

Кристаллофизическая модель ионного переноса в монокристаллах супериоников $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ и $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$

© Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 21 июня 2021 г.

Принята к публикации 22 июня 2021 г.

На основании электрофизических и структурных данных предложена кристаллофизическая модель ионного переноса в суперионных проводниках $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ и $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), в которой носителями заряда являются подвижные междуузельные ионы F_{mob}^- , образующиеся в результате гетеровалентных замещений флюоритовых фрагментов $[M_{14}F_{64}]$ ($M = Ca, Ba$) на структурные кластеры $[M_8R_6F_{69}]$ ($R = La, Y$). Монокристаллы твердых растворов $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ ($0.02 \leq x \leq 0.16$) и $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($x = 0.31$) получены направленной кристаллизацией расплава. Сравняются подвижности ионных носителей в изоструктурных супериониках $Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$, $Ca_{0.84}Y_{0.16}F_{2.16}$, $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$. Кристаллы $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ и $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ с улучшенными кондуктометрическими и механическими характеристиками являются перспективными для замены традиционного электролита CaF_2 в гальванических ячейках для термодинамических исследований химических веществ.

Ключевые слова: неорганические фториды, суперионная проводимость, рост кристаллов, структура флюорита, дефекты, носители заряда, частота прыжков ионов.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51477.096

1. Введение

Твердые растворы $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ и $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ со структурой флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) являются модельными системами для изучения влияния гетеровалентного изоморфизма в неорганических фторидах на их дефектную структуру и физические свойства, в том числе ионную проводимость. История исследований кристаллов $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ и $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ описана в [1]. При изоструктурных замещениях матричных щелочноземельных катионов M^{2+} ($M = Ca, Ba$) на редкоземельные катионы R^{3+} ($R = La, Y$) возникают подвижные дефекты в анионной (фторной) подрешетке, вызывающие рост ионной проводимости кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ по сравнению с флюоритовой матрицей MF_2 . Твердые растворы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ являются среднетемпературными суперионными проводниками (супериониками) и рассматриваются в качестве перспективных фторпроводящих твердых электролитов для гальванических элементов, химических сенсоров и источников тока.

Электрохимический метод исследования термодинамических характеристик веществ основан на измерении ЭДС гальванических элементов типа электрод/электролит/электрод. В основе метода лежит определение активностей компонентов электродов, а значение ЭДС определяется изменением изобаро-изотермического потенциала токообразующей реакции. Использование для этих целей твердых электролитов связано с тем, что они позволяют проводить исследования гальванических

элементов в широком рабочем интервале температур, в том числе и при высоких температурах.

Точность определения термодинамических характеристик из измерений ЭДС во многом определяется правильностью выбора твердого электролита. Его выбор зависит как от химической совместимости материалов электродов и электролита, так и от ионной проводимости электролита. Твердый электролит, входящий в состав гальванических элементов, должен иметь высокую подвижность ионов проводимости, стабильность в рабочем интервале температур, в том числе при высоких температурах, и, что принципиально важно, чисто ионный характер электропроводности (отношение ионной проводимости к электронной должно превышать 10^3 раз). Перечисленные требования накладывают существенные ограничения на выбор твердых электролитов для гальванических элементов и резко ограничивают их число.

В настоящее время кристаллы CaF_2 [2–4] признаны одним из наиболее перспективных высокотемпературных твердых электролитов для термодинамических исследований благодаря их высокой термической стабильности. Для гальванических элементов с твердым электролитом CaF_2 указывается диапазон температур их возможного функционирования 1453–1691 К [2–4]. Расширение диапазона рабочих температур является принципиальным для развития этого направления термодинамических исследований. Решение этой задачи можно достигнуть снижением нижней границы диапазона рабочих температур.

При использовании фторпроводящего твердого электролита в гальванических элементах на границах (гетеропереходах) электрод/твердый электролит должны протекать обратимые окислительно-восстановительные процессы с участием ионов фтора. Для определения термодинамических характеристик твердофазных реакций образования фторидов (оксофторидов) используют специально подобранные фторидные (оксофторидные) электродные композиции. Для определения термодинамических свойств карбидов, сульфидов, интерметаллических соединений используют сложные электродные композиции с добавлением в электродную массу буферных фторидных соединений, обеспечивающих обратимость электродов по фтору.

Повышение величины ионной проводимости фторпроводящих твердых электролитов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ по сравнению с CaF_2 дает возможность существенно снизить температурную границу измерений термодинамических характеристик веществ.

Целью работы является исследование анионной проводимости в серии кристаллов твердых электролитов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.02 \leq x \leq 0.16$) и $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.31$), рассмотрение кристаллофизической модели фтор-ионного переноса на основе наноразмерных кластеров [$M_8R_6F_{69}$], расчет концентрации и подвижности носителей заряда для микроскопического описания механизма ионного транспорта и сравнение микроскопических характеристик ионной проводимости в изоструктурных супериониках $\text{Ca}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{F}_{2.16}$, $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$, $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ и $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ (тип CaF_2).

2. Краткая история исследований по ионной проводимости твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита

Введение YF_3 в матрицу CaF_2 приводит к образованию в конденсированной системе $\text{CaF}_2\text{--YF}_3$ нестехиометрической фазы $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита (пр.гр. $Fm\bar{3}m$), протяженность которой составляет $0\text{--}38\text{ mol.\% YF}_3$ ($0 \leq x \leq 0.38$, x — мольная доля YF_3) при эвтектической температуре 1393 K и нормальном давлении [5–7]. Нестехиометрическая фаза $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ представляет собой гетеровалентный твердый раствор (рис. 1). Из области существования этой флюоритовой фазы F выделяется состав твердого раствора $\text{Ca}_{0.89}\text{Y}_{0.11}\text{F}_{2.11}$ ($x_0 = 0.11$) с конгруэнтным плавлением, который отвечает температурному максимуму ($1695 \pm 10\text{ K}$) на кривых плавкости. Максимум имеет тангенциальный характер, его температура лишь немного выше температуры плавления исходного компонента CaF_2 ($1691 \pm 5\text{ K}$).

Наличие экстремумов (максимумов, минимумов, точек конгруэнтного плавления седловинного типа) на кривых плавкости флюоритовых фаз в бинарных и тройных фторидных системах позволяет выращивать

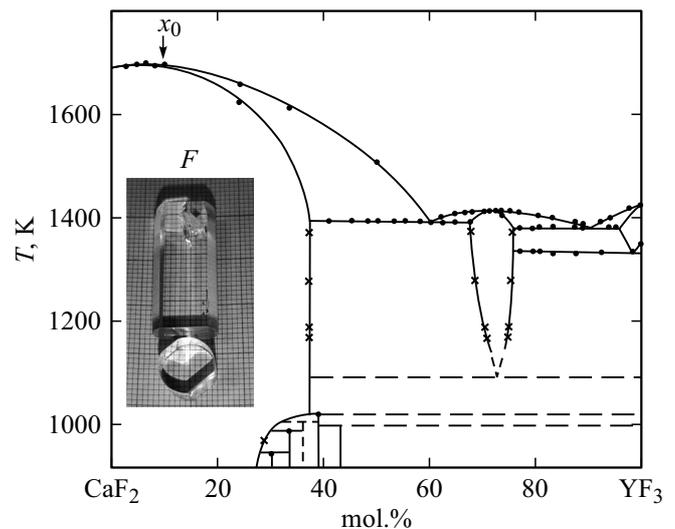


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{CaF}_2\text{--YF}_3$ [5–7]: F — фаза $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита. Показан кристалл, полученный из состава максимума флюоритовой F -фазы.

из расплава однородные, без ячеистой макроструктуры, кристаллы многокомпонентных твердых растворов, состав которых соответствует этим экстремумам [8–10].

Ионная проводимость [11–18] и дефектная структура [19–24] кристаллов твердого электролита $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ активно исследуются. Однако в проведенных исследованиях концентрационная зависимость проводимости в области состава с конгруэнтным плавлением детально не изучалась, совместное комплексное изучение кондуктометрических и структурных особенностей этих кристаллов, выполненные на одних и тех же образцах, не рассматривалось. Влияние дефектной структуры на физические свойства априорно предсказать невозможно, оно определяется условиями выращивания и термической предысторией кристаллов.

Для решения указанных задач нами выполнено исследование кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$, которое включает изучение электрофизических свойств концентрационной серии составов $0.02 \leq x \leq 0.16$, выращенных из расплава по методу Бриджмена в идентичных условиях. Наряду с кондуктометрическим исследованием, для некоторых кристаллов из этой серии была изучена дефектная структура методом рентгеноструктурного анализа [23].

Структурный анализ [21,23] обнаружил наличие анионных вакансий V_F^{\bullet} в позициях $8c$ пр.гр. $Fm\bar{3}m$ и междоузельных ионов фтора F_i' в позициях $48i$, а также смещение катионов (Ca^{2+} , Y^{3+}) из позиций $4a$. Обозначения дефектов приводятся в системе Крёгера–Винка [25]. Для составов $x = 0.04\text{--}0.16$ смещения катионов Y^{3+} происходят вдоль кристаллографической оси 4-го порядка, а для составов $x = 0.115$ и 0.15 к ним добавляются смещения катионов Ca^{2+} вдоль оси 3-го порядка. С учетом обнаруженных смещений

катионов, появления вакансий V_F^\bullet и междуузельных ионов F_i' предполагается [22,23,26,27], что в кристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ образуются наноразмерные кластеры дефектов $[\text{Ca}_8\{(\text{Ca},\text{Y})_6\text{F}_{36-37}\}\text{F}_{32}]$. При этом структурные изменения в анионной и катионной подрешетках кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ по сравнению с CaF_2 сопровождаются трехкратным увеличением твердости [1,23], что важно с практической точки зрения для улучшения их эксплуатационных характеристик.

3. Температурные и концентрационная зависимости электропроводности монокристаллов суперионика $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$

В качестве компонентов шихты использовали коммерческие реактивы CaF_2 марки „ОСЧ-8-3“ (производство Ангарского электролизного завода) и YF_3 (99.99%, торгово-производственная фирма „ЛАНХИТ“) которые предварительно фторировались газообразным CF_4 в расплаве для удаления кислородсодержащих примесей. Рост монокристаллов проводился в многоячейном графитовом тигле из расплава по методу Бриджмена во фторирующей атмосфере CF_4 в двухзонной установке с резистивным нагревом. Технологические особенности выращивания кристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ даны в [28]. На рис. 1 показаны оптические элементы, изготовленные из кристалла состава $\text{Ca}_{0.89}\text{Y}_{0.11}\text{F}_{2.11}$, отвечающего составу температурного максимума для флюоритовой фазы.

Электрофизические исследования концентрационной серии кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14$ и 0.16 , составы указаны по валовому составу исходной шихты) выполняли методом импедансной спектроскопии. Образцы для исследований вырезались из центральной части монокристаллических буль в форме плоскопараллельных пластин толщиной 2–3 мм и площадью 25 mm^2 . Структура фазы $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ относится к кубической сингонии, поэтому ориентация оси роста кристаллов относительно кристаллографических осей не определялась.

Контроль состава образцов проводили по параметрам решетки с использованием уравнения для концентрационной зависимости параметра решетки твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ [29]:

$$a = a_0 + 0.191x, \quad (1)$$

где $a_0 = 5.463 \text{ \AA}$ для CaF_2 . Содержание YF_3 в кристаллах не отклонялось от заданного состава твердого раствора в шихте в пределах $\Delta x = \pm 0.01$.

Кондуктометрические измерения проводили в вакууме $\sim 10^{-1} \text{ Pa}$ в температурном интервале 471–832 К. На рабочие поверхности образцов наносили серебряные контакты (паста Leitsilber). Электропроводность

Таблица 1. Значения множителя A и энтальпии активации ионной проводимости ΔH_σ для кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$

x	$\Delta T, \text{K}$	$A, \text{S} \cdot \text{K}/\text{cm}$	$\Delta H_\sigma, \text{eV}$
0.02	621–835	$9.9 \cdot 10^6$	1.36
0.04	596–831	$4.9 \cdot 10^6$	1.28
0.06	565–830	$7.9 \cdot 10^6$	1.24
0.08	543–831	$9.8 \cdot 10^5$	1.11
0.09	568–831	$1.3 \cdot 10^6$	1.14
0.10	542–831	$6.9 \cdot 10^5$	1.06
0.11	538–832	$5.2 \cdot 10^5$	1.02
0.12	499–832	$6.1 \cdot 10^5$	1.01
0.13	491–832	$2.3 \cdot 10^5$	0.94
0.14	499–831	$1.0 \cdot 10^5$	0.89
0.16	457–832	$7.6 \cdot 10^4$	0.84

образцов находили из анализа частотных зависимостей импеданса (комплексного сопротивления) в диапазоне $5-5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ (импедансметр Tesla BM-507). Методические особенности измерений статической электропроводности σ_{dc} на постоянном токе (dc — direct current) кристаллов твердого электролита $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ рассмотрены в [30,31]. Электронная составляющая электропроводности кристаллов CaF_2 и $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ незначительна [3,32] и ею, по сравнению с ионной (по анионам F^-) проводимостью, можно пренебречь.

Параметры температурной зависимости анионной проводимости рассчитывали по формуле Аррениуса–Френкеля

$$\sigma_{dc} = (A/T) \exp[-\Delta H_\sigma/kT], \quad (2)$$

где A — предэкспоненциальный множитель электропроводности, ΔH_σ — энтальпия активации ионной проводимости, T — температура и k — постоянная Больцмана.

Для выяснения стабильности характеристик ионной проводимости и дефектной структуры кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ проводились кондуктометрические измерения при температурном циклировании. Полученные воспроизводимые данные по проводимости в цикле нагрев-охлаждение свидетельствуют о термической стабильности исследуемых кристаллов при нагревании до $\sim 823 \text{ K}$. В высокотемпературных нейтрон-дифракционных исследованиях [22] обнаружено изменение дефектной структуры кристалла $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.06$) только при температурах выше 1173 К. Предполагается [22], что при нагревании выше 1173 К кубооктаэдрические кластеры $[\text{Ca}_8\{(\text{Ca},\text{Y})_6\text{F}_{36-37}\}\text{F}_{32}]$ [23,27,33] распадаются на кластеры меньшего размера виллисовского типа (кластеры 2 : 2 : 2 и 3 : 4 : 2 [19,34]).

Температурные зависимости проводимости для некоторых кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ показаны на рис. 2. Для сравнения на рис. 2 также приведены кондуктометрические характеристики для кристалла CaF_2 [35]. Зависимости $\sigma_{dc}(T)$ удовлетворяют уравнению Аррениуса–Френкеля. Значения множителя A и энтальпии ΔH_σ

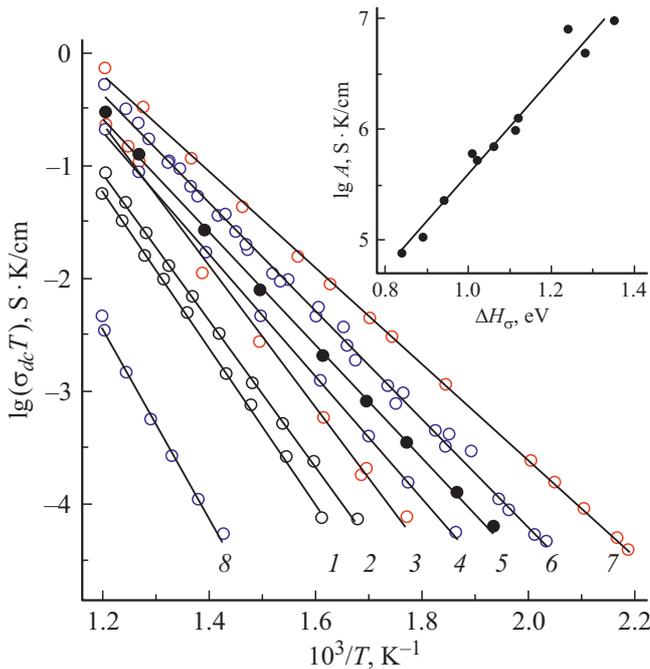


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости $\sigma_{dc}(T)$ кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$, x : 1 — 0.02, 2 — 0.04, 3 — 0.06, 4 — 0.08, 5 — 0.11, 6 — 0.13, 7 — 0.16, 8 — CaF_2 [35]. На вставке показана зависимость множителя A от энthalпии ΔH_σ (компенсационный эффект).

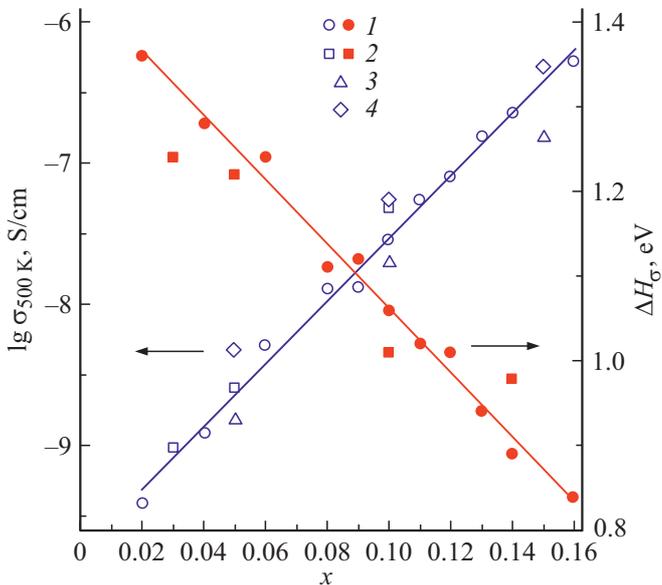


Рис. 3. Концентрационные зависимости проводимости $\sigma_{dc}(x)$ при 500 К (левая ось) и энthalпии $\Delta H_\sigma(x)$ (правая ось) для кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($x \leq 0.16$): 1 — настоящая работа, 2 — [16], 3 — [12] и 4 — [11].

для всех кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ приведены в табл. 1. На рис. 2 (вставка) также показана зависимость множителя A от энthalпии ΔH_σ для исследованных кристал-

лов. Можно видеть, что между значениями $\lg A$ и ΔH_σ наблюдается линейная корреляция (компенсационный эффект [36]):

$$\lg A = 4.23\Delta H_\sigma + 1.36. \quad (3)$$

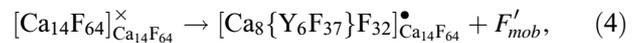
Ранее компенсационный эффект для параметров электропроводности наблюдался во флюоритовых твердых электролитах $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}$) при $x < 0.15$ [16].

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости $\sigma_{dc}(x)$ при 500 К и $\Delta H_\sigma(x)$ для исследуемых кристаллов. С ростом x их проводимость монотонно растет, а энthalпия активации $\Delta H_\sigma(x)$ уменьшается. Значения σ_{dc} (при 500 К) и ΔH_σ при $x_0 = 0.16$ равны $5.2 \cdot 10^{-7}$ S/cm и 0.84 eV соответственно. Для состава твердого электролита $\text{Ca}_{0.89}\text{Y}_{0.11}\text{F}_{2.11}$, соответствующего конгруэнтному плавлению, $\sigma_{dc} = 5.5 \cdot 10^{-8}$ S/cm при 500 К и никакие аномалии на кривых $\sigma_{dc}(x)$ и $\Delta H_\sigma(x)$ или отклонения от монотонного поведения этих зависимостей не наблюдаются. Аномалии в области $x_0 = 0.11$ отсутствуют и на концентрационной зависимости теплопроводности кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ [37].

4. Кристаллофизическая модель фтор-ионной проводимости в суперионике $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$

Результаты исследования флюоритовых фаз $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) методом F^{19} ЯМР [38–40] указывают, что ионный перенос в них происходит в анионной (фторной) подрешетке. Механизм ионной проводимости в кристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ связан с образованием в структуре твердого раствора наноразмерных кластеров дефектов $[\text{Ca}_8\{(\text{Ca}, \text{Y})_6\text{F}_{36-37}\}\text{F}_{32}]$ и обусловлен миграцией междоузельных анионов F'_i [41].

Гетеровалентные замещения Y^{3+} на Ca^{2+} в катионной подрешетке кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ обуславливают появление в анионной подрешетке подвижных дефектов F'_i (блочный изоморфизм):



где F'_{mob} — подвижные ионы фтора в позициях $4b$ пр. гр. $Fm\bar{3}m$, находящиеся вне кластера.

Ионный транспорт в твердом электролите $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ определяется характеристиками носителей заряда

$$\sigma_{dc} = qn_{mob}\mu_{mob}, \quad (5)$$

где q , n_{mob} и μ_{mob} — заряд, концентрация и подвижность ионов F'_i соответственно. Концентрация носителей заряда в ионных проводниках $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ не зависит от температуры и определяется структурным механизмом образования „примесных“ ионов F'_i (уравнение (4)).

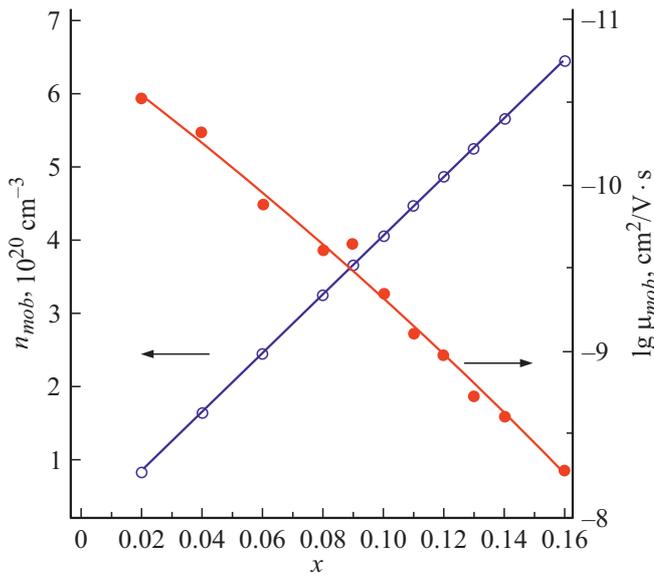


Рис. 4. Зависимости концентрации $n_{mob}(x)$ и подвижности $\mu_{mob}(x)$ при 500 К носителей заряда от состава для кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$.

С учетом структурных данных нами рассчитана концентрация носителей заряда

$$n_{mob} = Zx/(pa^3), \quad (6)$$

где $Z = 4$ — число формульных единиц в элементарной ячейке, x — степень нестехиометрии флюоритовой фазы, $p = 6$ — число редкоземельных катионов в кластере и a — параметр решетки кристаллов. И далее из уравнений (5) и (6) вычислена их подвижность μ_{mob} .

Рассчитанные значения $n_{mob}(x)$ и $\mu_{mob}(x)$ для кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ приведены на рис. 4. Для наиболее проводящего кристалла $\text{Ca}_{0.84}\text{Ca}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ концентрация и подвижность носителей заряда составляют $n_{mob} = 6.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и $\mu_{mob} = 5.1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ при 500 К. Поведение зависимостей $n_{mob}(x)$ и $\mu_{mob}(x)$ симбатно. С увеличением x в диапазоне от 0.02 до 0.16 значения n_{mob} растут в 8 раз, в то время как значения μ_{mob} увеличиваются в ~ 170 раз. В результате, рост величины σ_{dc} кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ в интервале изученных составов вызван, в большей степени, увеличением подвижности носителей заряда вследствие уменьшения потенциальных барьеров для их миграции.

Кристаллы иттрофлюорита $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ с улучшенными кондуктометрическими и механическими характеристиками способны заменить традиционный твердый электролит CaF_2 , использующийся в гальванических ячейках [2–4] для термодинамических исследований различных веществ. Состав $\text{Ca}_{0.89}\text{Y}_{0.11}\text{F}_{2.11}$ запатентован в качестве конгруэнтно плавящегося фторпроводящего твердого электролита с флюоритовой структурой для высокотемпературных термодинамических исследований [42]. Его использование позволяет увеличить

в 3 раза диапазон рабочих температур (1000–1695 К) по сравнению с твердым электролитом CaF_2 .

5. Краткая история исследований по ионной проводимости твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита

Фторид бария BaF_2 со структурой флюорита обладает высокой электропроводностью по ионам F^- при температурах $T > 1200$ К. Кристаллы BaF_2 широко используются в качестве матрицы для получения большого числа среднетемпературных суперионных проводников $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, которые являются гетеровалентными твердыми растворами в квазибинарных системах $\text{BaF}_2\text{--RF}_3$ при $R = \text{La}^{3+}\text{--Lu}^{3+}$, Y^{3+} , Sc^{3+} , Bi^{3+} , In^{3+} и Sb^{3+} . Особое внимание среди них привлекают высокопроводящие и термостабильные твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ [43–51], которые стали наиболее востребованными кристаллами для исследования влияния гетеровалентного изоморфизма на ионный перенос во фторидах.

Введение примесного компонента LaF_3 в матрицу BaF_2 приводит к образованию в конденсированной системе $\text{BaF}_2\text{--LaF}_3$ [52] флюоритовой нестехиометрической фазы $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ с предельной концентрацией $52 \pm 2 \text{ mol.}\%$ LaF_3 ($x = 0.52 \pm 0.02$) при эвтектической температуре 1663 ± 5 К. Несоответствие валентности, ионных радиусов и электронных конфигураций катионов Ba^{2+} и La^{3+} порождает структурное разупорядочение кристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, приводящее к появлению большой концентрации точечных дефектов. При охлаждении концентрация „кристаллохимических“ дефектов в кристаллах $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ сохраняется, в противоположность, „термическим“ антифренкелевским дефектам во флюоритовой матрице BaF_2 .

Твердый раствор $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ может быть получен в виде поликристаллов [53,54], монокристаллов [47,48,51,55] и нанопорошков [44–46]. Для изучения фундаментальных свойств фторидных твердых растворов требуются получать их в монокристаллической форме. Крупногабаритные монокристаллы $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ выращивают, главным образом, из расплава методами направленной кристаллизации [56]. Невысокая упругость паров и низкая гигроскопичность компонентов BaF_2 и LaF_3 , отсутствие переменной валентности катионов и сравнительно небольшая разница в температурах плавления BaF_2 (1627 ± 5 К) и LaF_3 (1773 ± 5 К) способствуют выращиванию из расплава качественных монокристаллов суперионика $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$. Однако при росте кристаллов и исследовании их электрофизических свойств, пристальное внимание следует обращать на подавление характерной для фторидов реакции пиролиза, которая приводит к невоспроизводимости кондуктометрических данных в цикле нагрев-охлаждение.

При малой концентрации LaF_3 ($x < 0.01$) в кристаллах $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ преимущественно образуются *nnn* (next near neighbour) диполи, состоящие из редкоземельного катиона La_{Ba} и междоузельного иона фтора F'_i [57–59]. С ростом концентрации BaF_2 в твердом растворе происходит конденсация точечных дефектов с образованием агрегатов (кластеров), содержащих два и более редкоземельных катиона. В ранних структурных работах [19,60] предлагались кластеры типа 2:2:2 (цифры в кластере последовательно указывают, что в нем содержатся два междоузельных иона фтора в позиции $32f$ пр.гр. $Fm\bar{3}m$, два междоузельных иона фтора в позиции $48i$ и две вакансии фтора в основной позиции $8c$). Для зарядовой компенсации этого кластера требуются два редкоземельных катиона. В поздних работах, как наиболее вероятная модель структурных кластеров, предложены октаэдрические кластеры типа $[R_6F_{37}]$ [27,61] или на их основе октаэдро-кубические кластеры $[\text{Ba}_8(R_6F_{37})F_{32}] = [\text{Ba}_8R_6F_{69}]$ [26,62], где R — редкоземельные элементы. Существование кластеров $[\text{Ba}_8R_6F_{69}]$ подтверждается результатами исследований методами ЭПР [63,64] и упругого рассеяния нейтронов [65] нестехиометрических фаз $\text{Ba}_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$, а также рентгеноструктурным анализом упорядоченных фаз $\text{Ba}_4R_3F_{17}$ ($R = \text{Yb}, \text{Y}$) [66] с элементарными ячейками, в которых содержится три таких кластера.

Кристаллы $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ являются ярким примером влияния на ион-проводящие характеристики фторидных материалов гетеровалентного изоморфизма, переводящего их анионную подрешетку в суперионное состояние. Концентрационная зависимость проводимости $\sigma_{dc}(x)$ для монокристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ исследовалась в работах [47,48,51]. Обнаружен нелинейный рост проводимости флюоритового твердого раствора с увеличением содержания LaF_3 , ее величина выходит на насыщение и практически не меняется в диапазоне $x = 0.3–0.5$. Электронная проводимость матрицы BaF_2 и твердых растворов на ее основе незначительна, поэтому по сравнению с ионной ей можно пренебречь [67,68].

Состав твердого раствора $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ (31 mol.% LaF_3) отвечает максимуму на кривых плавкости ($1757 \pm 10 \text{ K}$ [52]) и обладает конгруэнтным плавлением. Выращенные из расплава кристаллы $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ имеют однородное распределение примесного компонента (в них отсутствует сегрегация примеси) и высокое оптическое качество. Именно для этих кристаллов были выполнены многочисленные исследования дефектной структуры (методами нейтронографии [60,69–71], рентгеноструктурного анализа [72], спектроскопии комбинационного рассеяния света [73,74], ЭПР [64,75]), механических [76,77], электрофизических [47,48,50,51,55,74,78,79] и теплофизических [60,80–82] свойств. На основе суперионика $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ создан газовый сенсор для регистрации HF [83].

В интервале температур 324–1073 K значения σ_{dc} конгруэнтно плавящихся монокристаллов суперионно-

го проводника $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ изменяются от $9 \cdot 10^{-8}$ до 1.1 S/cm (на 7 порядков) [47]. Поэтому кристаллы $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ были выбраны в качестве модельной системы для измерения частотных зависимостей переменного тока (alternating current) электропроводности $\sigma_{ac}(\nu)$ и микроскопического описания суперионной проводимости (частота ν_h и расстояние d прыжков, подвижность μ_{mob} и концентрация n_{mob} носителей заряда) в гетеровалентных твердых растворах на основе флюоритовой матрицы BaF_2 . Ранее в рамках такого подхода нами проведены исследования подвижности ионов фтора в супериониках $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ со структурой флюорита [84,85] и $R_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$ со структурой тисонита [86].

6. Частотно-температурные зависимости электропроводности монокристаллов суперионика $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$

Монокристаллы получены из расплава методом направленной кристаллизации Бриджмена в защитной фторирующей атмосфере, создаваемой продуктами пиролиза политетрафторэтилена. Фторирующая атмосфера необходима для подавления реакции пиролиза, типичной для фторидов. Методика выращивания кристаллов дана в [56]. Кубическая макросимметрия и принадлежность кристаллов к структурному типу флюорита (тип CaF_2 , пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) подтверждена рентгенографически (дифрактометр HZG-4, излучение $\text{CuK}\alpha$, внутренний стандарт Si). Наличие примесных фаз в рентгенограмме не обнаружено.

Поскольку коэффициент распределения лантана в матрице BaF_2 равен 1, в выращенных методом направленной кристаллизации монокристаллах $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$, отсутствует осевая концентрационная неоднородность распределения La. Параметр элементарной ячейки твердого раствора равен $a = 6.106 \text{ \AA}$. Химический состав твердого раствора $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ определен с точностью $31 \pm 1 \text{ mol.\% LaF}_3$ по концентрационной зависимости параметра элементарной ячейки для флюоритовой фазы $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ [52]. Содержание примеси кислорода в кристаллах было на уровне 0.01–0.02 mass.%.

Образец для электрофизических исследований изготовлен в форме куба со стороной 5 mm, все грани которого полировались. Образец имел высокое оптическое качество (оптический микроскоп Zeiss KL1500), в нем отсутствовали какие-либо микровключения, рассеивающие свет. Его ориентировка относительно кристаллографических осей не проводилась, поскольку кристаллы, принадлежащие кубической сингонии (пр.гр. $Fm\bar{3}m$), характеризуются изотропным поведением электропроводности. В качестве электродов на рабочие поверхности образца наносили серебряную пасту Leitsilber.

Электропроводность $\sigma_{ac}(\nu)$ измеряли переменноточковым методом (импедансметр Solartron 1260, диа-

Таблица 2. Статическая проводимость σ_{dc} , средняя частота прыжков ν_h , подвижность μ_{mob} и расстояние прыжков d носителей заряда в монокристалле суперионика $Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$

T, K	$\sigma_{dc}, S/cm$	ν_h, Hz	$\mu_{mob}, cm^2/sV$	d, nm
406.6	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^6$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	0.9
374.0	$7.9 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^6$	$5.4 \cdot 10^{-8}$	0.9
357.8	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	0.8
355.8	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	0.6
318.7	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^4$	$1.4 \cdot 10^{-9}$	1.0
301.4	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$4.0 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	0.8
294.2	$3.2 \cdot 10^{-8}$	$4.0 \cdot 10^3$	$2.2 \cdot 10^{-10}$	0.9
272.8	$2.3 \cdot 10^{-9}$	$4.0 \cdot 10^2$	$1.7 \cdot 10^{-11}$	0.7
272.7	$2.3 \cdot 10^{-9}$	$5.0 \cdot 10^2$	$1.7 \cdot 10^{-11}$	0.7
251.0	$1.9 \cdot 10^{-10}$	$4.0 \cdot 10^1$	$1.4 \cdot 10^{-12}$	0.6
231.0	$1.6 \cdot 10^{-11}$	3.2	$1.1 \cdot 10^{-13}$	0.6

пазон частот $10^{-1} - 10^7$ Hz, напряжение 30 mV). Электрофизические измерения выполнены при охлаждении в интервале температур от 407 до 231 K в вакууме $\sim 10^{-3}$ Pa. Погрешность кондуктометрических измерений не превышала 2%. Описание экспериментальной установки дано в [84].

Частотные зависимости $\sigma_{ac}(\nu)$ для монокристалла $Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$ при разных температурах показаны на рис. 5. В области низких частот на кривых $\sigma_{ac}(\nu)$ наблюдается участок частотно-независимой электропроводности, который соответствует статической проводимости σ_{dc} . С увеличением частоты электропроводность возрастает по степенному закону $\sigma_{ac}(\nu) \sim \nu^n$, где $0 < n < 1$. С ростом температуры участок $\sigma_{ac}(\nu)$, соответствующий σ_{dc} , смещается в сторону высоких частот, при этом в области низких частот проявляются поляризационные процессы накопления заряда на межфазных границах $Ag|Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$ (не показаны на рис. 5).

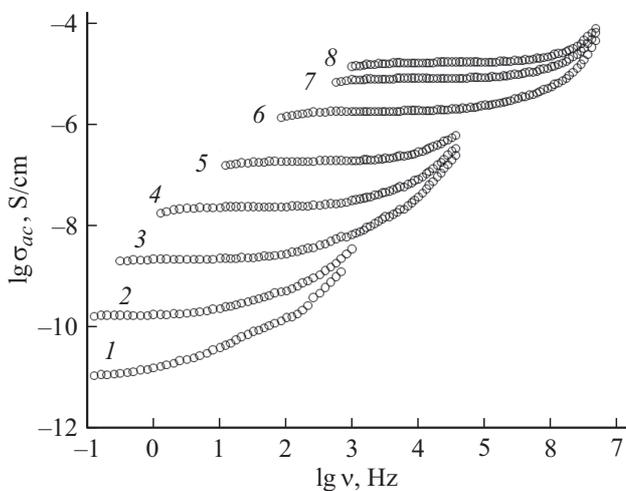


Рис. 5. Частотные зависимости $\sigma_{ac}(\nu)$ для суперионика $Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$ при температурах 231 (1), 251 (2), 272.8 (3), 301.4 (4), 318.7 (5), 355.8 (6), 374 (7), 406.6 (8).

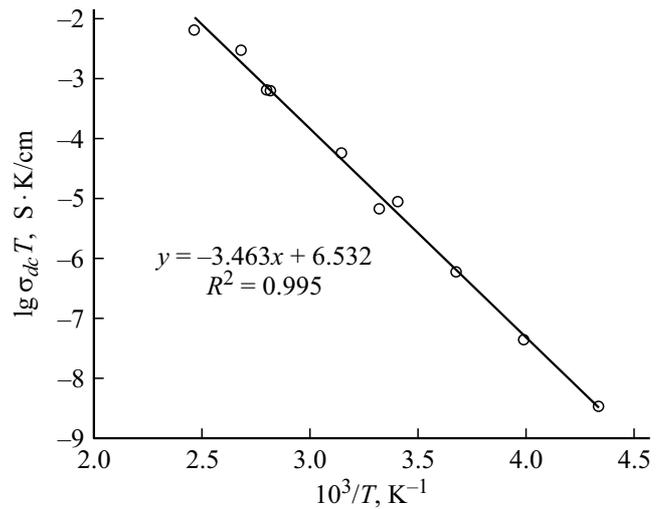


Рис. 6. Температурная зависимость ионной проводимости $lg(\sigma_{dc}T)$, $10^3/T$ для суперионика $Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$.

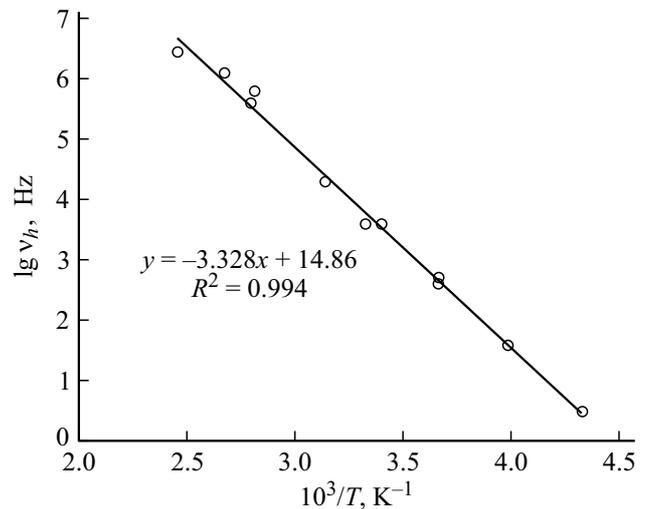


Рис. 7. Температурная зависимость частоты прыжков носителей заряда $lg \nu_h$, $10^3/T$ для суперионика $Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$.

Частотные зависимости электропроводности для суперионика $Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$ находят объяснение в рамках прыжкового механизма миграции носителей заряда [87]:

$$\sigma_{ac}(\nu) = \sigma_{dc} [1 + (\nu/\nu_h)^n], \quad (7)$$

где ν_h — средняя частота прыжков носителей заряда, которая характеризует их распределение по частотам (энергиям). При $\nu < \nu_h$ ионные носители участвуют в процессе электропроводности, а при $\nu > \nu_h$ — в процессе диэлектрической релаксации. При $\nu = \nu_h$ выполняется равенство

$$\sigma_{ac}(\nu_h) = 2\sigma_{dc}. \quad (8)$$

Значения σ_{dc} и ν_h , определенные математической обработкой зависимостей $\sigma_{ac}(\nu)$ по уравнениям (7) и (8) в интервале температур 231–407 K, приведены в табл. 2.

На рис. 6 показана температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ для монокристалла $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$. Кривая $\sigma_{dc}(T)$ удовлетворяет уравнению Френкеля–Аррениуса (2). Значения множителя A и энтальпии ΔH_σ равны $3.4 \cdot 10^6 \text{ SK/cm}$ и $0.69 \pm 0.02 \text{ eV}$ соответственно. При 400 К ионная проводимость кристалла $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ равна $\sigma_{dc} = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$, что превышает в $\sim 10^9$ раз собственную электропроводность кристалла BaF_2 ($4 \cdot 10^{-15} \text{ S/cm}$ [88]).

Средняя частота прыжков носителей заряда ν_h имеет активационный характер и ее температурная зависимость $\nu_h(T)$ соответствует уравнению аррениусовского типа (рис. 7):

$$\nu_h = \nu_0 \exp[-\Delta H_h/kT], \quad (9)$$

где предэкспоненциальный множитель $\nu_0 = 7.2 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ и энтальпия активации прыжков анионных носителей $\Delta H_h = 0.66 \pm 0.03 \text{ eV}$.

7. Кристаллофизическая модель ионной проводимости в монокристаллах суперионика $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$

Во флюоритовых кристаллах $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ реализуется механизм проводимости прыжкового типа [89]. В условиях тепловой активации в переносе заряда участвуют ионные носители, расположенные в кристаллографических позициях анионной подрешетки. Величина ионной проводимости кристалла $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ определяется произведением концентрации и подвижности носителей заряда (см. уравнение (5)):

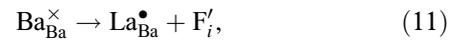
$$\sigma_{dc} = (qn_0\mu_0/T) \exp[-(\Delta H_f + \Delta H_h)/kT], \quad (10)$$

где n_0 и μ_0 — предэкспоненциальные множители концентрации и подвижности соответственно, ΔH_f — энтальпия образования анионных носителей.

В пределах экспериментальной точности наблюдается совпадение энтальпий активации проводимости и частоты перескоков носителей: $\Delta H_\sigma \approx \Delta H_h$. Этот факт свидетельствует о том, что концентрация носителей заряда не зависит от температуры ($\Delta H_f = 0$) и определяется механизмом гетеровалентных замещений катионов Ba^{2+} на La^{3+} . Замещения Ba^{2+} на La^{3+} приводят к зарядовой неоднородности катионной подсистемы и к появлению дополнительных ионов фтора в междуузельных позициях (к пространственной неоднородности анионной подрешетки) в кристаллах $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$. Структурно-разупорядоченное состояние анионной подрешетки имеет кристаллохимическую природу и сохраняется при низких температурах.

При гетеровалентных замещениях Ba^{2+} на La^{3+} в кристаллах $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ междуузельные ионы фтора

образуются по двум причинам: во-первых, за счет компенсации избыточного заряда примесного катиона



и, во-вторых, вследствие образования вакансий фтора для преодоления коротких связей катион-фтор (образование антифренкелевских дефектов):



Наличие ионов F'_i в междуузельных позициях и вакансий $\text{V}_\text{F}^\bullet$ в основных позициях $8c$ пр.гр. $Fm\bar{3}m$ флюоритовой структуры $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$, обнаружено методами нейтроно- и рентгеноструктурного анализа [60,70,72].

В структурных исследованиях кристалла $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ [70,72] показано, что междуузельные фторы F'_i размещаются в позициях $48i$ пр.гр. $Fm\bar{3}m$. Этот факт указывает на образование в структуре твердого раствора катион-анионных кластеров $[\text{Ba}_8\text{La}_6\text{F}_{69}] = [\text{Ba}_8(\text{La}_6\text{F}_{37})\text{F}_{32}]$ [26,62], ядром которых являются редкоземельные кластеры $[\text{La}_6\text{F}_{37}]$ [27,61]. Для кристаллов $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ имеет место кластерная схема гетеровалентных замещений (4) [41]. Концентрация носителей заряда, рассчитанная по уравнению (6) при $x = 0.31 \pm 0.01$ и $a = 0.6106 \text{ nm}$, равна $n_{mob} = (9.1 \pm 0.3) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и составляет 2.7% от общего числа анионов. Полученная величина n_{mob} в кристалле $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ превышает в $\sim 10^8$ раз концентрацию антифренкелевских дефектов во флюоритовой матрице BaF_2 ($n_{mob} = 9.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ [90] при 400 К), что является доказательством сильного структурного разупорядочения анионной подсистемы кристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$.

Зная статическую проводимость σ_{dc} и концентрацию носителей заряда n_{mob} , можно оценить подвижность носителей μ_{mob} по уравнению (5). В интервале температур 231–407 К значения μ_{mob} приведены в табл. 2. Подвижность носителей заряда при 400 К $\mu_{mob} = 1.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sV}$ в суперионном кристалле $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ значительно выше подвижности междуузельных ионов фтора F'_i в кристалле BaF_2 ($\mu_{int} = 1.1 \cdot 10^{-9}$ [90], $1.0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sV}$ [91]), и выше или сравнима с подвижностью вакансий фтора $\text{V}_\text{F}^\bullet$ в этом кристалле ($\mu_{vac} = 2.2 \cdot 10^{-8}$ [91], $1.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sV}$ [92]).

Величина μ_{mob} носителей заряда задается соотношением Нернста–Эйнштейна и определяется их частотой прыжков ν_h и расстоянием прыжков d :

$$\mu_{mob} = q\nu_h d^2/6kT. \quad (13)$$

Зная подвижность носителей μ_{mob} и частоту прыжков ν_h , можно оценить расстояние прыжков d :

$$d = [6kT\mu_{mob}/q\nu_h]^{1/2}. \quad (14)$$

Рассчитанные по (14) значения d приведены в табл. 2, среднее значение d равно $0.8 \pm 0.1 \text{ nm}$.

Таблица 3. Статическая проводимость σ_{dc} , концентрация n_{mob} и подвижность μ_{mob} носителей заряда в монокристаллах супериоников со структурой флюорита

Кристаллы	$\sigma_{dc}, \text{S/cm}$		$\mu_{mob}, \text{cm}^2/\text{Vs}$		n_{mob}, cm^{-3}
	293 К	400 К	293 К	400 К	
$\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$9.1 \cdot 10^{20}$
$\text{Ca}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{F}_{2.16}$	$9.3 \cdot 10^{-13}$	$5.0 \cdot 10^{-9}$	$9.1 \cdot 10^{-15}$	$4.9 \cdot 10^{-11}$	$6.4 \cdot 10^{20}$
$\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.2}\text{F}_{2.1}$ [84]	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{21}$
$\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ [85]	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{21}$

Теоретические расчеты методом молекулярной динамики [49, 89] показывают, что во флюоритовых кристаллах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ наиболее вероятными являются прыжки подвижных ионов фтора по неколлинеарному междуузельному (эстафетному) механизму. В этом случае междуузельный анион F'_i , находящийся в кристаллографической позиции $4b$ пр.гр. $Fm\bar{3}m$, вытесняет ближайший анион, расположенный в основной позиции $8c$, в соседнее незанятое междуузельное положение (в элементарном акте ионного переноса участвуют два и более иона фтора). Для механизма проводимости с неколлинеарными прыжками ионов фтора длина прыжка, с учетом параметра элементарной ячейки кристалла $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ $a = 0.6106 \text{ nm}$, равна $d = a\sqrt{3}/2 \approx 0.53 \text{ nm}$ для двух ионов фтора, участвующих в элементарном акте ионного переноса. Если в элементарном акте ионного переноса участвуют три иона фтора, расстояние прыжка удваивается $d = a\sqrt{3} \approx 1.06 \text{ nm}$. „Кристаллохимические“ значения $d \approx 0.53$ и 1.06 nm , рассчитанные из структурных данных, удовлетворительно совпадают с расстояниями прыжков носителей заряда $d = 0.6\text{--}1 \text{ nm}$ (табл. 2), полученными из экспериментальных данных.

Гетеровалентный $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ и изовалентный $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ твердые растворы являются изоструктурными кристаллам $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ и $\text{Ca}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{F}_{2.16}$, в их структурах также реализуется междуузельный механизм ионного транспорта. Характеристики ионной проводимости и носителей заряда для супериоников $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$, $\text{Ca}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{F}_{2.16}$, $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ и $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ приведены табл. 3. Можно видеть, что подвижность ионных носителей в $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ значительно превосходит характеристики носителей в кристалле $\text{Ca}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{F}_{2.16}$, но уступает твердым растворам на основе флюоритовой модификации PbF_2 . Причиной этого является размерный фактор (ионные радиусы Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} , Y^{3+} равны 0.156, 0.143, 0.126, 0.130 и 0.116 nm соответственно [93]) и более высокая поляризуемость катиона Pb^{2+} по сравнению с щелочно-земельными катионами Ba^{2+} и Ca^{2+} .

Состав $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ запатентован также в качестве конгруэнтно плавящегося фторпроводящего твердого электролита с флюоритовой структурой для высокотемпературных термодинамических исследований [42]. Его

использование позволяет увеличить в ~ 3.6 раз диапазон рабочих температур (900–1757 К) по сравнению с твердым электролитом CaF_2 .

8. Заключение

Проведенные электрофизические исследования совместно с результатами исследований структурной нейтроно- и рентгенографии [23,26,27,70,72] и молекулярной динамики [89] позволили предложить микроскопическую модель ионного переноса в кристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.02 \leq x \leq 0.16$) и $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.31$). В основе модели лежит делокализованное движение в анионной подрешетке подвижных междуузельных ионов F'_{mob} (носителей заряда), расположенных вне структурных кластеров $[M_8R_6F_{69}]$ ($M, R = \text{Ca}, \text{Y}$ и Ba, La). Процессы ионного транспорта и прыжковой диэлектрической релаксации в этих супериониках обусловлены неколлинеарными прыжками носителей заряда F'_{mob} во флюоритовой структуре твердого раствора.

Проведены температурные измерения ионной проводимости $\sigma_{dc}(T, x)$ и определены энтальпии активации фтор-ионного транспорта $\Delta H_\sigma(x)$ для концентрационной серии кристаллов суперионного проводника $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ при $x = 0.02\text{--}0.16$. Концентрационные зависимости $\sigma_{dc}(x)$ и $\Delta H_\sigma(x)$ являются монотонными и не имеют особенностей в точке конгруэнтно плавящегося состава $x_0 = 0.11$. С ростом содержания YF_3 значения σ_{dc} при 500 К увеличиваются от $3.9 \cdot 10^{-10}$ до $5.2 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ (на ~ 3 порядка). С ростом нестехиометрии в кристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ концентрация и подвижность носителей заряда монотонно увеличиваются, достигая значений $n_{mob} = 6.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и $\mu_{mob} = 5.1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (500 К) для $\text{Ca}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{F}_{2.84}$.

Исследования частотно-температурных зависимостей электропроводности $\sigma_{ac}(\nu, T)$ позволили рассчитать микроскопические параметры ионного переноса в суперионике $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$: средняя частота прыжков $\nu_h = 3.5 \cdot 10^6 \text{ Hz}$, подвижность носителей заряда $\mu_{mob} = 1.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sV}$ (при 400 К), концентрация носителей заряда $n_{mob} = 9.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и средняя длина прыжков $d = 0.8 \text{ nm}$.

Проведено сравнение подвижностей ионных носителей в изоструктурных (тип CaF_2) суперио-

никах $\text{Ca}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{F}_{2.16}$, $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$, $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{0.1}$. Подвижность ионных носителей в $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ и $\text{Ca}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ уступает твердым растворам на основе PbF_2 , поскольку катионы Pb^{2+} обладают более высокой поляризующей способностью, чем катионы Ba^{2+} и Ca^{2+} .

Составы $\text{Ca}_{0.89}\text{Y}_{0.11}\text{F}_{2.11}$ и $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ запатентованы в качестве конгруэнтно плавящихся фторпроводящих твердых электролитов для высокотемпературных термодинамических исследований. Их использование позволяет увеличить в 3–3.6 раз диапазон рабочих температур по сравнению с твердым электролитом CaF_2 . Получение фундаментальных данных о термодинамических характеристиках новых химических веществ необходимо для многочисленных применений в энергетике, химической промышленности и других областях.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Благодарности

Авторы благодарят Б.П. Соболева и Е.А. Сульянову за обсуждение результатов проведенного исследования, Е.А. Кривандину и З.И. Жмурову за предоставленный кристалл $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$.

Конфликт интересов

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.P. Sobolev. The rare earth trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow; Institut d'Estudis Catalans, Barcelona (2000–2001). 960 p.
- [2] В.В. Самохвал. Вестн. БГУ 3, 3 (2000).
- [3] V.A. Levitskii. J. Solid State Chem. **25**, 9 (1978).
- [4] A.M. Azad, R. Sudha, O.M. Sreedharan. J. Less-Common Metals **166**, 57 (1990).
- [5] P.P. Fedorov, O.E. Izotova, V.B. Alexandrov, B.P. Sobolev. Solid State Chem. **9**, 368 (1974).
- [6] B.P. Sobolev, P.P. Fedorov. J. Less-Common Metals **60**, 33 (1978).
- [7] P.P. Fedorov, M.N. Mayakova, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, Yu.F. Ermakova, A.E. Baranchikov. Nanosyst.: Phys. Chem. Math. **8**, 462. (2017).
- [8] Д.Н. Каримов, И.И. Бучинская, Н.И. Сорокин, Т.М. Глушкова, С.П. Чернов, П.А. Попов. Кристаллография **64**, 818 (2019).
- [1] Д.Н. Каримов, И.И. Бучинская, Н.И. Сорокин, П.А. Попов, Б.П. Соболев. Неорганические материалы **55**, 534 (2019).
- [10] П.П. Федоров, И.И. Бучинская. Успехи химии **81**, 1 (2012).
- [11] L.E. Nagel, M. O'Keeffe. Fast Ion Transport in Solids / Ed. W. van Gool. North-Holland, Amsterdam (1973). P. 165.
- [12] J.M. Reau, C. Lucat, G. Campet, J. Portier, A.J. Hammou. J. Solid State Chem. **17**, 123 (1976).
- [13] E. Mariani, M. Svantner, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Acta Phys. Slov. **27**, 260 (1977).
- [14] P.W.M. Jacobs, S.H. Ong. J. Phys. Chem. Solids **41**, 431 (1980).
- [15] M. Svantner, E. Mariani, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Cryst. Res. Tech. **16**, 617 (1981).
- [16] A.K. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Solid State Ionics **37**, 125 (1990).
- [17] N.I. Sorokin, M.W. Breiter. Solid State Ionics **116**, 157 (1999).
- [18] B.P. Sobolev, N.I. Sorokin, N.B. Bolotina. Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. A. Tressaud, K. Poeppelmeier. Elsevier, Amsterdam (2016) P. 465.
- [19] A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, M.J. Cooper. J. Phys. C **4**, 3107 (1971).
- [20] J.P. Laval, B. Frit. J. Solid State Chem. **49**, 237 (1983).
- [21] Л.П. Отрошенко, В.Б. Александров, Н.Н. Быданов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. Кристаллография **33**, 764 (1988).
- [22] M. Hoffmann, S. Hull, G.J. McIntyre, C.C. Wilson. J. Phys.: Condens. Mater. **9**, 845 (1997).
- [23] Н.А. Губаль, И.А. Верин, Д.Н. Каримов, Б.П. Соболев, Е.А. Сульянова. Тез. докл. РСНЭ-НБИК. 14–18 ноября. 2011. Москва (2011) С. 295.
- [24] T. Krahl, G. Scholz, E. Kennitz. J. Phys. Chem. C. **118**, 21074 (2014).
- [25] F.A. Kroger. The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland (1964). 1039 p.
- [26] А.М. Голубев, И.И. Симонов. Кристаллография **31**, 478 (1986).
- [27] D.J.M. Bevan, J. Strahle, O. Greis. J. Solid State Chem. **44**, 75 (1982).
- [28] D.N. Karimov, E.A. Sulyanova, B.P. Sobolev. Crystals **11**, 696 (2021).
- [29] П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Кристаллография **37**, 1210 (1992).
- [30] A.K. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin. Solid State Ionics **36**, 7 (1989).
- [31] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, Е.А. Кривандина, А.А. Самохина, Б.П. Соболев. Электрохимия **24**, 1571 (1988).
- [32] C. Wagner. J. Electrochem. Soc. **115**, 933 (1968).
- [33] S. Hull, C.C. Wilson. J. Solid State Chem. **100**, 101 (1992).
- [34] В.Т.М. Willis. Brit. Ceram. Soc. **1**, 9 (1964).
- [35] Н.И. Сорокин. Тез. докл. 1-го Российского кристаллографического конгресса (21–26 ноября 2016) Москва (2016) С. 426.
- [36] N.F. Uvarov, E.F. Hairetdinov. J. Solid State Chem. **62**, 1 (1986).
- [37] П.А. Попов, П.П. Федоров, В.В. Осико. ДАН **456**, 32 (2014).
- [38] А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Неорганические материалы **18**, 135 (1982).
- [39] А.Н. Мацулев, В.М. Бузник, А.И. Лившиц, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **29**, 3247 (1987).
- [40] А.Н. Мацулев, В.М. Бузник, А.И. Лившиц, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **30**, 3554 (1987).
- [41] Н.И. Сорокин, А.М. Голубев, Б.П. Соболев. Кристаллография **59**, 275 (2014).

- [42] Б.П. Соболев, Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов. Патент RU 2639882. 25.12.2017. Бюл. № 36.
- [43] X. Cheng, S. Wang, X. Lin. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **678**, 012148 (2019).
- [44] F. Preishuber-Pflugl, P. Bottke, V. Pregarther, B. Bitschnau, M. Wilkening. Phys. Chem. & Chem. Phys. **16**, 9580 (2014).
- [45] A. Duvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans. J. Phys. Chem. C **118**, 7171 (2014).
- [46] C. Rongeat, M.A. Reddy, R. Witter, M. Fichtner. J. Phys. Chem. C **117**, 4943 (2013).
- [47] N.I. Sorokin, M.W. Breiter. Solid State Ionics **99**, 241 (1997).
- [48] A.K. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Solid State Ionics **31**, 269 (1989).
- [49] K.E. Rammutla, J.R. Comins, R.M. Erasmus, T.T. Netshisaulu, P.E. Ngoepe, A.V. Chadwick. Radiation Effects and Defects in Solids **157**, 783 (2002).
- [50] H.W. den Hartog, J.C. Langevoort. Phys. Rev. B. **24**, 3547 (1981).
- [51] K.E.D. Wapenaar, J.L. van Koesveld, J. Schoonman. Solid State Ionics **2**, 145 (1981).
- [52] B.P. Sobolev, N.L. Tkachenko. Less-Common Metals **85**, 155 (1982).
- [53] V. Trnovcova, F. Hanic, A.N. Smirnov, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Conf. Engineering ceramics-92. Bratislava (1993). 183 p.
- [54] Н.И. Сорокин, А.Н. Смирнов, Д.Н. Каримов, Е.А. Кривандина, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. 13 Нац. конф. по росту кристаллов. М. (2008). 326 с.
- [55] P.P. Fedorov, T.M. Turkina, B.P. Sobolev, E. Mariani, M. Svantner. Solid State Ionics **6**, 331 (1982).
- [56] Б.П. Соболев, З.И. Жмурова, В.В. Карелин, Е.А. Кривандина, П.П. Федоров, Т.М. Туркина. Рост кристаллов **16**, 58 (1988).
- [57] А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, А.Н. Варакин, J. Andriessen, C.W.E. van Eijk. ФТТ **45**, 797 (2003).
- [58] И.В. Мурин, А.В. Глумов, В.М. Рейтеров. ФТТ **23**, 702 (1981).
- [59] K.E.D. Wapenaar, C.R.A. Catlow. Solid State Ionics **2**, 245 (1981).
- [60] N.H. Andersen, K.N. Clausen, J.K. Kjems, J. Schoonman. J. Phys. C **19**, 2377 (1986).
- [61] D.J. Bevan, O. Greis, J. Strahle. Acta Cryst. A **36**, 889 (1980).
- [62] А.М. Голубев. Неорган. материалы **30**, 1142 (1994).
- [63] С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ **44**, 1356 (2002).
- [64] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, С.П. Курзин, И.А. Громов, Г.В. Мамин, Р.М. Рахматуллин. ФТТ **49**, 1990 (2007).
- [65] F. Kadlec, F. Moussa, P. Simon, G. Gruener, B.P. Sobolev. Mater. Sci. Eng. B **57**, 234 (1999).
- [66] Б.А. Максимов, Х. Соланс, А.П. Дудка, Е.А. Генкина, М. Бадриа-Фонт, И.И. Бучинская, А.А. Лошманов, А.М. Голубев, В.И. Симонов, М. Фонт-Альтаба, Б.П. Соболев. Кристаллография **41**, 51 (1996).
- [67] S.N.S. Reddy, A. Rapp. J. Electrochem. Soc. **126**, 2023 (1979).
- [68] Н.И. Сорокин. Канд. дис. ИК АН СССР, М. (1989). 159 с.
- [69] L.E. Fykin, L.P. Otroshchenko, V.B. Aleksandrov, B.P. Sobolev. Physica B **234–236**, 121 (1997).
- [70] L.P. Otroshchenko, V.B. Aleksandrov, L.A. Muradian, V.A. Sarin, B.P. Sobolev. Butll. Soc. Cat. Cien. **12**, 383 (1991).
- [71] F. Kadlec, F. Moussa, P. Simon, B.P. Sobolev. Solid State Ionics **119**, 131 (1999).
- [72] Е.А. Сулянова, Д.Н. Каримов, В.П. Соболев. Crystals **11**, 447 (2021).
- [73] M. Kolesik, B.P. Sobolev. Solid State Ionics **47**, 325 (1991).
- [74] D.J. Oostra, H.W. den Hartog. Phys. Rev. B **29**, 2423 (1984).
- [75] H.W. den Hartog, K.F. Pen, J. Meuldijk. Phys. Rev. B **28**, 6031 (1983).
- [76] А.М. Аронова, Г.В. Бережкова, В.Б. Александров, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Сб. Физическая кристаллография. Наука, М. (1992). 151 с.
- [77] P.E. Ngoepe, J.D. Comins. J. Phys. C **19**, L267 (1986).
- [78] K.E.D. Wapenaar, H.G. Koekkoek, J. van Turnhout. Solid State Ionics **7**, 225 (1982).
- [79] K.E.D. Wapenaar, J. Schoonman. Solid State Ionics **2**, 253 (1981).
- [80] П.А. Попов, П.П. Федоров, В.А. Конюшкин. Кристаллография **62**, 257 (2017).
- [81] K.S. Gavrichev, A.N. Tyurin, A.V. Khoroshilov, M.A. Ryumin, V.M. Gurevich, P.P. Fedorov. Thermochem. Acta **558**, 1 (2013).
- [82] D.G. Cahill, R.O. Pohl. Phys. Rev. B **39**, 10477 (1989).
- [83] D. Jakes, J. Kaplan, V. Trnovcova, B.P. Sobolev. 3th Asian Conf. on Solid State Ionics. Varanasi (1992). 147 p.
- [84] Н.И. Сорокин. ФТТ **60**, 710 (2018).
- [85] Н.И. Сорокин. ФТТ **57**, 1325 (2015).
- [86] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **50**, 402 (2008).
- [87] D.P. Almond, C.C. Hunter, A.R. West. J. Mater. Sci. **19**, 3236 (1984).
- [88] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **61**, 53 (2019).
- [89] И.Ю. Готлиб, И.В. Мурин, И.В. Пиотровская, Е.Н. Бродская. Неорган. материалы **38**, 358 (2002).
- [90] W. Bollmann. Cryst. Res. & Techn. **16**, 1039 (1981).
- [91] P.W.M. Jacobs, S.H. Ong. Crystal Lattice Defects **8**, 177 (1980).
- [92] E. Barsis, A. Taylor. J. Chem. Phys. **48**, 4357 (1968).
- [93] R.D. Shannon. Acta Crystallogr. A. **32**, 751 (1976).

Редактор Т.Н. Василевская