

# ПРОДОЛЬНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{LaF}_3/\text{SrF}_2$

Банщиков А.Г.<sup>1</sup>, Вергентьев Т.Ю.<sup>2</sup>, Королева Е.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>-ФТИ им. А.Ф.Иоффе, г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>- Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г.  
Санкт-Петербург

*The work was performed under the government order of the Ministry of Education and  
Science of RF...*

# СУПЕРИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ

**1833 г.- Фарадей** провёл измерения проводимости твёрдых солей на основе сульфида серебра

**1926 г. - Френкель** предложил междуузельные катионы и катионные вакансии как механизм ионных транспортных процессов в твёрдых телах.

## «Собственные дефекты»

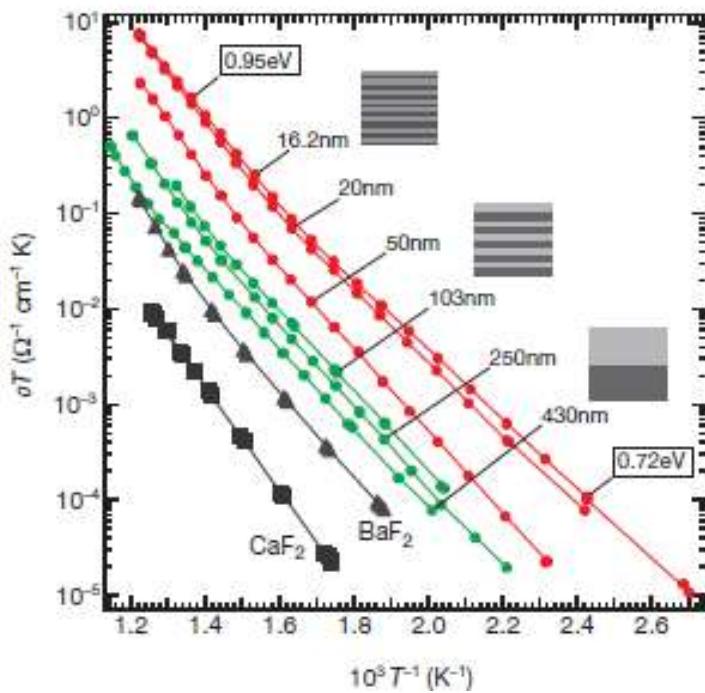
- «дефекты по Френкелю». Нитраты щелочных металлов и галогениды серебра .
- «антифренкелевские дефекты» - анионные вакансии и междуузельные анионы. Фториды щелочноземельных элементов .
- «дефекты Шоттки»- равновесный уход катионов и анионов из объёма кристалла на поверхность, Щелочногалоидные кристаллы.

## «Примесная разупорядоченность»

Возникновение дефектов обусловлено необходимостью компенсации избыточного заряда содержащихся в них иновалентных примесей.

Условно к суперионным проводникам относятся соединения с удельной проводимостью выше  **$10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$**  и низкими энергиями активации  **$E_a < 0.4 \text{ эВ}$**

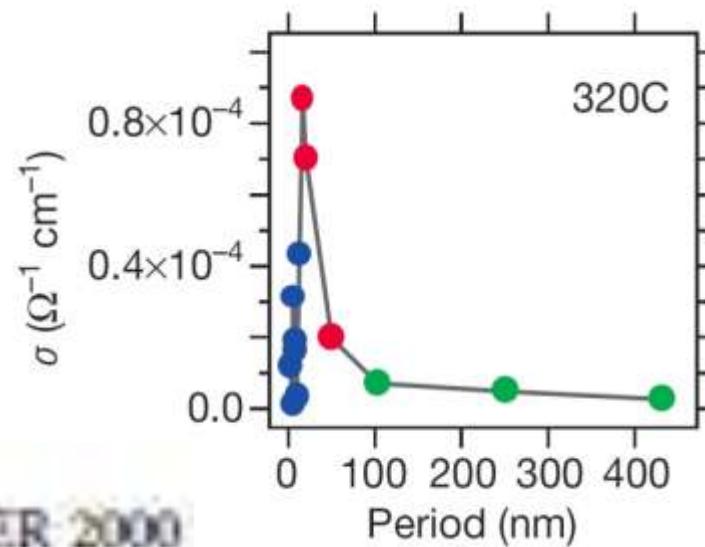
# МОТИВАЦИЯ



## Mesoscopic fast ion conduction in nanometre-scale planar heterostructures

N. Sata, K. Eberman\*, K. Eberl & J. Maier

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 70569 Stuttgart, Germany



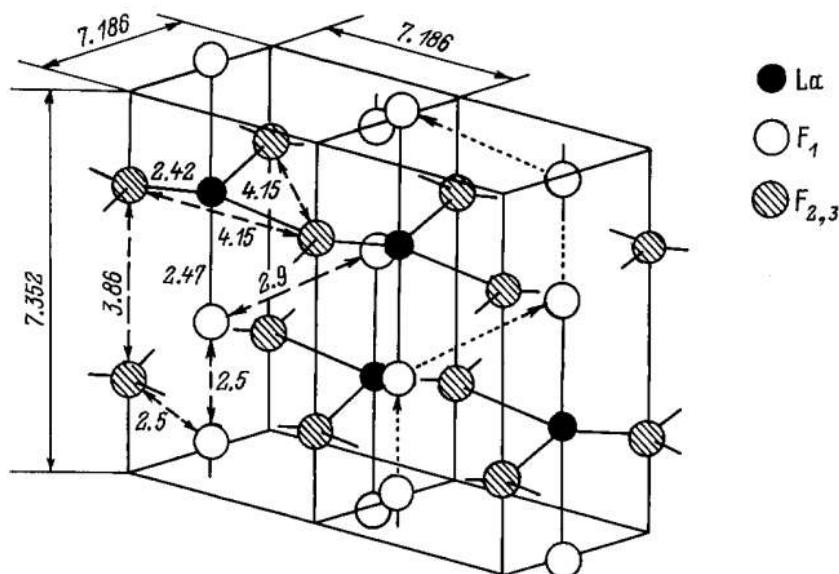
NATURE | VOL. 408 | 21/12 DECEMBER 2000

# Фторид лантана $\text{LaF}_3$

$\text{LaF}_3$  имеет структуру **тисонита**. тригональную симметрию с пространственной группой

$P\bar{3}c1$

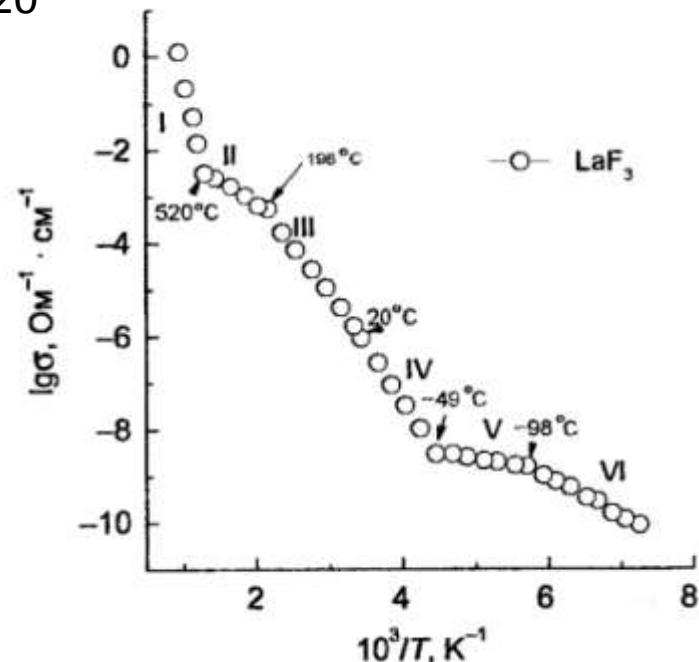
$a = 7.1835 \text{\AA}$ ,  $b = 7.1835 \text{\AA}$ ,  
 $c = 7.3504 \text{\AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$



Уравнение Аррениуса – Френкеля для ионной проводимости

$$\sigma T = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}},$$

Проводимость  $\text{LaF}_3$



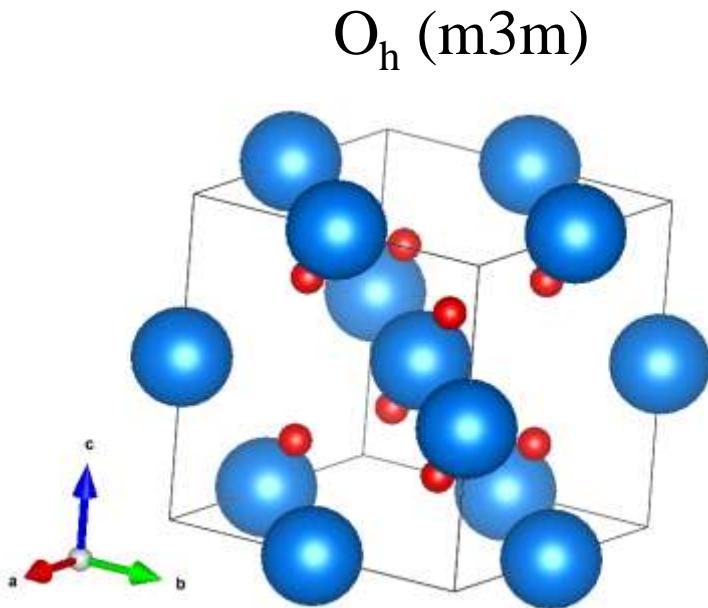
область III -  $E_a = 0.43 \text{эВ}$

область II -  $E_a = 0.3 \text{эВ}$

А.К. Иванов-Щиц, И.В. Мурин Ионика твёрдого тела. Т.2. С.995 (2009)

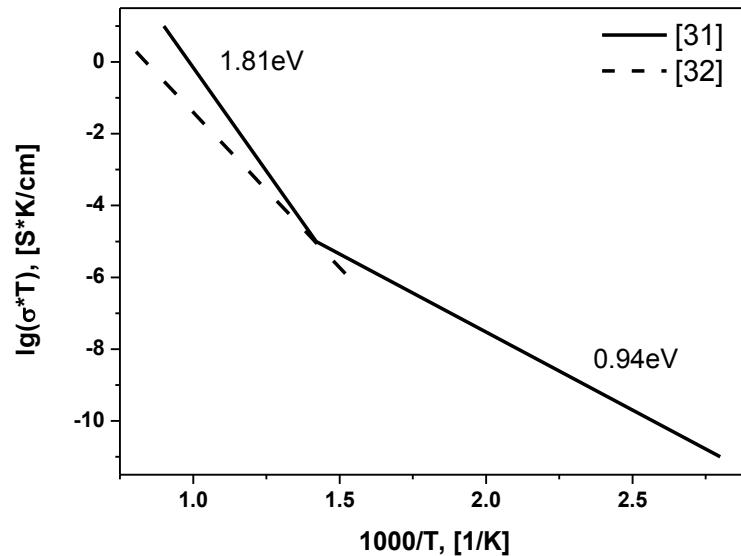
# Фторид стронция $\text{SrF}_2$

$\text{SrF}_2$  имеет структуру **флюорита** –  
гранецентрированная кубическая  
решетка пространственная группа



Синие шары – атомы стронция,  
красные – атомы фтора

Постоянная решётки  $a=5.80 \text{ \AA}$

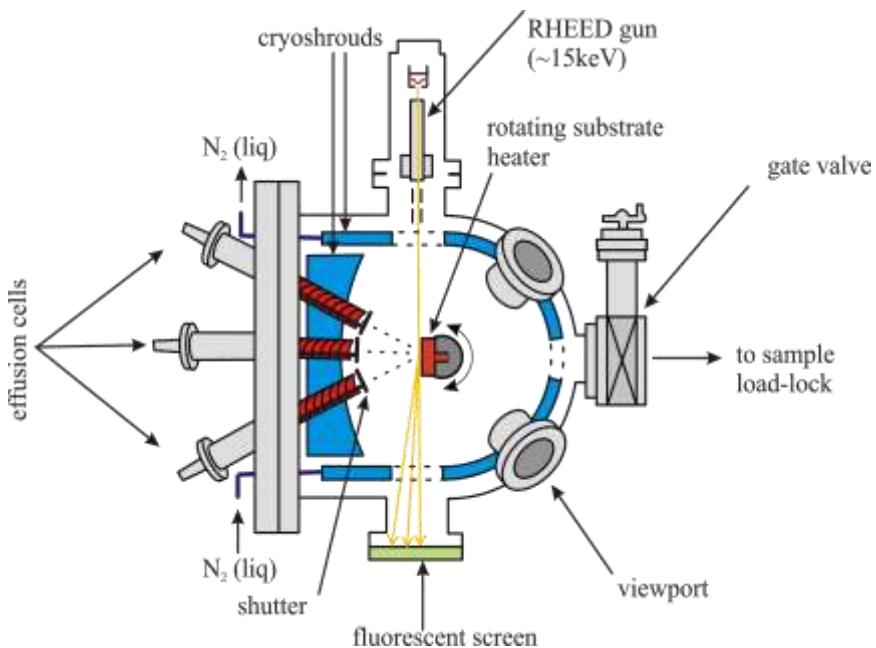


Электрическая проводимость кристалла  $\text{SrF}_2$ .

Ballmann W., Görlich P., Hauk W., Mothes H.  
*Physica status solidi (a)*, Vol.2, №1 – p.157-170. (1970)

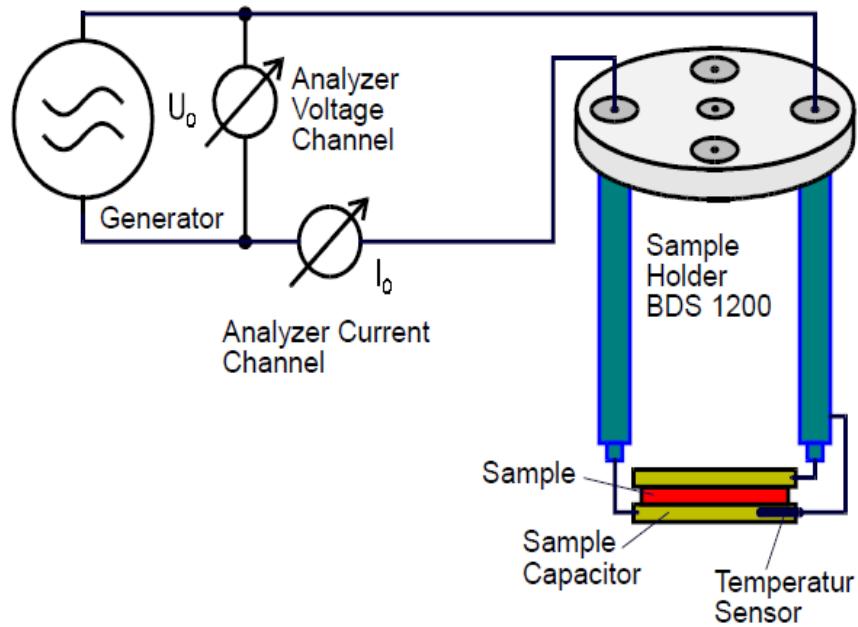
# Экспериментальные методики

## Установка молекулярно-лучевой эпитаксии



- Одновременный рост нескольких материалов
- Контроль качества кристаллической структуры в процессе роста

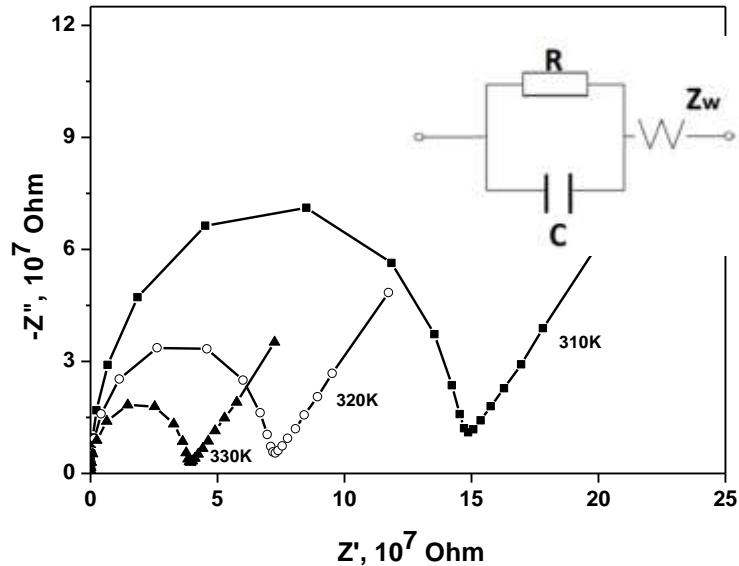
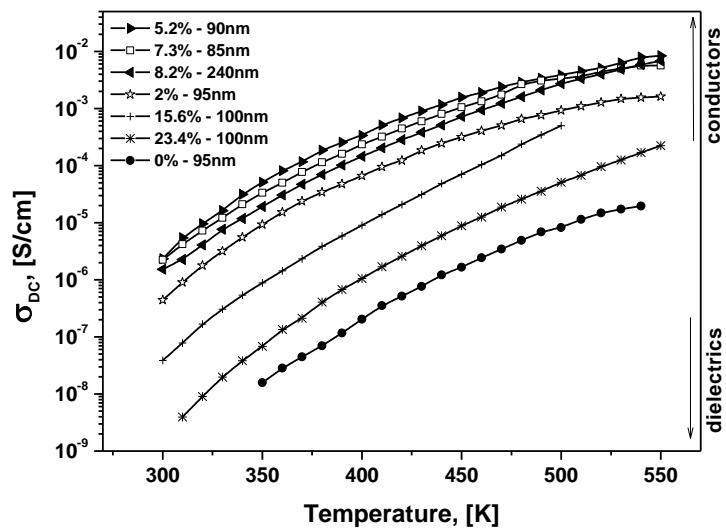
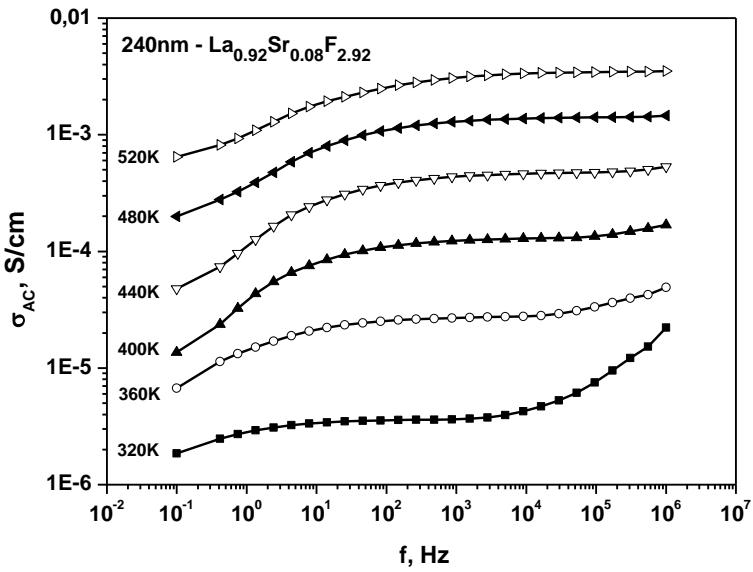
## Широкополосный диэлектрический спектрометр Novocontrol BDS80



$$Z^* = \frac{U^*}{I^*} = Re^{i\Delta\phi}$$

$$f \in 10^{-6} \div 10^7 \text{ Гц}$$
$$T \in 100 \div 600 \text{ K}$$

# Определение DC-проводимости из AC-измерений



$$\sigma_{DC} = \frac{1}{R_V S}$$

$$Z_w = W(1-j)\omega^{-\frac{1}{2}}$$

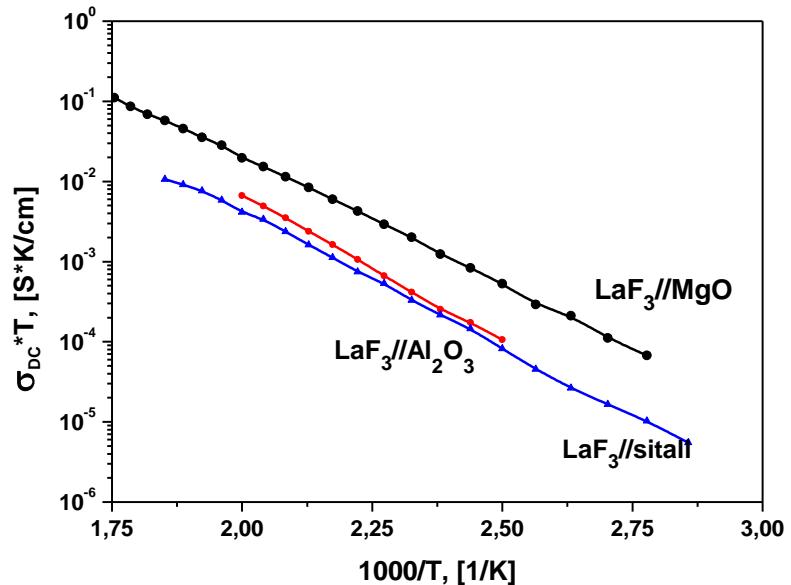
$d$  – расстояние между электродами,  $S$  – площадь под электродом

# Выбор материала подложки

Традиционные **Si, CaF<sub>2</sub>** – не подходят для  
электрических измерений

**Ситалл** – аморфные пленки

Лейкосапфир **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**- поликристаллические  
**MgO** (100)  $a=4,2 \text{ \AA}$  –  
моноокристаллические!!!

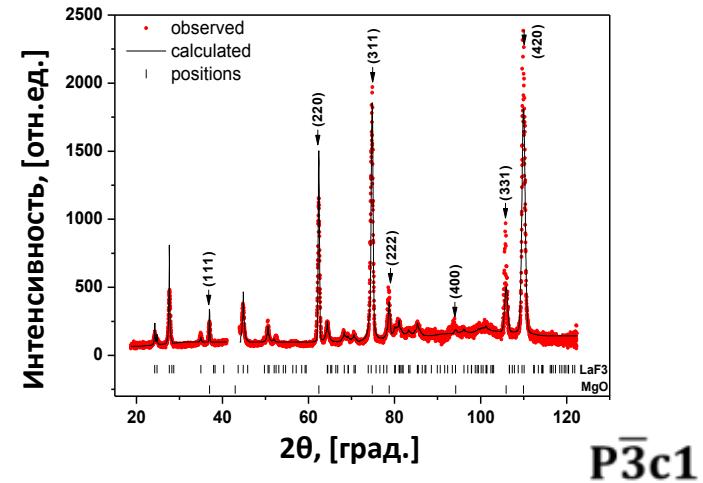
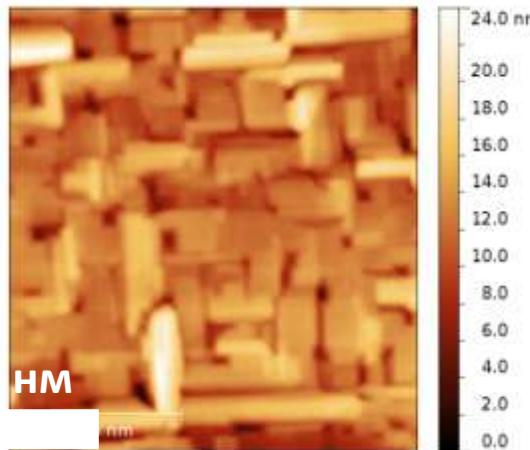
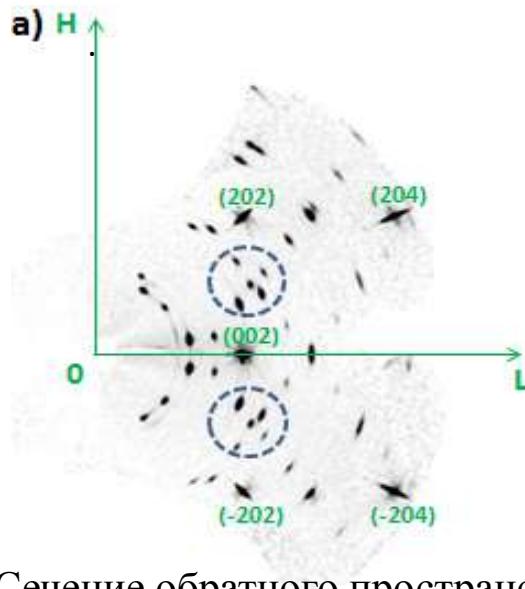


Т. Ю. Вергентьев, Е. Ю. Королева, А. Г. Банщиков, Н. С. Соколов, А. Г. Чибисов  
// ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2013, том 49, № 8, с. 872–877

# Плёнка LaF<sub>3</sub> на MgO(100)

LaF<sub>3</sub> на MgO(100):

$$\left( \frac{2 \cdot a_{MgO}}{c_{LaF_3}} - 1 \right) \simeq 13\%$$



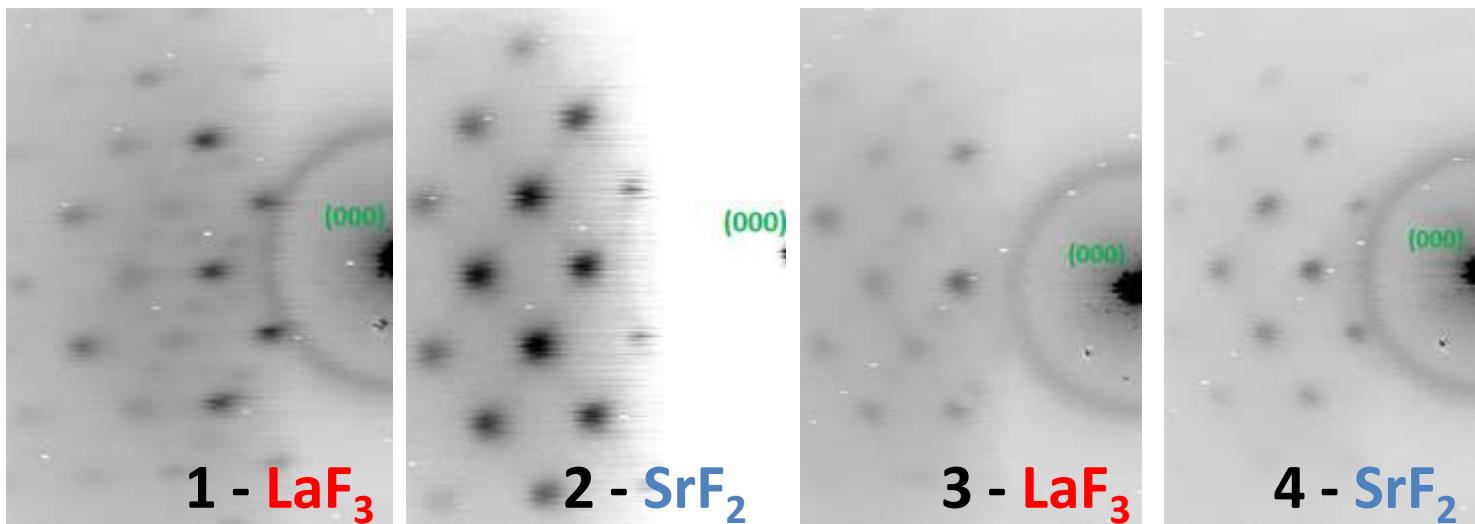
Сечение обратного пространства  
плоскостью (H0L)

AFM image

- Плёнка LaF<sub>3</sub> на MgO(100) - монокристаллическая с наличием двойников
- Тригональная структура LaF<sub>3</sub> с пространственно группой P $\bar{3}$ c1, как и для объёмного вещества

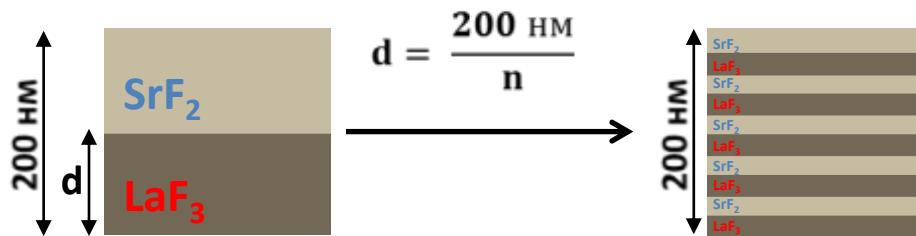
# Кристаллическая структура слоёв LaF<sub>3</sub>/SrF<sub>2</sub>

$$\text{LaF}_3 \text{ на SrF}_2 : \quad \left( \frac{\sqrt{2} \cdot a_{\text{SrF}_2}}{c_{\text{LaF}_3}} - 1 \right) \simeq 10\%$$



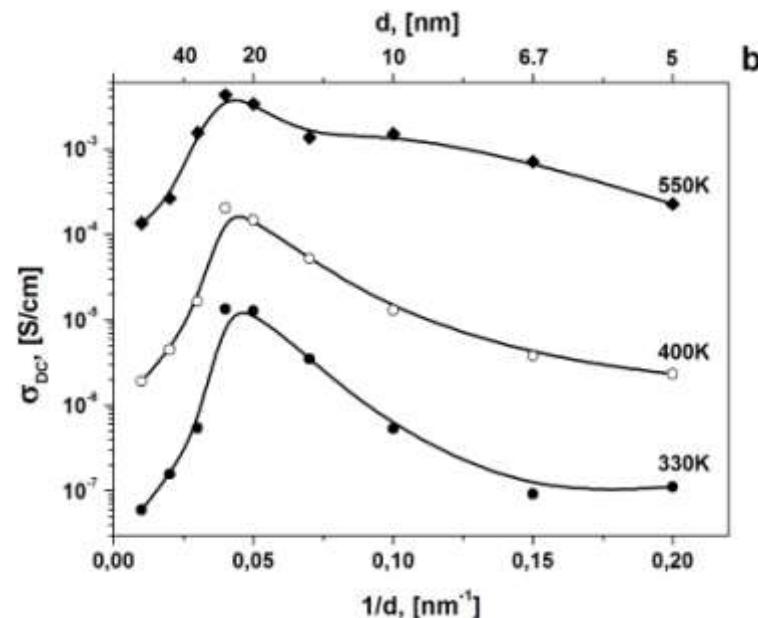
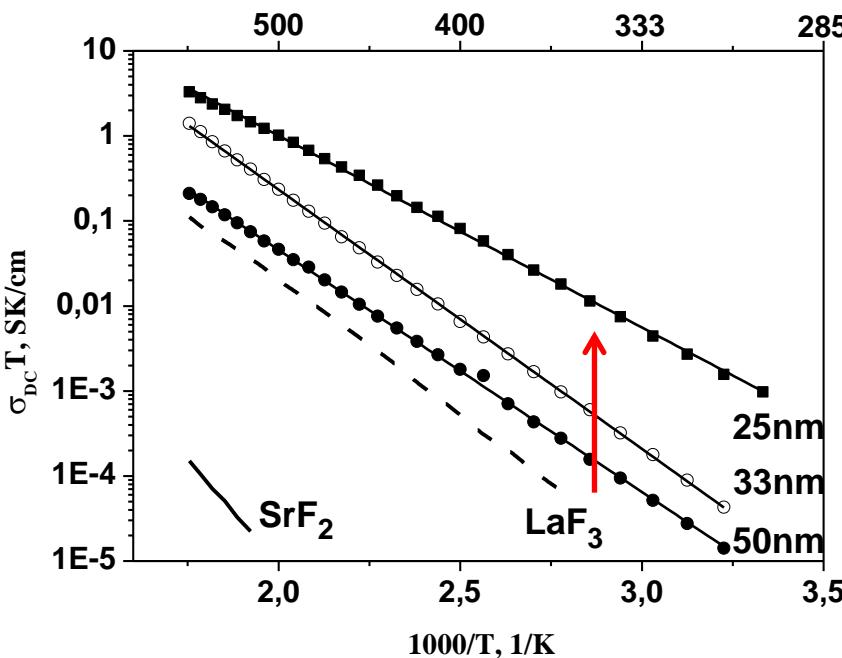
- Все слои гетероструктуры являются монокристаллическими
- У разных слоёв гетероструктуры сохраняется своя кристаллическая структура
- Слой SrF<sub>2</sub> растёт в кубической фазе

# Влияние толщины слоя



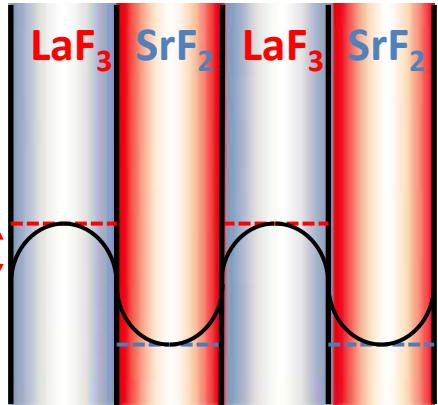
Температура, [К]

$n = 2, 4, 6, 8, 10, 14, 20, 30, 40$

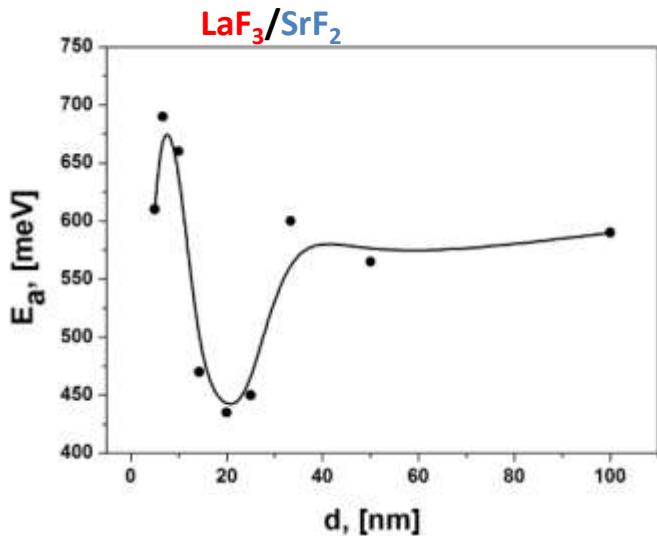
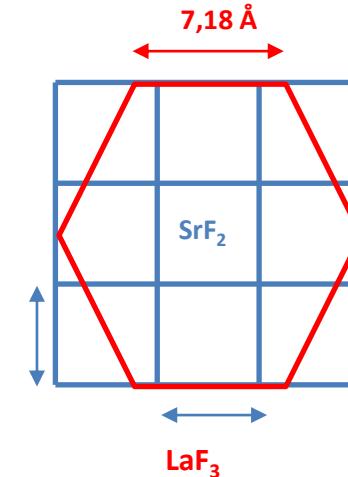


In ultrathin film of oxide ion conductor the conductivity of epitaxial YSZ ( $\text{ZrO}_2 + 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ) thin film increased about 150 times when thickness decreased from 60 to 15 nm and attributed to the residual stress caused by misfit in crystal lattice of film and substrate.

Kosacki I., Rouleau C.M., Becher P.F. Bentley J., Lowndes D.H. 2004. *Electrochim. Solid-State Lett.* **7** A459, 2005. *Solid State Ion.* **176** 1319



$$\left( \frac{\sqrt{2} \cdot a_{SrF_2}}{c_{LaF_3}} - 1 \right) \simeq 10\%$$



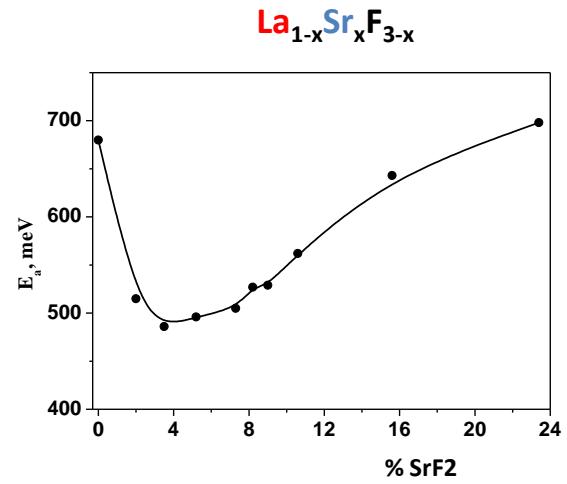
Dilatative strain (extended lattice) in the  $LaF_3$  interface region can result to increased conductivity of heterostructure as in defect perovskites

Ishihara T. 2014. *Journal of the Ceramic Society of Japan.* **122** 3 179-186  
Hyodo J., Ida S., Ishihara T. 2014. *Solid State Ionics.* **262** 889–892

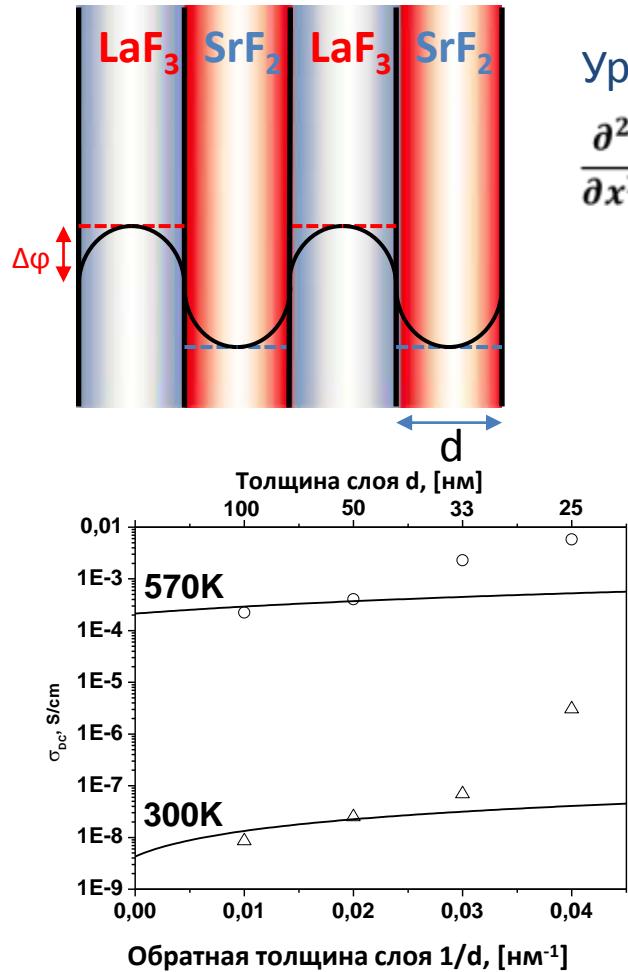
Epitaxial perovskite-type oxide proton conductor  
 $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_3/SrTiO_3$  on  $MgO(001)$

Kuwata N., Sata N., Tsurui T., Yugami H. 2005. *Japanese Journal of Applied Physics.* **44** 12 8613–8618

In epitaxial YSZ thin films on  $MgO$  the activation energy decreased from 1.09 to 0.62 eV when the YSZ thickness was reduced from 60 to 15 nm



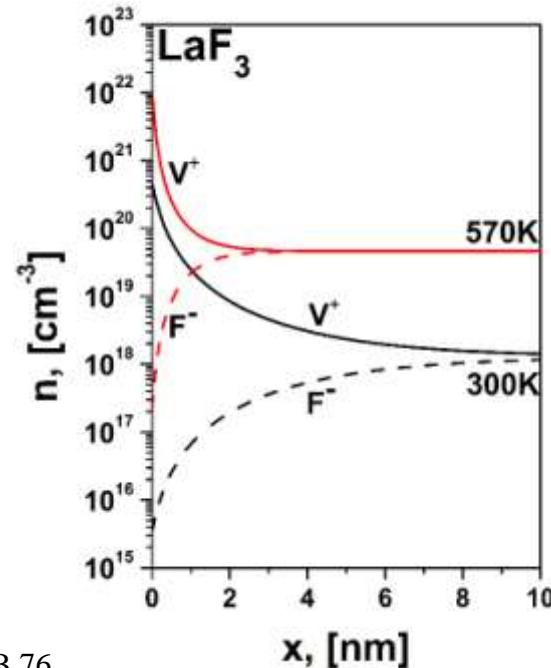
# Модельный расчёт проводимости гетероструктуры



Уравнение Пуассона-Больцмана:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [\varphi(x, T) - \varphi_\infty] = -\frac{|e|}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_k n_{k,\infty} z_k \exp \left[ -\left( z_k |e| \frac{\varphi(x, T) - \varphi_\infty}{kT} \right) \right]$$

$$\sigma_{\text{LaF}_3}^{\parallel}(d) = \sigma_\infty + \frac{2}{d} \mu \sqrt{2 \varepsilon \varepsilon_0 k T n_\infty e^{-\frac{zq \cdot \Delta\varphi}{kT}}}$$



Xiangxin Guo, Ion Matei, Janez Jamnik, Jong-Sook Lee, Joachim Maier // Phys. Rev. B 76, 125429 (2007)

Xiangxin Guo, Joachim Maier // Adv. Funct. Mater. Vol.19. pp.96–101 (2009)

# CONCLUSION

The use of multilayer structures allowed us to increase the conductivity of the thin films by three orders of magnitude compared with  $\text{LaF}_3$  films at room temperature ( $\sim 3 \cdot 10^{-6}$  S/cm).

The conductivity of  $\text{LaF}_3/\text{SrF}_2$  multilayers showed a strong nonlinear increase ( $\sim 100$  times) when the interfacial spacing was decreased to 25 nm.

A further decrease of the interfacial spacing to 5 nm reduced the conductivity, probably because of the overlap of the interfacial layers and the influence of film roughness.

The dependence of the conductivity of layered structures on the thickness has been analysed in the framework of a theoretical approach describing a redistribution of charge carriers on the interface due to different chemical potentials. For large interfacial spacing (down to 50 nm) the qualitative description of conductivity growth has been obtained.

However, one can envision out additional mechanisms of interface conductivity growth. These mechanisms have probably contributed along with interface strain due to lattice mismatch between  $\text{LaF}_3$  and  $\text{SrF}_2$  and/or formation of a very thin solid-solution layer on the interface having higher conductivity.

T.Vergentev, A.Banshchikov, A.Filimonov, E.Koroleva, N.Sokolov, M.C.Wurz,  
«Longitudinal conductivity of  $\text{LaF}_3/\text{SrF}_2$  multilayer heterostructures»,  
**Science and Technology of Advanced Materials**, in press