

# Влияние изо- и гетеровалентных замещений катионов на суперионный фарадеевский переход во флюоритовой модификации $\beta$ -PbF<sub>2</sub>

© 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  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> с пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ . Фарадеевский (размытый) фазовый переход может быть охарактеризован температурой  $T_{tr}^\lambda$ , соответствующей максимуму на кривой теплоемкости, и температурой  $T_{tr}^\alpha$ , отвечающей началу структурного разупорядочения анионной подрешетки. Обе эти температуры обнаруживаются на температурной зависимости проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  кристаллов  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>,  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  и  $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ . Значения  $T_{tr}^\lambda$  и  $T_{tr}^\alpha$  в твердых растворах по сравнению с матрицей  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> ( $T_{tr}^\lambda = 715 \pm 10$  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  $T_{tr}^\lambda$  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  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, 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  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ) со структурой флюорита (структурный тип  $\text{CaF}_2$ ), а также изоструктурных им кристаллов других химических классов ( $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ), является существование незадолго до плавления фарадеевского [1,2] (впервые обнаружил М. Фарадей у  $\text{PbF}_2$  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  $\lambda$ -образной формой температурной зависимости теплоемкости (на этом основании его приписывают к фазовым переходам II-го рода [5,6]).

Фарадеевский переход в кристаллах  $\text{MF}_2$  связывают с термоактивированным процессом структурного разупорядочения анионной подрешетки. В результате этого перехода часть ионов  $\text{F}^-$  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  $\text{F}_i^\bullet$  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  $\text{MF}_2$  имеют аномально низкие теплоты и энтропии плавления [9,10].

Постепенное разупорядочение анионной подрешетки сопровождается появлением у кристаллов  $\text{MF}_2$  анионной проводимости  $\sigma_{dc}$ . 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  $H_\sigma$ . Скачок проводимости  $\sigma_{dc}$  при переходе не обнаружен. Температура фарадеевского перехода  $T_{tr}$  обычно определяется по максимуму на температурной зависимости теплоемкости  $T_{tr}^\lambda$  [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  $T_{ir}^{\lambda}$ , отвечающей максимуму на кривой теплоемкости и температурой  $T_{ir}^{\alpha}$ , 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  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  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  $T_{ir}^{\alpha}$ , 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 ( $\text{Pb}^{2+}$  на  $\text{Cd}^{2+}$ ) и гетеровалентных ( $\text{Pb}^{2+}$  на  $\text{Sc}^{3+}$ ) 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  $\sigma_{dc}$  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 50–100 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  $5.940 \text{ \AA}$  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 ( $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{ScF}_3$ ) не превышали  $\pm 1 \text{ mol.}\%$ .

Ионная статическая проводимость  $\sigma_{dc}$  кристаллов определялась методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот  $1\text{--}10^7 \text{ Hz}$  (импедансметры Solartron 1260 и Tesla VM-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 ( $293 \text{ K}$ ) до  $873 \text{ K}$  в атмосфере азота  $\text{N}_2$  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 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ ( $x = 0.33$ )

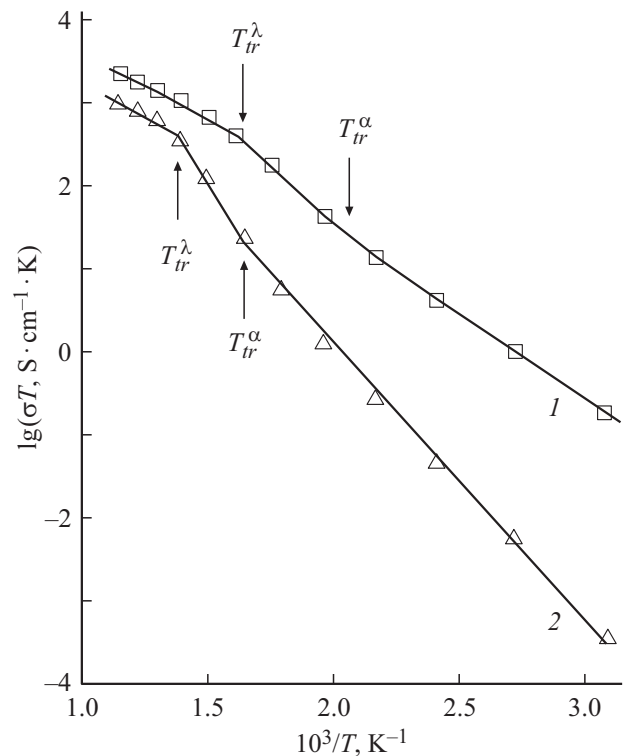
Температурная зависимость ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  для изовалентного твердого раствора  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  показана на рис. 1. Наблюдается высокотемпературная аномалия на зависимости  $\sigma_{dc}(T)$ , которая связана с проявлением фарадеевского фазового перехода. Анализ  $\sigma_{dc}$ -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  $T_{tr}^\lambda$  и  $T_{tr}^\alpha$  снижаются на  $100\text{--}110 \text{ K}$ , что приводит к увеличению интервала существования высокотемпературной *ht*-фазы вниз по температуре. Уменьшение значений  $T_{tr}^\lambda$  и  $T_{tr}^\alpha$  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  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный множитель электропроводности и  $H_\sigma$  — энтальпия активации ионного транспорта. Параметры  $\sigma_0$  и  $H_\sigma$  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:  $\sigma_{dc} = 1\text{--}2 \text{ S/cm}$  ( $873 \text{ K}$ ) и  $H_\sigma = 0.29 \pm 0.02 \text{ eV}$ . Полученная величина энтальпии  $H_\sigma$  для кристалла  $\beta\text{-PbF}_2$  подтверждается методами дифракции нейтронов ( $0.26 \text{ eV}$  [13]), магнитного резонанса на ядрах  $^{19}\text{F}$  ( $0.2 \text{ eV}$  [40]) и кондуктометрии ( $0.25\text{--}0.3 \text{ eV}$  [17]).

Однако причины возникновения суперионной проводимости, сравнимой с  $\sigma_{dc}$  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  $\text{F}_i'$  и  $\text{V}_\text{F}^\bullet$ . 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  $\text{Pb}^{2+}$  на  $\text{Cd}^{2+}$ . 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  $T_{tr}^{\alpha}$  и  $T_{tr}^{\lambda}$ , множитель  $\sigma_0$  и энthalпия активации проводимости  $H_{\sigma}$  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  $\beta$ - $PbF_2$ 

Кристалл	$T_{tr}^{\alpha}$ , К	$T_{tr}^{\lambda}$ , К	Структурная форма	$\sigma_0$ , SK/cm	$H_{\sigma}$ , 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)
$\beta$ - $PbF_2$	620	720	$lt$	$3.7 \cdot 10^6$	0.642(5)
	$597 \pm 12$ [16]	$715 \pm 10$ К [24–28]	$ht$	$3.5 \cdot 10^4$	0.267(5)

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

Свойства	$\beta$ - $PbF_2$		$Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$		$Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$	
	$T < T_{tr}^{\alpha}$	$T > T_{tr}^{\lambda}$	$T < T_{tr}^{\alpha}$	$T > T_{tr}^{\lambda}$	$T < T_{tr}^{\alpha}$	$T > T_{tr}^{\lambda}$
$\sigma_{dc}$ , 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]	
$\mu_{mob}$ , $cm^2/Vs$	$7.3 \cdot 10^{-8}$ ( $F_i'$ ) *	$8.7 \cdot 10^{-3}$ ( $F_i'$ ) ***	$7.2 \cdot 10^{-7}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$
	$6.4 \cdot 10^{-8}$ ( $F_i''$ ) **	$2.3 \cdot 10^{-3}$ ( $V_F^{\bullet}$ ) ***				
	$4.3 \cdot 10^{-5}$ ( $V_F^{\bullet}$ ) *					
	$8.1 \cdot 10^{-6}$ ( $V_F^{\bullet}$ ) **					

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  $\beta$ - $PbF_2$ .

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

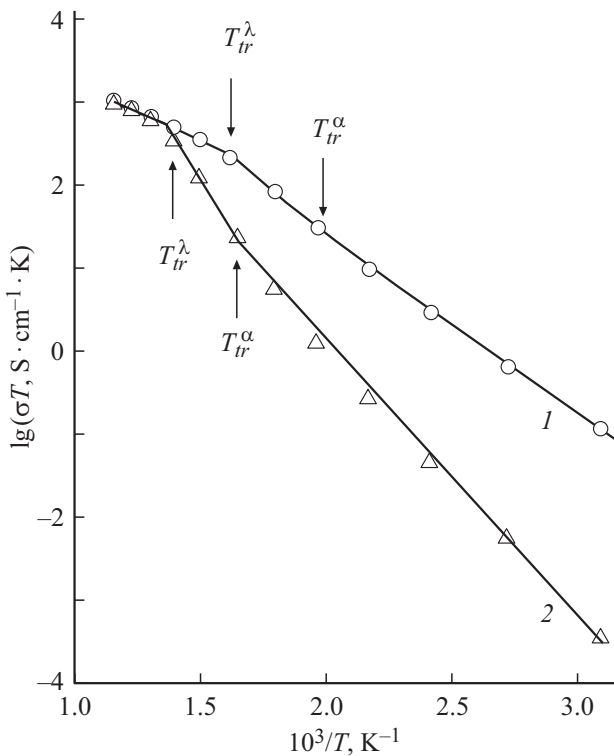
рассчитанная подвижность носителей заряда при 873 К составляет:

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

Величина ионной проводимости кристаллов  $\beta$ - $PbF_2$  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  $\beta$ - $PbF_2$  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  $T_{ir}^{\lambda}$  и  $T_{ir}^{\alpha}$  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  $\sigma_0$  и  $H_{\sigma}$  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

$\text{Pb}^{2+}$  на  $\text{Sc}^{3+}$ . При замещениях  $\text{Pb}^{2+}$  на  $\text{Sc}^{3+}$  появляются междуузельные ионы  $\text{F}'_i$ , 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  $\text{F}'_i$ .

В [37] оценена концентрация и подвижность носителей заряда (междуузельных ионов  $\text{F}'_i$ ) 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  $T_{ir}^{\lambda}$  (соответствует максимуму на кривой теплоемкости) и  $T_{ir}^{\alpha}$  (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 ( $\text{Cd}^{2+}$ ) и гетеровалентных ( $\text{Sc}^{3+}$ ) катионов понижает температуры  $T_{ir}^{\lambda}$  и  $T_{ir}^{\alpha}$  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 ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ) позволяет расширить вниз

область существования высокотемпературной суперионной фазы, для которой достигаются anomalно 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  $n_{\text{mob}}$  в величину проводимости  $\sigma_{dc}$ . 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 anomalно 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  $\sigma_{dc}$  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