

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.135.4

Посвящается памяти В.Г. Васильченко

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ γ -ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$

© 2012 г. Н. И. Сорокин, Б. П. Соболев

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: fluorides@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 29.08.2011 г.

Исследована электропроводность монокристаллов суперионного проводника $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$, подвергнутого радиационному облучению γ -квантами (источник γ - ^{60}Co , доза 2×10^6 рад). Показано, что радиационные дефекты не оказывают существенного влияния на величину ионной проводимости нестехиометрических кристаллов $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$, которая обусловлена гетероэлектронными замещениями катионов La^{3+} катионами Ba^{2+} .

ВВЕДЕНИЕ

Нестехиометрические монокристаллы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$; $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $y \leq 0.15$) на основе тисонитовых матриц RF_3 (тригональная сингония, пр. гр. $P\bar{3}c1$) являются суперионными проводниками с высокой анионной проводимостью (σ). Для $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ характерна немонотонная зависимость σ от концентрации примесного компонента MF_2 [1–3]: максимальное значение $\sigma = 5 \times 10^{-4}$ См/см при 20°C наблюдается у кристаллов с ~5 мол. % MF_2 . Кроме электролитических свойств кристаллы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ обладают хорошими технологическими характеристиками: отсутствие фазовых переходов, низкая электронная проводимость, термическая и химическая стабильность. Эти фторидные суперионники используют в газовых и жидкостных сенсорах на фтор и твердотельных гальванических батареях [4, 5]. Для ряда практических применений важно знать поведение эксплуатационных характеристик (в данном случае – ионной проводимости) суперионного кристалла в экстремальных условиях. Одним из таких возможных условий функционирования химических сенсоров на фтор может быть работа в полях радиации.

Цель работы – исследование влияния радиационного (γ -кванты) облучения на ионную проводимость монокристаллов $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

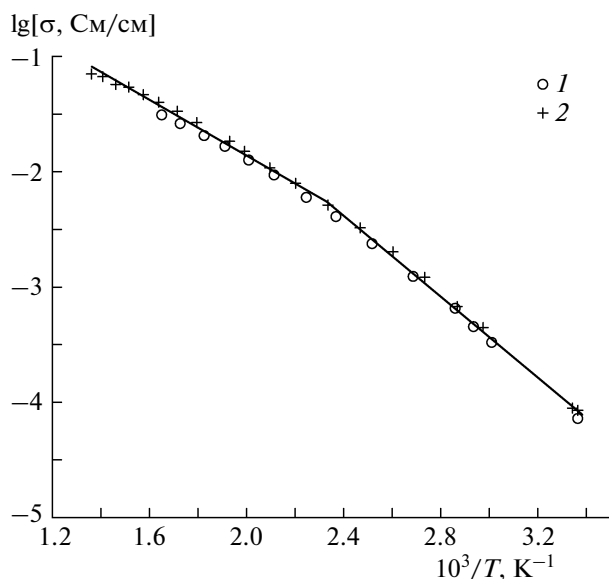
Нестехиометрические монокристаллы $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ получены из расплава методом Бриджмена и структурно аттестованы в Институте кристалло-

графии РАН. Рост кристаллов проводили в установке КРФ-1 (конструкция и изготовление СКБ ИК РАН) с резистивным нагревом; все элементы теплового узла выполнены из графита. Осевой температурный градиент между горячей и холодной зонами печи составлял 30 град/см; радиальный градиент в ростовой зоне < 5 град/см. Скорость опускания графитового тигля (примерно соответствует скорости роста кристаллов) выбрана 5.2 ± 0.2 мм/ч. Для подавления пирогидролитического роста кристаллов проводился во фторирующей атмосфере продуктов пиролиза тетрафторэтилена.

Выращенные монокристаллические булы представляли собой цилиндры длиной 40–50 и диаметром 12 мм. Потери вещества в процессе выращивания составили < 2.5% от массы шихты. Из булы вырезали образцы в виде куба со стороной 5 мм. Ориентировка образцов не проводилась, поскольку анизотропия проводимости монокристаллов $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ незначительна [2] и в первом приближении ею можно пренебречь. Кристаллы $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ прозрачны в видимом диапазоне спектра.

Облучение γ -квантами кристаллов $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ проводилось в Институте физики высоких энергий РАН (Протвино). Доза облучения составляла 2×10^6 рад (источник γ - ^{60}Co). После γ -облучения кристаллы приобретали светло-коричневую окраску.

Ионная проводимость монокристаллов находилась из анализа частотных зависимостей комплексного импеданса в диапазоне частот 5 Гц–500 кГц (импедансметр Tesla VM-507). В качестве электродов использовали графитовую пасту Dag-580. Электрофизические измерения прово-



Температурные зависимости ионной проводимости монокристаллов $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$: 1 – 0 рад, 2 – 2×10^6 рад ^{60}Co - γ .

дили в вакууме 10^{-1} Па в интервале температур 20–450°C.

На рисунке показана температурная зависимость σ облученного кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$. На кривой $\sigma(T)$ наблюдается излом при $T_{\text{изл}} = 430$ К, и она разбивается на два участка. Температурная зависимость σ на каждом участке описывается уравнением типа Аррениуса $\sigma = (A/T)\exp(-\Delta H/kT)$, где A – предэкспоненциальный множитель проводимости, ΔH – энтальпия активации миграции носителей заряда. На рисунке приведены данные [3] по ионной проводимости исходного кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$. Можно видеть, что значения σ исходного и облученного кристаллов хорошо сов-

падают: $\sigma = 7 \times 10^{-5}$ См/см при 293 К. Носителями заряда в нестехиометрических кристаллах $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ являются вакансии фтора, образующиеся вследствие гетеровалентных замещений катионов La^{3+} катионами Ba^{2+} . Энтальпия активации миграции вакансий фтора $\Delta H = 0.28$ эВ при $T > T_{\text{изл}}$ и $\Delta H = 0.38$ эВ при $T < T_{\text{изл}}$.

Таким образом, радиационные дефекты, об образовании которых свидетельствует окрашивание кристаллов, не оказывают существенного влияния на ионную проводимость монокристаллов суперионного проводника $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ при его облучении γ -квантами дозой 2×10^6 рад. Ионный транспорт и в γ -облученных кристаллах $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ определяется подвижными вакансиями фтора, возникающими вследствие гетеровалентных замещений катионов La^{3+} катионами Ba^{2+} . Полученные результаты указывают на возможность использования тисонитовых фторидных супериоников в качестве кристаллических элементов устройств (сенсоров, сцинтилляторов и др.), работающих в условиях повышенной радиации.

Авторы выражают благодарность Е.А. Кривандиной и З.И. Жмуровой (Институт кристаллографии РАН) за выращивание монокристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takashahi T., Iwahara H., Ishikawa T. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 280.
2. Roos A., van de Pol F.C.M., Keim R., Schoonman J. // Solid State Ionics. 1984. V. 13. P. 191.
3. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Фистуль В.И и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 4. С. 638.
4. Fergus J.W. // Sens. Actuators. B. 1997. V. 42. P. 119.
5. Потанин А.А. // Журн. Всерос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т. 45. № 5–6. С. 58.