

Особенности анионного переноса в суперионных проводниках на основе MF_2 ($M = Pb, Cd$)

© Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М. Брайтер*

Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

*Технический университет,
Вена, Австрия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 13 декабря 2001 г.)

В широком интервале температур (130–1073 К) проведены исследования фторпроводящих суперионных проводников, образующихся в системах PbF_2-CdF_2 , PbF_2-SnF_2 , PbF_2-ScF_3 , CdF_2-HoF_3 и CdF_2-ErF_3 . Для монокристаллов PbF_2 , $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$, $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ ($x = 0.01$ и 0.1) и поликристаллического образца $PbSnF_4$ изучены термическая стабильность характеристик электропроводности и размытый переход в суперионное состояние ($10^{-1}-1$ S/cm). При исследовании твердых растворов $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Ho, Er$; $0.02 \leq x \leq 0.20$) обнаружено, что в области 600–800 К происходит смена механизма ионного переноса. Обсуждена связь анионного транспорта с особенностями дефектной структуры кристалла.

Работа поддержана Австрийским исследовательским фондом им. Л. Майтнер (M00231-CHE).

Твердые растворы $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$), $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ ($0 \leq x \leq 1$), $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = La-Lu$, $x \geq 0.1$) со структурой типа флюорита (CaF_2) и соединение $PbSnF_4$ со структурой, производной от флюорита, характеризуются высокими значениями анионной проводимости (по фтору), которые открывают реальные возможности их использования в различных приборах ионники твердого тела [1,2]. Для изучения механизмов анионного переноса в суперионных проводниках на основе MF_2 ($M = Pb, Cd$) необходимы исследования в широком интервале температур. В настоящей работе исследованы особенности анионной проводимости (σ) монокристаллов PbF_2 , $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ ($x = 0.01$ и 0.1) и $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ ($x = 0.33$) в интервале температур от 130 и 873 К, монокристаллов $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Ho, Er$; $0.02 \leq x \leq 0.2$) — от 293 до 1073 К и поликристаллов $PbSnF_4$ — от 140 до 597 К. Выбор исследуемых составов флюоритовых твердых растворов обусловлен тем, что изовалентные замещения $Pb^{2+} \rightarrow Cd^{2+}$ приводят к наибольшей величине σ у $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ с $x = 0.33$ (состав, соответствующий минимуму на кривой плавления) [1,3], гетеровалентные замещения $Pb^{2+} \rightarrow Cs^{3+}$ — к образованию нестехиометрической фазы $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ с максимальной проводимостью для $x = 0.1$ [1], а для твердых растворов $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ с уменьшением ионного радиуса редкоземельных катионов (от La до Lu) анионная проводимость увеличивается из-за уменьшения энthalпии активации электропроводности [4]. Предварительные результаты исследований этих кристаллов в интервале температур от 293 до 500 К опубликованы в [3–6].

1. Эксперимент

Монокристаллы твердых растворов $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$, $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ ($x = 0.01$ и 0.1), $Cd_{1-x}Ho_xF_{2+x}$ ($x = 0.02, 0.03, 0.04$ и 0.11) и $Cd_{1-x}Er_xF_{2+x}$ ($x = 0.03$ и 0.20)

выращены методом направленной кристаллизации из расплава в лаборатории фторидных материалов Института кристаллографии РАН [3–5]. Кристаллы не содержали рассеивающих включений кислородсодержащих фаз (содержание примеси кислорода было на уровне 0.01–0.02 wt.%) и их принадлежность к структурному типу флюорита (кубическая сингония, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) подтверждена рентгенографически.

Химический состав твердых растворов соответствовал составу исходной шихты: расхождения не превышали ± 1 mol.%. Для контроля концентрации примесного компонента монокристаллов использовали зависимости параметров решетки твердого раствора от состава. Параметр кубической решетки $a = 5.755$ Å для $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ совпадает с литературными значениями [3,7]. Монокристаллические образцы для электрофизических измерений вырезали из прозрачных частей кристаллов, выросших в стационарных условиях. Образцы имели толщину 1–2 mm и площадь 25–40 mm². Рабочие поверхности монокристаллов оптически полировали и очищали ультразвуком в ацетоне (Bransonic 221). Качество образцов оценивали с помощью оптического микроскопа Zeiss KL1500.

Дифторид свинца в виде мелких кристаллов (1–2 mm) и тетрафторид свинца и олова в виде мелкокристаллического порошка получены гидротермальным методом в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии РАН [6]. PbF_2 и особенно $PbSnF_4$ характеризуются сложным полиморфизмом, поэтому их свойства сильно зависят от способа приготовления и термической предыстории, что привело к расхождению литературных данных по термическим, структурным и кондуктометрическим характеристикам. С помощью рентгенофазового анализа установлена однофазность исследуемых образцов и их структурная принадлежность до проведения температурных исследований к α -модификации PbF_2 (ромбическая сингония, пр. гр. $Pcmm$, $a = 7.652$, $b = 6.439$, $c = 3.899$ Å [6]) и α' -модификации

Таблица 1. Электрофизические свойства суперионных проводников на основе PbF₂

Кристалл	T _m , K*	T _c , K	σ, S/cm	ΔH, eV	σ, S/cm	ΔH, eV
			T < T _c , 293 K		T > T _c	
β-PbF ₂	1098	711 ± 7	1 · 10 ⁻⁸ [10]	0.67 [10]	2 (873 K)	0.30
Pb _{0.99} Sc _{0.01} F _{2.01}	~ 1095	573–673	3 · 10 ⁻⁶	0.60	1.2 (873 K)	0.30
Pb _{0.9} Sc _{0.1} F _{2.1}	~ 1085	573–673	1 · 10 ⁻⁴	0.40	1.2 (873 K)	0.30
Pb _{0.67} Cd _{0.33} F ₂	1023	513–621	2 · 10 ⁻⁴	0.39	2.5 (873 K)	0.32
β-PbSnF ₄	663–773	285–340	4 · 10 ⁻⁴	0.39	0.2 (597 K)	0.16

* — температура плавления.

PbSnF₄ (моноклинная сингония, пр. гр. P2₁/n, a = 4.191, b = 4.193, c = 22.96 Å, γ = 91°72' [6]). Исследования ионной проводимости PbF₂ проводили на монокристаллических образцах, а порошкообразное соединение PbSnF₄ тщательно перетирали и прессовали при высоком давлении (4–5 МПа) в таблетки диаметром 5 и толщиной 2–4 мм.

Термические исследования выполнялись на приборе Setaram DTA/TG 92-12 со скоростью 5–10 K/min при 293–1073 K в потоке газообразного азота. Электрофизические свойства изучали на переменном токе с использованием импедансметра Solartron 1260 (диапазон частот 10⁻¹–10⁷ Hz). В качестве электродов использовали серебряную пасту. Напряжение на образцах поддерживалось 30 mV. Высокотемпературные измерения комплексного сопротивления (импеданса) выполнены в интервале температур от 293 до 1073 K в потоке азота, низкотемпературные — от 130 до 410 K в вакууме (10⁻³ Pa). Подробное описание установок для высоко- и низкотемпературных электрофизических измерений дано в [8,9]. Параметры процесса анионного переноса рассчитывали по формуле $\sigma T = A \exp(-\Delta H/kT)$, где ΔH — энтальпия активации электропроводности.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Суперионные проводники на основе PbF₂. На рис. 1 и 2 показаны температурные зависимости электропроводности для изученных образцов с использованием низко- и высокотемпературной техники эксперимента. Электрофизические параметры кристаллов даны в табл. 1, где также приведены литературные данные для флюоритового β-PbF₂.

Электрофизические исследования низкотемпературной формы α-PbF₂ выполнялись на двух монокристаллах, ориентированных перпендикулярно оси c (пр. гр. Pcm), при нагревании от 300 до 873 K и последующем охлаждении до 327 K. Как видно из рис. 1, наблюдается хорошая воспроизводимость данных для двух образцов. С увеличением температуры на зависимости σ(T) вблизи ~ 600 K происходит резкий рост анионной проводимости, связанный с необратимым полиморфным переходом PbF₂ из ромбической (α) формы в кубическую (β). Протекание необратимого фазового α-β-пере-

хода подтверждается существованием на термограммах сильного узкого пика при ~ 630 K при первом нагреве, который отсутствует при последующих первом охлаждении и во втором цикле нагрев-охлаждение. Энтальпия активации электропроводности в области существования α-PbF₂ равна 0.38 eV (300–600 K), что указывает на вакансионный механизм ионного переноса [11], связанный с присутствием неконтролируемых примесей в образцах.

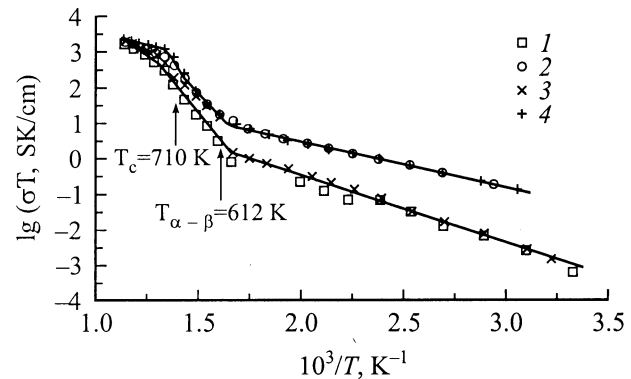


Рис. 1. Температурные зависимости анионной проводимости, измеренной перпендикулярно оси c для монокристаллов α-PbF₂ (первый образец (2,3), второй образец (3,4)) при нагреве (1,3) и охлаждении (2,4).

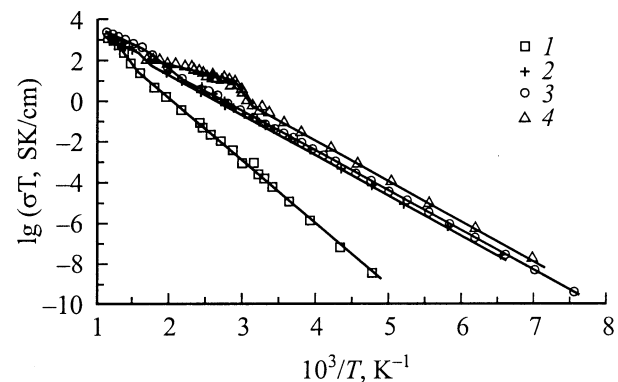


Рис. 2. Температурные зависимости анионной проводимости для монокристаллов Pb_{0.99}Sc_{0.01}F_{2.01} (1), Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1} (2), Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ (3) и поликристаллического образца β-PbSnF₄ (4).

В области существования β -формы PbF_2 при $T \approx 710$ К имеет место второе изменение хода кривой $\sigma(T)$, отражающее постепенный переход флюоритовой структуры в состояние с высокой анионной проводимостью (так называемый размытый суперионный переход во флюоритовых кристаллах β - PbF_2 [12]). Трансформация флюоритовой структуры в суперионное состояние, сопровождаемая разупорядочением анионной подрешетки (по данным различных методов концентрации подвижных дефектов составляет лишь несколько процентов [12,13]), находит отражение в поведении тепловых свойств монокристаллических образцов при температурном циклировании: наблюдаются размытые тепловые эффекты при ≈ 709 К (первый нагрев), ~ 684 К (первое охлаждение), ~ 706 К (второй нагрев) и ~ 696 К (второе охлаждение). В суперионной „фазе“ β -формы PbF_2 полученная оценка энthalпии ионного переноса $\Delta H = 0.30$ eV хорошо согласуется с 0.26 ± 0.05 eV [13] (дифракция нейтронов), 0.2 eV [14] (ЯМР ^{19}F) и 0.25 – 0.3 eV [15] (кондуктометрия). В дальнейшем при охлаждении фторида свинца происходит смена механизма собственной электропроводности, обусловленного миграцией анионных френкелевских дефектов (междоузельных ионов F_i^- и вакансий V_F^-), на вакансионный механизм несобственной (примесной) проводимости с $\Delta H = 0.24$ eV (по данным [10,15], энthalпия миграции вакансий фтора 0.23 – 0.26 eV).

Для монокристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.01$ и 0.1) наблюдается изменение хода зависимости $\sigma(T)$ в области 573 – 673 К, а для монокристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ — в области 513 – 621 К (рис. 2), обусловленное, по-видимому, суперионным переходом во флюоритовых структурах. Для кристалла $\text{Pb}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{F}_{2.01}$ в трех циклах нагрев-охлаждение на термограммах наблюдались широкие пики: на нагреве начало теплового эффекта соответствует ~ 693 К, а при охлаждении — ~ 683 К. Для кристалла $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ в двух циклах при нагреве термические эффекты не обнаружены, а при охлаждении наблюдается очень слабый пик при 638 – 643 К. Термограммы кристалла $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ в двух циклах не показали тепловых эффектов.

При введении примеси ScF_3 дополнительные анионы локализованы в междоузельных позициях флюоритовой матрицы: $\text{ScF}_3 (\text{PbF}_2) \rightarrow \text{Sc}_{\text{Pb}}^+ + F_i^- + 2F_F^-$. Механизм ионного переноса в анион-избыточных твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ обусловлен миграцией ионов F_i^- . При изменении в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ концентрации ScF_3 на порядок (от 1 до 10 mol.%) анионная проводимость при 293 К увеличивается примерно в 600 раз. Такое поведение характеристик ионного переноса можно объяснить увеличением подвижности принимающих участие в процессе переноса примесных носителей тока F_i^- , связанное с уменьшением величины потенциальных барьеров [5,16]. В области $T < T_c$ энthalпия миграции междоузельных ионов F_i^- $\Delta H = 0.60$ eV (210–640 К) для $\text{Pb}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{F}_{2.01}$ и $\Delta H = 0.40$ eV (153–590 К) для $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$.

При введении компонента CdF_2 во флюоритовую матрицу PbF_2 не образуются дополнительные ионы фтора. Вместе с тем несоответствие ионных радиусов и различие электронных конфигураций катионов Pb^{2+} и Cd^{2+} уменьшают в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ по сравнению с матрицей β - PbF_2 коэффициенты катион-анионного взаимодействия (ослабляют ионные связи) [17], что приводит к падению энергий образования и миграции подвижных дефектов и, в конечном итоге, определяет рост проводимости. В интервале температур ниже T_c энthalпия активации процесса анионного переноса для $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ $\Delta H = 0.388 \pm 0.001$ eV (132–532 К), что хорошо совпадает с величиной $\Delta H = 0.38 \pm 0.01$ eV (293–480 К) из проведенных нами ранее кондуктометрических исследований [3].

В [18] методами ЯМР ^{19}F , ^{111}Cd , ^{207}Pb и рентгеноструктурного анализа исследованы подвижность ионов и строение твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$. Поведение спектров ЯМР ^{19}F (частичное сужение широкой компоненты при появлении узкой линии, ступенчатое уменьшение второго момента) соответствует наличию двух типов ионов F^- с разной диффузной подвижностью. Выявленная высокая подвижность части ионов F^- (подвижная подсистема) и структурная неоднородность ионов Pb^{2+} обуславливают дефицит анионов в основных $8c$ -позициях (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Повышение температуры приводит к переходу все большего числа ионов F^- из подвижной подсистемы в неподвижную. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о смещении части катионов из основных $4a$ -позиций на расстояние ~ 0.2 Å по направлениям как осей четвертого, так и третьего порядка, причем основная часть сдвигающихся катионов — катионы кадмия. Это, вероятно, соответствует образованию кластеров дефектов (дефектных областей) в кристалле твердого раствора при сохранении его кубической макросимметрии. В качестве одного из возможных типов подобных областей предложена упорядоченная (тетрагональная) структура типа Ba_2ZnF_6 , которая равновероятно разориентирована по трем возможным направлениям оси четвертого порядка в основном флюоритоподобном мотиве. Смещение катионов из идеальных кристаллографических позиций в изовалентных твердых растворах создает пространство для движения анионов, что облегчает ионный транспорт в ближайшей периферии кластеров.

Значения фтор-ионной проводимости в суперионном состоянии флюоритовой матрицы β - PbF_2 и твердых растворов на ее основе близки между собой и достигают 1 – 2 S/cm при 873 К, а величины энthalпии активации электропереноса практически совпадают между собой: $\Delta H = 0.30$ eV для β - PbF_2 , $\Delta H = 0.32 \pm 0.01$ eV (640–873 К) для $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и $\Delta H = 0.30 \pm 0.01$ eV кристаллов $\text{Pb}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{F}_{2.01}$ (800–873 К) и $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (620–873 К).¹ Однако в настоящее время механизм

¹ Для двух последних кристаллов проводилась совместная обработка кондуктометрических данных.

анионного переноса в суперионной „фазе“ до конца не понят.

Для поликристаллических образцов $PbSnF_4$ в режиме первого нагрева (311–597 К) наблюдалась особенность зависимости $\sigma(T)$ в интервале 350–370 К, связанная с трансформацией моноклинной формы (α') в тетрагональную (β). Термограммы соединения $PbSnF_4$ в температурном цикле нагрев–охлаждение от 293 до 573 К показали при нагреве тепловые эффекты при ≈ 348 К (керамика) и ≈ 353 К (мелкие монокристаллы) и их отсутствие при охлаждении. Небольшая энтальпия $\alpha(\alpha')-\beta$ -перехода (440 cal/mol [19]) указывает на незначительную структурную реорганизацию при этом переходе. Известно [20,21], что при охлаждении обратная конверсия β - $PbSnF_4$ в $\alpha(\alpha')$ - $PbSnF_4$ затруднена и происходит лишь при охлаждении ниже 77 К, при механических воздействиях (растирании) или воздействии высокого гидростатического давления. Проведенный нами рентгенофазовый анализ подтвердил принадлежность керамического образца после кондуктометрических исследований (нагрев до 597 К) к β -модификации $PbSnF_4$ (тетрагональная сингония, пр. гр. $P4/nmm$, $a = b = 4.215$, $c = 11.37$ Å). Заметим, что при нормальных условиях метастабильная тетрагональная β -форма $PbSnF_4$ была также получена отжигом выше 610 К в [21,22]. Элементарную ячейку тетрагональной формы β - $PbSnF_4$ можно рассматривать как тетрагональное искажение флюоритовой ячейки: $a_t = b_t = a_f/\sqrt{2}$, $c_t = 2a_f$, где индексы t и f относятся к тетрагональной и флюоритовой ячейкам. В [22] указывается, что строение $PbSnF_4$ можно представить как гетероструктуру атомного уровня, образованную при размещении тетрамера Sn_4F_8 (изолированный фрагмент кристаллической решетки моноклинной α - SnF_2) во флюоритовой решетке β - PbF_2 .

Таким образом, данные по ионной проводимости при первом охлаждении от 597 до 311 К и последующих втором нагреве от 293 до 410 К и втором охлаждении до 143 К относятся к области существования β -модификации $PbSnF_4$. Из рис. 2 можно видеть, что электропроводность β - $PbSnF_4$ постепенно изменяется в области 285–340 К, при этом наблюдается дисперсия энтальпии активации процесса проводимости. Приведенные факты хорошо согласуются с предположением [21,22] о протекании размытого суперионного перехода при 190–340 К в тетрагональном β - $PbSnF_4$ подобно фазовому превращению кубического β - PbF_2 . Оценка энтальпии анионной проводимости в суперионной „фазе“ дает 0.16 eV, что согласуется с ранее полученными данными $\Delta H = 0.10-0.17$ eV [1,2,19,21].

Данные ЯМР ^{19}F [23] и кондуктометрии [19,22] с привлечением результатов структурных исследований [24,25] указывают на прямой междоузельный механизм фторионной проводимости в кристаллах $PbSnF_4$. В структуре моноклинной формы $\alpha(\alpha')$ - $PbSnF_4$ обнаружены два типа ионов F^- , характеризующиеся различной подвижностью. При переходе в высокотемпературную форму $\beta(\beta')$ - $PbSnF_4$ динамическая неэквивалентность

двух типов ионов F^- исчезает. Ранее [6] нами исследовалась фторионная проводимость α' - $PbSnF_4$ на монокристаллических и керамических образцах в интервале 293–450 К. Из-за совершенной спайности и габитуса монокристаллов (тонкие пластинки) удалось измерить электропроводность монокристаллов α' - $PbSnF_4$ только вдоль кристаллографической оси c . Результаты электрофизических измерений, проведенных на моно- и поликристаллических образцах, свидетельствуют о высокой анизотропии фторионного транспорта в $PbSnF_4$ параллельно и перпендикулярно оси c . Таким образом, в отличие от флюоритовых кристаллов PbF_2 и твердых растворов на его основе (трехмерные суперионные проводники) тетрагональные кристаллы $PbSnF_4$ можно охарактеризовать как двумерные суперионные проводники, в которых быстрый перенос ионов F^- происходит, по видимому, в кристаллографических плоскостях, перпендикулярных оси c .

2.2. Суперионные проводники на основе CdF_2 . Как отмечено нами ранее в [4], при температурах выше 520 К без принятия специальных мер предосторожности из-за протекания реакции пиролиза на поверхности монокристаллов $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ образовывалась электропроводная пленка, затрудняющая определение объемного сопротивления. К образованию проводящего слоя CdO на поверхности кристалла CdF_2 приводят мельчайшие следы воды или кислорода в окружающей атмосфере [26]. Очистка поверхностей образцов ультразвуком, предварительные отжиги образцов с последующим удалением проводящего слоя, измерения

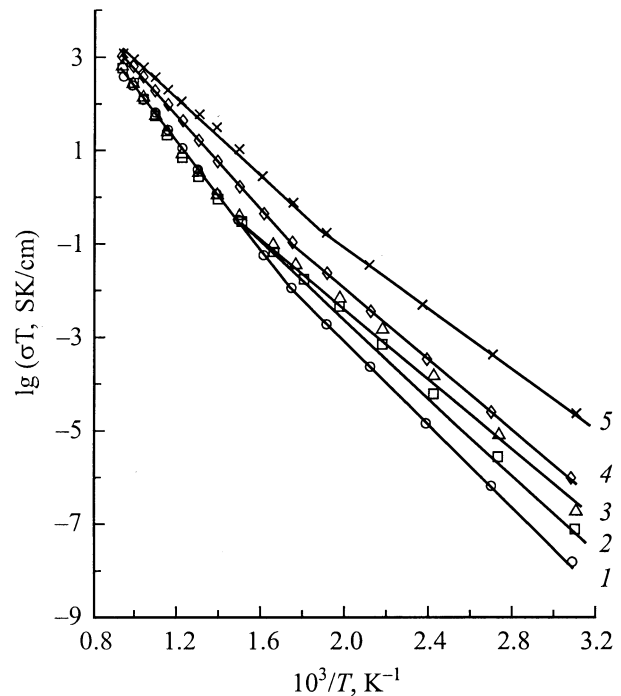


Рис. 3. Температурная зависимость анионной проводимости для монокристаллов $Cd_{0.98}Ho_{0.02}F_{2.02}$ (1), $Cd_{0.97}Er_{0.03}F_{2.03}$ (2), $Cd_{0.97}Ho_{0.03}F_{2.03}$ (3), $Cd_{0.89}Ho_{0.11}F_{2.11}$ (4) и $Cd_{0.8}Er_{0.2}F_{2.2}$ (5).

Таблица 2. Значения A и ΔH для монокристаллов $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Ho, Er$)

Кристалл	ΔT , К	ΔH , eV	$\lg A$, S/cm
$Cd_{0.98}Ho_{0.02}F_{2.02}$	323–723	0.813 ± 0.007	5.65 ± 0.08
	773–1073	1.29 ± 0.03	8.78 ± 0.18
$Cd_{0.97}Ho_{0.03}F_{2.03}$	323–573	0.78 ± 0.02	5.59 ± 0.16
	673–1073	1.13 ± 0.04	7.97 ± 0.22
$Cd_{0.96}Ho_{0.04}F_{2.04}$	323–573	0.80 ± 0.02	5.83 ± 0.19
	823–1073	1.29 ± 0.03	8.91 ± 0.14
$Cd_{0.89}Ho_{0.11}F_{2.11}$	323–573	0.747 ± 0.007	5.54 ± 0.07
	623–1073	1.000 ± 0.008	7.72 ± 0.05
$Cd_{0.97}Er_{0.03}F_{2.03}$	323–573	0.863 ± 0.009	5.58 ± 0.11
	573–1073	1.118 ± 0.005	7.86 ± 0.03
$Cd_{0.8}Er_{0.2}F_{2.2}$	323–523	0.644 ± 0.007	5.20 ± 0.09
	573–1073	0.78 ± 0.02	6.60 ± 0.10

в потоке очищенного азота, использование широкого диапазона частот (для разделения вкладов объемного сопротивления монокристалла и сопротивления пленок) и некоторые другие специальные меры позволили впервые провести высокотемпературные исследования электрофизических свойств монокристаллов на основе CdF_2 .

Температурные зависимости ионной проводимости монокристаллов $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Ho, Er$) даны на рис. 3. Для всех кристаллов наблюдалась хорошая воспроизводимость данных по ионной проводимости в режимах нагрева и охлаждения. Термограммы не показали никаких тепловых эффектов в изучавшемся температурном диапазоне. Зависимости $\sigma(T)$ разбиваются при $T_c \approx 600\text{--}800$ К на два линейных участка, соответствующих различным механизмам ионного переноса. При высоких температурах наблюдается возрастание энthalпии активации ионного транспорта. Аналогичные две области на кривых $\sigma(T)$ отмечены в флюоритовых твердых растворах $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ [8]. Значения предэкспоненциального множителя A и энthalпии ΔH даны в табл. 2.

Ввиду близости ионных радиусов Ho^{3+} и Er^{3+} будем совместно обрабатывать экспериментальные данные для твердых растворов $Cd_{1-x}Ho_xF_{2+x}$ и $Cd_{1-x}Er_xF_{2+x}$. На рис. 4 показаны концентрационные зависимости $\sigma(x)$ и $\Delta H(x)$ в низкотемпературной области ($T < T_c$). Полученные параметры анионного переноса для твердых растворов $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Ho, Er$) хорошо согласуются с результатами наших исследований кристаллов $Cd_{0.78}Ho_{0.22}F_{2.22}$ и $Cd_{0.73}Er_{0.27}F_{2.27}$ [4], в которых верхняя температурная граница измерений составляла 470 К. В области концентраций от 3 до 27 mol.% HoF_3 (ErF_3) имеет место линейная зависимость энthalпии активации от состава: $\Delta H = \Delta H_0 - Cx$, где $\Delta H_0 = 0.85 \pm 0.05$ eV, C — константа пропорциональности. Полученные концентрационные зависимости $\sigma(x)$ и $\Delta H(x)$ можно объяснить в рамках модели дефектных областей, ранее предложенной нами для твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) [27,28].

Для номинально чистого CdF_2 характерно образование точечных антифренкелевских дефектов, которые отвечают за достаточно высокую ионную проводимость: $\sigma \sim 1 \cdot 10^{-7}$ S/cm при 400 К [26]. Образование твердых растворов $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$, как это следует из измерений плотности [29], происходит путем замещения R^{3+} на Cd^{2+} и внедрения дополнительных (компенсирующих избыточный заряд катионов R^{3+}) ионов фтора в междоузельные пустоты флюоритовой структуры. Известно, что в твердых растворах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) с увеличением концентрации трифторидов редкоземельных элементов происходит агрегация изолированных решеточных дефектов в комплексы дефектов (кластеры). В монокристаллах $Cd_{0.9}Er_{0.1}F_{2.1}$ и $Cd_{0.94}Yb_{0.06}F_{2.06}$, как показывают результаты ЯМР [30], обнаружены кластеры, содержащие два иона R^{3+} . К сожалению, работы по дефектной (кластерной) структуре концентрированных твердых растворов на основе CdF_2 отсутствуют.

Аналогично твердым растворам $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$), экспериментальные данные по ионному транспорту в кристаллах $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ непротиворечиво

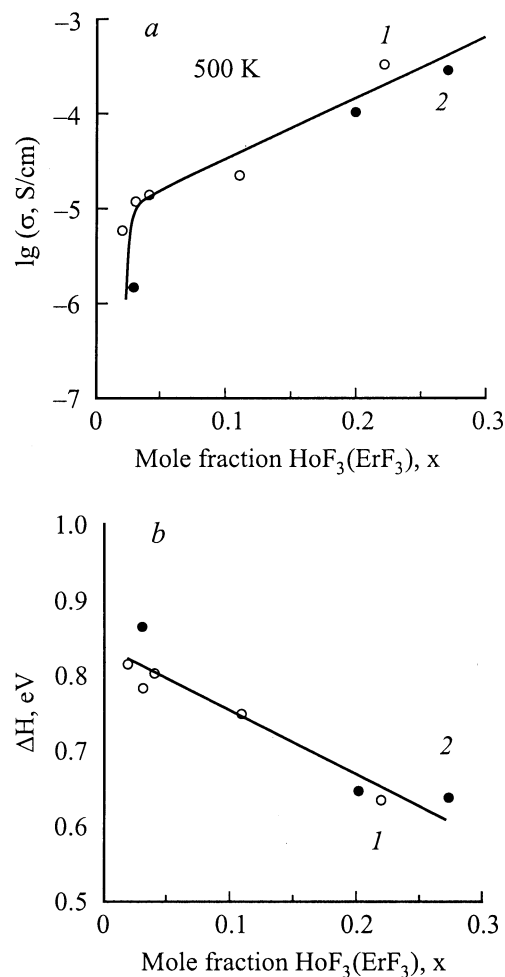


Рис. 4. Концентрационные зависимости проводимости при 500 К (а) и энthalпии активации электропроводности (б) в низкотемпературной области ($T < T_c$) для монокристаллов $Cd_{1-x}Ho_xF_{2+x}$ (1) и $Cd_{1-x}Er_xF_{2+x}$ (2).

Таблица 3. Значения измеренной проводимости и рассчитанных концентрации и подвижности носителей заряда (ионов F_{mob}⁻) при 500 К для ионных проводников Cd_{1-x}R_xF_{2+x} (R = Ho, Er)

Кристалл	<i>a</i> , Å [35]	<i>σ</i> , S/cm	<i>n</i> , cm ⁻³	<i>μ</i> , cm ² /Vs
Cd _{0.98} Ho _{0.02} F _{2.02}	5.394	5.7 · 10 ⁻⁶	8.5 · 10 ¹⁹	4.2 · 10 ⁻⁷
Cd _{0.97} Ho _{0.03} F _{2.03}	5.398	1.2 · 10 ⁻⁵	1.3 · 10 ²⁰	5.9 · 10 ⁻⁷
Cd _{0.96} Ho _{0.04} F _{2.04}	5.401	1.4 · 10 ⁻⁵	1.7 · 10 ²⁰	5.2 · 10 ⁻⁷
Cd _{0.89} Ho _{0.11} F _{2.11}	5.423	2.1 · 10 ⁻⁵	4.6 · 10 ²⁰	2.9 · 10 ⁻⁷
Cd _{0.78} Ho _{0.22} F _{2.22} [4]	5.458	3.2 · 10 ⁻⁴	9.0 · 10 ²⁰	2.2 · 10 ⁻⁶
Cd _{0.97} Er _{0.03} F _{2.03}	5.397	1.5 · 10 ⁻⁶	1.3 · 10 ²⁰	7.4 · 10 ⁻⁸
Cd _{0.8} Er _{0.2} F _{2.2}	5.448	1.0 · 10 ⁻⁴	8.2 · 10 ²⁰	7.6 · 10 ⁻⁸
Cd _{0.73} Er _{0.27} F _{2.27} [4]	5.469	2.9 · 10 ⁻⁴	1.1 · 10 ²¹	1.6 · 10 ⁻⁶

интерпретируются, если предположить образование в их структурах кластеров. С точки зрения дефектности анионного мотива твердые растворы Cd_{1-x}R_xF_{2+x}, по-видимому, схожи с флюоритовыми анион-избыточными растворами Ca_{1-x}R_xF_{2+x}. Результаты структурных работ [31,32] свидетельствуют о том, что в твердых растворах Ca_{1-x}R_xF_{2+x} с R = Ho, Y, Yb доминирующим типом междоузельных ионов фтора являются дефекты, располагающиеся в кристаллографических 48i-позициях пр. гр. *Fm3m* (дефекты F_i(48i)), а ядрами дефектных областей служат куб-октаэдрические кластеры R₆F₃₆₋₃₇. Это позволяет предположить при *T* < *T_c* образование в структурах „примесных“ флюоритов Cd_{1-x}Ho_xF_{2+x} и Cd_{1-x}Er_xF_{2+x} кластеров типа R₆F₃₇. В неупорядоченных твердых растворах с куб-октаэдрическими кластерами порог перколяции проводимости *x_p* = 2–3 mol.% RF₃ [28], а при концентрациях *x* > *x_p* наблюдается линейная зависимость энthalпии активации ионной проводимости от состава. Эти факты действительно имеют место для монокристаллов Cd_{1-x}R_xF_{2+x} с R = Ho, Er (рис. 4).

Для флюоритовой матрицы MF₂ (M = Ca, Cd) можно выделить структурный фрагмент [M₆F₃₂]. Тогда схема гетеровалентных замещений в кристаллической решетке твердых растворов имеет вид: [M₆F₃₂]²⁰⁻ → [R₆F₃₇]¹⁹⁻ + F_{mob}⁻, где F_{mob}⁻ — междоузельные ионы фтора, которые расположены вне кластеров R₆F₃₇. Согласно [33], анионные дефекты, входящие в состав кластеров, не принимают участие в ионном транспорте, поэтому именно ионы F_{mob}⁻ являются наиболее вероятными структурными дефектами, ответственными за анионную проводимость в кадмий-редкоземельных флюоритах при *T* < *T_c*. В рамках модели дефектных областей энthalпия Δ*H*₀ соответствует средней энthalпии активации подвижных ионов F_{mob}⁻, локализованных в периферии дефектных областей, ядром которых служит кластер дефектов. Найденное значение Δ*H*₀ = 0.85 eV для твердых растворов Cd_{1-x}Ho_xF_{2+x} и Cd_{1-x}Er_xF_{2+x} довольно близко к значению энthalпии миграции собственных (тепловых) ионов F_i Δ*H*_{*m,i*} ≈ 1.0 eV [34] в матрице CdF₂.

В рамках рассмотренной структурной модели ионной проводимости в твердых растворах Cd_{1-x}(Ho, Er)_xF_{2+x} можно вычислить концентрацию носителей тока (ионов F_{mob}⁻): *n_F* = 2*x*/3*a*³, где *a* — параметр решетки. Рассчитанные значения концентрации и подвижности носителей заряда при 500 К приведены в табл. 3. Концентрация подвижных ионов фтора изменяется от 9 · 10¹⁹ до 1 · 10²¹ cm⁻³ (при изменениях мольной доли RF₃ от 0.02 до 0.27 и параметра решетки от 5.39 до 5.47 Å [35]). Заметим, что количество носителей анионного тока составляет лишь 0.2–2% от общего числа ионов фтора в исследуемых кристаллах, что хорошо согласуется с данными для твердых растворов на основе других флюоритовых матриц MF₂ (M = Ca, Sr, Ba, Pb) [12]. Таким образом, различие в величине проводимости фаз Cd_{1-x}R_xF_{2+x} связано как с концентрацией ионных носителей тока, так и с разной степенью их подвижности в кристаллической решетке.

Очевидно, что изломы зависимостей *σ*(*T*) при *T_c* ≈ 600–800 К отражают трансформацию дефектной структуры кристаллов Cd_{1-x}R_xF_{2+x}. Учитывая низкие коэффициенты диффузии катионов во флюоритовых структурах [12,34], следует заключить, что число редкоземельных катионов в кластерах, по-видимому, не меняется. Общей особенностью твердых растворов Cd_{1-x}R_xF_{2+x} (так же как и твердых растворов Ca_{1-x}R_xF_{2+x} и Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x} [8]) является выполнение условия Δ*H*₂ > Δ*H*₁, где Δ*H*₁ и Δ*H*₂ — энthalпии активации электропроводности при *T* < *T_c* и *T* > *T_c* соответственно. Согласно [8,33], высокотемпературная часть кривой *σ*(*T*) для Ca_{1-x}R_xF_{2+x} и Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x} связана с процессом диссоциации междоузельных ионов F_i из кластеров. Применительно к Cd_{1-x}Ho_xF_{2-x} и Cd_{1-x}Er_xF_{2+x} таким процессом может являться: [R₆F₃₇]¹⁹⁻ → [R₆F₃₆]¹⁸⁻ + F_{dis}⁻. Проведенные оценки энthalпии связи междоузельных анионов F_{dis}⁻, Δ*H*_{*a*} = 2(Δ*H*₂ - Δ*H*₁), дают 0.5–1 eV. Анионная проводимость достигает уровня 0.5–1 S/cm при 1073 К.

На рис. 5 показана зависимость lg*A* от Δ*H* для исследованных монокристаллов Cd_{1-x}R_xF_{2+x} (R = Ho, Er).

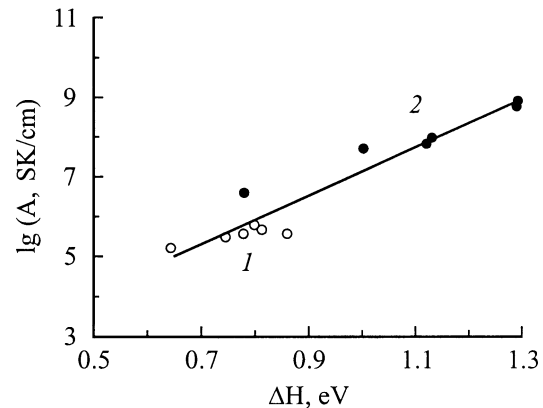


Рис. 5. Зависимость lg*A* от Δ*H* для монокристаллов Cd_{1-x}R_xF_{2+x}, R = Ho, Er (1 — при *T* < *T_c*, 2 — при *T* > *T_c*).

Можно видеть, что для низко- и высокотемпературных параметров проводимости существует общий компенсационный эффект (коэффициент корреляции 0.96): $\lg A = \lg A_0 + B_0 \Delta H$, где $A_0 = 23 \text{ S/cm}$ и $B_0 = 5.83 \text{ eV}^{-1}$. Температура компенсационного эффекта $\theta = (2.3k_B B_0)^{-1} \approx 860 \text{ K}$ удовлетворительно согласуется с температурами $T_c \approx 600\text{--}800 \text{ K}$, найденными непосредственно из экспериментальных зависимостей $\sigma(T)$. Выполнение компенсационного эффекта для кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ указывает, что механизмы ионного переноса при низких и высоких температурах взаимосвязаны.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Суперионные проводники на основе PbF_2 — важный класс фторпроводящих твердых электролитов. Электрофизические характеристики монокристаллов твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.01$ и 0.1) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ ($x = 0.33$) стабильны при нагреве вплоть до температур 873 K , а керамических образцов PbSnF_4 — вплоть до 597 K . Температурные зависимости анионной проводимости характеризуются размытыми переходами в кристаллическое состояние с суперионной проводимостью ($10^{-1}\text{--}1 \text{ S/cm}$).

Изучены особенности анионного переноса и термическая стабильность характеристик электропроводности монокристаллов флюоритовых твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.02 \leq x \leq 0.20$). В стандартных условиях все изученные монокристаллы нестабильны выше 500 K . Обнаружено, что при $T_c \approx 600\text{--}800 \text{ K}$ наблюдается смена механизма ионного переноса. В низкотемпературной области ($T < T_c$) анионная проводимость определяется миграцией междоузельных ионов F_i , и значения σ увеличиваются от $6 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ (500 K) по мере увеличения концентрации HoF_3 (ErF_3) от 2 до 20 mol.%. В высокотемпературной области ($T > T_c$) электропроводность, по видимому, обусловлена процессом диссоциации ионов F_i из структурных кластеров и достигает $\sim 1 \text{ S/cm}$ при 1073 K .

Авторы признательны И.И. Бучинской, О.К. Никольской, М.А. Саттаровой и П.П. Федорову за предоставленные кристаллы.

Список литературы

- [1] И.В. Мурин. Изв. СО АН СССР. Сер. химич. наук **1**, 53 (1984).
- [2] J.M. Reau, J. Grannec. Inorganic solid fluorides chemistry and physics / Ed. by P. Hagenmuller. Academic Press, London (1985). P. 423.
- [3] Н.И. Сорокин, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев. ЖНХ **37**, 12, 2653 (1992).
- [4] Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, А.К. Иванов-Шиц, Б.П. Соболев. ФТТ **30**, 5, 1537 (1988).
- [5] Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Неорган. материалы **33**, 1, 5 (1997).
- [6] О.К. Nikolskaya, L.N. Demianets, N.I. Sorokin. High Pressure Research. **20**, 195 (2001).
- [7] И.В. Мурин, С.В. Чернов. Неорган. материалы **18**, 1, 168 (1982).
- [8] N.I. Sorokin, M.W. Breiter. Solid State Ionics **116**, 157 (1999).
- [9] J.R. Dugas, M.W. Breiter. Electrochimica Acta **41**, 7-8, 993 (1996).
- [10] R.W. Bonne, J. Schoonman. J. Electrochem. Soc. **124**, 1, 28 (1977).
- [11] C.C. Liang, A.V. Joshi. J. Electrochem. Soc. **122**, 4, 466 (1975).
- [12] A.V. Chadwick. Solid State Ionics **8**, 3, 209 (1983).
- [13] R. Bachmann, H. Schulz. Solid State Ionics **9-10**, 521 (1983).
- [14] R.E. Gordon, J.H. Strange. J. Phys. **C11**, 3213 (1978).
- [15] A. Azimi, V.M. Carr, A.V. Chadwick, F.G. Kirkwood, R. Saghafian. J. Phys. Chem. Solids **45**, 1, 23 (1984).
- [16] Н.И. Сорокин, Г.А. Щавлинская, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев. Электрохимия **34**, 9, 1031 (1998).
- [17] I. Kosacki. Appl. Phys. **A49**, 413 (1989).
- [18] А.Н. Мацулев, Ю.Н. Иванов, А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев. ЖНХ **45**, 2, 296 (2000).
- [19] S. Vilminot, G. Perez, W. Granier, L. Cot. Solid State Ionics **2**, 87 (1981).
- [20] G. Perez, S. Vilminot, W. Granier, L. Cot, C. Lucat, J.M. Reau, J. Portier. Mater. Res. Bull. **15**, 587 (1980).
- [21] R. Kanno, S. Nakamura, Y. Kawamoto. Mater. Res. Bull. **26**, 1111 (1991).
- [22] С.В. Чернов, М.Ю. Власов, И.В. Мурин. Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физич. химии и электрохимии ион. расплавов и тверд. электролитов. Свердловск. Т. 3 (1987). С. 100.
- [23] A.V. Chadwick, E.S. Hammam, D. van der Putten, J.H. Strange. Cryst. Lat. Def. Amorph. Mater. **15**, 303 (1987).
- [24] G. Debes, Y.H. Yu, T. Tyliszczak, P. Hitchcock. J. Solid State Chem. **91**, 1 (1991).
- [25] Y. Ito, T. Mukoyama, S. Yoshikado. Solid State Ionics **80**, 317 (1995).
- [26] Y.T. Tan, D. Kramp. J. Chem. Phys. **53**, 9, 3691 (1970).
- [27] А.К. Иванов-Шитц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, В.П. Соболев. Solid State Ionics **31**, 253 (1989).
- [28] Н.И. Сорокин. Кристаллография **45**, 5, 871 (2000).
- [29] M. Rubenstein, E. Banks. J. Electrochem. Soc. **106**, 5, 404 (1959).
- [30] M.R. Mustafa, W.E. Jones, B.R. McGarvey, M. Greenblatt, E. Banks. J. Chem. Phys. **62**, 7, 2700 (1975).
- [31] Л.П. Отрошенко, В.Б. Александров, Н.Н. Быданов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. Кристаллография **33**, 3, 764 (1988).
- [32] Н.Г. Григорьева, Л.П. Отрошенко, Б.А. Максимов, И.А. Верин, Б.П. Соболев, В.И. Симонов. Кристаллография **41**, 4, 644 (1996).
- [33] J.A. Archer, A.V. Chadwick, I.R. Jack, B. Zeqiri. Solid State Ionics **9-10**, 505 (1983).
- [34] A.B. Lidiard. Crystals with the fluorite structure / Ed. by W. Hayes. Clarendon Press, Oxford (1974).
- [35] П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Кристаллография **37**, 5, 1210 (1992).