W. Krolikowski, M. Cronin-Golomb, and B.S. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 7 (1990).
4. S. Mendricks, X. Yue, R. Pankrath, H. Hesse, and D. Kip, *Appl. Phys. B* **68**, 887 (1999).
5. X. Yue, S. Mendricks, Y. Hu, H. Hesse, and D. Kip, *J. Appl. Phys.* **83**, 3473 (1998).
6. X. Yue, S. Mendricks, T. Nikolaajsen, H. Hesse, D. Kip, and E. Kratzig, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 389 (1999).
7. A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectric Press, London, 1983).
8. V.M. Duda, A.I. Baranov, A.S. Ermakov, and R.C.T. Slade, *Phys. Sol. State* **48**, 63 (2006).
9. B. Boukamp, *Solid State Ionics* **20**, 31 (1986).
10. Л.Г. Гилянская, *Журнал Структурной Химии* **42**, 446 (2001).
11. H.J. Reyher, M. Pape, and N. Hausfeld, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 3767 (2001).

Одержано 28.04.09

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И АНИЗОТРОПИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНАТА СВИНЦА

A.S. Ermakov, V.M. Duda

Резюме

Проведены измерения электропроводности монокристаллов германата свинца стехиометрического состава и выращенных с недостатком и избытком PbO. Уменьшение PbO в исходной шихте приводит к существенному возрастанию электропроводности, так как увеличивается часть ионов свинца, меняющая свою валентность с Pb²⁺ на Pb³⁺. Взаимное расположение ионов свинца, способных изменить валентность и локализовать на себе дырку, может обуславливать существующую существенную анизотропию электропроводности.

NONSTOICHIOMETRY AND CONDUCTIVITY ANISOTROPY OF LEAD GERMANATE SINGLE CRYSTALS

A.S. Ermakov, V.M. Duda

O. Gonchar Dnipropetrovsk National University
(3, Naukova Str., Dnipropetrovsk 49050, Ukraine;
e-mail: alexei1492@mail.ru)

Summary

The conductivity of lead germanate single crystals with the stoichiometric composition, PbO deficiency, and PbO excess has been measured. A reduction of the PbO fraction in the initial blend leads to a considerable increase of the conductivity, because the fraction of lead ions which change their valency from Pb²⁺ to Pb³⁺ grows. The relative arrangement of lead ions, which are able to change their valency and trap holes, can be responsible for a significant anisotropy of conductivity.