

Подвижность носителей заряда в монокристалле и нанокерамике ионного проводника $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.3$)

© Н.И. Сорокин

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

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 27 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 27 апреля 2023 г.

Принята к публикации 4 мая 2023 г.

Гетеровалентный твердый раствор $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) может быть синтезирован в монокристаллической и нанокерамической формах. Сравнение их электропроводности показывает, что нанокерамики обладают более высокой ионной проводимостью, чем монокристаллы того же состава. В монокристаллическом состоянии твердого раствора доминирует механизм миграции междоузельных ионов F_i' в объеме образца, в нанокерамическом состоянии — механизм миграции вакансий $\text{V}_\text{F}^\bullet$ по межзеренным границам образца. Используя электрофизические и структурные данные, рассчитаны подвижность μ_{mob} и концентрация n_{mob} ионных носителей заряда в монокристалле ($a = 0.5722 \text{ nm}$) и нанокерамике ($a = 0.57442 \text{ nm}$) состава $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_{2.3}$. Подвижность дефектов F_i' ($\mu_{\text{mob}} = 4.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) при 500 К в монокристалле меньше подвижности вакансий $\text{V}_\text{F}^\bullet$ в нанокерамике в 140 раз. Концентрация носителей заряда составляет $n_{\text{mob}} = 1.1 \cdot 10^{21}$ и $6.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (2.2 и 14.2% от общего числа анионов) для монокристалла и нанокерамики соответственно.

Ключевые слова: ионная проводимость, фториды, рост кристаллов, керамический синтез, структура флюорита, дефекты.

DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55662.71

1. Введение

Дифторид стронция SrF_2 со структурой флюорита — пространственная группа (пр.гр.) $Fm\bar{3}m$ — является исходной матрицей для синтеза большого числа обладающих униполярной анионной проводимостью гетеровалентных твердых растворов или нестехиометрических фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+(m-2)x}$ ($m = 3, 4$) в конденсированных системах $\text{SrF}_2\text{—RF}_3$ ($R = \text{La—Lu, Y, Sc, Bi, In}$) и $\text{SrF}_2\text{—RF}_4$ ($R = \text{Th, U}$) [1–8]. К их числу относится твердый раствор $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (x — мольная доля YF_3). Введение YF_3 в матрицу SrF_2 приводит к образованию в системе $\text{SrF}_2\text{—YF}_3$ [9,10] флюоритового твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ с переменным числом атомов в элементарной ячейке и предельной концентрацией 41 mol.% YF_3 ($x = 0.41$) при эвтектической температуре 1118°C. С уменьшением температуры область гомогенности флюоритовой фазы сильно сужается, достигая 25 mol.% YF_3 при 900°C.

Первоначально исследования ионной проводимости $\sigma_{\text{dc}}(T)$ нестехиометрических флюоритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ выполнены на поликристаллических образцах (микрокерамике) [6] и монокристаллах [1–4]. В исследованиях монокристаллов семейства изоструктурных ионных проводников $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R — редкоземельные элементы) [1–4] обнаружено, что твердый раствор с $R = \text{Y}$ обладает низкими значениями σ_{dc} . Так, величина σ_{dc} при 500 К для кристалла $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ по сравнению с $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ меньше в $\sim 4 \cdot 10^3$ раз [2].

Твердый раствор $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ является примером нетипичного влияния гетеровалентного изоморфизма на ионопроводящие характеристики флюоритовых нестехиометрических фторидов. В отличие от твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ [11–14], являющегося ближайшим структурным аналогом $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$, даже большие концентрации примесного компонента YF_3 в матрице SrF_2 не переводят анионную подрешетку в суперионное состояние. Величина $\sigma_{\text{dc}}(x)$ концентрированного твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ с $x = 0.2$ остается на уровне электропроводности слаболегированной матрицы SrF_2 : Y^{3+} ($x = 0.001\text{—}0.01$) [2,4,15,16].

В [6] на концентрационной зависимости проводимости $\sigma_{\text{dc}}(x)$ поликристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) наблюдался максимум при $x = 0.15$. Однако на зависимости $\sigma_{\text{dc}}(x)$ для монокристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) [4] максимум электропроводности не обнаружен, и в изученном интервале составов наблюдался слабый рост величины σ_{dc} .

В дальнейшем, кондуктометрические исследования твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ были продолжены в области концентраций $0 \leq x \leq 0.5$ с использованием нанокерамических образцов, полученных механохимическим синтезом и методом золь-гель [17,18]. В работе [18] для состава нанокерамики $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_{2.3}$ выполнены подробные измерения частотных зависимостей электропроводности $\sigma_{\text{ac}}(\nu)$. Эти экспериментальные данные позволяют рассчитать подвижность носителей заряда в нанокерамическом образце, используя формализм

Алмонда–Веста [19]. Ранее [20] таким способом мы определили и провели сравнение подвижности μ_{mob} и концентрации n_{mob} носителей заряда в монокристалле и нанокерамике флюоритового изовалентного твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ ($x = 0.2$).

Целью настоящей работы является сравнительный анализ микроскопических характеристик ионного переноса в монокристалле и нанокерамике гетеровалентного твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита.

2. Краткий обзор методов синтеза и измерений ионной проводимости монокристаллов и нанокерамики $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$

Нестехиометрический флюорит $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ может быть синтезирован в разной технологической форме: в виде микрокерамики (твердофазный метод), монокристаллов (метод направленной кристаллизации из расплава) и нанокерамики (механохимический и золь-гель методы). Микрокерамика $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) [6] получена твердофазной реакцией компонентов SrF_2 и YF_3 , помещенных в запаянные золотые трубки, при температуре 1000°C в течение 15 h в атмосфере N_2 . Параметр решетки твердого раствора изменяется от 0.5800 ($x = 0$) до 0.5700 ± 0.0005 nm ($x = 0.3$).

Монокристаллы $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) [1–4] выращивались из расплава направленной кристаллизацией по методу Бриджмена. Для подавления типичной для фторидов реакции пирогидролитической эксперименты проводились во фторирующей атмосфере (тетрафторметан CF_4 или продукты пиролиза политетрафторэтилена). Рост кристаллов осложняется большой разницей между температурами плавления SrF_2 ($1464 \pm 5^\circ\text{C}$) и YF_3 ($1152 \pm 10^\circ\text{C}$).

Нанопорошки $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ получены механохимическим синтезом со скоростью помола 600 rpm в течение 10 h (средний размер зерен $B_{\text{gr}} = 7\text{--}16$ nm [17] и $10\text{--}36$ nm [18], атмосфера не указана) и методом золь-гель ($B_{\text{gr}} = 10\text{--}45$ nm [17]). Неравновесные флюоритовые порошки $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ содержали до 50 mol.% YF_3 , что превышает верхнюю границу (41 mol.% YF_3) области гомогенности равновесного твердого раствора в системе $\text{SrF}_2\text{--YF}_3$ [9,10]. Параметр решетки твердого раствора изменяется от 0.58040 ($x = 0$) до 0.57442 nm ($x = 0.3$). Для электрофизических исследований из порошков нанофторидов прессовались керамические таблетки диаметром 8 mm и толщиной 0.5–1 mm.

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки для равновесных и неравновесных составов твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$. При $x = 0.3$ отклонение параметра решетки неравновесных составов от равновесного составляет ± 0.0022 nm.

Концентрационные зависимости проводимости $\sigma_{\text{dc}}(x)$ при 500 K для монокристаллов, нанокерамики и микро-

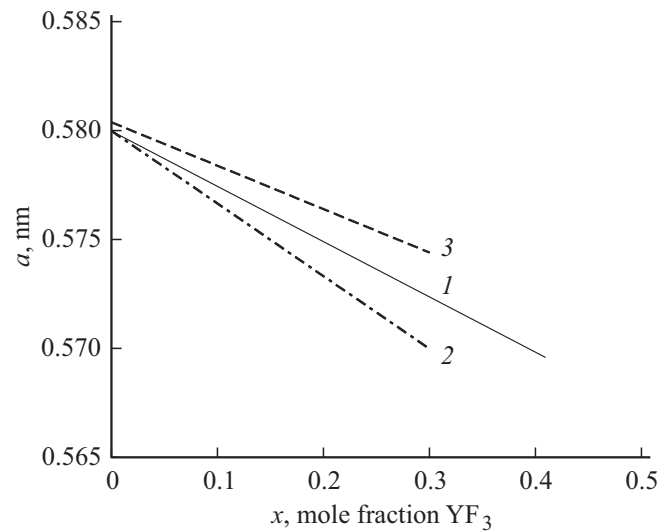


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки $a(x)$ гетеровалентного твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$: 1 — равновесное состояние, твердофазный синтез [21]; 2 — неравновесное состояние, твердофазный синтез [6]; 3 — неравновесное состояние, механохимический синтез [18].

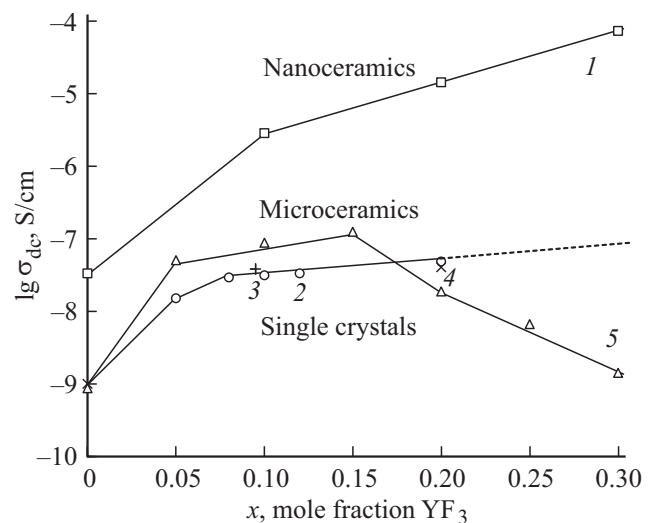


Рис. 2. Концентрационная зависимость ионной проводимости $\sigma_{\text{dc}}(x)$ при 500 K для гетеровалентного твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.3$): 1 — нанокерамика [18], 2 — микрокристаллы [4], 3 — монокристаллы [1], 4 — монокристаллы [2], 5 — поликристаллы [6].

керамики твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ представлены на рис. 2. Можно видеть, что максимальной величиной проводимости обладает нанокерамическая форма ионного проводника. Для нее с увеличением концентрации YF_3 до 30 mol.% наблюдается рост проводимости σ_{dc} в $\sim 2 \cdot 10^3$ раз (по отношению к SrF_2). Проводимость σ_{dc} нанокерамики $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_{2.3}$ при 500 K составляет $7.1 \cdot 10^{-5}$ S/cm.

Параметры уравнения Френкеля–Аррениуса $\sigma_{dc} T = \sigma_0 \exp(-H_\sigma/k_B T)$ для ионной проводимости твердого раствора $Sr_{1-x}Y_xF_{2+x}$ в нанокерамической и монокристаллической форме

Состав x твердого раствора $Sr_{1-x}Y_xF_{2+x}$	Форма материала	Множитель σ_0 , 10^5 SK/cm	Энтальпия H_σ , eV	Литература
0	Нанокерамика	0.12	0.88	[18]
0.1		2.0	0.81	
0.2		2.0	0.74	
0.3		2.0	0.67	
0*	Монокристаллы	98	1.317	[2]
0.05		3.7	1.06	[4]
0.08		5.5	1.05	
0.095		7.2	1.05	[1]
0.1		7.4	1.06	[4]
0.12		8.0	1.06	
0.15		1.2	1.10	
0.2		5.7	1.03	[4]
		3.5	1.016	[2]

Примечание. * Кристалл содержал 0.2 mol.% LaF₃.

Значения $\sigma_{dc}(x)$ монокристаллов существенно ниже. При высоких концентрациях YF₃ $x > 0.1$ кривая $\sigma_{dc}(x)$ выходит на насыщение. Микрокерамика в интервале $0 \leq x \leq 0.15$ показывает промежуточные электрофизические свойства между монокристаллами и нанокерамикой. При $0.15 \leq x \leq 0.3$ электропроводность микрокерамики становится ниже монокристаллов из-за большого сопротивления границ зерен.

В таблице для сравнения приведены характеристики ионной проводимости образцов $Sr_{1-x}Y_xF_{2+x}$, синтезированных в разных технологических формах. Величина ионной проводимости при 500 К $\sigma_{dc} = 1.4 \cdot 10^{-5}$ S/cm [18] нанокерамики $Sr_{0.8}Y_{0.2}F_{2.2}$ превышает электропроводность монокристалла того же состава ($4.0 \cdot 10^{-8}$ S/cm [2], $4.8 \cdot 10^{-8}$ S/cm [4]) в 300–350 раз. Необходимо для дальнейших расчетов экстраполированное значение ионной проводимости монокристалла $Sr_{0.7}Y_{0.3}F_{2.3}$ равно $8 \cdot 10^{-8}$ S/cm.

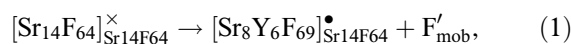
3. Расчет подвижности носителей заряда в монокристалле $Sr_{0.7}Y_{0.3}F_{2.3}$ в рамках кристаллофизической модели

Гетеровалентные замещения катионов Sr^{2+} на R^{3+} приводят к появлению в структуре твердых растворов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = La-Lu, Y$) ионов фтора F'_i в междуузельных позициях и вакансий фтора V_F^\bullet для преодоления коротких межйонных расстояний $F^- - F^-$. Сильные кулоновские взаимодействия между большими концен-

трациями „кристаллохимических“ точечных анионных и катионных дефектов приводят к образованию малоподвижных ассоциатов дефектов (структурных кластеров) [22–24]. В монокристаллах $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ осуществляется прыжковый механизм ионного транспорта, обусловленный миграцией подвижных междуузельных ионов фтора F'_i по структурным позициям анионной подрешетки [2–4,6,8].

Согласно рентгеноструктурным исследованиям [25,26], во флюоритовом кристалле $Sr_{1-x}Y_xF_{2+x}$ с $x = 0.1$ наблюдается недозаселенность основных позиций фтора 8c пр.гр. $Fm\bar{3}m$ (вакансии V_F^\bullet) и заселенность междуузельных позиций 48i (междуузельные ионы $F'_i(48i)$) вблизи междуузельной позиции 4b. Точечные дефекты V_F^\bullet (расположены в восьми вершинах куба) и $F'_i(48i)$ (расположены в двенадцати вершинах кубооктаэдра) образуют структурные кластеры $[Sr_8Y_6F_{69}]$. В состав кластера $[Sr_8Y_6F_{69}]$ также входит междуузельный фтор $F'_i(4b)$, расположенной в позиции 4b в центре этого кластера.

Кластер $[Sr_8Y_6F_{69}]^{35-}$ по отношению к структурному фрагменту флюоритовой решетки $[Sr_{14}F_{64}]^{36-}$ является заряженным. Схема гетеровалентных замещений в кристаллах $Sr_{1-x}Y_xF_{2+x}$ имеет вид [24]



где F'_{mob} — междуузельный ион фтора, находящийся в позиции 4b вне кластера. В результате на один кластер $[Sr_8Y_6F_{69}]$ приходится два междуузельных дефекта $F'_i(4b)$: один из них расположен в центре кластера, другой — вне кластера.

В расчете на один кластер $[\text{Sr}_8\text{Y}_6\text{F}_{69}]$ количество междоузельных ионов в позициях 4b по сравнению с их числом в позициях 48i меньше в 6 раз. Поэтому заселенность междоузельной позиции 4b, расположенной вблизи позиции 48i, как правило, не уточнялась в рентгеноструктурном анализе: например, в структурных исследованиях кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ [25,26] и $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ [27] при $x = 0.1$.

Междоузельные фторы F'_{mob} , не входящие в состав кластеров и расположенные вблизи кластеров, являются носителями заряда [24]. В условиях тепловой активации они участвуют в прыжковом механизме ионного переноса во флюоритовых кристаллах $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$. Концентрация „кристаллохимических“ носителей заряда n_{mob} является температурно-независимой величиной и определяется структурным механизмом замещений катионов Sr^{2+} на Y^{3+} .

Теоретические расчеты [28,29] показывают, что в анион-избыточных кристаллах $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) со структурой флюорита наиболее вероятными являются прыжки подвижных ионов фтора по неколлинеарному междоузельному механизму. Ион фтора F'_{mob} , находящийся в междоузельной позиции 4b пр. гр. $Fm\bar{3}m$, вытесняет ближайший анион, расположенный в основной позиции 8c, в соседнее незанятое междоузельное положение 4b (в элементарном акте ионного переноса участвуют два иона фтора).

Ионная проводимость кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ определяется произведением концентрации n_{mob} и подвижности μ_{mob} носителей заряда

$$\sigma_{\text{dc}} = qn_{\text{mob}}\mu_{\text{mob}} = (qn_{\text{mob}}\mu_0/T) \exp[-H_h/kT], \quad (2)$$

где q — элементарный заряд, μ_0 — предэкспоненциальный множитель подвижности, H_h — энтальпия активации прыжков анионных носителей заряда.

Для твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ионный перенос облегчен из-за большого объема элементарной ячейки [3]. Для твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ионный перенос затруднен, поскольку дефекты F'_{mob} сильно связаны с кластерами, что приводит к большим потенциальным барьерам ($H_h \approx 1 \text{ eV}$) для их миграции. В результате, несмотря на структурно-разупорядоченное состояние анионной подрешетки, проводимость кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ низкая.

В соответствии со схемой гетеровалентных замещений (1) на один кластер $[\text{Sr}_8\text{Y}_6\text{F}_{69}]$ приходится один носитель заряда F'_{mob} , поэтому их концентрация в монокристалле $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_{2.3}$ равна

$$n_{\text{mob}} = Zx/ya^3 = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}, \quad (3)$$

где параметр решетки $a = 0.5722 \text{ nm}$ [21], число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 4$, состав $x = 0.3$ и число редкоземельных ионов в кластере $y = 6$. Концентрация n_{mob} составляет 2.2% от общего числа анионов в кристалле $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_{2.3}$ и превышает концентрацию анти-френкелевских дефектов во флюоритовой

матрице SrF_2 ($n_{\text{mob}} = 7.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ при 500 К [16]) в $1.4 \cdot 10^6$ раз. Этот факт является прямым доказательством сильного структурного разупорядочения в анионной подсистеме кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$.

Подвижность носителей заряда при 500 К составляет

$$\mu_{\text{mob}} = \sigma_{\text{dc}}/qn_{\text{mob}} = 4.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s}). \quad (4)$$

Значение μ_{mob} для монокристалла твердого раствора $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_{2.3}$ ниже подвижности междоузельных ионов фтора F'_i ($\mu_i = 9.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [15]) и вакансий фтора V_F^\bullet ($\mu_v = 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [15]) в монокристалле флюоритовой матрицы SrF_2 . Сравнение подвижности носителей заряда в монокристаллах $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_{2.3}$ и $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ [30] показывает, что в первом твердом растворе она меньше в $1.1 \cdot 10^4$ раз.

4. Расчет подвижности носителей заряда в нанокермике $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_{2.3}$ в рамках модели Алмонда—Веста

В нанокермике $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_{2.3}$ (средний размер зерен $B_{\text{gr}} = 13 \text{ nm}$) [18] доминирует прыжковый механизм ионного транспорта, обусловленный миграцией вакансий V_F^\bullet по межзеренным границам керамического образца. Энтальпия активации электропроводности ($H_h = 0.67 \text{ eV}$ [18]) в нанокермике значительно ниже, чем в монокристалле (экстраполированное значение $H_h \approx 1 \text{ eV}$ [2,4]). Значение $H_h = 0.67$ для нанокермики $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_2$ хорошо совпадает с $H_h = 0.70 \text{ eV}$ [15] для миграции вакансий фтора в кристалле SrF_2 .

Частота прыжков ν_h носителей заряда может быть определена из зависимости динамической проводимости [19]:

$$\sigma_{\text{ac}}(\nu) = \sigma_{\text{dc}}[1 + (\nu/\nu_h)^n]. \quad (5)$$

При $\nu < \nu_h$ ионные носители участвуют в электропроводности, а при $\nu > \nu_h$ — в диэлектрической релаксации. Подвижность μ_{mob} носителей заряда задается соотношением Нернста—Эйнштейна, и ее величина определяется температурой T , частотой ν_h и длиной d прыжков

$$\mu_{\text{mob}} = q\nu_h d^2/6k_B T. \quad (6)$$

Длина прыжков носителей заряда во флюоритовой структуре для вакансионного механизма проводимости равна

$$d = a/2, \quad (7)$$

где a — параметр элементарной ячейки.

Из уравнений (2), (6) и (7) можно рассчитать подвижность μ_{mob} и концентрацию n_{mob} носителей заряда. В рамках такого подхода нами ранее определены микроскопические характеристики ионного переноса во фторидных супероксидных $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$, $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$, $\text{Pb}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{F}_2$ [20,30–32], изоструктурных кристаллу $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_{2.3}$.

Из анализа экспериментальных данных $\sigma_{ac}(\nu)$ для нанокерамики твердого раствора $Sr_{0.7}Y_{0.3}F_{2.3}$ [18] получаем $\nu_h \approx 2 \cdot 10^7$ Hz при 500 К. Тогда, с учетом $d = 0.28721$ nm [18], значения μ_{mob} при 500 К и n_{mob} равны $6.4 \cdot 10^{-8}$ cm²/(V·s) и $6.9 \cdot 10^{21}$ cm⁻³ соответственно. Величина концентрации носителей n_{mob} для нанокерамики составляет 14.2% от общего числа анионов твердого раствора $Sr_{0.7}Y_{0.3}F_{2.3}$. Сравнение ионопроводящих свойств монокристалла и нанокерамики ионного проводника $Sr_{0.7}Y_{0.3}F_{2.3}$ показывает, что подвижность анионных носителей заряда в монокристаллической форме по сравнению с нанокерамической ниже в ~ 140 раз.

5. Заключение

Высокая анионная проводимость нанокерамики твердого раствора $Sr_{1-x}Y_xF_{2+x}$ обусловлена наличием подвижных вакансий фтора V_F^\bullet на границах наноразмерных зерен ($H_h = 0.67$ eV). Ионная проводимость монокристаллов $Sr_{1-x}Y_xF_{2+x}$ низкая, несмотря на структурное разупорядочение твердого раствора при изоморфных замещениях катионов Sr^{2+} на Y^{3+} . Ионный перенос в монокристаллах $Sr_{1-x}Y_xF_{2+x}$ определяется прыжковыми перемещениями междоузельных ионов F'_{mob} во флюоритовой структуре с высокими потенциальными барьерами ($H_h \approx 1$ eV). Рассчитаны микроскопические параметры носителей заряда в монокристаллической ($\mu_{mob} = 4.5 \cdot 10^{-10}$ cm²/(V·s), $n_{mob} = 1.1 \cdot 10^{21}$ cm⁻³) и нанокерамической ($\mu_{mob} = 6.4 \cdot 10^{-8}$ cm²/(V·s), $n_{mob} = 6.9 \cdot 10^{21}$ cm⁻³) формах ионного проводника $Sr_{1-x}Y_xF_{2+x}$ с $x = 0.3$. Подвижность носителей заряда в монокристалле по сравнению с нанокерамикой меньше в ~ 140 раз.

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“ РАН.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов, Е.А. Сульянова, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. Кристаллография **55**, 4, 708 (2010).
- [2] N.I. Sorokin, M.W. Breiter. Solid State Ionics **104**, 3–4, 325 (1997).
- [3] P.P. Fedorov, T.M. Turkina, B.P. Sobolev, E. Mariani, M. Svantner. Solid State Ionics **6**, 4, 331 (1982).
- [4] A.K. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Solid State Ionics **31**, 4, 253 (1989).
- [5] E.F. Hairetdinov, N.F. Uvarov, Y.J. Xu, J.M. Réau. Physica Status Solidi B **203**, 1, 17 (1997).
- [6] J.M. Réau, A. Rhandour, S.F. Matar, P. Hagenmuller. J. Solid State Chem. **55**, 1, 7 (1984).
- [7] E.F. Hairetdinov, N.F. Uvarov, M. Wahbi, J.M. Réau, X.Y. Jun, P. Hagenmuller. Solid State Ionics **86–88**, Part 1, 113 (1996).
- [8] J.A. Archer, A.V. Chadwick, J.R. Jack, B. Zeqiri. Solid State Ionics **9–10**, Part 1, 505 (1983).
- [9] Б.П. Соболев, Е.Г. Ипполитов, Б.М. Жигарновский, Л.С. Гарашина. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **1**, 3, 362 (1965).
- [10] B.P. Sobolev, K.B. Seiranian. J. Solid State Chem. **39**, 3, 337 (1981).
- [11] В.Я. Кавун, А.Б. Слободюк, С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.К. Гончарук, Н.Ф. Уваров, В.И. Сергиенко. Журн. структ. химии **48**, 5, 899 (2007).
- [12] S.J. Patwe, P. Balaya, P.S. Goyal, A.K. Tyagi. Mater. Res. Bull. **36**, 9, 1743 (2001).
- [13] Н.И. Сорокин, Г.А. Шавлинская, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев. Электрохимия **34**, 9, 1031 (1998).
- [14] J.M. Réau, P.P. Fedorov, L. Rabardel, S.F. Matar, P. Hagenmuller. Mater. Res. Bull. **18**, 10, 1235 (1983).
- [15] W. Bollmann. Krist. Technik **15**, 2, 197 (1980).
- [16] W. Bollmann, P. Görlich, W. Hauk, H. Mothes. Physica Status Solidi A **2**, 1, 157 (1970).
- [17] B. Ritter, T. Krahl, G. Scholz, E. Kemnitz. J. Phys. Chem. **120**, 16, 8992 (2016).
- [18] S. Breuer, B. Stanje, V. Pregartner, S. Lunghammer, I. Hanzu, M. Wilkening. Crystals **8**, 3, 122 (2018).
- [19] D.P. Almond, C.C. Hunter, A.R. West. J. Mater. Sci. **19**, 10, 3236 (1984).
- [20] Н.И. Сорокин. ФТТ **61**, 11, 2044 (2019). [N.I. Sorokin. Phys. Solid State **61**, 11, 2014 (2019).]
- [21] П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Кристаллография **37**, 5, 1210 (1992).
- [22] E.A. Sulyanova, B.P. Sobolev. Cryst. Eng. Commun. **24**, 20, 3762 (2022).
- [23] P.P. Fedorov. Butll. Soc. Cat. Cien. **12**, 2, 349 (1991).
- [24] Н.И. Сорокин, А.М. Голубев, Б.П. Соболев. Кристаллография **59**, 2, 275 (2014).
- [25] Л.П. Отрошенко, В.Б. Александров, Б.П. Соболев, Н.Н. Быданов, В.А. Сарин, Л.Е. Фыкин. Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ион. расплавов и тверд. электролитов. Свердловск (1987). С. 96.
- [26] Е.А. Сульянова, Д.Н. Каримов, Б.П. Соболев. Кристаллография **65**, 4, 569 (2020).
- [27] Л.П. Отрошенко, В.Б. Александров, Н.Н. Быданов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. Кристаллография **33**, 3, 764 (1988).
- [28] И.Ю. Готлиб, И.В. Мурин, И.В. Пиотровская, Е.Н. Бродская. Неорган. материалы **38**, 3, 358 (2002).
- [29] K. Mori, A. Mineshige, T. Saito, M. Sugiura, Y. Ishikawa, F. Fujisaki, K. Namba, T. Kamijama, T. Otomo, T. Abe, T. Fukunaga. ACS Appl. Energy Mater. **3**, 3, 2873 (2020).
- [30] Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов. ФТТ **63**, 10, 1485 (2021). [N.I. Sorokin, D.N. Karimov. Phys. Solid State **63**, 12, 1821 (2021).]
- [31] Н.И. Сорокин. ФТТ **57**, 7, 1325 (2015). [N.I. Sorokin. Phys. Solid State **57**, 7, 1352 (2015).]
- [32] Н.И. Сорокин. ФТТ **60**, 4, 710 (2018). [N.I. Sorokin. Phys. Solid State **60**, 4, 714 (2018).]

Редактор Е.В. Толстякова