

# 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  $R_{1-x}Ca_xF_{3-x}$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ ) и  $R_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  ( $R = La, Pr, Nd$ ) 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  $RF_3$  ( $R = La, Pr, Nd$ ) 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),  $M = Ca, Sr, Ba$ ), 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  $R_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  ( $R = La-Yb, Y$ ),  $R_{1-x}Ca_xF_{3-x}$  ( $R = Ho, Er, Tm$ ) 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  $M = Ca, Ba$ .

## 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  $\sim 10$  mm и длиной 15–25 mm (составы указаны по шихте). Скорость опускания графитовых тиглей составляла  $5.2 \pm 0.2$  mm/h. Принадлежность выращенных кристаллов к структурному типу тисонита подтверждена рентгенографически.

Образцы для кондуктометрических исследований имели форму цилиндров диаметром 12 mm и высотой  $\sim 5$  mm. Электропроводность  $\sigma$  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  $\sigma$ , 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

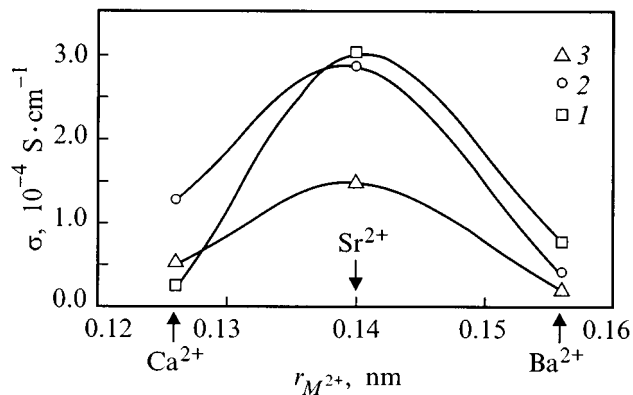
$$\sigma T = A \exp[-\Delta H_{m,v}/kT],$$

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  $\sigma_{max}$  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  $\text{R}^{3+}$  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  $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0.140 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Ba}^{2+}} = 0.156 \text{ nm}$  и  $r_{\text{La}^{3+}} = 0.130 \text{ nm}$ . Однако для указанных твердых растворов  $r_{\text{La}^{3+}} = 0.130 \text{ nm}$  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  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.126 \text{ nm}$  и область изменения  $r_{dop}$  от 0.126 до 0.14 nm содержит значение  $r_{\text{La}^{3+}} = 0.130 \text{ nm}$ .

## 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. Мурин, О.В. Глумов, Ю.В. Амелин. ЖПХ **53**, 7, 1474 (1980).
- [16] H. Geiger, G. Shon, H. Strok. Sol. Stat. Ionics **13**, 205 (1985).
- [17] R.D. Shannon. Acta Cryst. **A32**, 5, 751 (1976).