

Preparation and Structural Characterisation of the Perovskite related Superstructure Phases ScF_3 and $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.92}\text{MnO}_3$

Dissertation of Martin Prieße

University of Hamburg and TU Hamburg-Harburg, presented on 12 December, 2002

Summary

Inorganic materials with the perovskite structure or perovskite-related structures represent an important group of compounds - not only in mineralogy but also in modern materials science. Due to their interesting and exciting manifold physical properties they are often used for the development of advanced materials. The relationship between the chemical composition, crystal structure and physical and chemical properties has attracted the attention of solid state science.

In the present work two different perovskite-related phases were studied, which have crystal structures and crystal chemistry that have not been investigated fully before:

- $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{MnO}_3$ with $0 \leq x \leq 0.2$ is utilised in fuel cell technology as an important functional material. This phase exhibits a crystal structure derived from the cubic perovskite crystal structure.
- Scandium trifluoride is a material which has not yet found any commercial application. Its crystal structure is derived from the rhenium trioxide structure from which the perovskite structure is dissipated.

The materials were prepared using methods of inorganic solid state chemistry and characterised by thermoanalysis (TG, DSC) and microprobe techniques (EDXS). The structures were investigated by means of X-ray diffraction (powder and single crystal methods). In addition, electron diffraction (TEM-HEED) was applied because this technique delivers valuable information about microdomains and superstructures which can be found in many perovskite materials.

Scandium trifluoride was prepared by precipitating in hydrochloric acid solved Sc_2O_3 with aqueous solutions of hydrogen fluoride in the presence of excess ammonium fluoride. The purification of the compound and decomposition of the excess ammonium fluoride was achieved by heating the product under an inert atmosphere and after that under vacuum. The absence of oxygen impurities in the samples was proved with energy dispersive X-ray micro analysis (EDXS). In addition, samples sublimated in a Knudsen effusion cell were investigated. Morphologic studies carried out with scanning electron microscopy showed that the material was comprised of incomplete (not fully-grown) octahedral crystallites. X-ray diffraction (Guinier method) could not reveal any superstructure peaks or peak splitting. Therefore, the cubic aristotype is assumed to be the correct structure although other crystal structures have been proposed in the literature. The application of a structure model based on the ReO_3 structure type and the refinement of the intensities of the powder X-ray reflections led to an R-value of $R_{\text{Fhkl}} = 13.2\%$. Least squares refinements of single crystal measurements resulted into $R_{\text{Fhkl}} < 2.5\%$. Overall R-values obtained when using form factors with a strong ionic part were found to be smaller than R-values obtained with form factors of neutral atoms. Surprisingly, single HEED pattern showed weak superstructure reflections in some domains, which could be explained with a doubling of the unit cell in all three directions leading to a unit cell of Sc_8F_{24} . These reflections could not be observed with X-ray diffraction techniques. The new structure model derived is based on the displacement of the fluoride ions into the vacant cube centres or – to put it in other words – alternating tilting of the ScF_6 -octahedra. The resulting structure possesses a higher packing density.

In the system $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{MnO}_3$, pure phases could be synthesised in the range of $0 \leq x \leq 0.08$ by reacting the corresponding metal oxides with strontium carbonate in a solid state reaction carried out in air at 1350°C . The absence of any by-products was proved by the Guinier method. Powder X-ray diffraction patterns of these phases showed that the structures were different from the ideal cubic perovskite structure: Small rhombohedral distortions and weak superstructure reflections (relative intensity of about 1.6%) were found for all materials prepared. Good R-values ($R_{\text{Fhkl}} = 2.3\%$) could be obtained for the least-squares refinements of the intensities of the main reflections when assuming a rhombohedral distorted perovskite unit cell ABX_3 with statistically distributed lanthanum and strontium ions on the A-positions. However, the temperature factors of the oxygen atoms were found to be five times larger than temperature factors refined for the cations. Electron diffraction patterns of these phases showed superstructure reflections along the cube diagonals $[111]_{\text{m}}$ of the reciprocal cubic lattice of the perovskite aristotype. Since superstructure reflections were observed for all investigated crystals and zones it was concluded that this was not a chemical ordering system limited to single domains. All these superstructure zones could be interpreted and indexed with a structure model, which was based on the doubling of the parameter c of the unit cell due to alternating MnO_6 -octahedra rotation (space group $\text{R}\bar{3}\text{c}$). With this structure model the weak superstructure reflections in the powder diagram could be interpreted. Refinement of the structure parameters based on this model resulted into smaller R-values ($R_{\text{Fhkl}} = 1.7\%$) and similar temperature factors of the anions and cations. In the HEED zone $[010]$ all superstructure reflections disagreed with the extinction rules of the glide plane of the space group $\text{R}\bar{3}\text{c}$. This observation led to a further lowering of the symmetry of the structure model, which could be explained by assuming small alternating displacements of La and Sr ions in the z direction (space group $\text{R}\bar{3}$). X-ray diffraction methods cannot pinpoint superstructure reflections based on such small structural chemical effects due to their poor detection limit. DSC measurements showed that the phases investigated take up oxygen continuously while temperature rose and released oxygen reversibly when the samples were cooled. Sharp phase transitions were not observed in the temperature range between room temperature and 1350°C - the structure model proposed and refined with data obtained at room temperature is also valid for a temperature of about 1000°C (the operating temperature of the fuel cell).

Präparation und strukturelle Charakterisierung der perowskitverwandten Überstrukturphasen ScF_3 und $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.92}\text{MnO}_3$

Doktorarbeit von Martin Priese

Universität Hamburg und TUHH Hamburg-Harburg, vorgelegt am 12.12.2002

Zusammenfassung

Anorganische Verbindungen mit Perowskitstruktur oder perowskitverwandten Strukturen stellen nicht nur in der Mineralogie eine wichtige Substanzklasse dar, sondern auch in den modernen Materialwissenschaften. Ihre äußerst interessanten und vielfältigen physikalischen Eigenschaften bilden die Grundlage für zahlreiche Funktionswerkstoffe. Für die Festkörperforschung ist hierbei der Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung, Kristallstruktur und physikalischen Eigenschaften von allergrößter Bedeutung.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene perowskitverwandte Phasen untersucht, deren Kristallstruktur und Kristallchemie nur ungenügend aufgeklärt war:

- $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{MnO}_3$ mit $0 \leq x \leq 0.2$ wird in der Brennstoffzellentechnologie als wichtige elektrische Funktionskeramik eingesetzt. Diese Phase besitzt eine von der kubischen Perowskitmutterstruktur abgeleitete Kristallstruktur.
- Scandiumtrifluorid ist eine akademische Phase, deren Kristallstruktur aus dem Rheniumtrioxidstrukturtyp hervorgeht, aus dem sich der Perowskit-Aristotyp ableitet.

Es wurden präparative Methoden der anorganischen Festkörperchemie angewandt, sowie thermische (TG, DSC) und mikroanalytische (EDXS) Analysen durchgeführt. Zur strukturellen Charakterisierung wurde neben den röntgenographischen Pulver- und Einkristallmethoden auch die Einkristallelektronenbeugung (HEED) am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) eingesetzt, da gerade sie eine entscheidende Rolle spielt bei der Aufklärung von Mikrodomänen und Überstrukturen – Phänomene, die bei fast allen Perowskiten zu beobachten sind.

Scandiumtrifluorid wurde durch Fällungsreaktion von in Salzsäure gelöstem Sc_2O_3 mit Fluorwasserstoffsäure in Gegenwart eines Überschusses an Ammoniumfluorid dargestellt. Die Reinigung des Präparats und das Zersetzen von überschüssigem Ammoniumfluorid erfolgte durch Erhitzen unter Inertgas bzw. im Vakuum. Die Abwesenheit von Sauerstoffverunreinigungen wurde mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDXS) belegt. Auch in einer Knudsen-Effusionszelle sublimierte Proben wurden untersucht. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) zeigten nicht vollständig ausgewachsene Oktaeder als Kristallform für einen Teil der Kristallite. Guinierfilmaufnahmen von sublimierten und nicht-sublimierten Proben zeigten keine Linienaufspaltungen. Deshalb ist von den bislang kontrovers diskutierten Kristallsystemen das kubische als richtig anzusehen. Ein auf dem ReO_3 -Strukturtyp beruhendes Strukturmodell lieferte für die Intensitäten von Pulverreflexen einen R-Wert von $R_{\text{Fhkl}} = 13.2\%$. Least Squares Verfeinerungen von Einkristallmessungen führten zu $R_{\text{Fhkl}} < 2.5\%$. Insgesamt zeigten die R-Werte für Formfaktoren mit stark ionogenem Anteil bessere Werte als für neutrale Atome. Überraschenderweise zeigten HEED-Aufnahmen in einzelnen Domänen schwache Überstrukturreflexe, die auf eine Verdopplung der Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen hindeuten und somit zu einem Elementarzelleninhalt von Sc_8F_{24} führen. Diese Reflexe konnten bei den röntgenographischen Messungen nicht beobachtet werden. Das abgeleitete Überstrukturmodell beruht auf einer Verschiebung der Fluoridionen in Richtung der leeren Würfelmitten, gleichbedeutend mit einer alternierenden Verkippung der ScF_6 -Oktaeder und somit einer besseren Raumerfüllung.

Im System $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{MnO}_3$ konnten phasenreine Proben im Bereich von $0 \leq x \leq 0.08$ durch Festkörperreaktion der Metalloxide mit Strontiumcarbonat an Luft bei 1350°C synthetisiert und mittels der Guinierfilmmethode charakterisiert werden. Pulverdiffraktogramme dieser Phasen zeigten abweichend von der idealen kubischen Perowskitstruktur eine schwache rhomboedrische Verzerrung sowie einen schwachen Überstrukturreflex mit einer relativen Intensität von etwa 1.6%. Least-Squares-Verfeinerungen der Intensitäten der Hauptreflexe auf der Grundlage einer rhomboedrisch verzerrten Perowskit-Elementarzelle ABX_3 mit statistisch auf den A-Positionen verteilten Lanthan- und Strontiumionen als Strukturmodell führten zu hinreichend guten R-Werten ($R_{\text{Fhkl}} = 2.3\%$), jedoch mit fünffach größeren Temperaturfaktoren für die Sauerstoffionen als für die Kationen. Elektronenbeugungsaufnahmen dieser Phase zeigten Überstrukturreflexe entlang den Würfeldiagonalen des reziproken kubischen Gitters der Perowskitmutterstruktur $[111]_{\text{m}}$. Überstrukturreflexe wurden in allen untersuchten Kristallen und Zonen beobachtet. Es handelt sich hier somit nicht um ein nur auf einzelne Domänen begrenztes kristallchemisches Ordnungs-Phänomen. Alle diese Überstruktur-Zonen ließen sich mit einem Strukturmodell erklären und indizieren, das auf der Verdopplung des c-Parameters der Elementarzelle aufgrund alternierender MnO_6 -Oktaederrotation beruht (Raumgruppe $R\bar{3}c$). Mit diesem Strukturmodell konnte nunmehr ebenfalls der schwache Überstrukturreflex des Pulverdiagramms interpretiert werden. Verfeinerungen der Strukturparameter auf der Grundlage dieses Modells führten zur Verbesserung der R-Werte ($R_{\text{Fhkl}} = 1.7\%$) und zu ähnlichen Temperaturfaktoren für Anionen und Kationen. In der HEED-Zone $[010]$ widersprachen jedoch sämtliche Überstrukturreflexe den Auslöschungsregeln für die Gleitspiegelebene der Raumgruppe $R\bar{3}c$. Dieser Befund führte zu einer weiteren Symmetrierniedrigung des Strukturmodells, welche sich kristallchemisch durch geringfügige wechselseitige Verschiebungen der La- bzw. Sr-Atome in z-Richtung erklärt (Raumgruppe $R\bar{3}$). Aufgrund der wesentlich geringeren Empfindlichkeit röntgenographischer Beugungsmethoden sind auf derart feinen strukturellen Effekten beruhende Überstrukturreflexe hier nicht mehr feststellbar. Durchgeführte DSC-Messungen zeigten, dass die untersuchte Phase bei Temperaturerhöhung kontinuierlich Sauerstoff aufnimmt und diesen reversibel beim Abkühlen wieder abgibt. Scharfe Phasenübergänge sind im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1350°C nicht zu beobachten, woraus zu schließen ist, dass das auf Raumtemperaturmessungen beruhende Strukturmodell auch bei ca. 1000°C (der Betriebstemperatur von Brennstoffzellen) gültig ist.