

Влияние изо- и гетеровалентных замещений катионов на суперионный фарадеевский переход во флюоритовой модификации β -PbF₂

© Н.И. Сорокин

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

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 21 августа 2021 г.

В окончательной редакции 21 августа 2021 г.

Принята к публикации 4 апреля 2022 г.

По данным измерений ионной проводимости изучено влияние изовалентного $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$ и гетеровалентного $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Sc}^{3+}$ замещений на суперионный фарадеевский переход в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ ($x = 0.33$) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.1$) на основе флюоритовой модификации β -PbF₂ с пр.гр. $Fm\bar{3}m$. Фарадеевский (размытый) фазовый переход может быть охарактеризован температурой T_{tr}^λ , соответствующей максимуму на кривой теплоемкости, и температурой T_{tr}^α , отвечающей началу структурного разупорядочения анионной подрешетки. Обе эти температуры обнаруживаются на температурной зависимости проводимости $\sigma_{dc}(T)$ кристаллов β -PbF₂, $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$. Значения T_{tr}^λ и T_{tr}^α в твердых растворах по сравнению с матрицей β -PbF₂ ($T_{tr}^\lambda = 715 \pm 10$ К, $T_{tr}^\alpha = 597 \pm 12$ К) снижаются на 100–110 и 30–45 К для $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ соответственно. Уменьшение температуры T_{tr}^λ приводит к увеличению температурного интервала существования суперионного состояния. При $T > T_{tr}^\lambda$ анионная проводимость флюоритовых кристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ и β -PbF₂, достигает аномально высоких значений $\sigma_{dc} = 1\text{--}2$ S/cm (873 К) при энтальпии активации ионного переноса, равной $H_\sigma \approx 0.3$ eV.

Ключевые слова: фазовые переходы, фториды, структура флюорита, ионная проводимость, твердые растворы.

DOI: 10.21883/FIT.2022.07.52571.328

1. Введение

Общей особенностью дифторидов MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$) со структурой флюорита (структурный тип CaF_2), а также изоструктурных им кристаллов других химических классов (SrCl_2 , K_2S , Li_2O), является существование незадолго до плавления фарадеевского [1,2] (впервые обнаружил М. Фарадей у PbF_2 в 1834 г. [3]) или по терминологии [4] размытого фазового перехода. Такой переход происходит без изменения симметрии (пр.гр. $Fm\bar{3}m$ флюорита сохраняется), инициируется кулоновским взаимодействием заряженных дефектов, обладает λ -образной формой температурной зависимости теплоемкости (на этом основании его приписывают к фазовым переходам II-го рода [5,6]).

Фарадеевский переход в кристаллах MF_2 связывают с термоактивированным процессом структурного разупорядочения анионной подрешетки. В результате этого перехода часть ионов F^- из основных позиций (тетраэдрических по катионам) выходит в междоузлия (октаэдрическим по катионам и кубическим по фтору) и появляются вакансии фтора в основных анионных позициях. Образование во флюоритовых фторидах антифренкелевских парных дефектов, состоящих из междоузельного иона F_i^\bullet и вакансии $\text{V}_\text{F}^\bullet$ (обозначения дефектов приводятся в символах Крегера–Винка [7]), доказано

различными методами [8]. Из-за фарадеевского фазового перехода, связанного со структурным разупорядочением анионной подрешетки, флюоритовые кристаллы MF_2 имеют аномально низкие теплоты и энтропии плавления [9,10].

Постепенное разупорядочение анионной подрешетки сопровождается появлением у кристаллов MF_2 анионной проводимости σ_{dc} . Катионная подрешетка остается упорядоченной и не принимает участия в ионном транспорте. При фарадеевском переходе степень разупорядочения анионной подрешетки довольно низкая (1–5% [9–13]), поэтому для описания ионного транспорта можно использовать прыжковую модель движения носителей заряда.

В области фарадеевского перехода на графике Аррениуса $\lg \sigma_{dc} T - 1/T$ для флюоритовых кристаллов имеет место изгиб в сторону уменьшения энтальпии активации электропроводности H_σ . Скачок проводимости σ_{dc} при переходе не обнаружен. Температура фарадеевского перехода T_{tr} обычно определяется по максимуму на температурной зависимости теплоемкости T_{tr}^λ [4], а также по точке изгиба на температурных зависимостях электропроводности [9,12], упругих постоянных [11] и других свойств. Поскольку фарадеевскому переходу в действительности отвечает некоторый интервал температур, то значения T_{tr} , найденные различными способами, могут отличаться между собой.

Фарадеевский размытый переход относится к структурным фазовым переходам типа „порядок–беспорядок“, к которым применима термоактивированная модель двухуровневых систем [14,15]. При рассмотрении размытых (диффузных) переходов в кристаллах необходимо учитывать кинетику фазового превращения. В работе [16] предложено характеризовать размытый фазовый переход двумя параметрами: температурой T_{ir}^{λ} , отвечающей максимуму на кривой теплоемкости и температурой T_{ir}^{α} , отвечающей началу структурного разупорядочения анионной подрешетки. В этой работе показано, что обе эти характеристические температуры обнаруживаются на температурной зависимости ионной проводимости флюоритовых кристаллов MF_2 . Разность $\Delta T_{ir} = T_{ir}^{\lambda} - T_{ir}^{\alpha}$ отвечает области протяженности фарадеевского перехода и характеризует кинетику фазового перехода.

Флюоритовые кристаллы MF_2 характеризуются двумя структурными формами в рамках одной пр.гр. $Fm\bar{3}m$. При $T < T_{ir}^{\alpha}$ упорядоченные структурные формы $lt-MF_2$ обладают незначительной собственной ионной проводимостью и являются типичными диэлектриками. С увеличением температуры антифренкелевское разупорядочение анионной подрешетки сопровождается ростом ионной проводимости кристаллов MF_2 . При $T > T_{ir}^{\lambda}$ проводимость структурно-разупорядоченных форм $ht-MF_2$ достигает значений $\sigma_{dc} \sim 1 \text{ S/cm}$ [17], практически таких же, как в расплавленном состоянии [18].

В работе [19] высказано предположение, что строение анионных подрешеток гетеровалентных твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R — редкоземельные элементы, комнатные температуры) и структурных модификаций кристаллов $ht-MF_2$ (высокие температуры) близки. Исследования дефектной структуры кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ активно проводятся (ссылки в обзорах [20,21]). Высокотемпературных исследований структурных форм кристаллов $ht-MF_2$ немного и выполнены они только для флюоритовой модификации $\beta\text{-PbF}_2$ [22,23]. Попытки сохранить до комнатной температуры высокотемпературное разупорядоченное состояние $ht-MF_2$ методами термической обработки (закалкой) были неудачными. Это затрудняет проведение сравнения дефектности анионных мотивов кристаллов $ht-MF_2$ и $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ на основании структурных данных.

В свете сказанного представляет интерес исследовать фарадеевские фазовые переходы электрофизическим методом, поскольку электропроводность прямо связана с дефектностью анионного мотива флюоритовых кристаллов. Для кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 такие исследования затруднены высокими температурами фазовых переходов. В сравнении с ними флюоритовая модификация $\beta\text{-PbF}_2$ является наиболее низкоплавкой (температура плавления $T_{fus} = 1098 \pm 5 \text{ K}$). Для нее значения температуры максимума теплоемкости по данным разных авторов равны 705 [24], 710 [25], 715 [26], 718 [27] и 721 K [28] (среднее значение $T_{ir}^{\lambda} = 715 \pm 10 \text{ K}$). Температура T_{ir}^{α} , отвечающая началу структурного разупорядочения анионной подрешетки, составляет $597 \pm 12 \text{ K}$ [16].

Температурный интервал фарадеевского перехода равен $\Delta T_{ir} = T_{ir}^{\lambda} - T_{ir}^{\alpha} \approx 120 \text{ K}$. В случае кристалла $\beta\text{-PbF}_2$ температурная область фазового перехода доступна нашему эксперименту.

Вопрос о влиянии легирования кристаллов на фарадеевский переход рассматривался на основе анализа данных, полученных методами термического анализа и рассеяния света для твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ [29], $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ [6,30], $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($R = \text{La}, \text{Yb}$) [31] и $\text{M}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ ($M = \text{Ba}, \text{Pb}$) [32]. В этих работах обнаружено, что с ростом концентрации примесного компонента происходит, как правило, расширение температурного интервала существования суперионного состояния флюоритовых кристаллов.

Целью настоящей работы являлись анализ высокотемпературных данных по ионной проводимости твердых растворов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ и изучение влияния изовалентных (Pb^{2+} на Cd^{2+}) и гетеровалентных (Pb^{2+} на Sc^{3+}) изоморфных замещений на суперионный фарадеевский переход во флюоритовой модификации $\beta\text{-PbF}_2$.

2. Выращивание монокристаллов и измерения ионной проводимости твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$

В квазибинарных системах $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2$ и $\text{PbF}_2\text{--ScF}_3$ [33] образуются изовалентный $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ и гетеровалентный $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ твердые растворы со структурой флюорита. В системе $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2$ реализуется полный изоморфизм компонентов ($0 \leq x \leq 1$), а в системе $\text{PbF}_2\text{--ScF}_3$ имеет место частичный изоморфизм компонентов ($0 \leq x \leq 0.15$). Выбор составов исследуемых кристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ (состав отвечает минимуму на кривой плавкости) и $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ связан с тем, что они обладают максимальными значениями σ_{dc} среди твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ [34,35]. Для сравнительного анализа нами выполнены измерения электропроводности монокристалла $\beta\text{-PbF}_2$, легированного небольшим количеством скандия.

Монокристаллы $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ ($x = 0.33$), $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.1$) и $\beta\text{-PbF}_2$, получены из расплава методом направленной кристаллизации Бриджмена в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере продуктов пиролиза политетрафторэтилена [35–37]. Скорость опускания тигля в ростовой зоне равна 3.5 mm/h , скорость охлаждения кристаллов составляла $50\text{--}100 \text{ K/min}$. Кристаллы не содержали рассеивающих свет включений кислородсодержащих фаз. Содержание примеси кислорода в них было менее $10^{-3} \text{ mass.}\%$ [35]. Принадлежность выращенных кристаллов к структурному типу флюорита (пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) подтверждена рентгенографически (дифрактометры HZG-4 и Philips PW1710, излучение $\text{CuK}\alpha$, внутренний стандарт Si). Параметры элементарной ячейки для кубических кристаллов

$\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ и $\beta\text{-PbF}_2$, ($\pm 0.005 \text{ \AA}$) составляют $a = 5.7575$, 5.875 и 5.940 \AA соответственно. Химический состав твердых растворов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ соответствовал составу исходной шихты: расхождения концентрации компонентов (PbF_2 , CdF_2 , ScF_3) не превышали $\pm 1 \text{ mol.}\%$.

Ионная статическая проводимость σ_{dc} кристаллов определялась методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот $1\text{--}10^7 \text{ Hz}$ (импедансметры Solartron 1260 и Tesla BM-507). Ориентировку монокристаллических образцов относительно кристаллографических осей не проводили, поскольку они обладают кубической симметрией и анизотропия электропроводности в них отсутствует. Измерения зависимости $\sigma_{dc}(T)$ проводили в интервале от комнатной температуры (293 K) до 873 K в атмосфере азота N_2 или вакуума ($\sim 1 \text{ Pa}$). Подробное описание экспериментальных установок и результаты кондуктометрических исследований кристаллов опубликованы в [34,36–39].

3. Фарадеевский фазовый переход в изовалентном твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ ($x = 0.33$)

Температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ для изовалентного твердого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ показана на рис. 1. Наблюдается высокотемпературная аномалия на зависимости $\sigma_{dc}(T)$, которая связана с проявлением фарадеевского фазового перехода. Анализ σ_{dc} -данных показывает, что характеристические температуры перехода составляют $T_{tr}^\lambda \approx 620 \text{ K}$ и $T_{tr}^\alpha \approx 510 \text{ K}$, протяженность перехода равна $\Delta T_{tr} \approx 110 \text{ K}$. На рис. 1 для сравнения приведена зависимость $\sigma_{dc}(T)$ для флюоритовой модификации $\beta\text{-PbF}_2$, содержащей небольшое количество скандия. В случае кристалла $\beta\text{-PbF}_2$ температуры и протяженность перехода составляют $T_{tr}^\lambda \approx 720 \text{ K}$, $T_{tr}^\alpha \approx 620 \text{ K}$ и $\Delta T_{tr} \approx 100 \text{ K}$ соответственно. Полученные результаты для кристалла $\beta\text{-PbF}_2$ хорошо совпадают с литературными данными [16,24–28].

В твердом растворе $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ по сравнению с матрицей $\beta\text{-PbF}_2$ значения T_{tr}^λ и T_{tr}^α снижаются на $100\text{--}110 \text{ K}$, что приводит к увеличению интервала существования высокотемпературной *ht*-фазы вниз по температуре. Уменьшение значений T_{tr}^λ и T_{tr}^α наблюдалось также методом термического анализа для твердого раствора близкого состава $\text{Pb}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{F}_2$ [26], для которого фарадеевский переход происходит в температурной области $400\text{--}600 \text{ K}$.

В интервалах $T < T_{tr}^\alpha$ и $T > T_{tr}^\lambda$ кондуктометрические данные для $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и $\beta\text{-PbF}_2$ удовлетворяют уравнению Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma_{dc} T = \sigma_0 \exp(-H_\sigma/kT),$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель электропроводности и H_σ — энтальпия активации ионного транспорта. Параметры σ_0 и H_σ приведены в табл. 1.

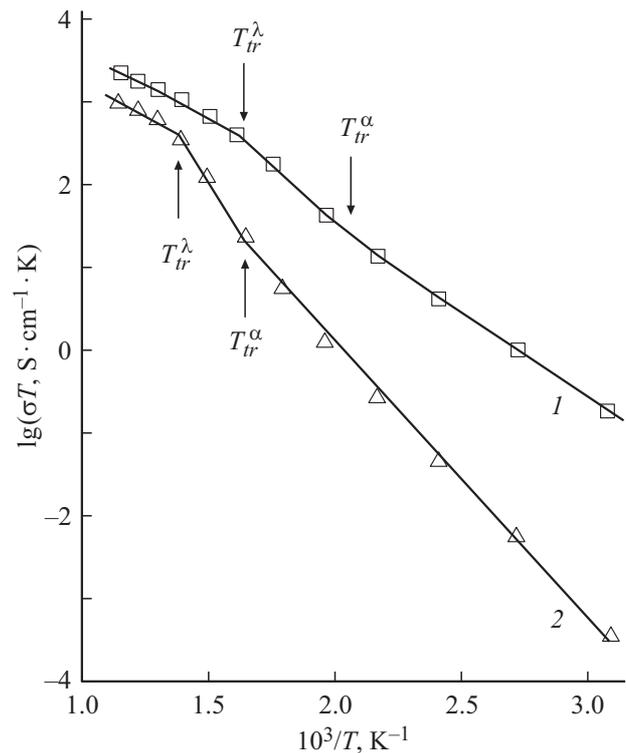


Рис. 1. Температурная зависимость ионной проводимости для (1) изовалентного твердого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ ($T_{tr}^\alpha \approx 510 \text{ K}$ и $T_{tr}^\lambda \approx 620 \text{ K}$) и (2) флюоритовой матрицы $\beta\text{-PbF}_2$ ($T_{tr}^\alpha \approx 620 \text{ K}$ и $T_{tr}^\lambda \approx 720 \text{ K}$) в области фарадеевского фазового перехода.

При сравнении низкотемпературных форм *ht*- $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и *ht*- $\beta\text{-PbF}_2$ можно видеть, что проводимость твердого раствора значительно выше, чем матрицы (табл. 2). В высокотемпературных формах *ht*- $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и *ht*- $\beta\text{-PbF}_2$ наблюдается выход кривой $\sigma_{dc}(T)$ на уровень аномально высокой ионной проводимости и близость параметров ионного транспорта: $\sigma_{dc} = 1\text{--}2 \text{ S/cm}$ (873 K) и $H_\sigma = 0.29 \pm 0.02 \text{ eV}$. Полученная величина энтальпии H_σ для кристалла $\beta\text{-PbF}_2$ подтверждается методами дифракции нейтронов (0.26 eV [13]), магнитного резонанса на ядрах ^{19}F (0.2 eV [40]) и кондуктометрии ($0.25\text{--}0.3 \text{ eV}$ [17]).

Однако причины возникновения суперионной проводимости, сравнимой с σ_{dc} их расплавов, в высокотемпературных состояниях кристаллов *ht*- $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и *ht*- $\beta\text{-PbF}_2$ разные. В $\beta\text{-PbF}_2$ повышение температуры сопровождается быстрым ростом концентрации носителей заряда — антифренкелевских дефектов F_i' и V_F^\bullet . При понижении температуры термоактивированные дефекты аннигилируют, и кристалл становится диэлектриком.

В $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ основной причиной возникновения суперионной проводимости являются изовалентные изоморфные замещения Pb^{2+} на Cd^{2+} . Изовалентный изоморфизм с образованием твердых растворов является одним из приемов управления электрофизическими свойствами фторидных материалов. Вследствие равенства зарядов замещающихся катионов он не приводит

Таблица 1. Характеристические температуры T_{tr}^{α} и T_{tr}^{λ} , множитель σ_0 и энthalпия активации проводимости H_{σ} в низко- (lt) и высокотемпературной (ht) формах кристаллов $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$, $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$ и β - PbF_2

Кристалл	T_{tr}^{α} , К	T_{tr}^{λ} , К	Структурная форма	σ_0 , SK/cm	H_{σ} , eV
$Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$	510	620	lt	$4.5 \cdot 10^5$ $2.5 \cdot 10^5$ [38]	0.410(2) 0.39 [38]
			ht	$1.5 \cdot 10^5$	0.314(7)
$Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$	570	670	lt	$4.4 \cdot 10^5$ $2.5 \cdot 10^5$ [37]	0.423(2) 0.39 [37]
			ht	$5.1 \cdot 10^4$	0.290(4)
β - PbF_2	620	720	lt	$3.7 \cdot 10^6$	0.642(5)
	597 ± 12 [16]	715 ± 10 К [24–28]	ht	$3.5 \cdot 10^4$	0.267(5)

Таблица 2. Ионная проводимость, концентрация и подвижность носителей заряда во флюоритовой матрице β - PbF_2 и твердых растворах на ее основе при 323 К ($T < T_{tr}^{\alpha}$) и 873 К ($T > T_{tr}^{\alpha}$)

Свойства	β - PbF_2		$Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$		$Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$	
	$T < T_{tr}^{\alpha}$	$T > T_{tr}^{\lambda}$	$T < T_{tr}^{\alpha}$	$T > T_{tr}^{\lambda}$	$T < T_{tr}^{\alpha}$	$T > T_{tr}^{\lambda}$
σ_{dc} , S/cm	$1.2 \cdot 10^{-6}$	1.2	$5.9 \cdot 10^{-4}$	2.5	$3.6 \cdot 10^{-4}$	1.2
n_{mob} , cm^{-3}	$2.2 \cdot 10^{16}$ *	$2 \cdot 10^{20}$ ***	$5.1 \cdot 10^{21}$ [37]		$2 \cdot 10^{21}$ [36]	
μ_{mob} , cm^2/Vs	$7.3 \cdot 10^{-8}$ (F_i') *	$8.7 \cdot 10^{-3}$ (F_i') ***	$7.2 \cdot 10^{-7}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$
	$6.4 \cdot 10^{-8}$ (F_i'') **	$2.3 \cdot 10^{-3}$ (V_F^{\bullet}) ***				
	$4.3 \cdot 10^{-5}$ (V_F^{\bullet}) *					
	$8.1 \cdot 10^{-6}$ (V_F^{\bullet}) **					

Примечание. * — данные из [47] при 323 К, ** — данные из [48] при 323 К и *** — данные из [2] при 780 К.

к образованию дополнительных заряженных точечных дефектов и, как правило, к сильным изменениям свойств кристаллов. Изовалентный изоморфизм флюоритовых твердых растворов в системе PbF_2 – CdF_2 представляет исключение и сильно отличается от систем MF_2 – $M'F_2$, образованных фторидами щелочноземельных элементов ($M = Ca, Sr$ и Ba). Это связано с различием зонной электронной структуры дифторидов свинца и кадмия от фторидов щелочноземельных элементов, а также большой разницей в ионных радиусах Pb^{2+} (1.43 Å) и Cd^{2+} (1.24 Å для координационного числа 8 [41]).

Рентгеноструктурный анализ кристаллов $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ [42] выявил уже при комнатной температуре высокую концентрацию анионных вакансий V_F^{\bullet} , составляющую $25 \pm 2\%$ в основных анионных позициях, и соответствующего количества междоузельных ионов F_i' . Вызванные замещениями Pb^{2+} на Cd^{2+} „кристаллохимические“ антифренкелевские дефекты ($F_i' + V_F^{\bullet}$), сохраняются при понижении температуры в отличие от термостимулированных антифренкелевских дефектов [8] в матрице β - PbF_2 .

В работе [38] определена концентрация носителей заряда (междоузельных ионов F_i') в кристаллах $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$, которая равна $5.1 \cdot 10^{21} cm^{-3}$. Тогда

рассчитанная подвижность носителей заряда при 873 К составляет:

$$\mu_{Fi} = \sigma_{dc}/qn_{mob} = 3.1 \cdot 10^{-3} cm^2/Vs.$$

Величина ионной проводимости кристаллов β - PbF_2 зависит от неконтролируемых примесей и термической предыстории (разных режимов охлаждения) [43]. Согласно [2] при фарадеевском переходе (780 К, по началу отрицательного отклонения кривой $\sigma_{dc}(T)$ от аррениусского поведения при охлаждении) характеристики носителей заряда в номинально чистом кристалле β - PbF_2 составляют: концентрация антифренкелевских пар $n_{AF} = 2.0 \cdot 10^{20} cm^{-3}$, подвижности дефектов $\mu_{VF} = 2.3 \cdot 10^{-3}$ и $\mu_{Fi} = 8.7 \cdot 10^{-3} cm^2/Vs$. Можно видеть, что при $T > T_{tr}^{\lambda}$ подвижность дефектов в твердом растворе того же порядка, что и подвижность антифренкелевских дефектов в матрице.

4. Фарадеевский фазовый переход в гетеровалентном твердом растворе $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ ($x = 0.1$)

Температурная зависимость проводимости $\sigma_{dc}(T)$ для гетеровалентного твердого раствора $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$ по-

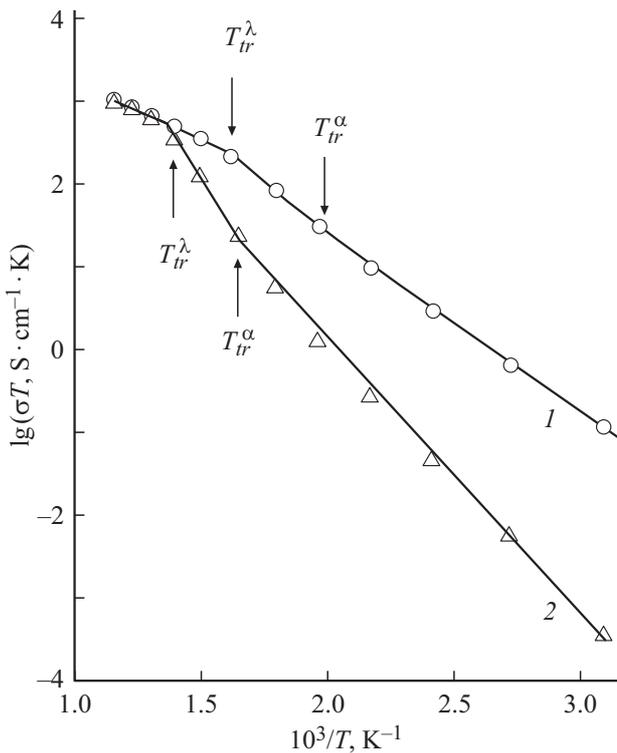


Рис. 2. Температурная зависимость ионной проводимости для (1) гетеровалентного твердого раствора $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ ($T_{ir}^{\alpha} \approx 570$ К и $T_{ir}^{\lambda} \approx 670$ К) и (2) флюоритовой матрицы $\beta\text{-PbF}_2$ ($T_{ir}^{\alpha} \approx 620$ К и $T_{ir}^{\lambda} \approx 720$ К) в области фарадеевского фазового перехода.

казана на рис. 2. Отклонение зависимости $\sigma_{dc}(T)$ от аррениусского поведения наблюдается в температурном интервале 570–670 К ($T_{ir}^{\lambda} \approx 670$ К и $T_{ir}^{\alpha} \approx 570$ К). Протяженность фазового перехода равна $\Delta T_{ir} \approx 100$ К. Снижение значений T_{ir}^{λ} и T_{ir}^{α} в твердом растворе $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ по сравнению с матрицей $\beta\text{-PbF}_2$ составляет 30–45 К. В температурных интервалах $T < T_{ir}^{\alpha}$ и $T > T_{ir}^{\lambda}$ кондуктометрические данные удовлетворяют уравнению Аррениуса–Френкеля, параметры σ_0 и H_{σ} приведены в табл. 1.

Можно видеть, что в низкотемпературной форме твердого раствора $ht\text{-Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ значения $\sigma_{dc}(T)$ также значительно выше, чем в $ht\text{-}\beta\text{-PbF}_2$ (табл. 2). При $T > T_{ir}^{\lambda}$ происходит выход кривой $\sigma_{dc}(T)$ на уровень суперионной проводимости 0.1–2 S/cm. В высокотемпературных ht -формах наблюдается совпадение параметров суперионного транспорта в кристаллах $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ и $\beta\text{-PbF}_2$ (кристаллы были выращены в идентичных условиях в одном ростовом эксперименте).

Причина возникновения высокой суперионной проводимости в высокотемпературном состоянии $ht\text{-Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ отличается от ситуации в кристаллах $ht\text{-}\beta\text{-PbF}_2$ и $ht\text{-Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$. В кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ на фактор повышения температуры накладывается дополнительный фактор изменения химического состава, вызванного гетеровалентными замещениями

Pb^{2+} на Sc^{3+} . При замещениях Pb^{2+} на Sc^{3+} появляются междуузельные ионы F'_i , нарушающие стехиометрию матрицы $\beta\text{-PbF}_2$. Кристаллохимические анионные дефекты, вызванные изменением состава $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$, сохраняются при понижении температуры до комнатной. К сожалению, дефектная структура флюоритового твердого раствора $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ не изучалась. Однако в структурных исследованиях флюоритовых кристаллов $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $R = \text{La-Lu}, \text{Y}$) (ссылки в [20,44]), и флюоритовой фазы высокого давления $\text{Pb}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{F}_{2.7}$ [45] обнаружены междуузельные ионы F'_i .

В [37] оценена концентрация и подвижность носителей заряда (междуузельных ионов F'_i) в кристаллах $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$, которые равны $n_{\text{mob}} = 2.0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ и $\mu_{\text{Fi}} = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (при 873 К) соответственно. Величина подвижности дефектов в твердом растворе того же порядка, что и подвижность антифренкелевских дефектов в матрице $\beta\text{-PbF}_2$ (табл. 2).

Снижение температуры фарадеевского перехода подтверждается экспериментальными результатами измерений коэффициентов упругой податливости кристаллов $\text{Ca}_{0.91}\text{Y}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ [29] и $\text{Ba}_{0.607}\text{La}_{0.393}\text{F}_{2.393}$ [11], измерений теплоемкости кристаллов $\text{Pb}_{1-x}R_x\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{La}, \text{Yb}$; $0 < x < 0.17$) [31] и $M_{1-x}U_x\text{F}_{2+2x}$ ($M = \text{Ba}, \text{Pb}$; $0 < x < 0.10$) [46], а также теоретическими расчетами [15]. Фарадеевский переход происходит при существенно более низких температурах в твердых растворах, чем во флюоритовых матрицах.

Теоретические расчеты [29] указывают на связь температуры T_{ir} с критической концентрацией подвижных ионов фтора и редкоземельных катионов), а данные по проводимости [9] — с критической подвижностью дефектов. Модель ускоренного ионного движения („enhanced ionic motion“ model) [30] дает разумное объяснение эффекта примеси на T_{ir} в кристаллах $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$.

5. Заключение

Показано, что температуры фарадеевского фазового перехода T_{ir}^{λ} (соответствует максимуму на кривой теплоемкости) и T_{ir}^{α} (отвечает началу структурного разупорядочения анионной подрешетки) обнаруживаются на температурной зависимости ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ для флюоритовых твердых растворов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$.

Прослежено влияние изо- и гетеровалентного изоморфизма на размытый фазовый переход в кристаллах $M\text{F}_2$ флюоритовой структуры на примере $\beta\text{-PbF}_2$. Изоморфное введение изовалентных (Cd^{2+}) и гетеровалентных (Sc^{3+}) катионов понижает температуры T_{ir}^{λ} и T_{ir}^{α} во флюоритовых твердых растворах по сравнению с однокомпонентной матрицей $\beta\text{-PbF}_2$ на 30–45 и 100–110 К для $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ и $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ соответственно. Введение добавок (Cd^{2+} , Sc^{3+}) позволяет расширить вниз

область существования высокотемпературной суперионной фазы, для которой достигаются аномально высокие значения фтор-ионной проводимости $\sigma_{dc} = 1-2 \text{ S/cm}$ (873 K) при энthalпии активации ионного переноса $\Delta H_{\sigma} \approx 0.3 \text{ eV}$.

Сравнение концентрации носителей заряда в твердых растворах $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ с концентрацией термоактивированных носителей заряда в высокотемпературной форме $ht\text{-}\beta\text{-PbF}_2$ (при $T = T_{tr}^{\lambda}$) показывает, что они отличаются в пределах порядка. Это указывает на близость структурного разупорядочения анионной подрешетки в кристаллах $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (комнатная температура) и $ht\text{-}\beta\text{-PbF}_2$ (высокие температуры). Полученные данные по электропроводности подтверждают высказанное в работе [19] предположение, что анионную подрешетку твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ можно представить как стабилизированную изоморфными замещениями высокотемпературную разупорядоченную (по анионам) форму $ht\text{-}\beta\text{-PbF}_2$.

В высокотемпературных ht -формах кристаллов $\beta\text{-PbF}_2$, $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ наблюдается близость параметров суперионного транспорта. Результатом изовалентных ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$) и гетеровалентных ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Sc}^{3+}$) замещений является сохранение разупорядоченного дефектного состояния анионного мотива твердых растворов при комнатной температуре. Структурное разупорядочение анионной подрешетки определяет концентрационный вклад n_{mob} в величину проводимости σ_{dc} . Поэтому можно считать, что „родоначальником“ этих твердых растворов является именно высокотемпературная форма $ht\text{-}\beta\text{-PbF}_2$.

Значительная концентрации анионных дефектов в твердых растворах появляется уже при комнатной температуре. Это приводит к усилению их кооперативного взаимодействия, к сильному ангармонизму колебаний анионов, к массовому смещению анионов из кристаллографических позиций, к возможности образования структурных кластеров, состоящих из анионных и катионных дефектов. Для повышения подвижности анионных дефектов требуется нагрев.

Изовалентные ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$) и гетеровалентные ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Sc}^{3+}$) замещения во флюоритовой модификации $\beta\text{-PbF}_2$ приводят к снижению фарадеевского перехода по температуре и к расширению температурного интервала для состояния с аномально высокой ионной проводимостью $\sigma_{dc} > 0.1-2 \text{ S/cm}$. Высокая ионная проводимость достигается совместным действием двух переменных в уравнении $\sigma_{dc} \sim n_{\text{mob}}\mu_{\text{mob}}$. Во-первых, появляются носители заряда вследствие структурного разупорядочения анионной подрешетки из-за изоморфных замещений (фактор концентрации) и, во-вторых, достигаются высокие значения подвижности носителей заряда при более низких температурах вследствие снижения потенциальных барьеров для миграции носителей заряда (фактор подвижности).

При фарадеевском фазовом переходе величина проводимости σ_{dc} не испытывает скачка и концентрация

и подвижность носителей заряда изменяется в слабой степени.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра „Кристаллография и фотоника“ Российской академии наук.

Благодарности

Автор благодарит И.И. Бучинскую за выращивание кристаллов и Б.П. Соболева за обсуждение работы.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. O’Keeffe. Superionic Conductors. / Eds G.D. Mahan et al. Plenum Press, N. Y. (1976) P. 101.
- [2] J. Schoonman. Fast ion transport in solids. / Eds P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy. North-Holland, N. Y. (1979) P. 631.
- [3] M. Faraday. Experimental Researches in Electricity. Art. 1339. Taylor & Francis, London (1839).
- [4] A.S. Dworkin, M.A. Bredig. J. Phys. Chem. **72**, 1277 (1968).
- [5] В.Р. Белослудов, Р.И. Ефремова, Э.В. Матизен. ФТТ **16**, 1311 (1974).
- [6] В.Н. Чеботин, В.И. Цидильковский. Электрохимия **16**, 651 (1980).
- [7] F.A. Kroger. The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland (1964). 1039 p.
- [8] A.B. Lidiard. Crystals with the Fluorite Structure / Ed. W. Hayes. Clarendon Press, Oxford. (1974). P. 101.
- [9] J. Schoonman. Solid State Ionics **1**, 121 (1980).
- [10] C.E. Derrington, A. Linder, M. O’Keeffe. J. Solid State Chem. **15**, 171 (1975).
- [11] P.E. Ngoepe, J.D. Comins. J. Phys. C **19**, L267 (1986).
- [12] A.V. Chadwick. Solid State Ionics **8**, 209 (1983).
- [13] R. Bachmann, H. Schulz. Solid State Ionics **9-10**, 521 (1983).
- [14] J. Oberschmidt. Phys. Rev. B **23**, 5038 (1981).
- [15] J.E. Vlieg, H.W. den Hartog, M. Winnick. J. Phys. Chem. Solids **47**, 521 (1986).
- [16] J. Eapen, A. Annamareddy. Ionics **23**, 1043 (2017).
- [17] A. Azimi, V.M. Carr, A.V. Chadwick, F.G. Kirkwood, R. Saghafian. J. Phys. Chem. Solids **45**, 23 (1984).
- [18] B.M. Voronin, S.V. Volkov. J. Phys. Chem. Solids **62**, 1349 (2001).
- [19] P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. J. Less-Common Met. **63**, 31 (1979).
- [20] B.P. Sobolev. The rare earth trifluorides. Pt II. Introduction to materials science of multicomponent metal fluoride crystals. / Institute of Crystallography, Barcelona (2001). 460 p.
- [21] Н.И. Сорокин, А.М. Голубев, Б.П. Соболев. Кристаллография **59**, 275 (2014).

- [22] S.M. Shapiro, F. Reidinger. *Physics of Superionic Conductors.* / Ed. M.B. Salamon. Springer, Berlin (1979). P. 45.
- [23] K. Koto, H. Schulz, R.A. Huggins. *Solid State Ionics* **3–4**, 381 (1981).
- [24] C.E. Derrington, A. Navrotsky, M. O’Keeffe. *Solid State Commun.* **18**, 47 (1976).
- [25] J.P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M.T. Hutching. *J. Phys.: Condens. Matter.* **3**, 3677 (1991).
- [26] I. Kosacki, A.P. Litvinchuk, J.J. Tarasov, M.Ya. Valakh. *J. Phys.: Condens. Matter.* **1**, 929 (1989).
- [27] L.M. Volodkovich, G.S. Petrov, R.A. Vecher, A.A. Vecher. *Termochim. Acta* **88**, 497 (1985).
- [28] M. Ouwerkerk. *Mater. Res. Bull.* **20**, 501 (1985).
- [29] C.R.A. Catlow, J.D. Comins, F.A. Germano, R.T. Harley, W. Hayes, I.B. Owen. *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **14**, 329 (1981).
- [30] J. Schoonman. *Solid State Ionics* **5**, 71 (1981).
- [31] H.W. den Hartog, J. van der Veen. *Phys. Rev. B* **37**, 1807 (1988).
- [32] M. Ouwerkerk, J. Schoonman. *Solid State Ionics* **12**, 479 (1984).
- [33] И.И. Бучинская, П.П. Федоров. *Успехи химии* **73**, 404 (2004).
- [34] Н.И. Сорокин, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев. *ЖНХ* **37**, 2653 (1992).
- [35] V. Trnovcova, P.P. Fedorov, I.I. Buchinskaya, V. Smatko, F. Hanic. *Solid State Ionics* **119**, 181 (1989).
- [36] Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. *Неорганические материалы* **33**, 5 (1997).
- [37] Н.И. Сорокин. *ФТТ* **60**, 710 (2018).
- [38] Н.И. Сорокин. *ФТТ* **57**, 1325 (2015).
- [39] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М. Брайттер. *ФТТ* **44**, 1506 (2002).
- [40] R.E. Gordon, J.H. Strange. *J. Phys. C* **11**, 3213 (1978).
- [41] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- [42] V. Trnovcova, P.P. Fedorov, M. Ozvoldova, I.I. Buchinskaya, E.A. Zhurova. *J. Optoelectron. Adv. Mater* **5**, 627 (2003).
- [43] Y. Ito, K. Koto, S. Yoshikado, T. Ohachi. *Solid State Ionics* **15**, 253 (1985).
- [44] S. Hull. *Rep. Prog. Phys.* **67**, 1233 (2004).
- [45] Л.П. Отрощенко, В.Б. Александров, Н.А. Бенделени, И.А. Верин, Б.П. Соболев. *Кристаллография* **37**, 405 (1992).
- [46] M. Ouwerkerk, E.M. Kelder, J. Schoonman, J.C. van Miltenburg. *Solid State Ionics* **9–10**, 531 (1983).
- [47] R.W. Bonne, J. Schoonman. *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. Techn.* **124**, 28 (1977).
- [48] И.В. Мурин, А.В. Глумов, О.В. Глумов. *Электрохимия* **15**, 1119 (1979).

Редактор Ю.Э. Китаев