

# 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  $10^{-1} - 10^7 \text{ Hz}$  и температур  $133 - 273 \text{ K}$ . 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 энталпии активации ионного переноса, которые составляют  $\nu_h = 3.1 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ ,  $\mu_{\text{mob}} = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{sV})$  при комнатной температуре ( $293 \text{ K}$ , экстраполяция) и  $\Delta H_h = 0.37 \pm 0.02 \text{ eV}$  соответственно.

**Ключевые слова:** диэлектрическая спектроскопия, суперионики, фторид лантана, фторид стронция, структура тисонита, комплексный электрический модуль. **в статье три формулы под номером (6) !!!**

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60546.39-25

## 1. Введение

Нестехиометрические фазы  $R_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$  со структурой тисонита (тип  $\text{LaF}_3$ ), образующиеся в конденсированных бинарных системах  $MF_2 - RF_3$  ( $3M$  — щелочноzemельные элементы Ca, Sr, Ba и  $15R$  — редкоземельные элементы La–Lu и Y, за исключением Pm, Sc), являются передовыми фторпроводящими суперионными проводниками [1–4]. Фазы  $R_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$  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 суперионах используются разные математические формализмы: комплексные функции импеданса  $Z^*(\omega)$ , аддmittанса  $Y^*(\omega) = [Z^*(\omega)]^{-1}$ , 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 исследованияnanoфторидов  $\text{La}_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [10,11],  $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$  [12] и стекол на основе  $\text{ZrF}_4$  [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  $R_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$  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  $10^{-1}-10^7\text{ Hz}$  и сопротивлений  $1-10^{10}\Omega$  при напряжении  $30\text{ mV}$ . В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber. Площадь электродов составляла  $75\text{ mm}^2$ . Измерения выполнены в вакууме ( $\sim 10^{-3}\text{ Pa}$ ) в температурном интервале  $133-273\text{ K}$ . 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  $M_s = 1/\epsilon_s$ ,  $\epsilon_s$  — статическая (на нулевой частоте) диэлектрическая постоянная,  $g(\tau)$  — функция распределения времен диэлектрической релаксации,  $\tau_0$  — 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].

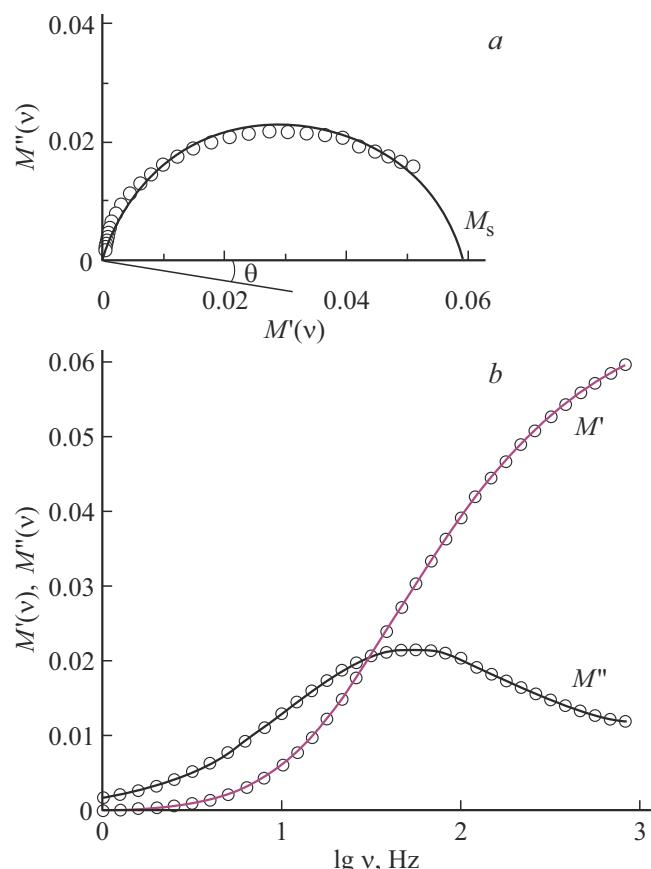
### 3. Результаты и их обсуждение

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  $152.6\text{ K}$ . 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  $\theta$ . 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  $M_\infty$  отвечают значениям элек-



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

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

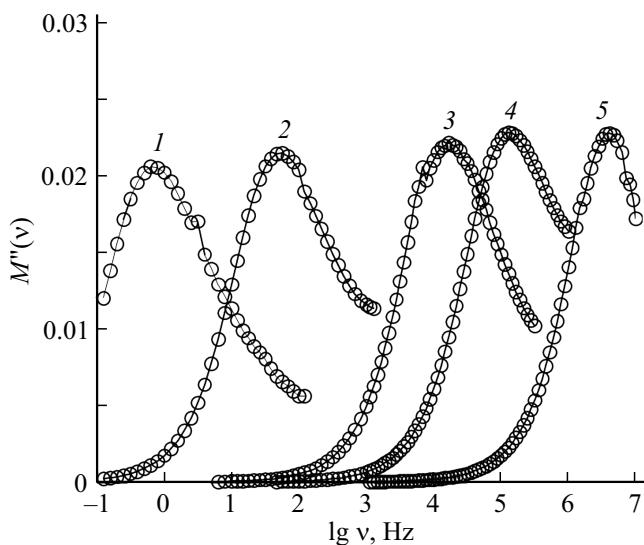
Низкочастотная отсечка годографа  $M^*(\nu)$  на оси абсцисс  $M_s$  позволяет определить статическую диэлектрическую проницаемость:

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

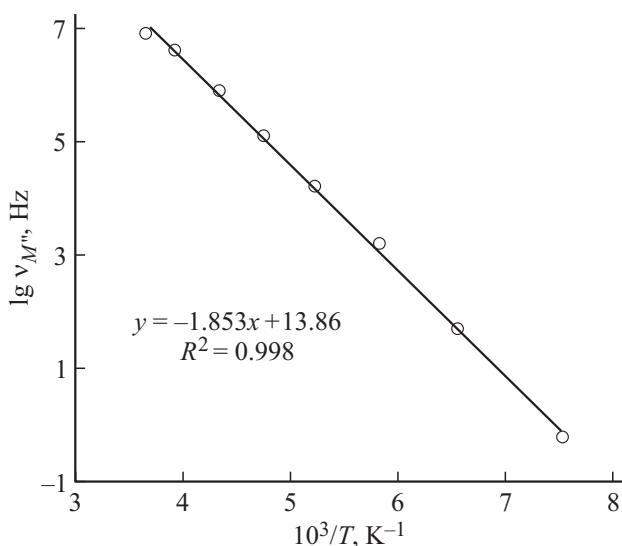
Значения статической проницаемости  $\epsilon_s$  в интервале температур  $133-210\text{ K}$  составляют  $17 \pm 1$ . Можно видеть, что они являются типичными для кристаллов с ионной химической связью.

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  $133-255\text{ K}$  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 суперионного 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 суперионного 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 энталпии активации для подвижных ионов в предположении выполнения условия  $\nu_h \approx \nu_{M''}$  [9].

Температурная зависимость частоты прыжков  $\nu_h$  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  $\nu_0$  — предэкспоненциальный множитель частоты прыжков и  $\Delta H_h$  — энталпия активации прыжков анион-

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

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

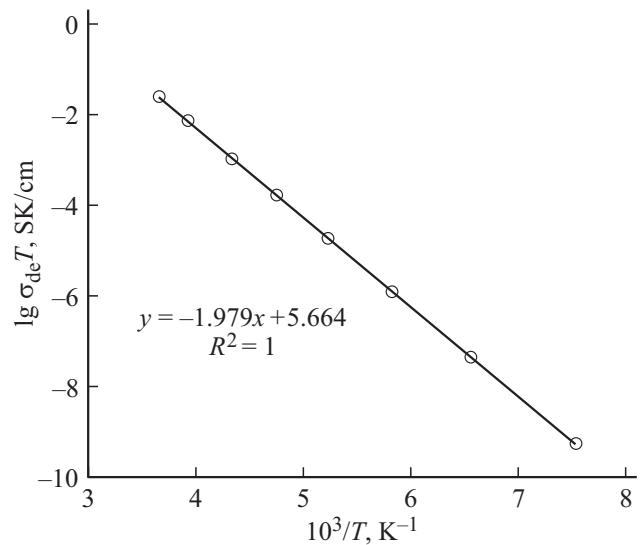
ных носителей. Рассчитанные параметры уравнения (5) равны  $\nu_0 = 7.2 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$  и  $\Delta H_h = 0.37 \pm 0.02 \text{ eV}$ .

Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными для прыжкового движения носителей заряда, рассчитанными в рамках метода Алмонда–Веста для переменно-токовой 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 энталпий  $\Delta H_h$ , а различие в оценках множителя  $\nu_0$  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 энталпия активации ионной проводимости  $\Delta H_\sigma = 0.39 \pm 0.01 \text{ eV}$ .



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

Как отмечено в [22], в пределах экспериментальной точности наблюдается совпадение энталпии активации частоты прыжков и ионной проводимости для суперионаика  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ :  $\Delta H_h = \Delta H_\sigma$ . 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  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  в кристаллической решетке тисонита:



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

Связь между подвижностью  $\mu_{\text{mob}}$  носителей заряда и частотой их прыжков  $v_h$  задается уравнением Нернста–Эйнштейна

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

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 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  $\text{LaF}_3$ , равное 0.27 nm, можно рассчитать методом экстраполяции значения частоты прыжков и подвижности носителей заряда при комнатной температуре (293 К). Тогда, в соответствии с уравнениями (5) и (6), их значения равны  $v_h = 3.1 \cdot 10^7$  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 энталпия 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  $v_h = 3.1 \cdot 10^7$  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-Шиц, 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. 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