

Суперионная проводимость гетеровалентных твердых растворов $R_{1-x}M_xF_{3-x}$ ($R = \text{PЗЭ}$, $M = \text{Ca, Ba}$) со структурой типа тисонита

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

Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

*Московская академия тонкой химической технологии,
117571 Москва, Россия

E-mail: buch@orc.ru

(Поступила в Редакцию 15 сентября 1998 г.)

Методом импедансной спектроскопии исследована фтор-ионная проводимость анион-дефицитных твердых растворов $R_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ и $R_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ со структурой типа тисонита (LaF_3). Монокристаллы $R_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho}$) и $R_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ ($R = \text{La, Pr, Nd}$) выращены из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера. Электрофизические измерения выполнены в диапазоне частот $5-5 \times 10^5$ Hz и области температур 300–700 К. Поведение температурных зависимостей электропроводности для изученных кристаллов определяется миграцией анионов фтора по различным структурным позициям. Показано, что с точки зрения увеличения проводимости тисонитовых матриц RF_3 ($R = \text{La, Pr, Nd}$) допирование CaF_2 и BaF_2 менее перспективно, чем SrF_2 .

В группе неорганических фторидов, обладающих структурой типа тисонита (LaF_3), особый интерес представляют анион-дефицитные нестехиометрические фазы $R_{1-x}M_xF_{3-x}$ (R — редкоземельный элемент (PЗЭ), $M = \text{Ca, Sr, Ba}$), являющиеся гетеровалентными твердыми растворами с переменным числом атомов в элементарной ячейке. Кристаллы $R_{1-x}M_xF_{3-x}$ относятся к среднетемпературным суперионным проводникам по анионам фтора, причем вкладом электронной проводимости по сравнению с фтор-ионной можно пренебречь [1–5]. Компенсация заряда при замещении трехвалентных ионов PЗЭ на двухвалентные катионы сопровождается образованием вакансий фтора в анионной подрешетке. Фтор-ионный транспорт в тисонитовых кристаллах протекает по вакансионному механизму и очень чувствителен к нарушениям стехиометрии.

Известно [6–9], что поведение температурных зависимостей электропроводности для анион-дефицитных тисонитовых твердых растворов $R_{1-x}M_xF_{3-x}$ определяется структурой и динамической разупорядоченностью фторной подрешетки. При $T < T_c$ (T_c — температура разупорядочения фторной подрешетки) фтор-ионный перенос с участием вакансий V_F^+ происходит в пределах однородной фторной подсистемы $F_1(g)$, где g обозначает тип кристаллографической позиции пр. гр. $R\bar{3}c1$ [10]. В области $T \cong T_c$ начинается обмен подвижными вакансиями между однородной $F_1(g)$ и комбинированной $F_2(g) + F_3(a)$ подсистемами атомов фтора. При $T > T_c$ транспорт вакансий фтора охватывает полностью анионную подрешетку, включая позиции $F_1(g)$ и $F_2(d) + F_3(a)$.

Ранее [4,5,11,12] нами были изучены электрофизические характеристики тисонитовых монокристаллов $R_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ($R = \text{La-Yb, Y}$), $R_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ ($R = \text{Ho, Er, Tm}$) и $La_{0.95}(Ba_{1-x}Sr_x)_{0.05}F_{2.95}$ ($0 \leq x \leq 1$). В настоящей работе для поиска наиболее фтор-проводящих составов продолжено изучение закономерностей изменения суперионной проводимости в семействе тисонитовых нестехиометрических фаз $R_{1-x}M_xF_{3-x}$ с $M = \text{Ca, Ba}$.

1. Экспериментальная методика

Выращивание монокристаллов твердых растворов проводилось в атмосфере гелия по методу Бриджмена–Стокбаргера в ростовой установке КРФ-1 (конструкция и изготовление СКБ Института кристаллографии РАН). В качестве исходных реактивов использовались CaF_2 , BaF_2 , LaF_3 и PrF_3 марки "ос ч", а остальные RF_3 марки "х ч". Их очистка от примеси кислорода осуществлялась путем предварительного фторирования в расплаве. Фторирующим агентом служил PbF_2 марки "ос ч", который добавляли в шихту в количестве 5 mass.%.

Были получены твердые растворы: $La_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$, $Pr_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$, $Nd_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.10, 0.15$), $Sm_{0.94}Ca_{0.06}F_{2.94}$, $Gd_{0.84}Ca_{0.16}F_{2.84}$, $Tb_{0.8}Ca_{0.2}F_{2.8}$, $Dy_{0.78}Ca_{0.22}F_{2.78}$, $Ho_{0.77}Ca_{0.23}F_{2.77}$, $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$, $Pr_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$ и $Nd_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$ — кристаллы диаметром ~ 10 mm и длиной 15–25 mm (составы указаны по шихте). Скорость опускания графитовых тиглей составляла 5.2 ± 0.2 mm/h. Принадлежность выращенных кристаллов к структурному типу тисонита подтверждена рентгенографически.

Образцы для кондуктометрических исследований имели форму цилиндров диаметром 12 mm и высотой ~ 5 mm. Электропроводность σ определялась из спектров импеданса электрохимических ячеек $C-R_{1-x}M_xF_{3-x}-C$ с графитовыми электродами. Импедансные измерения выполнены в диапазонах частот $5-5 \times 10^5$ Hz и температур 300–700 К в вакууме $\sim 10^{-1}$ Pa. Детальное описание измерительной установки и методика определения объемного сопротивления кристаллов приведены в [4,13]. Погрешность измерения объемного сопротивления составляла менее 5%. Все электрофизические исследования выполнялись на неориентированных монокристаллических образцах в предположении псевдоизотропного поведения σ , достаточно

Значения T_c , A и $\Delta H_{m,v}$ для монокристаллов $R_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ и $R_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ со структурой типа тисонита

Кристалл	T_c^*, K	$T < T_c$		$T > T_c$	
		$\lg(A, S \cdot cm^{-1} \cdot K)$	$\Delta H_{m,v}, eV$	$\lg(A, S \cdot cm^{-1} \cdot K)$	$\Delta H_{m,v}, eV$
$La_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$	440	5.28 (8)**	0.435 (5)	3.72 (6)	0.298 (7)
$Pr_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$	440	5.00 (9)	0.378 (6)	3.64 (7)	0.260 (7)
$Nd_{0.99}Ca_{0.01}F_{2.99}$	445	4.9 (1)	0.423 (7)	3.04 (7)	0.258 (7)
$Nd_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$	440	4.24 (3)	0.324 (2)	3.45 (6)	0.264 (7)
$Nd_{0.90}Ca_{0.10}F_{2.90}$	460	5.9 (1)	0.47 (1)	3.92 (9)	0.29 (1)
$Sm_{0.94}Ca_{0.06}F_{2.94}$	460	5.4 (3)	0.42 (2)	3.30 (5)	0.228 (6)
$Gd_{0.84}Ca_{0.16}F_{2.84}$	575	6.89 (7)	0.661 (6)	5.04 (8)	0.45 (1)
$Tb_{0.80}Ca_{0.20}F_{2.80}$	570	6.64 (6)	0.681 (6)	5.28 (4)	0.527 (5)
$Dy_{0.78}Ca_{0.22}F_{2.78}$	—	5.85 (3)	0.670 (3)	—	—
$Ho_{0.77}Ca_{0.23}F_{2.77}$	—	5.91 (6)	0.694 (5)	—	—
	($T < 685 K$)				
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	430	4.49 (7)	0.356 (5)	3.65 (6)	0.284 (6)
$Pr_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	465	4.50 (5)	0.371 (4)	3.72 (6)	0.299 (7)
$Nd_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	470	4.79 (4)	0.409 (3)	3.64 (5)	0.301 (6)

Примечание. *Значения T_c вычислялись по формуле $T_c = (\Delta H_1 - \Delta H_2)/k(\ln A_1 - \ln A_2)$.

**В скобках приведены стандартные отклонения величин.

строго выполняющегося для концентрированных твердых растворов $R_{1-x}M_xF_{3-x}$ ($x \geq 0.05$) с дефектной структурой тисонита [12,14].

2. Результаты и обсуждение

На температурных зависимостях фтор-ионной проводимости для исследованных кристаллов $R_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ и $R_{1-x}Ba_xF_{3-x}$, за исключением $Dy_{0.78}Ca_{0.22}F_{2.78}$ и $Ho_{0.77}Ca_{0.23}F_{2.77}$, наблюдается излом в окрестности температуры T_c (значения T_c указаны в таблице). В области температур до и после T_c зависимости $\sigma(T)$ удовлетворяли уравнению Аррениуса–Френкеля

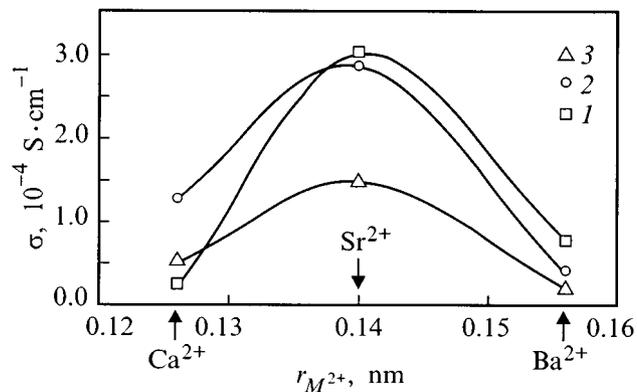
$$\sigma T = A \exp[-\Delta H_{m,v}/kT],$$

где $\Delta H_{m,v}$ — энтальпия активации миграции анионных вакансий. Значения предэкспоненциального множителя A и энтальпии $\Delta H_{m,v}$ сведены в таблицу.

Проанализируем изменение характеристик фтор-ионного переноса в рядах изученных твердых растворов $R_{1-x}M_xF_{3-x}$ ($M = Ca, Ba$). Максимальная электропроводность σ_{max} в твердых растворах $Nd_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ наблюдалась для состава с $x_0 = 0.05$. Последняя величина хорошо совпадает со значениями $x_0 = 0.03-0.07$ [2,12,14-16], найденными для твердых растворов $R_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ($R = La, Ce, Pr, Nd$) и $R_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ ($R = La, Ce$). Для кристаллов $R_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ по мере уменьшения ионного радиуса катиона R^{3+} от La^{3+} до Ho^{3+} рост содержания CaF_2 (показателя нарушения стехиометрии x) приводит к ослаблению фтор-ионного переноса вследствие усиления ион-ионных взаимодействий дефектов. Это полностью подтверждает наши результаты исследований транспортных свойств твердых растворов $R_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ($R = La-Yb, Y$) [5] и $R_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ ($R = Ho, Er, Tm$) [11].

В группе исследованных тисонитовых твердых растворов значения фтор-ионной проводимости для монокристаллов $R_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$ ($R = La, Pr, Nd; M = Ca, Ba$) и $Sm_{0.94}Ca_{0.06}F_{2.94}$ составляют $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ при 293 K. Этот факт позволяет рекомендовать их в качестве анионных твердых электролитов, пригодных для использования в газоанализаторах на F_2 и HF , во фторидселективных мембранах, в электрохимическом генераторе фтора.

На рисунке показано изменение изотермической проводимости от ионного радиуса $r_{M^{2+}}$ в рядах твердых растворов $La_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$, $Pr_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$ и $Nd_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$ ($M = Ca, Sr, Ba$). Значения ионных радиусов даны по системе Шеннона с $r_{F^-} = 0.119 nm$ [17]. Можно видеть, что при рассмотрении суперионного переноса для индивидуальных тисонитовых матриц RF_3 ($R = La, Pr, Nd$) допирование SrF_2 предпочтительнее, чем CaF_2 и BaF_2 .



Изменение проводимости при 293 K в зависимости от ионного радиуса $r_{M^{2+}}$ в рядах твердых растворов $La_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$ (1), $Pr_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$ (2) и $Nd_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$ (3), где $M = Ca, Sr, Ba$.

Существование максимума проводимости в рядах двухкомпонентных твердых растворов $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{F}_{2.95}$, $\text{Pr}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ и $\text{Nd}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ при $M = \text{Sr}$ делает целесообразным исследование электропроводности трехкомпонентных твердых растворов типа $\text{La}_{0.95}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ для получения оптимальных характеристик анионного транспорта. Оптимальное геометрическое согласование допирующих катионов $\text{M}^{2+} + \text{M}'^{2+}$ и матричного катиона R^{3+} будет наблюдаться при максимальной близости среднего ионного радиуса примесных катионов r_{dop} ($r_{dop} = (1-x)r_{\text{M}^{2+}} + xr_{\text{M}'^{2+}}$) к ионному радиусу редкоземельного катиона $r_{\text{R}^{3+}}$.

В [12] нами исследовалось семейство трехкомпонентных твердых растворов $\text{La}_{0.95}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ($0 \leq x \leq 1$), где $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0.140$ nm, $r_{\text{Ba}^{2+}} = 0.156$ nm и $r_{\text{La}^{3+}} = 0.130$ nm. Однако для указанных твердых растворов $r_{\text{La}^{3+}} = 0.130$ nm не попадает в область изменения среднего ионного радиуса примесных катионов r_{dop} : значения r_{dop} изменяются от 0.14 до 0.156 nm. Необходимо продолжить исследования анионного транспорта в титанитовых кристаллах с использованием твердых растворов $\text{La}_{0.95}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.05}\text{F}_{2.95}$, поскольку $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.126$ nm и область изменения r_{dop} от 0.126 до 0.14 nm содержит значение $r_{\text{La}^{3+}} = 0.130$ nm.

Список литературы

- [1] L.E. Nagel, V. O'Keeffe. Ion Transport in Solids / Ed. by W. Van Gool. North Holland, Amsterdam. (1973). P. 165.
- [2] T. Takahashi, H. Iwahara, T. Ishikawa. J. Electrochem. Soc. **124**, 2, 280 (1977).
- [3] A. Roos, J. Schoonman. Sol. Stat. Ionics. **13**, 205 (1984).
- [4] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Кристаллография. **39**, 5, 889 (1994).
- [5] Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. Кристаллография. **41**, 2, 310 (1996).
- [6] Л.П. Отрощенко, В.Б. Александров, Б.А. Максимов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. Кристаллография. **30**, 4, 658 (1985).
- [7] 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).
- [8] А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Изв. АН СССР. Неорганич. матер. **18**, 1, 135 (1982).
- [9] A.F. Aalders, A. Polman, A.F.M. Arts, H.W. de Wijn. Sol. Stat. Ionics. **9-10**, 539 (1983).
- [10] International Tables for Crystallography / Ed. by T. Hahn. Dordrecht. (1983). 678 p.
- [11] Н.И. Сорокин, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев. Кристаллография. **40**, 6, 1039 (1995).
- [12] Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, О.И. Лямина, Б.П. Соболев. ФТТ **40**, 4, 658 (1998).
- [13] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Сорокин. ФТТ **25**, 6, 1748 (1983).
- [14] A. Roos, F.C.M. van Pol. R. Keim, J. Schoonman. Sol. Stat. Ionics. **13**, 191 (1984).
- [15] И.В. Мушин, О.В. Глумов, Ю.В. Амелин. ЖПХ **53**, 7, 1474 (1980).
- [16] H. Geiger, G. Shon, H. Strook. Sol. Stat. Ionics **13**, 205 (1985).
- [17] R.D. Shannon. Acta Cryst. **A32**, 5, 751 (1976).