04

Исследование подвижности носителей заряда в суперионном проводнике $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ методом спектроскопии электрического модуля

© Н.И. Сорокин

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

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 30 марта 2025 г.
В окончательной редакции 7 апреля 2025 г.
Принята к публикации 7 апреля 2025 г.

Исследованы спектры комплексного электрического модуля $M^*(\nu) = M' + iM''$ для монокристалла суперионного проводника $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ со структурой тисонита (пространственная группа $P\bar{3}c1$) в диапазонах частот $10^{-1}-10^7$ Hz и температур 133−273 K. Диаграммы комплексного электрического модуля $M^*(\nu)$ характеризуются наличием распределения времени диэлектрической релаксации носителей заряда (вакансий фтора). На частотных зависимостях мнимой части электрического модуля $M''(\nu)$ наблюдаются релаксационные пики, обусловленные подвижностью ионных носителей. По температурному изменению положения релаксационных максимумов проведены расчеты средней частоты прыжков, подвижности носителей заряда и энтальпии активации ионного переноса, которые составляют $\nu_h = 3.1 \cdot 10^7$ Hz, $\mu_{mob} = 1.5 \cdot 10^{-7}$ cm^2/(sV) при комнатной температуре (293 K, экстраполяция) и $\Delta H_h = 0.37 \pm 0.02$ eV соответственно.

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, суперионики, фторид лантана, фторид стронция, структура тисонита, комплексный электрический модуль.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60546.39-25

1. Введение

Нестехиометрические фазы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ со структурой тисонита (тип LaF_3), образующиеся в конденсированных бинарных системах MF_2-RF_3 ($3M$ — щелочноземельные элементы Ca, Sr, Ba и $15R$ — редкоземельные элементы La−Lu и Y, за исключением Pm, Sc), являются передовыми фторпроводящими суперионными проводниками [1–4]. Фазы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ представляют собой гетеровалентные твердые растворы, в которых кристаллическое состояние с высокой ионной проводимостью возникает вследствие гетеровалентных замещений катионов R^{3+} на M^{2+}, приводящих к образованию подвижных дефектов (вакансий фтора) в анионной подрешетке.

Для описания электрофизических явлений в суперониках используются разные математические формализмы: комплексные функции импеданса $Z^*(\omega)$, аддмитанса $Y^*(\omega) = [Z^*(\omega)]^{-1}$, диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$ и электрического модуля $M^*(\omega) = [\varepsilon^*(\omega)]^{-1}$, где $\omega = 2\pi\nu$ — круговая частота [5,6]. Эти функции взаимосвязаны между собой, но применение того или иного формализма позволяет наглядно выявить и проанализировать более подробно разные электрофизические процессы. Модульная спектроскопия позволяет исследовать диэлектрические характеристики ионных кристаллов и стекол, получить информацию о диэлектрической релаксации, связанной с локальными прыжками подвижных носителей заряда в суперионных проводниках [7–9]. Методом комплексного электрического модуля проводились исследования нанофторидов $La_{1-y}M_yF_{3-y}$ (M = Sr, Ba) [10,11], $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$ [12] и стекол на основе ZrF_4 [13,14].

В Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова (в настоящее время входит в НИЦ „Курчатовский институт“) уже много лет выполняется программа по исследованию быстрого ионного переноса в нестехиометрических фторидах $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ и материалах на их основе в виде монокристаллов, поликристаллов, керамики и композитов [15–18]. Основываясь на результатах этих исследованиях, тисонитовый твердый раствор состава $La_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($y = 0.05$) относится к наиболее проводящим фторидным суперионным проводникам.

Целью настоящей работы является исследование спектров электрического модуля и расчет подвижности носителей заряда для монокристалла суперионика $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$.

2. Эксперимент

Монокристаллы $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ выращены из расплава методом Бриджмена во фторирующей атмосфере и структурно аттестованы в Институте кристаллографии [19]. Эксперименты выполнены на неориентированном монокристаллическом образце в виде диска диаметром 11.2 mm и толщиной 1.9 mm, в предположении изотропного поведения ионной проводимости [20,21].

Электрофизические измерения проведены методом импедансной спектроскопии (прибор Solartron 1260) в диапазонах частот $10^{-1}-10^{7}$ Hz и сопротивлений $1-10^{10}\,\Omega$ при напряжении 30 mV. В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber. Площадь электродов составляла 75 mm^2. Измерения выполнены в вакууме ($\sim 10^{-3}$ Pa) в температурном интервале 133–273 K. Описание экспериментальной установки дано в [22].

Связь между комплексным электрическим модулем $M^*(\omega) = M' + iM''$ и импедансом $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$ задается выражением

$$M^*(\omega) = i\omega C_0 Z^*(\omega), \tag{1}$$

где C_0 — емкость пустой разомкнутой ячейки. В расчетах использовали экспериментальные данные для объемного импеданса измерительной электрохимической ячейки Ag|$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$|Ag (данные импеданса, относящиеся к границе раздела Ag|$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$, исключены из рассмотрения).

Электрический модуль можно представить в виде [5,7]

$$M^*(\omega) = M_s \int_0^\infty \left[i\omega\tau_0/(1 + i\omega\tau_0)\right] g(\tau)\mathrm{d}\tau, \tag{2}$$

где $M_s = 1/\varepsilon_s$, ε_s — статическая (на нулевой частоте) диэлектрическая постоянная, $g(\tau)$ — функция распределения времен диэлектрической релаксации, τ_0 — среднее время диэлектрической релаксации. Обработку годографов электрического модуля $M^*(\nu)$ в комплексной плоскости M', M'' и графиков частотных зависимостей его действительной $M'(\nu)$ и мнимой $M''(\nu)$ составляющих проводили с помощью программы FIRDAC [23].

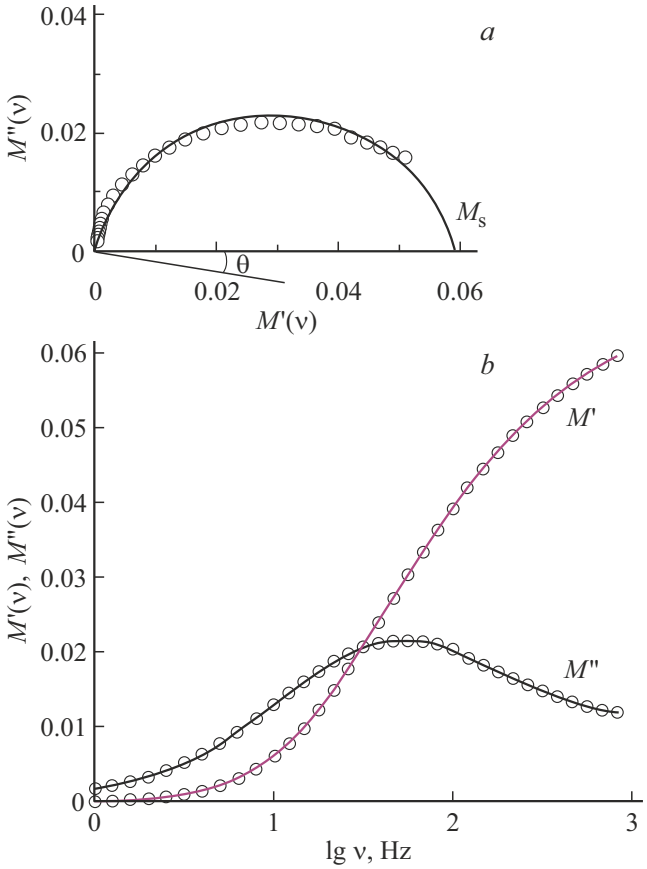

Рис. 1. *a*) Диаграмма электрического модуля $M^*(\nu)$ в комплексной плоскости M', M'' и *b*) частотные зависимости $M'(\nu)$, $M''(\nu)$ для суперионного проводника $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ в диапазоне частот $1-1\cdot10^3$ Hz при 152.6 K. Угол депрессии θ для годографа электрического модуля равен 14°.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 в качестве примера показаны годограф электрического модуля в комплексной плоскости $M^*(\nu) = M'(\nu) + iM''(\nu)$ и частотные зависимости $M'(\nu)$ и $M''(\nu)$ для суперионика $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ при температуре 152.6 K. Для других температур спектры электрического модуля имеют аналогичный вид. Полученные спектры $M^*(\nu)$ соответствуют диэлектрическим процессам поляризации (накопления заряда) в объеме кристалла. Исследование электрического модуля кристаллов дает важную информацию о микроскопических характеристиках диэлектрической релаксации электрического заряда.

Годограф $M^*(\nu)$ представляет собой часть полуокружности с центром, смещенным с оси абсцисс на величину угла депрессии θ. Такой вид годографа $M^*(\nu)$ можно описать распределением времен релаксации типа Коул–Коула [24]:

$$M^* = M_\infty - (M_\infty - M_s)/[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}], \tag{3}$$

где параметр $\alpha = 2\theta/\pi$ характеризует отклонение от поведения Дебая, M_s и M_∞ отвечают значениям электрического модуля на нулевой и бесконечной частоте соответственно. В области измеренных температур значения параметра α для кристалла $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ равны 0.1–0.25.

Низкочастотная отсечка годографа $M^*(\nu)$ на оси абсцисс M_s позволяет определить статическую диэлектрическую проницаемость:

$$\varepsilon_s = 1/M_s. \tag{4}$$

Значения статической проницаемости ε_s в интервале температур 133–210 K составляют 17 ± 1. Можно видеть, что они является типичными для кристаллов с ионной химической связью.

Частотные зависимости мнимой части комплексного модуля $M''(\nu)$ кристалла $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ показаны на рис. 2. На зависимостях $M''(\nu)$ наблюдаются релаксационные пики при $\nu = \nu_{M''}$, обусловленные ионной подвижностью.

Значения релаксационных максимумов $\nu_{M''}(T)$ в интервале температур 133–255 K для суперионика $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ приведены в таблице, а их температурная зависимость показана на рис. 3.

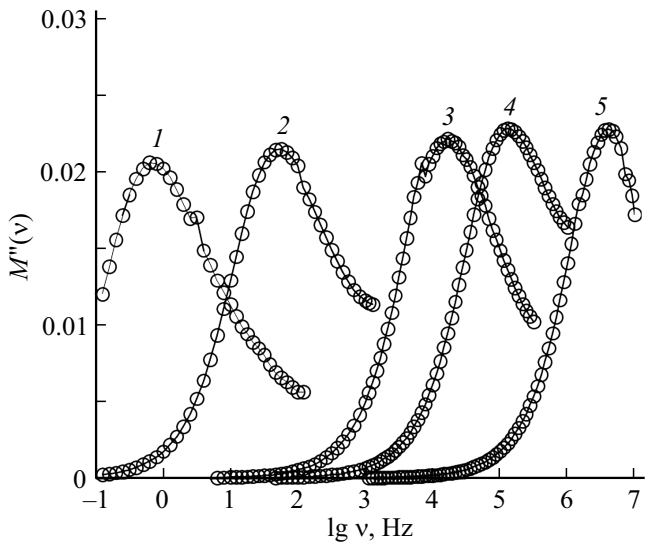

Рис. 2. Частотные зависимости мнимой части $M''(\nu)$ для суперионного проводника $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$: кривая *1* — 132.8 K, *2* — 152.6 K, *3* — 191.2 K, *4* — 210.5 K, *5* — 254.6 K.

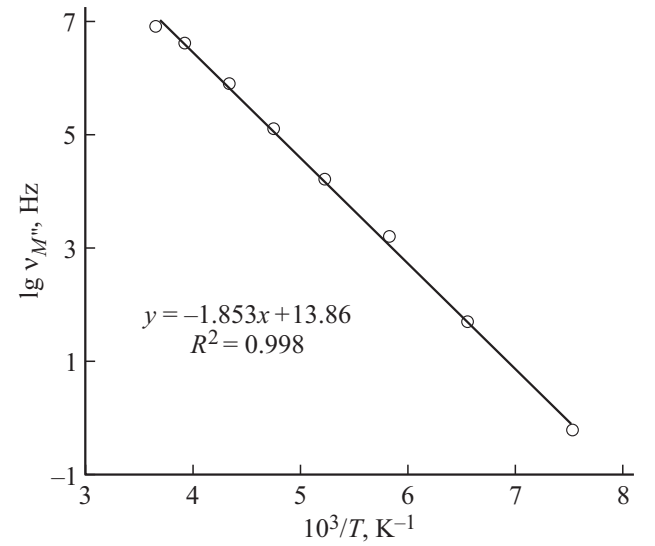

Рис. 3. Температурная зависимость релаксационных максимумов $\nu_{M''}(T)$ для суперионного проводника $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$.

Можно видеть, что характеристическая частота $\nu_{M''}$ имеет активационный характер. По температурному изменению положения релаксационных максимумов может быть проведен расчет средней частоты попыток прыжков и ее энтальпии активации для подвижных ионов в предположении выполнения условия $\nu_h \approx \nu_{M''}$ [9].

Температурная зависимость частоты прыжков ν_h носителей заряда для кристалла $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ соответствует уравнению Аррениуса:

$$\nu_h = \nu_0 \cdot \exp[-\Delta H_h/k_B T], \qquad (5)$$

где ν_0 — предэкспоненциальный множитель частоты прыжков и ΔH_h — энтальпия активации прыжков анионных носителей. Рассчитанные параметры уравнения (5) равны $\nu_0 = 7.2 \cdot 10^{13}$ Hz и $\Delta H_h = 0.37 \pm 0.02$ eV.

Объемное сопротивление R_b и частота релаксационного пика $\nu_{M''}$ на зависимости $M''(\nu)$ для монокристалла суперионика $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$

T, K	R_b, Ω	$\lg \nu_{M''}$, Hz
273.5	$1.93 \cdot 10^3$	6.9
254.6	$6.2 \cdot 10^3$	6.6
230.4	$3.74 \cdot 10^4$	5.9
210.5	$2.3 \cdot 10^5$	5.1
191.2	$1.82 \cdot 10^6$	4.2
171.7	$2.52 \cdot 10^7$	3.2
152.6	$6.14 \cdot 10^8$	1.7
132.8	$4.3 \cdot 10^{10}$	−0.2

Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными для прыжкового движения носителей заряда, рассчитанными в рамках метода Алмонда–Веста для переменно-токовой проводимости $\sigma_{ac}(\nu)$ этого кристалла [20]: $\nu_0 = 1.9 \cdot 10^{14}$ Hz и $\Delta H_h = 0.37 \pm 0.03$ eV. Для двух подходов наблюдается полное совпадение в значениях энтальпий ΔH_h, а различие в оценках множителя ν_0 составляет 2.6 раз.

На рис. 4 показана температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ для исследованного монокристалла. Зависимость $\sigma_{dc}(T)$ удовлетворяет уравнению Френкеля–Аррениуса:

$$\sigma_{dc} = (\sigma_0/T)\exp[-\Delta H_\sigma/k_B T], \qquad (6)$$

где предэкспоненциальный множитель электропроводности $\sigma_0 = 4.6 \cdot 10^5$ SK/cm и энтальпия активации ионной проводимости $\Delta H_\sigma = 0.39 \pm 0.01$ eV.

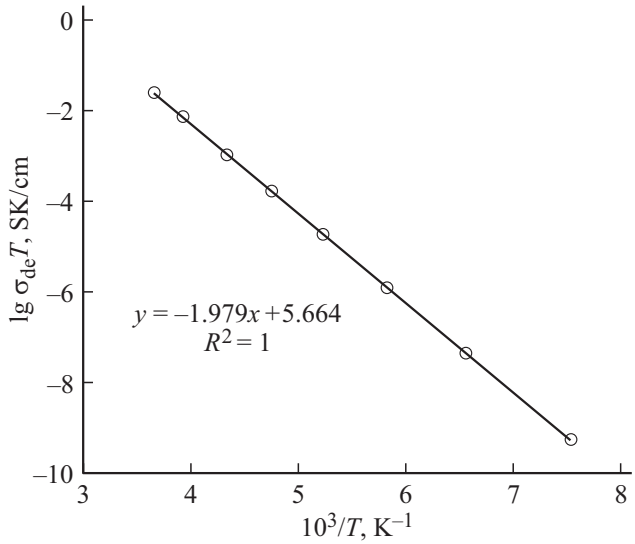

Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ для суперионного проводника $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$.

Как отмечено в [22], в пределах экспериментальной точности наблюдается совпадение энтальпии активации частоты прыжков и ионной проводимости для суперионика $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$: $\Delta H_h = \Delta H_\sigma$. Поэтому процессы прыжковой диэлектрической релаксации и ионной проводимости взаимосвязаны и определяются одними и теми же носителями заряда — „примесными“ вакансиями фтора $V_F^\bullet$, образующимися вследствие гетеровалентных замещений катионов La^{3+} на Sr^{2+} в кристаллической решетке тисонита:

$$La_{La}^{\times} \rightarrow Sr_{La}' + V_F^\bullet. \quad (7)$$

Здесь обозначения дефектов приводятся в системе Крегера–Винка [25].

Связь между подвижностью μ_{mob} носителей заряда и частотой их прыжков ν_h задается уравнением Нернста–Эйнштейна

$$\mu_{mob} = q\nu_h d^2/6k_B T, \quad (8)$$

где d — расстояние прыжков носителей заряда.

В структуре тисонита ионы фтора распределены по трем кристаллографическим позициям пространственной группы $P\bar{3}c1$ с соотношением $F_1 : F_2 : F_3 = 12 : 4 : 2$ [26–28]. Координационное число анионов фтора по катионам равно 4 для F_1 и 3 для F_1, F_2. Кристаллохимическое различие между позициями F_2 и F_3 невелико, поэтому при интерпретации физических свойств их часто объединяют в общую группу $F_{2,3}$. Принято считать [29–31], что ниже 420 K ионный перенос преимущественно связан с миграцией вакансий фтора $V_F^\bullet$ по структурным позициям F_1.

Взяв среднее значение между ближайшими позициями ионов F_1 в кристалле LaF_3, равное 0.27 nm, можно рассчитать методом экстраполяции значения частоты прыжков и подвижности носителей заряда при комнатной температуре (293 K). Тогда, в соответствии с уравнениями (5) и (6), их значения равны $\nu_h = 3.1 \cdot 10^7$ Hz и $\mu_{mob} = 1.5 \cdot 10^{-7}$ cm^2/(sV).

4. Заключение

Исследованы спектры комплексного электрического модуля $M^*(\nu) = M' + iM''$ для суперионного проводника $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$. Диаграммы $M'(\nu)$, $M''(\nu)$ характеризуются наличием распределения времени релаксации носителей заряда. На частотной зависимости мнимой части электрического модуля $M''(\nu)$ наблюдаются релаксационные пики, обусловленные подвижностью ионных носителей заряда. По температурному изменению положения релаксационных максимумов рассчитаны энтальпия активации прыжков носителей заряда $\Delta H_h = 0.37 \pm 0.02$ eV и частота попыток прыжков $\nu_0 = 7.4 \cdot 10^{13}$ Hz. Средняя частота прыжков и подвижность носителей заряда при комнатной температуре (293 K, экстраполяция) равны $\nu_h = 3.1 \cdot 10^7$ Hz, $\mu_{mob} = 1.5 \cdot 10^{-7}$ cm^2/(sV) соответственно.

Обнаружено, что диэлектрические характеристики суперионного проводника $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$, полученные методом модульной спектроскопии и в рамках подхода Алмонда–Веста, удовлетворительно согласуются между собой.

Благодарности

Автор благодарит Е.А. Кривандину и З.И. Жмурову за выращивание кристалла для проведенного исследования.

Финансирование работы

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] G. Karkera, M.A. Reddy, M. Fichtner. J. Power Sources **481**, 228877 (2021).
[2] M.A. Nowroozi, I. Mohammad, P. Molaiyan, K. Wissel, A.R. Munnangi, O. Clemens. J. Mater. Chem. A **9**, *10*, 5980 (2021).
[3] K.R. Achary, Y.B. Rao, C.N. Patro. Mater. Lett. **301**, 130337 (2021).
[4] I.I. Buchinskaya, D.N. Karimov, N.I. Sorokin. Crystals **11**, *6*, 629 (2021).
[5] E. Barsukov, J.R. Macdonald. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. Wiley, N.Y. (2005). p. 606.
[6] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела, т. 1. Санкт-Петербургский университет, СПб (2000). с. 616.
[7] P.B. Macedo, C.T. Moyniham, R. Bose. Phys. Chem. Glasses **13**, *6*, 171 (1972).
[8] S.R. Elliott. J. Non-Cryst. Solids **170**, *1*, 97 (1994).
[9] D.P. Almond, A.R. West. Solid State Ionics **3–4**, 73 (1981).
[10] S. Breuer, M. Gombotz, V. Pregartner, I. Hanzu, M. Wilkening. Energy Storage Mater. **16**, 481 (2019).
[11] S. Breuer, S. Lunghammer, A. Kiesl, M. Wilkening. J. Mater. Sci. **53**, 13669 (2018).
[12] F. Preishuber-Pflügl, P. Bottke, V. Pregartner, B. Bitschnau, M. Wilkening. Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, *20*, 9580 (2014). https://doi.org/10.1039/c4cp00422a
[13] S. Ghosh, A. Ghosh. Solid State Ionics **149**, *1–2*, 67 (2002).
[14] J.M. Bobe, J. Senegas, J.M. Reau, M. Poulain. Solid State Ionics **82**, *1–2*, 39 (1995).
[15] D.N. Karimov, N.I. Sorokin. Solid State Ionics **417**, 116710 (2024). https://doi.org/10.1016/j.ssi.2024.116710
[16] Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов, И.И. Бучинская. Электрохимия **57**, *8*, 465 (2021). [N.I. Sorokin, D.N. Karimov, I.I. Buchinskaya. Russ. J. Electrochem. **57**, *8*, 833 (2021).]
[17] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова. Кристаллография **60**, *1*, 123 (2015). [N.I. Sorokin, B.P. Sobolev, E.A. Krivandina, Z.I. Zhmurova. Crystallogr. Reps **60**, *1*, 123 (2015).]

[18] Б.П. Соболев, Н.И. Сорокин, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова. **59**, *4*, 609 (2014). [B.P. Sobolev, N.I. Sorokin, E.A. Krivandina, Z.I. Zhmurova. Crystallogr. Reps **59**, *4*, 550 (2014).]
[19] Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Г.В. Бережкова, Б.П. Соболев, Т.М. Глушкова, Д.Ф. Киселев, М.М. Фирсова, А.П. Штыркова. Кристаллография **40**, *4*, 741 (1995).
[20] A. Roos, F.C.M. van de Pol, R. Keim, J. Schoonman. Solid State Ionics **13**, *3*, 191 (1984).
[21] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Электрохимия **43**, *4*, 420 (2007). [N.I. Sorokin, B.P. Sobolev. Russ. J. Electrochem. **43**, *4*, 398 (2007).]
[22] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **50**, *3*, 402 (2008). [N.I. Sorokin, B.P. Sobolev. Phys. Solid State **50**, *3*, 416 (2008).]
[23] J.P. Dygas. PhD Thesis. Northwestern University, Evanston (1986).
[24] K.S. Cole, R.H. Cole. J. Chem. Phys. **9**, *4*, 341 (1941).
[25] F.A. Kröger. The Chemistry of Imperfect Crystals. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1964). p. 1039.
[26] S. Hull. Rep. Prog. Phys. **67**, *7*, 1233 (2004).
[27] B. Maximov, H. Schulz. Acta Crystallographica B **41**, *Part 2*, 88 (1985).
[28] M. Mansmann. Z. Kristallogr. **122**, *5–6*, 375 (1965).
[29] I.Y. Gotlib, E.M. Piotrovskaya, I.V. Murin. Comput. Mater. Sci. **36**, *1–2*, 73 (2006).
[30] А.Ф. Привалов, И.В. Мурин. ФТТ **41**, *9*, 1616 (1999). [A.F. Privalov, I.V. Murin. Phys. Solid State **41**, *9*, 1482 (1999).]
[31] А.Н. Мацулев, В.М. Бузник, А.И. Лившиц, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **30**, 3554 (1988).

Редактор Е.В. Толстякова