

Исследование подвижности носителей заряда в суперионном проводнике $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ 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 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ со структурой тисонита (пространственная группа $P\bar{3}c1$) в диапазонах частот 10^{-1} – 10^7 Hz и температур 133–273 К. 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, $\mu_{\text{mob}} = 1.5 \cdot 10^{-7}$ cm²/(sV) при комнатной температуре (293 К, 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 ($3M$ — щелочно-земельные 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 супериониках используются разные математические формализмы: комплексные функции импеданса $Z^*(\omega)$, адмитанса $Y^*(\omega) = [Z^*(\omega)]^{-1}$, диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ и электрического модуля $M^*(\omega) = [\epsilon^*(\omega)]^{-1}$, 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 $\text{La}_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) [10,11], $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ [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 исследований, тисонитовый твердый раствор состава $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.05$) относится к наиболее проводящим фторидным суперионным проводникам.

Целью настоящей работы является исследование спектров электрического модуля и расчет подвижности носителей заряда для монокристалла суперионика $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$.

2. Эксперимент

Монокристаллы $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ 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} Ω при напряжении 30 mV. В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber. Площадь электродов составляла 75 mm². 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

$$M^*(\omega) = i\omega C_0 Z^*(\omega), \quad (1)$$

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

Электрический модуль можно представить в виде [5,7]

$$M^*(\omega) = M_s \int_0^\infty [i\omega\tau_0 / (1 + i\omega\tau_0)] g(\tau) d\tau, \quad (2)$$

где $M_s = 1/\epsilon_s$, 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].

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 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ 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]:

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

где параметр $\alpha = 2\theta/\pi$ характеризует отклонение от поведения Дебая, M_s и M_∞ отвечают значениям элек-

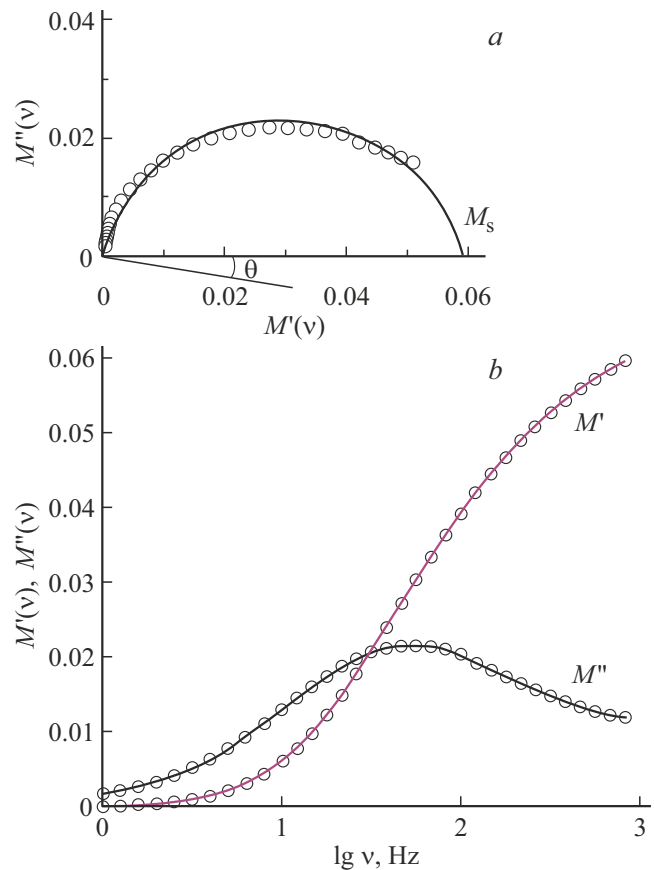


Рис. 1. а) Диаграмма электрического модуля $M^*(\nu)$ в комплексной плоскости M' , M'' и б) частотные зависимости $M'(\nu)$, $M''(\nu)$ для суперионного проводника $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ в диапазоне частот 1 – $1 \cdot 10^3$ Hz при 152.6 K. Угол депрессии θ для годографа электрического модуля равен 14° .

трического модуля на нулевой и бесконечной частоте соответственно. В области измеренных температур значения параметра α для кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ равны 0.1 – 0.25 .

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

$$\epsilon_s = 1/M_s. \quad (4)$$

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

Частотные зависимости мнимой части комплексного модуля $M''(\nu)$ кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ 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 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ приведены в таблице, а их температурная зависимость показана на рис. 3.

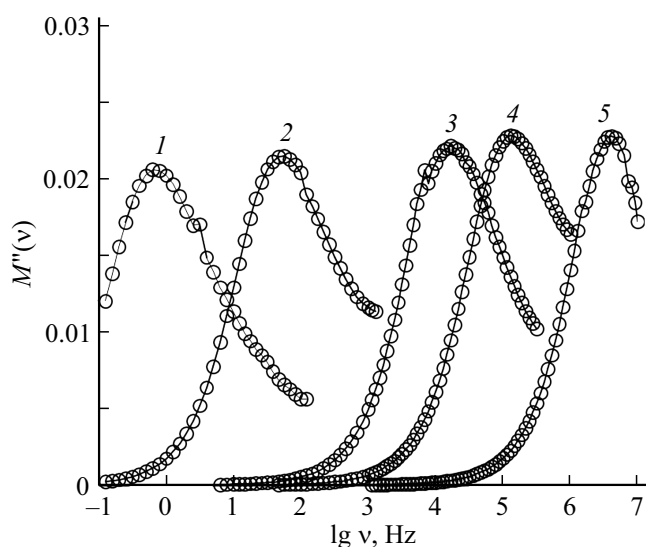


Рис. 2. Частотные зависимости мнимой части $M''(\nu)$ для суперинного проводника $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$: кривая 1 — 132.8 K, 2 — 152.6 K, 3 — 191.2 K, 4 — 210.5 K, 5 — 254.6 K.

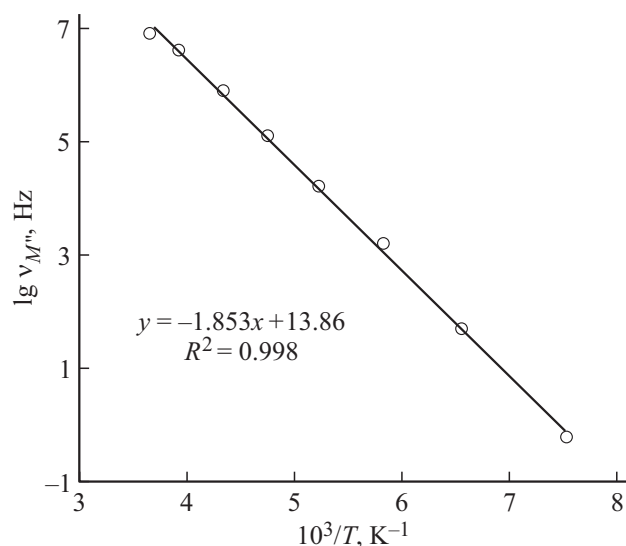


Рис. 3. Температурная зависимость релаксационных максимумов $\nu_{M''}(T)$ для суперинного проводника $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$.

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 энthalпии активации для подвижных ионов в предположении выполнения условия $\nu_h \approx \nu_{M''}$ [9].

Температурная зависимость частоты прыжков ν_h носителей заряда для кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ соответствует уравнению Аррениуса:

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

где ν_0 — предэкспоненциальный множитель частоты прыжков и ΔH_h — энthalпия активации прыжков анион-

Объемное сопротивление R_b и частота релаксационного пика $\nu_{M''}$ на зависимости $M''(\nu)$ для монокристалла суперинника $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$

T, K	R_b, Ω	$\lg \nu_{M''}, \text{Hz}$
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

ных носителей. Рассчитанные параметры уравнения (5) равны $\nu_0 = 7.2 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ и $\Delta H_h = 0.37 \pm 0.02 \text{ eV}$.

Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными для прыжкового движения носителей заряда, рассчитанными в рамках метода Алмонда–Веста для переменного тока проводимости $\sigma_{ac}(\nu)$ этого кристалла [20]: $\nu_0 = 1.9 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ и $\Delta H_h = 0.37 \pm 0.03 \text{ eV}$. Для двух подходов наблюдается полное совпадение в значениях энthalпий 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:

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

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

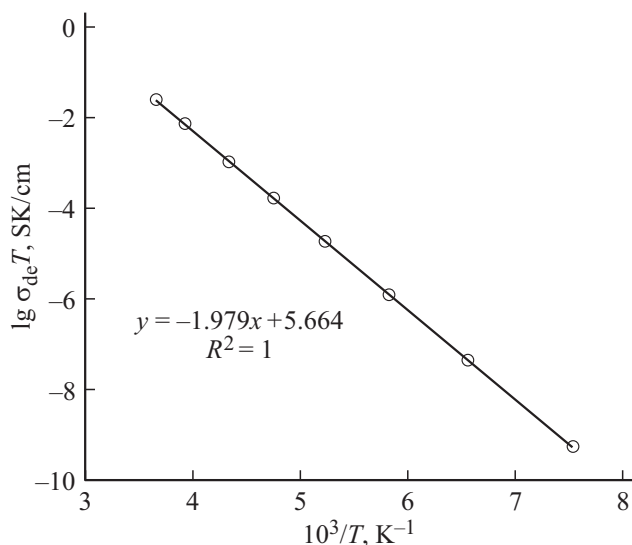
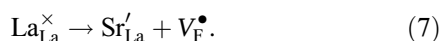


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ для суперинного проводника $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$.

Как отмечено в [22], в пределах экспериментальной точности наблюдается совпадение энthalпии активации частоты прыжков и ионной проводимости для суперионика $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$: $\Delta H_h = \Delta H_\sigma$. 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:



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

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

где d — расстояние прыжков носителей заряда.

В структуре тисонита ионы фтора распределены по трем кристаллографическим позициям пространственной группы $P3c1$ 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_2 , F_3 . 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 К 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 $\nu_h = 3.1 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ и $\mu_{\text{mob}} = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{sV})$.

4. Заключение

Исследованы спектры комплексного электрического модуля $M^*(\nu) = M' + iM''$ для суперионного проводника $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$. 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 энthalпии активации прыжков носителей заряда $\Delta H_h = 0.37 \pm 0.02 \text{ eV}$ и частота прыжков $\nu_0 = 7.4 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$. Средняя частота прыжков и подвижность носителей заряда при комнатной температуре (293 K, экстраполяция) равны $\nu_h = 3.1 \cdot 10^7 \text{ Hz}$, $\mu_{\text{mob}} = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{sV})$ соответственно.

Обнаружено, что диэлектрические характеристики суперионного проводника $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$, 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-Шниц, И.В. Мурин. *Ионика твердого тела*, т. 1. Санкт-Петербургский университет, СПб (2000). с. 616.
- [7] P.B. Macedo, C.T. Moynihan, 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. Kiesel, 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. Мулин. *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