

Ионный транспорт в анион-дефицитной нестехиометрической фазе $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ($0 \leq x \leq 1$)

© Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, О.И. Лямина*, Б.П. Соболев

Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

* Институт общей и неорганической химии Российской академии наук,
101000 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 27 октября 1997 г.)

Методом импедансной спектроскопии проведено исследование фтор-ионной проводимости нестехиометрической тисонитовой фазы $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ($0 \leq x \leq 1$). Электрофизические измерения выполнены в диапазоне частот $5-5 \cdot 10^5$ Гц и в области температур 300–700 К. На температурных зависимостях проводимости наблюдается излом при $T_c = 410-430$ К. Поведение температурных зависимостей электропроводности находит объяснение в рамках транспортной модели, учитывающей миграцию ионов фтора по различным неэквивалентным структурным позициям. Максимальная величина проводимости при комнатной температуре 293 К составляет $2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ для твердого раствора $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$. По величине фтор-ионной проводимости монокристаллы $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ почти на порядок превосходят промышленный твердый электролит (фтор-селективную мембрану) $\text{La}_{0.992}\text{Eu}_{0.008}\text{F}_{2.992}$ со структурой тисонита.

Трифториды RF_3 с редкоземельными катионами $R = \text{La}-\text{Nd}$, имеющие тисонитовую структуру (типа LaF_3), являются высокотемпературными суперионными проводниками по ионам фтора [1–3]. Высокая подвижность ионов F^- в структуре тисонита определяется позиционным разупорядочением анионной подрешетки. С ростом температуры в соединениях RF_3 образуются тепловые дефекты Шоттки: мобильные вакансии фтора и малоподвижные катионные вакансии.

К группе фторидных материалов с тисонитовой структурой также относятся анион-дефицитные нестехиометрические фазы $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $R = \text{La}-\text{Yb}, \text{Y}$), являющиеся гетеровалентными двухкомпонентными твердыми растворами с переменным числом атомов в элементарной ячейке. Высокая изоморфная емкость тисонитовой матрицы по отношению к двухвалентным катионам позволяет синтезировать материалы с высокой концентрацией структурных дефектов. Компенсация заряда при замещении редкоземельных ионов в структуре тисонита на щелочноземельные ионы происходит путем образования структурных вакансий фтора в анионной подрешетке. В кристаллах $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$ концентрация вакансий фтора, генерируемая примесью MF_2 , не зависит, как правило, от температуры и на несколько порядков величины превышает концентрацию анионных вакансий теплового происхождения, образующихся по механизму Шоттки.

В кристаллах тисонитовых RF_3 ионный транспорт осуществляется по вакансионному механизму, и носителями ионного тока являются вакансии фтора. Процессы фтор-ионного транспорта оказались очень чувствительными к нарушениям стехиометрии тисонитовых фаз. По сравнению с матрицами RF_3 анионная проводимость в твердых растворах $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$ увеличивается на два порядка [2,3]. Максимальные значения проводимости нестехиометрических тисонитовых фаз $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$ и

$\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) наблюдались в области 3–7 mol.% дифторидов металлов [3–7]. С целью изучения влияния гетеровалентного изоморфизма на характеристики анионного переноса в кристаллах анион-дефицитных многокомпонентных тисонитов, а так же поиска наиболее проводящих составов тисонитовых фаз, нами проведено электрофизическое исследование монокристаллов $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ($0 \leq x \leq 1$) и промышленного электролита $\text{La}_{0.992}\text{Eu}_{0.008}\text{F}_{2.992}$.

1. Экспериментальная методика

Монокристаллы $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 0.75$ и 1 по шихте) были выращены по методу Бриджмена–Стокбаргера в виде кристаллических буль, диаметром 12 mm и длиной 16 mm. Рост кристаллов проводился в двухзонной установке КРФ-1 (производство и изготовление СКБ Института кристаллографии РАН) в атмосфере гелия. Использовался многоячейный графитовый тигель, скорость опускания которого составляла 5.4 ± 0.1 mm/h. Очистка исходных реактивов (LaF_3 марки х.ч., BaF_2 и SrF_2 марок о.с.ч.) от примеси кислорода осуществлялась предварительным фторированием этих соединений. В качестве фторирующего агента (“чистильщика”) использовался PbF_2 марки о.с.ч., который добавляли в шихту в количестве 5 wt.%. Фторид свинца также добавлялся в шихту при росте кристаллов. Потери вещества в процессе выращивания кристаллических буль составили не более 2.5% от массы шихты.

Принадлежность выращенных монокристаллов к структурному типу тисонита подтверждена рентгенографически методом порошка на дифрактометре HZG-4 ($\text{Cu}-K_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Химический состав твердых растворов $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа по линиям $\text{Sr}-K_\alpha$ и $\text{Ba}-L_\alpha$ на рентгеноспектральном анализа-

Таблица 1. Химический состав твердых растворов $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Состав по шихте	SrF ₂		BaF ₂	
	wt.%	mol.%	wt.%*	mol.%
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	0	0	4.50	0.0500
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.0375}\text{Sr}_{0.0125}\text{F}_{2.95}$	0.87	0.0134	3.31	0.0367
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.025}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{2.95}$	1.73	0.0266	2.07	0.0229
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.0125}\text{Sr}_{0.0375}\text{F}_{2.95}$	2.44	0.0375	1.14	0.0126
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	3.26	0.0500	0	0

* Погрешность определения составляет 5%.

торе VRA-33 (Cr-трубка, напряжение 40 kV, ток 35 mA). Отклонения содержания SrF₂ или BaF₂ в средних участках кристаллических буль от состава шихты не превышали ± 0.2 mol.% (табл. 1). Образцы, на которых проведены исследования электрических свойств, вырезались из средних участков кристаллических буль. Типичные размеры образцов были 12 mm в диаметре и 5 mm длины.

Электропроводность (σ) определялась из спектров импеданса электрохимических ячеек с блокирующими электродами (коллоидный графит DAG-580). Измерения проводились в вакууме $\sim 10^{-1}$ Pa, в интервале температур 300–700 K. Импеданс регистрировался в диапазоне частот $5-5 \cdot 10^5$ Hz (импедансметр TESLA BM 507). Детальное описание кондуктометрической установки и методика определения объемного сопротивления приведены в [7]. Погрешность измерений объемного сопротивления составляла менее 5%.

Проведенные нами исследования [7] и литературные данные [3,4,8] показывают, что для тисонитовых твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) вкладом электронной проводимости в сравнении с фтор-ионной можно пренебречь. Все электрофизические измерения выполнены на неориентированных монокристаллах в предположении псевдоизотропного поведения σ , достаточно строго выполняющегося для тисонитовых кристаллов $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$ с $x \geq 0.05$ [5,7].

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны температурные зависимости фтор-ионной проводимости для монокристаллов $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$. Для сравнения нами также измерялась величина анионной проводимости промышленной фтор-селективной мембраны $\text{La}_{0.992}\text{Eu}_{0.008}\text{F}_{2.992}$ (бледно-зеленого цвета, Пышминский химкомбинат), для которой $\sigma = 3 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 293 K. По величине σ монокристаллы $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ почти на порядок превосходили промышленный твердый электролит $\text{La}_{0.992}\text{Eu}_{0.008}\text{F}_{2.992}$ со структурой тисонита.

Для $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ и $\text{La}_{0.992}\text{Eu}_{0.008}\text{F}_{2.992}$ на зависимостях $\sigma(T)$ наблюдался излом при $T_c = 410-430$ K. В изученном температурном диапазоне

зависимости проводимости от обратной температуры состояли из двух линейных участков, удовлетворяющих уравнению Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp[-\Delta H_{m,v}/kT],$$

где $\Delta H_{m,v}$ — энтальпия активации миграции анионных вакансий. Энтальпия $\Delta H_{m,v}$ определяется величиной потенциальных барьеров, преодолеваемых ионами фтора при перескоковых перемещениях по вакансионным позициям анионной подрешетки. Значения $\Delta H_{m,v}$ и σ_0 для исследованных кристаллов сведены в табл. 2.

Трифторид лантана, являющийся родоначальником структурного типа тисонита, и изоструктурные ему соединения RF_3 кристаллизуются в тригональной сингонии, пр. гр. $P\bar{3}c1$, количество формульных единиц в элементарной ячейке равно 6 [9–11]. Элементарная ячейка LaF_3 содержит шесть ионов La^{3+} , расположенных в кристаллографических позициях f , и восемнадцать ионов F^- , распределенных по трем полностью занятым структурно-неэквивалентным позициям g, d и a в соотношении $F_1(g) : F_2(d) : F_3(a) = 12 : 4 : 2$. Атомы $F_1(g)$ принадлежат одновременно четырем Ла-полиэдрам, а атомы $F_2(d)$ и $F_3(a)$ — трем, поэтому при интерпретации физических свойств фторные позиции d и a объединяют в комбинированную группу $F_{2,3}(d+a) = F_2(d) + F_3(a)$. Отношение заселенностей фторных позиций $F_1(g) : F_{2,3}(d+a) = 2 : 1$. Структурные исследования анион-дефицитного твердого раствора $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{F}_{2.85}$ [12] подтвердили принадлежность его к тригональной пр. гр. $P\bar{3}c1$ и преимущественное образование структурных вакансий фтора в однородной подсистеме $F_1(g)$.

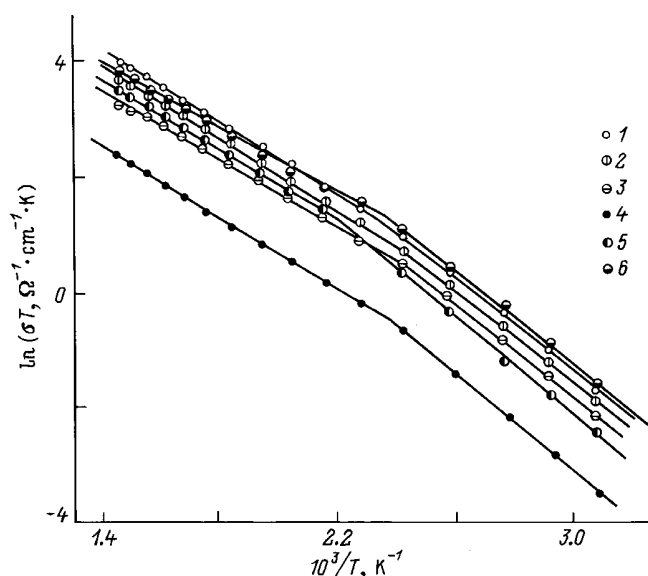


Рис. 1. Температурные зависимости анионной проводимости для монокристаллов со структурой тисонита. 1 — $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.05}\text{F}_{2.95}$, 2 — $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.05}\text{F}_{2.95}$, 3 — $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.05}\text{F}_{2.95}$, 4 — $\text{La}_{0.992}\text{Eu}_{0.008}\text{F}_{2.992}$, 5 — $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$, 6 — $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$.

Таблица 2. Значения σ_0 и $\Delta H_{m,v}$ для монокристаллов $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ($0 \leq x \leq 1$) и $\text{La}_{0.992}\text{Eu}_{0.008}\text{F}_{2.992}$

Состав x	$T < T_c$		$T > T_c$	
	$\lg(\sigma_0, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K})$	$\Delta H_{m,v}, \text{eV}$	$\lg(\sigma_0, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K})$	$\Delta H_{m,v}, \text{eV}$
1	2	3	4	5
$\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$				
0	4.49(7)*	0.356(5)	3.65(6)	0.284(6)
0.25	4.41(11)	0.343(8)	3.46(4)	0.266(4)
0.5	4.50(9)	0.341(7)	3.54(5)	0.261(5)
0.75	4.60(10)	0.343(7)	3.82(4)	0.277(4)
1	4.65(11)	0.344(8)	3.43(6)	0.244(6)
$\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{3-x}$ (промышленный твердый электролит)				
0.008	4.08(8)	0.359(6)	3.02(2)	0.270(2)

* В скобках указаны стандартные отклонения величин.

Результаты исследований диффузии в стехиометрических кристаллах LaF_3 и CeF_3 [13–15] и анион-дефицитных кристаллов $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$ [16,17], проведенные методом ЯМР с использованием ядер ^{19}F , указывают на динамическую неоднородность атомов фтора в структуре тисонита и наличие высокоподвижной $\text{F}_1(g)$ и малоподвижной $\text{F}_{2,3}(d+a)$ подсистем фтора. Совместный анализ температурных зависимостей фтор-ионной проводимости и ЯМР-данных позволяет утверждать, что вначале транспорт вакансий фтора V_F^+ происходит в пределах однородной фторной подсистемы $\text{F}_1(g)$ (область $T < T_c$). По мере увеличения температуры вакансионный фтор-ионный перенос охватывает всю анионную подрешетку вследствие обмена носителями ионного тока между однородной $\text{F}_1(g)$ и комбинированной $\text{F}_{2,3}(d+a)$ фторными подсистемами (область $T > T_c$). Это приводит к падению величины энтальпии $\Delta H_{m,v}$ на температурном участке $\sigma(T)$ при $T > T_c$.

На рис. 2 приведена концентрационная зависимость изотермической проводимости для твердых растворов $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ($0 \leq x \leq 1$). В ряду твердых растворов с ростом содержания SrF_2 анионная проводимость увеличивается и достигает при температуре 293 К максимального значения $2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ($x = 1$). Для изученного в настоящей работе двухкомпонентного твердого раствора $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$, являющегося крайним членом в ряду твердых растворов трехкомпонентного состава $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$, величина проводимости хорошо совпадает с σ кристалла того же состава, выращенного ранее в ходе проведения исследований нестехиометрической фазы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) [18].

Наблюдаемое поведение концентрационной зависимости анионной проводимости можно объяснить следующим образом. Концентрация структурных вакансий V_F^+ , генерируемая компонентами $\text{SrF}_2 + \text{BaF}_2$, в исследуемых твердых растворах оставалась неизменной (5 mol.%). Однако гетеровалентные замещения матричных ионов La^{3+} на ионы Sr^{2+} или Ba^{2+} приводят к изменению

геометрии кристаллической решетки, к возникновению структурных и энергетических искажений базисной тисонитовой матрицы LaF_3 . Очевидно, что замещение ионов La^{3+} на ионы Sr^{2+} вызывает меньшие искажения тисонитовой кристаллической решетки, чем замещения $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$. Это объясняется близостью ионных радиусов $r_{\text{La}^{3+}} = 0.13 \text{ nm}$ и $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0.14 \text{ nm}$. Для иона бария $r_{\text{Ba}^{2+}} = 0.156 \text{ nm}$. Значения ионных радиусов для координационного числа 8 взяты из [19]. Это утверждение также согласуется с изменением структурных характеристик изученных твердых растворов. Для состава $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ параметры элементарной ячейки

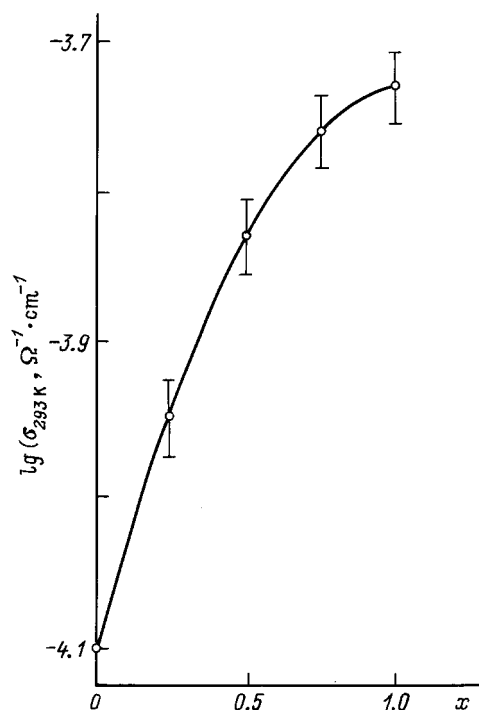


Рис. 2. Концентрационная зависимость проводимости при 293 К для монокристаллических твердых растворов $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$.

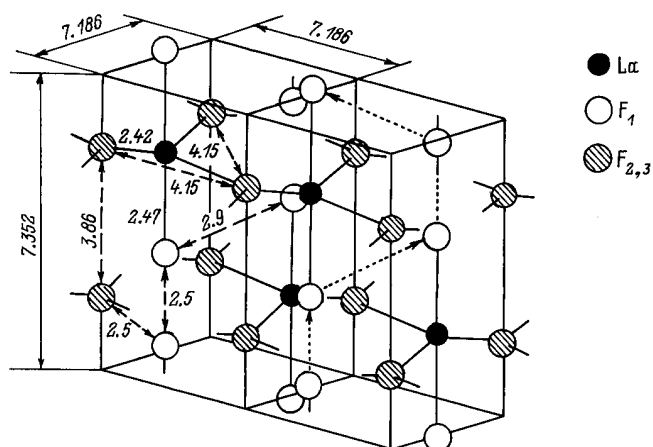


Рис. 3. Кристаллическая структура LaF_3 . Расстояния между атомами и параметры элементарной ячейки даны в Å. Пунктиром обозначено направление ионного транспорта в пределах однородной фторной подсистемы $F_1(g)$.

составляли $a = 7.21 \text{ \AA}$ и $c = 7.38 \text{ \AA}$, тогда как для состава $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ — $a = 7.18 \text{ \AA}$ и $c = 7.36 \text{ \AA}$. Рост параметра c при замещениях $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$, по сравнению с замещениями $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$, сопровождается увеличением расстояния между ионами фтора однородной подсистемы $F_1(g)$, что приводит к генерации более высоких потенциальных барьеров вдоль диффузионных путей фторной подсистемы $F_1(g)$ (рис. 3).

По величине фтор-ионной проводимости кристаллы нестехиометрической фазы $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ относятся к среднетемпературным твердым электролитам. Дополнительным преимуществом изученных твердых растворов перед промышленно-используемой мембраной является возможность контроля количества носителей тока (структурных вакансий V_{F}^+) в технологии получения материала с использованием графитовых тиглей. Известно, что в процессе роста монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{3-x}$ плохо контролируемое равновесие $\text{Eu}^{2+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ приводит к невоспроизводимости конечных электрохимических характеристик получаемого материала. Это позволяет рекомендовать кристаллы $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ в качестве анионных твердых электролитов, пригодных для практического использования в химических сенсорах на фтор и фтороводород, ионселективных мембранах, электрохимическом генераторе фтора и т.д.

Оптимальное геометрическое согласование допирующих катионов ($M^{2+} + M'^{2+}$) и матричного катиона (R^{3+}) будет наблюдаться в случае максимальной близости среднего ионного радиуса примесных двухвалентных катионов к ионному радиусу редкоземельного катиона. Это делает целесообразным продолжение исследований процессов ионного транспорта в тисонитовых фазах с использованием монокристаллических твердых растворов $\text{La}_{0.95}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$, поскольку ионный радиус Ca^{2+} составляет 0.126 nm .

Список литературы

- [1] A. Sher, R. Solomon, K. Lee, M.W. Muller. *Phys. Rev.* **144**, 2, 593 (1966).
- [2] L.E. Nagel, M. O'Keeffe. *Fast Ion Transport in Solids* / Ed. W. van Gool. North Holland, Amsterdam. (1973). P. 165.
- [3] T. Takahashi, H. Iwahara, T. Ishikawa. *J. Electrochem. Soc.* **124**, 2, 280 (1977).
- [4] И.В. Мурин, О.В. Глумов, Ю.В. Амелин. *ЖПХ* **53**, 7, 1474 (1980).
- [5] A. Roos, F.C.M. van de Pol, R. Keim, J. Schoonman. *Sol. Stat. Ion.* **13**, 191 (1984).
- [6] H. Geiger, G. Shon, H. Strook. *Sol. Stat. Ion.* **15**, 155 (1985).
- [7] Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. *Кристаллография* **41**, 2, 310 (1996).
- [8] A. Roos, J. Schoonman. *Sol. Stat. Ion.* **13**, 205 (1984).
- [9] M. Mansman. *Z. Krist.* **B122**, 5–6, 375 (1965).
- [10] A. Zalkin, D.H. Templeton. *Acta Cryst.* **B41**, 1, 91 (1985).
- [11] B. Maximov, H. Schultz. *Acta Cryst.* **B41**, 1, 88 (1985).
- [12] С.Ф. Радаев, Е.А. Кривандина, Л.А. Мурадян, Б.А. Максимов, Н.Н. Быданов, В.А. Сарин, Б.П. Соболев, В.И. Симонов. *Кристаллография*. **36**, 2, 369 (1991).
- [13] K. Lee, A. Sher. *Phys. Rev. Lett.* **14**, 25, 1027 (1965).
- [14] M. Goldman, L. Shen. *Phys. Rev.* **144**, 1, 321 (1966).
- [15] G.A. Jaroszkiewicz, J.H. Strange. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **18**, 2331 (1985).
- [16] А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. *Изв. АН СССР. Неорганич. материалы*. **18**, 1, 135 (1982).
- [17] М.Г. Изосимова, А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Е.А. Кривандина, Б.П. Соболев. *ФТТ* **28**, 9, 2644 (1986).
- [18] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. *Кристаллография*. **39**, 5, 889 (1994).
- [19] R.D. Shannon. *Acta Cryst.* **A32**, 5, 751 (1976).