

04,03

Механизм электропереноса в суперионном проводнике $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_{2.3}$ со структурой флюорита

© 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 1 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 1 сентября 2022 г.

Принята к публикации 9 сентября 2022 г.

Методом импедансной спектроскопии в интервале температур 385–794 К проведены измерения ионной проводимости суперионного проводника $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_{2.3}$ со структурой флюорита (тип CaF_2 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Объемные кристаллы трехкомпонентного твердого раствора (параметр решетки $a = 5.7726(1)$ Å) получены из расплава методом направленной кристаллизации. Температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ удовлетворяет уравнению Аррениуса–Френкеля с энтальпией активации электропроводности $\Delta H_\sigma = 0.706 \pm 0.05$ eV. Значение σ_{dc} равно $1.5 \cdot 10^{-5}$ S/cm при 500 К. На основании анализа электрофизических и структурных исследований флюоритовых твердых растворов в системах $\text{SrF}_2\text{–LaF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{–LuF}_3$ предложена микроскопическая модель ионного переноса в кристалле $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_{2.3}$. Рассчитаны концентрация и подвижность носителей заряда: $n_{mob} = 7.8 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} и $\mu_{mob} = 1.2 \cdot 10^{-7}$ cm^2/Vs при 500 К.

Ключевые слова: суперионные проводники, импедансная спектроскопия, монокристаллы, фториды, редкоземельные ионы, структура флюорита.

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53928.467

1. Введение

Многокомпонентные фториды значительно расширяют рамки традиционных областей применения монокристаллов индивидуальных фторидов. Изоморфные гетеровалентные замещения позволяют создавать новые функциональные монокристаллические фторидные материалы, улучшая их физические и эксплуатационные свойства. Работа продолжает публикации [1–8], посвященные выращиванию монокристаллов флюоритовых нестехиометрических фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R — редкоземельные элементы La–Lu, Y), изучению их дефектной структуры и структурно-чувствительной ионной проводимости. Дифториды щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba), принадлежащие к семейству флюорита (CaF_2), являются высокотемпературными (при температурах более 1000°C) суперионными проводниками [9]. Легирование матриц MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) фторидами металлов I, III и IV групп периодической системы элементов RF_n позволяет создавать многокомпонентные флюоритовые твердые растворы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+(n-2)x}$, обладающие суперионной проводимостью в области средних температур (200–300°C).

Особый интерес представляют процессы легирования флюоритовых матриц MF_2 трифторидами редкоземельных металлов RF_3 ($R = \text{La–Lu}, \text{Y}$), в результате которых синтезированы большие семейства флюоритовых твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. Нестехиометрические кристаллы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ относятся к примесным супери-

онным проводникам, уровень проводимости которых определяется содержанием и химической природой компонентов. Для реализации высокой ионной проводимости ($\sigma_{dc} > 10^{-4}$ S/cm) необходим уровень легирования в десятки mol.% RF_3 , приводящий к образованию концентрированных твердых растворов ($x > 0.1$) [10].

Структурный механизм ионного транспорта в двухкомпонентных растворах $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ хорошо изучен. Высокая ионная проводимость кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ обусловлена миграцией анионов F^- в структурно-искаженных участках флюоритовых матриц MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), расположенных вблизи кластеров дефектов (модель „дефектных областей“ [10–12]). Анализ структурных данных [13–15] показывает, что наиболее вероятными кластерами в концентрированных твердых растворах $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ являются редкоземельные тетраэдрические кластеры $[\text{R}_4\text{F}_{26}]$ [16] и октаэдрические кластеры $[\text{R}_6\text{F}_{36-37}]$ [17]. Кластеры $[\text{R}_6\text{F}_{36-37}]$ являются ядром более сложных октаэдро-кубических кластеров $[\text{M}_8\text{R}_6\text{F}_{68-69}]$ [18,19]. Тип дефектной структуры флюоритовых кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ зависит как от природы матричного (M) и редкоземельного (R) катионов, так и от их количественного соотношения в твердом растворе [14,19,20].

Дефектная структура твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ изменяется по ряду R от La к Lu [1,21–25]. В начале ряда образуются тетраэдрические кластеры $[\text{R}_4\text{F}_{26}]$, в конце ряда — октаэдрические кластеры $[\text{R}_6\text{F}_{37}]$. Поэтому структурные и электрофизические свойства твердых

растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ привлекали повышенное внимание.

В системе $\text{SrF}_2\text{--LaF}_3$ область гомогенности флюоритовой фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ соответствует диапазону составов $0 \leq x \leq 0.49$ при эвтектической температуре 1723 К [26]. Данная фаза имеет конгруэнтный характер плавления при $x = 0.31 \pm 0.02$ и температуре 1843 ± 10 К. Дефектная структура кристаллов $\text{Sr}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ изучалась нейтронографическим методом [27], кристаллов концентрационной серии $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.11\text{--}0.47$) — методом рентгеноструктурного анализа [21]. Состав $\text{Sr}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$, отвечающий максимуму плавкости, обладает высокой ионной проводимостью [5,6].

В системе $\text{SrF}_2\text{--LuF}_3$ [26] область гомогенности флюоритовой фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ сужается до $0 \leq x \leq 0.37$ при эвтектической температуре 1278 К. На кривых плавкости температурный максимум отсутствует. Дефектная структура изучена для кристаллов $\text{Sr}_{0.815}\text{Lu}_{0.185}\text{F}_{2.185}$ [22] и $\text{Sr}_{0.84}\text{Lu}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ [28] нейтроно- и рентгенографическими методами соответственно. Ионная проводимость кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ по сравнению с кристаллами $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ существенно ниже [5,7].

Исследования электрофизических свойств трехкомпонентных твердых растворов, у которых варьируется состав редкоземельной (R, R') или матричной (M, M') подрешетки, только начинаются. К настоящему времени проведены измерения ионной проводимости кристаллов $\text{Sr}_{0.8}(\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x)_{0.2}\text{F}_{2.2}$ [4], $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{F}_{2.15}$, $\text{Ba}_{0.75}(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.25}\text{F}_{2.25}$ [29], $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{F}_{2.3}$ [29,30] и твердых растворов, составы которых отвечают седловинным точкам на фазовых диаграммах тройных систем $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--RF}_3$ ($R = \text{La--Nd}$) [31,32].

Для изучения природы ионного транспорта во флюоритовых структурах трехкомпонентных твердых растворов представляют особый интерес кристаллы $\text{Sr}_{1-x}(\text{La,Lu})_x\text{F}_{2+x}$, дефектная структура которых содержит одновременно тетраэдрические $[\text{La}_4\text{F}_{26}]$ и октаэдрические $[\text{Lu}_6\text{F}_{37}]$ кластеры. В [4] обнаружено, что немонотонный ход зависимости $\sigma_{dc}(x)$ для трехкомпонентных кристаллов $\text{Sr}_{0.8}(\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x)_{0.2}\text{F}_{2.2}$ коррелирует с поведением проводимости двухкомпонентных кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ при изменении R по ряду от La к Lu . Твердый раствор $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_{2.3}$ можно рассматривать в качестве модельного кристалла для изучения влияния дефектной структуры на ионный транспорт в трехкомпонентных твердых растворах со структурой флюорита.

Целью настоящей работы являются температурные измерения ионной проводимости, исследование механизма ионного переноса и расчет концентрации и подвижности носителей заряда в суперионном проводнике $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_{2.3}$

2. Эксперимент

Кристаллы $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_{2.3}$ получены из расплава методом Бриджмена во фторирующей атмосфере. Методика роста кристаллов подробно описана в [3]. Скорость вывода тигля с расплавом из ростовой зоны составляла 5 mm/h, скорость охлаждения ~ 100 K/h, потери вещества на испарение не превышали 0.5 mass.%. Кристалл не подвергался термической обработке и находился в состоянии „as grown“.

Рентгенографическое исследование выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Кристалл представляет собой твердый раствор со структурой флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), кубический параметр решетки равен $a = 5.7726(1)$ Å. Рентгенографическая плотность и молярный объем твердого раствора составляют $\rho_x = 5.25$ g/cm³ и $V_{mol} = 28.96$ cm³/mol соответственно. Измеренная (методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде) плотность $\rho_{exp} = 5.20 \pm 0.03$ g/cm³ хорошо совпадает с теоретическим значением ρ_x .

Значения a , ρ_x и V_{mol} для трехкомпонентного твердого раствора $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_{2.3}$ хорошо моделируются значениями этих параметров, рассчитанными по закону аддитивности из характеристик двухкомпонентных твердых растворов $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{F}_{2.3}$ и $\text{Sr}_{0.7}\text{Lu}_{0.3}\text{F}_{2.3}$: $a^{cal} = 5.769$ Å, $\rho_x^{cal} = 5.27$ g/cm³ и $V_{mol}^{cal} = 28.92$ cm³/mol. Этот факт и результаты исследования [33] указывают на возможность использовать банк данных по параметрам решетки и плотностям двухкомпонентных кристаллов $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ [14,34,35] для расчета характеристик большого количества многокомпонентных (с числом компонент три и более) флюоритовых твердых растворов.

Электропроводность кристалла измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 (диапазон частот 0.005–500 kHz) в вакууме ~ 1 Па в интервале температур 385–794 К. Образец для электрофизических измерений в виде плоскопараллельной пластины толщиной $h = 2.45$ mm изготавливали из оптически однородного, прозрачного участка в средней части кристаллической булы. Подробное описание кондуктометрической установки дано в [5]. В качестве электродов использовали серебряную пасту марки Degussa (Германия). Площадь электродов S составляла 35 mm².

Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (серебряных) электродов указывает на ионный характер электропроводности. Объемное сопротивление R_b кристалла находили по пересечению годографа импеданса с осью действительных сопротивлений. Величину ионной проводимости σ_{dc} рассчитывали из данных по объемному сопротивлению R_b с учетом геометрии кристаллического образца (h и S):

$$\sigma_{dc} = h/(R_b S). \quad (1)$$

Относительная погрешность определения величины σ_{dc} не превышала 5%.

Параметры ионной проводимости флюоритовых твердых растворов в системах SrF_2-LaF_3 , SrF_2-LuF_3 и $SrF_2-LaF_3-LuF_3$ (монокристаллы)

Кристаллы	Множитель σ_0 , SK/cm	Энтальпия ΔH_σ , eV	Проводимость σ_{dc} при 500 К, S/cm	Ссылка
Система SrF_2-LuF_3				
$Sr_{0.7}La_{0.15}Lu_{0.15}F_{2.3}$ $a = 5.7726 \text{ \AA}$	$9.53 \cdot 10^4$	0.706	$1.5 \cdot 10^{-5}$	Настоящая работа
$Sr_{0.8}La_{0.17}Lu_{0.03}F_{2.2}$ $a = 5.8195 \text{ \AA}$ [33]	$4.1 \cdot 10^5$	0.71	$6.0 \cdot 10^{-5}$	[4]
$Sr_{0.8}La_{0.14}Lu_{0.06}F_{2.2}$ $a = 5.8021 \text{ \AA}$ [33]	$3.5 \cdot 10^5$	0.75	$1.8 \cdot 10^{-5}$	
Система SrF_2-LaF_3				
$Sr_{0.85}La_{0.15}F_{2.15}$ $a = 5.820 \text{ \AA}$ [37]	$5.4 \cdot 10^5$	0.71	$7.6 \cdot 10^{-5}$	[5,6]
$Sr_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$ $a = 5.842 \text{ \AA}$ [37]	$9.6 \cdot 10^5$	0.66	$4.3 \cdot 10^{-4}$	
Система SrF_2-LuF_3				
$Sr_{0.84}Lu_{0.16}F_{2.16}$ $a = 5.745 \text{ \AA}$ [37]	$1.1 \cdot 10^6$	1.08	$2.9 \cdot 10^{-8}$	[5,7]
$Sr_{0.75}Lu_{0.25}F_{2.25}$ $a = 5.714 \text{ \AA}$ [37]	$1.3 \cdot 10^6$	1.08	$3.4 \cdot 10^{-8}$	

Кондуктометрические изотермические измерения с выдержкой 30 min проводили в цикле нагрев-охлаждение. При охлаждении величина σ_{dc} оказалась более высокой, чем при нагреве. Так, при 500 К значения σ_{dc} составляют $7.7 \cdot 10^{-6}$ и $1.5 \cdot 10^{-5}$ S/cm при нагревании и охлаждении соответственно. Это явление характерно для кристаллов нестехиометрических фторидов [36] и обусловлено, по-видимому, отжигом термических напряжений в образцах. Обработку электрофизических данных проводили для режима охлаждения.

Температурная зависимость ионной проводимости кристалла $Sr_{0.7}La_{0.15}Lu_{0.15}F_{2.3}$ показана на рис. 1. Параметры ионной электропроводности рассчитывали с помощью уравнения Аррениуса-Френкеля

$$\sigma_{dc} T = \sigma_0 \exp(-\Delta H_\sigma / kT), \quad (2)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель, ΔH_σ — энтальпия активации ионного переноса, k — постоянная Больцмана, T — температура. В интервале от 794 до 385 К значения σ_{dc} уменьшаются от $3.9 \cdot 10^{-3}$ до $1.4 \cdot 10^{-7}$ S/cm, что составляет приблизительно четыре порядка. Значения множителя σ_0 и энтальпии активации ΔH_σ равны $9.53 \cdot 10^4 \text{ Scm}^{-1} \text{ K}$ и $0.706 \pm 0.005 \text{ eV}$ соответственно.

В таблице приведены кондуктометрические данные для флюоритовых твердых растворов (монокристаллы) в системах с участием SrF_2 , LaF_3 и LuF_3 . Можно

видеть, что ионная проводимость флюоритовых твердых растворов тем выше, чем больше в них содержание трифторида лантана.

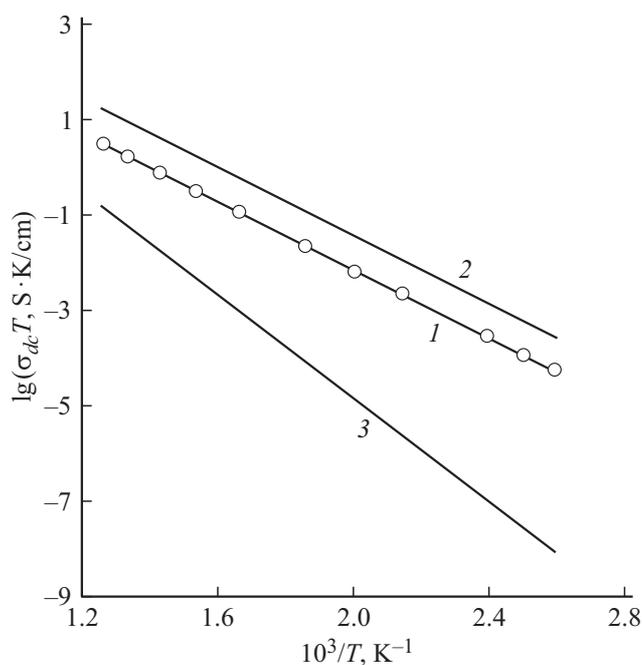


Рис. 1. Температурные зависимости ионной проводимости для кристаллов $Sr_{0.7}La_{0.15}Lu_{0.15}F_{2.3}$ (1), $Sr_{0.85}La_{0.15}F_{2.15}$ [5,6] (2) и $Sr_{0.84}Lu_{0.16}F_{2.16}$ [5,7] (3).

3. Микроскопический механизм электропереноса в суперионном проводнике $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_{2.3}$

Ионную проводимость флюоритовых твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Sr}_{1-x}(\text{La}, \text{Lu})_x\text{F}_{2+x}$ определяет их неравновесная дефектная структура. Структурные исследования кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ [19,21–25] показали, что внедренные во флюоритовую матрицу SrF_2 катионы La^{3+} и Lu^{3+} координируются междуузельными ионами фтора определенного типа и образуются разные кластеры дефектов: тетраэдрические $[\text{La}_4\text{F}_{26}]$ и октаэдрические $[\text{Lu}_6\text{F}_{37}]$ (или в более обобщенной форме октаэдро-кубические кластеры $[\text{Sr}_8\text{Lu}_6\text{F}_{69}]$).

Согласно данным ЯМР ^{19}F [38,39], причиной высокой электропроводности кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) является интенсивная диффузия ионов F^- по междуузельному механизму. Для повышения ионной проводимости нестехиометрических флюоритов необходимо увеличить концентрацию носителей заряда и/или уменьшить высоту потенциальных барьеров для их миграции (увеличить подвижность носителей заряда).

Энтальпия активации ионного переноса в кристалле $\text{Sr}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ с тетраэдрическими кластерами $[\text{La}_4\text{F}_{26}]$ ($\Delta H_\sigma = 0.66 \pm 0.01 \text{ eV}$) значительно меньше, чем в кристалле $\text{Sr}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ с октаэдрическими кластерами $[\text{Lu}_6\text{F}_{37}]$ ($\Delta H_\sigma = 1.08 \text{ eV}$). Значения проводимости (при 500 К) кристаллов $\text{Sr}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ и $\text{Sr}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ различаются в $\sim 1.3 \cdot 10^4$ раза (см. таблицу).

Можно предположить, что величина проводимости кристалла $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_{2.3}$ связана с существованием в структуре этого твердого раствора структурно-искаженных флюоритовых участков вокруг тетраэдрических кластеров $[\text{La}_4\text{F}_{26}]$ (параметры решетки a равны 5.800 и 5.7726 Å для матрицы SrF_2 и твердого раствора $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_{2.3}$ соответственно). Действительно, это предположение прямо подтверждается взаимосвязью электрофизических данных для флюоритовых фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Sr}_{1-x}(\text{La}, \text{Lu})_x\text{F}_{2+x}$ на рис. 2. Значения проводимости и энтальпии активации ионного переноса в кристаллах $\text{Sr}_{1-x}(\text{La}, \text{Lu})_x\text{F}_{2+x}$ (в зависимости от содержания в них трифторида лантана) хорошо соответствуют кривым $\sigma_{dc}(x)$ и $\Delta H_\sigma(x)$ для твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$.

Концентрация носителей заряда в твердом растворе $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_{2.3}$ является температурно-независимой и определяется механизмом гетеровалентных замещений катионов Sr^{2+} на La^{3+} . Замещения Sr^{2+} на La^{3+} приводят к зарядовой неоднородности катионной подсистемы и пространственной неоднородности анионной подрешетки, вызванной появлением дополнительных ионов фтора в междуузельных позициях F_{32f} пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с координатами (w, w, w) , $w = 0.41-0.42$ [21,27]. Структурно-разупорядоченное состояние анионной подрешетки имеет кристаллохимическую природу и сохраняется при низких температурах.

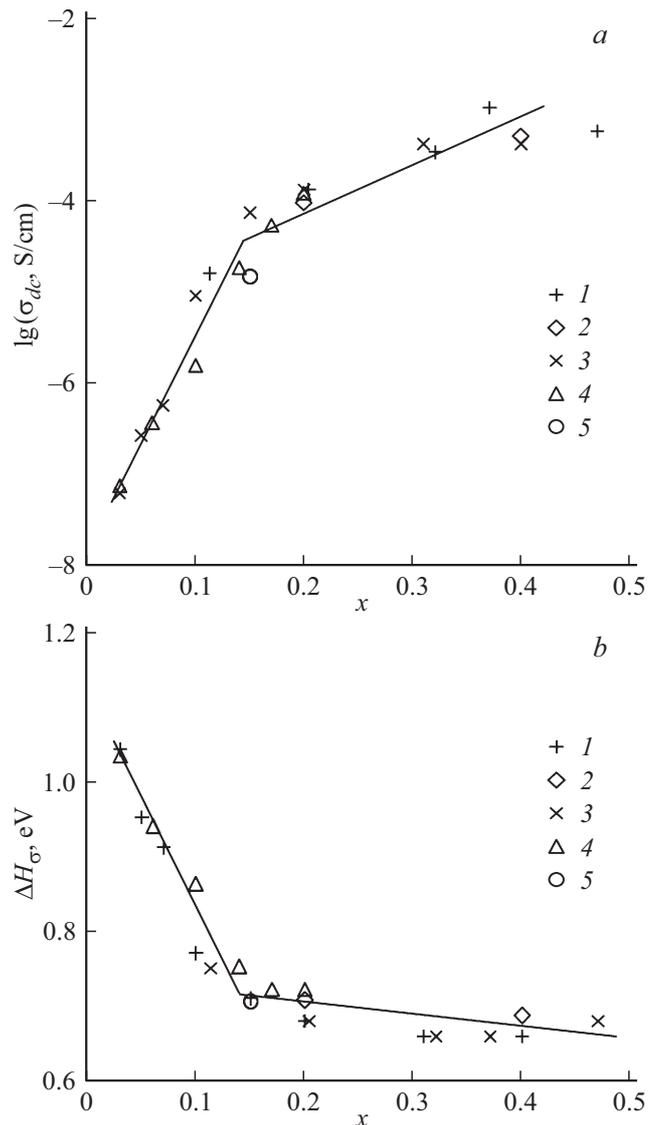


Рис. 2. Зависимости проводимости при 500 К (а) и энтальпии активации ионного переноса (б) от содержания LaF_3 для флюоритовых твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ (1 — [2], 2 — [4], 3 — [5,6]) и $\text{Sr}_{1-x}(\text{La}, \text{Lu})_x\text{F}_{2+x}$ (4 — $\text{Sr}_{0.8}(\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x)_{0.2}\text{F}_{2.2}$ [4], 5 — $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_{2.3}$).

При гетеровалентных замещениях Sr^{2+} на La^{3+} в кристаллах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Sr}_{1-x}(\text{La}, \text{Lu})_x\text{F}_{2+x}$ междуузельные ионы фтора образуются по двум причинам: во-первых, за счет компенсации избыточного заряда примесных катионов (обозначения дефектов приводятся в символах Крегера–Винка [40]):



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



Наличие ионов F_i' в междоузельных позициях $32f$ и вакансий V_F^\bullet в основных позициях $8c$ пр. гр. $Fm\bar{3}m$ флюоритовой структуры $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ обнаружено методами нейтро- и рентгеноструктурного анализа [21,27]. Этот факт указывает на образование в структуре твердых растворов катион-анионных кластеров $[La_4F_{26}]$ [16,19]. Для нестехиометрических кристаллов имеет место схема гетеровалентных замещений (блочный изоморфизм [41]):



где F'_{mob} — подвижные ионы фтора в позициях $4b$ пр. гр. $Fm\bar{3}m$, находящиеся вне кластера [13]. Концентрация подвижных междоузельных ионов фтора F'_{mob} :

$$n_{mob} = Zx/4a^3, \quad (6)$$

где Z — число формульных единиц в структуре флюорита $Z = 4$, x — мольная доля LaF_3 в твердом растворе, a — параметр элементарной ячейки. Для кристалла $n_{mob} = 7.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и составляет 1.6% от общего числа анионов.

Полученная величина n_{mob} в кристалле $Sr_{0.7}La_{0.15}Lu_{0.15}F_{2.3}$ превышает в $\sim 10^7$ раз концентрацию антифренкелевских дефектов во флюоритовой матрице SrF_2 ($n_{mob} = 3.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [42] при 500 К), что является доказательством сильного структурного разупорядочения анионной подсистемы.

Зная статическую проводимость σ_{dc} и концентрацию носителей заряда n_{mob} , можно оценить подвижность носителей μ_{mob} :

$$\mu_{mob} = \sigma_{dc}/qn_{mob}, \quad (7)$$

где q — элементарный заряд. Подвижность носителей заряда при 500 К $\mu_{mob} = 1.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sV}$ в суперионном кристалле $Sr_{0.7}La_{0.15}Lu_{0.15}F_{2.3}$ выше подвижности вакансий фтора V_F^\bullet в кристалле SrF_2 ($\mu_{vac} = 9.4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sV}$ [42]), и сравнима с подвижностью междоузельных ионов фтора F_i' в этом кристалле ($\mu_{int} = 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sV}$ [42]).

4. Заключение

Для изучения природы процессов электропереноса и дефектообразования во фторпроводящих системах использовано мультитегирование (ионами La^{3+} , Lu^{3+}) флюоритовой матрицы SrF_2 . Кристаллы суперионного проводника $Sr_{0.7}La_{0.15}Lu_{0.15}F_{2.3}$ выращены методом Бриджмена в атмосфере SrF_4 . Этот суперионик представляет собой трехкомпонентный твердый раствор со структурой флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), для которого параметр решетки $a = 5.7726(1) \text{ \AA}$ и экспериментальная плотность $\rho_{exp} = 5.20 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$. Проведены температурные измерения ионной проводимости кристалла $Sr_{0.7}La_{0.15}Lu_{0.15}F_{2.3}$ методом импедансной спектроскопии. Дефектная структура кристаллов

$Sr_{0.7}La_{0.15}Lu_{0.15}F_{2.3}$ содержит два типа кластеров дефектов — тетраэдрические $[La_4F_{26}]$ и октаэдрические $[Lu_6F_{37}]$ кластеры. На основании анализа электрофизических и структурных данных предложен механизм ионного переноса, рассчитаны концентрация и подвижность носителей заряда. Результаты проведенного исследования являются полезными для направленного синтеза новых фторидных суперионных материалов сложного химического состава.

Благодарности

Авторы благодарят Н.А. Ивановскую за помощь в получении денситометрических данных.

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.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Е.А. Сульянова, Д.Н. Каримов, Б.П. Соболев. Кристаллография **65**, 569 (2020).
- [2] Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов, Е.А. Сульянова, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. Кристаллография **55**, 707 (2010).
- [3] Б.П. Соболев, Д.Н. Каримов, С.Н. Сульянов, З.И. Жмурова. Кристаллография **54**, 129 (2009).
- [4] N.I. Sorokin, M.W. Breiter. Solid State Ionics **104**, 325 (1997).
- [5] A.K. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Solid State Ionics **31**, 253 (1989).
- [6] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **25**, 1748 (1983).
- [7] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, П.П. Федоров. ФТТ **28**, 2552 (1986).
- [8] Н.И. Сорокин. ЖНХ **40**, 233 (1993).
- [9] A.V. Chadwick. Solid State Ionics **8**, 209 (1983).
- [10] B.P. Sobolev, N.I. Sorokin, N.B. Bolotina. In: Protonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. A. Tressaud, K. Poeppelmeier. Elsevier, Amsterdam (2016). P. 465.
- [11] K.E.D. Wapenaar, J.L. van Koesveld, J. Schoonman. Solid State Ionics **2**, 145 (1981).
- [12] H.W. den Hartog, J.C. Langevoort. Phys. Rev. B **24**, 3547 (1981).
- [13] Н.И. Сорокин, А.М. Голубев, Б.П. Соболев. Кристаллография **59**, 275 (2014).
- [14] B.P. Sobolev. The rare earth trifluorides. Pt. 1 and 2. Institute of Crystallography, Moscow & Institut d'Estudis Catalans, Barcelona (2000–2001). 980 p.
- [15] P.P. Fedorov. Butll. Soc. Cat. Cien. **12**, 349 (1991).
- [16] Л.А. Мурадян, Б.А. Максимов, В.И. Симонов. Координационная химия **12**, 1398 (1986).

- [17] D.J.M. Bevan, J. Strahle, O. Greis. *J. Solid State Chem.* **44**, 75 (1982).
- [18] А.М. Голубев, В.И. Симонов. *Кристаллография* **31**, 478 (1986).
- [19] E.A. Sulyanova, V.P. Sobolev. *Cryst. Eng. Commun.* **24**, 3762 (2022).
- [20] Н.И. Сорокин. *Кристаллография* **35**, 793 (1990).
- [21] Е.А. Сульянова, Н.Б. Болотина, А.И. Калюканов, Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов, И.А. Верин, Б.П. Соболев. *Кристаллография* **64**, 47 (2019).
- [22] Е.А. Сульянова, И.А. Верин, Б.П. Соболев. *Кристаллография* **57**, 79 (2012).
- [23] Е.А. Сульянова, Д.Н. Каримов, Б.П. Соболев. *Кристаллография* **64**, 874 (2019).
- [24] Е.А. Сульянова, Н.Б. Болотина, Д.Н. Каримов, И.А. Верин, Б.П. Соболев. *Кристаллография* **64**, 196 (2019).
- [25] Е.А. Сульянова, Д.Н. Каримов, С.Н. Сульянов, Б.П. Соболев. *Кристаллография* **59**, 19 (2014).
- [26] V.P. Sobolev, K.V. Seiranian. *J. Solid State Chem.* **39**, 17 (1981).
- [27] Л.А. Мурадян, Б.А. Максимов, Б.Ф. Мамин, Н.Н. Быданов, В.А. Сарин, Б.П. Соболев, В.И. Симонов. *Кристаллография* **31**, 248 (1986).
- [28] А.А. Лошманов, Б.А. Максимов, Б.П. Соболев, Н.И. Сорокин, В.И. Симонов. *Координационная химия* **15**, 1133 (1989).
- [29] В. Трновцова, П.П. Федоров, И.И. Бучинская, М. Кублиха. *Электрохимия* **47**, 683 (2011).
- [30] Д.Н. Каримов, И.И. Бучинская, А.Г. Иванова, О.Н. Ильина, Н.А. Ивановская, Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, Т.М. Глушкова, Д.А. Ксенофонтов. *Кристаллография* **63**, 972 (2018).
- [31] Д.Н. Каримов, И.И. Бучинская, Н.И. Сорокин, Т.М. Глушкова, С.П. Чернов, П.А. Попов. *Кристаллография* **64**, 818 (2019).
- [32] Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, О.Н. Комарькова. *Кристаллография* **53**, 297 (2008).
- [33] Н.И. Сорокин. *ЖНХ* **66**, 885 (2021).
- [34] П.П. Федоров, Б.П. Соболев. *Кристаллография* **37**, 1210 (1992).
- [35] Н.И. Сорокин, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова. *Кристаллография* **58**, 952 (2013).
- [36] Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. *ФТТ* **41**, 310 (1996).
- [37] V.P. Sobolev, K.V. Seiranian, L.S. Garashina, P.P. Fedorov. *J. Solid State Chem.* **28**, 51 (1979).
- [38] A. Duvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans. *J. Phys. Chem. C* **118**, 7117 (2014).
- [39] А.Н. Мацулев, Б.М. Бузник, А.И. Лившиц, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. *ФТТ* **30**, 3554 (1988).
- [40] F.A. Kroger. *The chemistry of imperfect crystals*. North-Holland, Amsterdam (1964). 1039 p.
- [41] Б.П. Соболев, А.М. Голубев, П. Эрреро. *Кристаллография* **48**, 148 (2003).
- [42] W. Bollmann. *Kristall und Technik* **15**, 197 (1980).

Редактор Е.Ю. Флегонтова