

Концентрация и подвижность носителей заряда в суперионном проводнике $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$)

© Н.И. Сорокин

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

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 14 ноября 2023 г.

В окончательной редакции 14 ноября 2023 г.

Принята к публикации 29 ноября 2023 г.

Исследованы частотно-температурные зависимости переменного-токовой электропроводности $\sigma_{ac}(\nu, T)$ для концентрационной серии монокристаллов нестехиометрического суперионного проводника $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$) со структурой флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Электрофизические измерения проведены в диапазонах частот 10^{-1} – 10^7 Hz и температур 210–409 К. Из анализа кривых $\sigma_{ac}(\nu, T)$ получены концентрационные зависимости проводимости $\sigma_{dc}(x)$, средней частоты прыжков носителей заряда $\nu_h(x)$, энтальпий активации проводимости $\Delta H_\sigma(x)$ и частоты прыжков $\Delta H_h(x)$. В рамках кристаллофизической модели рассчитаны подвижность $\mu_{mob}(x)$ и концентрация $n_{mob}(x)$ носителей заряда — подвижных междоузельных ионов F_{mob}^- . Зависимости $\sigma_{dc}(x)$, $n_{mob}(x)$ и $\mu_{mob}(x)$ имеют симбатный характер. Обнаружено, что вклады подвижности $\mu_{mob}(x)$ и концентрации $n_{mob}(x)$ носителей заряда в концентрационную зависимость „комнатной“ проводимости $\sigma_{dc}(x)$ суперионика $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ при изменении состава от $x = 0.05$ до $x = 0.5$ практически одинаковы.

Ключевые слова: суперионная проводимость, монокристаллы, фториды бария и лантана, твердые растворы, структура флюорита, точечные дефекты.

DOI: 10.61011/FTT.2024.01.56937.253

1. Введение

Настоящая работа продолжает наши публикации [1–4] по исследованию микроскопических параметров носителей заряда, ответственных за суперионную проводимость в нестехиометрических фторидах. Нестехиометрическая фаза (гетеровалентный твердый раствор) $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ является модельной системой для фторидных суперионных проводников. Высокопроводящие и термостабильные кристаллы $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ стали наиболее востребованными материалами для изучения влияния гетеровалентного изоморфизма на ионный перенос в неорганических фторидах [5–13]. Краткая история исследований по ионному переносу в кристаллах суперионного проводника $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ приведена в [1].

Введение примесного компонента LaF_3 во флюоритовую матрицу BaF_2 (тип CaF_2 , пространственная группа $Fm\bar{3}m$) приводит к образованию в конденсированной системе BaF_2-LaF_3 [14] нестехиометрической фазы $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.52$) с предельным содержанием 52 ± 2 mol.% LaF_3 при эвтектической температуре 1663 ± 5 К. Гетеровалентные замещения катионов Ba^{2+} на La^{3+} порождают высокую концентрацию „кристаллохимических“ точечных дефектов во флюоритовой структуре этого твердого раствора. При охлаждении кристаллов концентрация „кристаллохимических“ дефектов сохраняется.

Для изучения фундаментальных свойств суперионных проводников наиболее подходящей является монокри-

сталлическая форма. Монокристаллы твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ выращивают из расплава методами направленной кристаллизации [15]. При малой концентрации LaF_3 ($x < 0.01$) в кристаллах преимущественно образуются nnp-[next near neighbor] диполи, состоящие из дефекта La_{Ba}^\bullet и междоузельного иона F_i' , расположенного во второй координационной сфере катиона [16–18]. Здесь обозначения дефектов приводятся в системе Крёгера–Винка [19].

С ростом содержания LaF_3 в твердом растворе происходит конденсация точечных дефектов с образованием структурных кластеров, содержащих несколько редкоземельных катионов. В качестве наиболее вероятной модели структурных кластеров в твердых растворах $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R — редкоземельные элементы) предложены октаэдрические кластеры типа $[R_6F_{37}]$ [20] или образующиеся на их основе октаэдро-кубические кластеры $[Ba_8(R_6F_{37})F_{32}] = [Ba_8R_6F_{69}]$ [21,22]. Существование кластеров $[Ba_8R_6F_{69}]$ подтверждается результатами исследований нестехиометрических фаз $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ методами электронного парамагнитного резонанса [23,24] и упругого рассеяния нейтронов [25], а также рентгеноструктурным анализом упорядоченных фаз $Ba_4R_3F_{17}$ ($R = Yb, Y$) [26], в которых элементарная ячейка содержит три таких кластера.

Твердый раствор $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ является ярким примером влияния на ионопроводящие характеристики фторидных кристаллов гетеровалентного изоморфизма, переводящего анионную подрешетку в суперионное

состояние. Концентрационная зависимость постоянно-токовой [direct current] проводимости $\sigma_{dc}(x)$ для твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ (на монокристаллах) изучена в [9,10,13]. В этих работах обнаружен рост проводимости флюоритового твердого раствора с увеличением концентрации LaF_3 . Электронная проводимость фторида BaF_2 и твердых растворов на его основе незначительна, поэтому по сравнению с ионной ей можно пренебречь [9,27]. Это позволяет рассматривать твердый раствор $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ в качестве перспективного фторпроводящего твердого электролита, на его основе предложены газовый сенсор для регистрации HF [28] и фтор-ионные источники тока [8,29,30].

Ранее нами подробно изучены температурные зависимости ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ кристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$) в интервале температур 324–1073 К [9]. Поэтому кристаллы $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ выбраны в качестве модельной системы для измерения частотных зависимостей переменного-токовой [alternating current] электропроводности $\sigma_{ac}(\nu)$ и расчета микроскопических параметров суперионной проводимости (частоты ν_h и расстояния d_h прыжков, подвижности μ_{mob} и концентрации n_{mob} носителей заряда). В [1] в рамках такого подхода нами выполнено исследование подвижности ионов фтора в кристалле $Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$, состав которого соответствует максимуму (1757 ± 10 К [10]) на кривых плавкости и обладает конгруэнтным плавлением.

Целью настоящей работы являлось исследование частотно-температурных зависимостей переменного-токовой электропроводности $\sigma_{ac}(\nu, T)$ монокристаллов суперионного проводника $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ в широком диапазоне изменений состава ($0.05 \leq x \leq 0.5$) и нахождение концентрационных зависимостей $\mu_{mob}(x)$ и $n_{mob}(x)$ носителей заряда.

2. Частотно-температурные зависимости электропроводности суперионного проводника $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$)

Методика выращивания кристаллов твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ подробно описана в [15]. Монокристаллы с $x = 0.05, 0.15, 0.25, 0.325$ и 0.5 были получены из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации Бриджмена в защитной фторирующей атмосфере, создаваемой продуктами пиролиза политетрафторэтилена. Фторирующая атмосфера необходима для подавления типичной для фторидов реакции пиролиза. Кубическая макросимметрия и принадлежность кристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ к структурному типу флюорита (тип CaF_2 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$) подтверждена рентгенографически. Рентгенодифракционные исследования проводились на дифрактометре HZG-4 (излучение $CuK\alpha$, внутренний стандарт Si). Наличие примесных фаз в рентгенограммах не обнаружено.

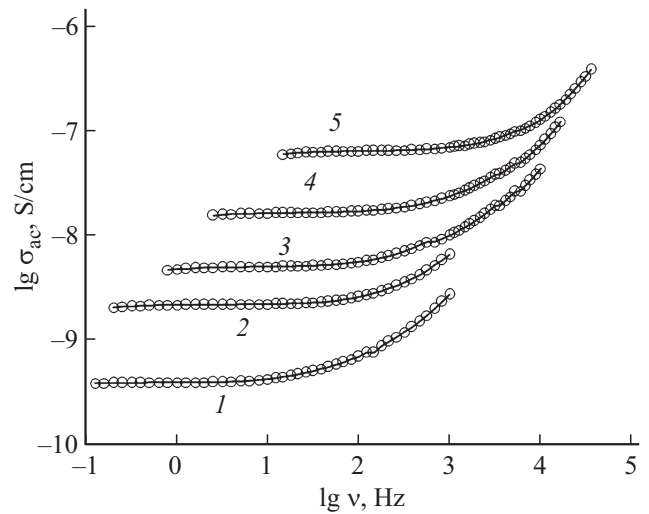


Рис. 1. Частотные зависимости электропроводности $lg \sigma_{ac}(\nu)$, $lg \nu$ для кристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ при x , равном 0.05 (кривая 1), 0.15 (2), 0.25 (3), 0.325 (4), 0.50 (5). Температура равна 292 ± 1 К.

Химический состав (x) кристаллов определялся по концентрационной зависимости параметра элементарной ячейки $a = f(x)$ для флюоритовой фазы $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ [14] и соответствовал составу исходной шихты с точностью $\Delta x = \pm 0.01$ (± 1 mol.% LaF_3). Содержание примеси кислорода в кристаллах было на уровне 0.01–0.02 mass.%.

Образцы для электрофизических исследований изготавливали в форме куба со стороной 5 mm, все грани которого полировали. Они имели высокое качество (оптический микроскоп Zeiss KL1500), какие-либо микровключения в них отсутствовали. Ориентировка образцов относительно кристаллографических осей не проводилась, поскольку кристаллы $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ принадлежат кубической сингонии и характеризуются изотропным поведением электропроводности. В качестве электродов на рабочие поверхности образцов наносили серебряную пасту Leitsilber.

Электропроводность $\sigma_{ac}(\nu)$ измеряли переменноточковым методом (импедансметр Solartron 1260, диапазон частот 10^{-1} – 10^5 Hz, напряжение 30 mV). Электрофизические измерения выполнены при охлаждении в интервале температур от 409 до 210 К в вакууме $\sim 10^{-3}$ Pa. Погрешность кондуктометрических измерений не превышала 2%. Описание экспериментальной установки дано в [2].

На рис. 1 показаны частотные зависимости $\sigma_{ac}(\nu)$ для монокристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ с $x = 0.05$ – 0.5 при комнатной температуре. В области низких частот на кривых $\sigma_{ac}(\nu)$ наблюдается участок частотно-независимой электропроводности, который соответствует постоянно-токовой проводимости σ_{dc} . С увеличением частоты электропроводность возрастает по степенному закону $\sigma_{ac}(\nu) \propto \nu^n$, где $0 < n < 1$. С ростом температуры уча-

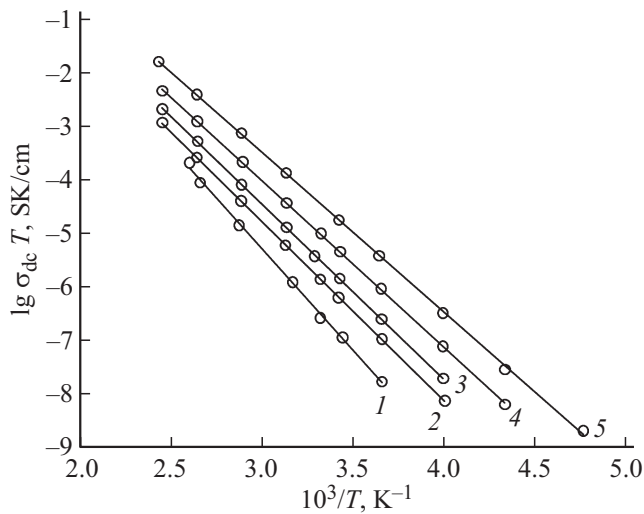


Рис. 2. Температурные зависимости ионной проводимости $\lg(\sigma_{dc}T)$, $10^3/T$ для кристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ при x , равном 0.05 (кривая 1), 0.15 (2), 0.25 (3), 0.325 (4), 0.50 (5).

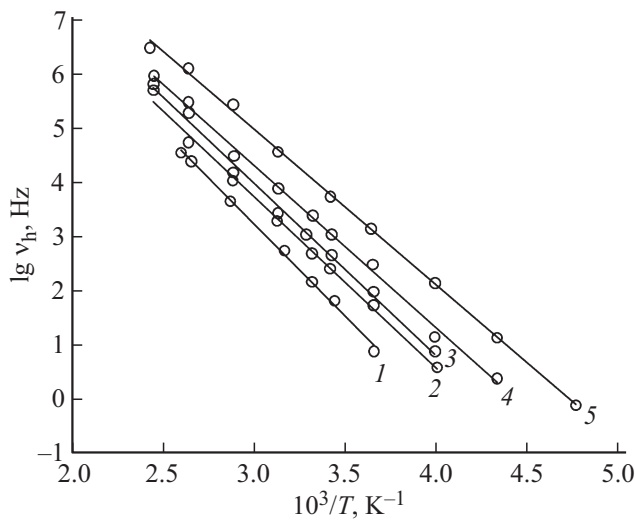


Рис. 3. Температурные зависимости частоты прыжков носителей заряда $\lg \nu_h$, $10^3/T$ для кристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ при x , равном 0.05 (кривая 1), 0.15 (2), 0.25 (3), 0.325 (4), 0.50 (5).

сток $\sigma_{ac}(\nu)$, соответствующий σ_{dc} , смещается в сторону высоких частот, при этом в области низких частот проявляются поляризационные процессы накопления заряда на межфазных границах электрохимической системы $Ag|Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ (не показаны на рис. 1).

Частотные зависимости электропроводности для суперионика $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ находят объяснение в рамках прыжкового механизма миграции носителей заряда [31]:

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

где ν_h — средняя частота прыжков носителей заряда, которая характеризует их распределение по частотам (энергиям). При $\nu < \nu_h$ ионные носители участвуют

в процессе электропроводности, а при $\nu > \nu_h$ — в процессе диэлектрической релаксации. При $\nu = \nu_h$ выполняется равенство

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

Значения σ_{dc} и ν_h при комнатной температуре, определенные математической обработкой зависимостей $\sigma_{ac}(\nu)$ по уравнениям (1) и (2), приведены в табл. 1.

На рис. 2 показаны температурные зависимости ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ для исследованных монокристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$. Кривые $\sigma_{dc}(T)$ удовлетворяют уравнению Френкеля–Аррениуса:

$$\sigma_{dc} = (\sigma_0/T) \exp[-H_\sigma/kT], \quad (3)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель электропроводности, H_σ — энтальпия активации ионной проводимости. Значения энтальпии H_σ и ионной проводимости σ_{dc} приведены в табл. 2 и 3. При 400 К ионная проводимость кристалла $Ba_{0.5}La_{0.5}F_{2.5}$ равна $\sigma_{dc} = 2.6 \cdot 10^{-5}$ S/cm и превышает собственную электропроводность кристалла BaF_2 ($4 \cdot 10^{-15}$ S/cm [32]) в $\sim 10^9$ раз.

Средняя частота прыжков носителей заряда ν_h имеет активационный характер, и ее температурные зависимости для кристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ соответствуют уравнению аррениусовского типа (рис. 3):

$$\nu_h = \nu_0 \exp[-H_h/kT], \quad (4)$$

где ν_0 — предэкспоненциальный множитель частоты прыжков и H_h — энтальпия активации прыжков анионных носителей. Значения частоты прыжков заряда $\nu_h(x)$ и энтальпии H_h приведены в таблицах 1 и 2.

3. Концентрационные зависимости микроскопических параметров носителей заряда в суперионном проводнике $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$)

В суперионном проводнике $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ флюоритовой структуры реализуется механизм проводимости прыжкового типа, и в условиях тепловой активации в переносе заряда участвуют анионные носители [33]. Величина ионной проводимости кристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ определяется произведением концентрации и подвижности носителей заряда

$$\sigma_{dc} = qn_{mob}\mu_{mob} = (qn_0\mu_0/T) \exp[-(H_f + H_h)/kT], \quad (5)$$

где q — заряд, n_0 и μ_0 — предэкспоненциальные множители концентрации и подвижности соответственно, H_f — энтальпия образования анионных носителей, другие обозначения объяснены ранее.

В пределах экспериментальной точности наблюдается совпадение энтальпий активации проводимости и частоты прыжков носителей: $H_\sigma \approx H_h$ (таблица 2). Этот факт

Таблица 1. Постоянно-токовая проводимость σ_{dc} , средняя частота прыжков ν_h , подвижность μ_{mob} и расстояние прыжков d_h носителей заряда в суперионном проводнике $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ при комнатной температуре (эксперимент)

Кристалл	T, K	$\sigma_{dc}, S/cm$	ν_h, Hz	$\mu_{mob}, cm^2/(sV)$	d_h, nm
$Ba_{0.95}La_{0.05}F_{2.05}$	290.7	$4.0 \cdot 10^{-10}$	$6.8 \cdot 10^1$	$1.8 \cdot 10^{-11}$	2.0
$Ba_{0.85}La_{0.15}F_{2.15}$	292.7	$2.2 \cdot 10^{-9}$	$2.6 \cdot 10^2$	$3.2 \cdot 10^{-11}$	1.3
$Ba_{0.75}La_{0.25}F_{2.25}$	292.1	$5.0 \cdot 10^{-9}$	$4.7 \cdot 10^2$	$4.3 \cdot 10^{-11}$	1.2
$Ba_{0.675}La_{0.325}F_{2.325}$	292.0	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$1.1 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	1.2
$Ba_{0.5}La_{0.5}F_{2.5}$	292.6	$6.2 \cdot 10^{-8}$	$5.6 \cdot 10^3$	$2.5 \cdot 10^{-10}$	0.8

Таблица 2. Параметры в уравнениях (3) и (4) для ионной проводимости и частоты прыжков носителей заряда в суперионном проводнике $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$

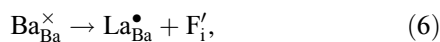
Кристалл	$\sigma_0, 10^5 SK/cm$	$H_\sigma, eV, \pm 0.01$	$\nu_0, 10^{13} Hz$	$H_h, eV, \pm 0.03$
$Ba_{0.95}La_{0.05}F_{2.05}$	11.6	0.75	2.3	0.67
$Ba_{0.85}La_{0.15}F_{2.15}$	1.6	0.66	1.8	0.63
$Ba_{0.75}La_{0.25}F_{2.25}$	2.0	0.64	3.2	0.63
$Ba_{0.675}La_{0.325}F_{2.325}$	1.9	0.61	1.9	0.59
$Ba_{0.5}La_{0.5}F_{2.5}$	2.8	0.59	2.6	0.56

Таблица 3. Постоянно-токовая проводимость σ_{dc} , концентрация n_{mob} и подвижность μ_{mob} носителей заряда в суперионном проводнике $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ (расчет)

Кристалл	$\sigma_{dc}, S/cm$		$\mu_{mob}, cm^2/(sV)$		n_{mob}, cm^{-3}
	293 K	400 K	293 K	400 K	
$Ba_{0.95}La_{0.05}F_{2.05}$	$5.0 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$4.5 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{20}$
$Ba_{0.85}La_{0.15}F_{2.15}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-11}$	$2.9 \cdot 10^{-8}$	$4.3 \cdot 10^{20}$
$Ba_{0.75}La_{0.25}F_{2.25}$	$5.8 \cdot 10^{-9}$	$3.9 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-11}$	$3.3 \cdot 10^{-8}$	$7.3 \cdot 10^{20}$
$Ba_{0.675}La_{0.325}F_{2.325}$	$1.8 \cdot 10^{-8}$	$8.8 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$	$5.8 \cdot 10^{-8}$	$9.5 \cdot 10^{20}$
$Ba_{0.5}La_{0.5}F_{2.5}$	$6.8 \cdot 10^{-8}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-10}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{21}$

свидетельствует о том, что концентрация носителей заряда не зависит от температуры ($H_f = 0$) и определяется структурным механизмом гетеровалентных замещений катионов Ba^{2+} на La^{3+} . Гетеровалентные замещения Ba^{2+} на La^{3+} приводят к зарядовой неоднородности катионной подрешетки и пространственной неоднородности анионной подрешетки (появлению дополнительных ионов фтора в междуузельных позициях). Структурно-разупорядоченное состояние анионной подрешетки имеет кристаллохимическую природу и сохраняется при низких температурах.

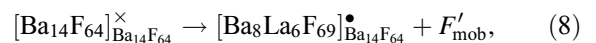
При замещениях Ba^{2+} на La^{3+} во флюоритовых кристаллах $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ междуузельные ионы фтора образуются по двум причинам: во-первых, за счет компенсации избыточного заряда примесного катиона



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



Наличие ионов F_i' в междуузельных позициях 48i пр. гр. $Fm\bar{3}m$ и вакансий V_F^{\bullet} в основных позициях 8c флюоритовой структуры $Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$ обнаружено нейтроно- [34,35] и рентгеноструктурным [36] методами. Этот факт указывает на образование в структуре твердого раствора катион-анионных кластеров $[Ba_8La_6F_{69}] = [Ba_8(R_6F_{37})F_{32}]$ [21,22], ядром которых являются редкоземельные кластеры $[La_6F_{37}]$ [20]. Для кристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ имеет место кластерная схема гетеровалентных замещений (блочный изоморфизм) [37]:



где F_{mob}' — подвижные междуузельные ионы фтора в позициях 4b пр. гр. $Fm\bar{3}m$, находящиеся вне кластера. В микроскопической модели [1] ионный транспорт в концентрированном твердом растворе $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$) связан с делокализованным движением подвижных междуузельных ионов F_{mob}' (носителей заряда), расположенных вне структурных кластеров $[Ba_8La_6F_{69}]$.

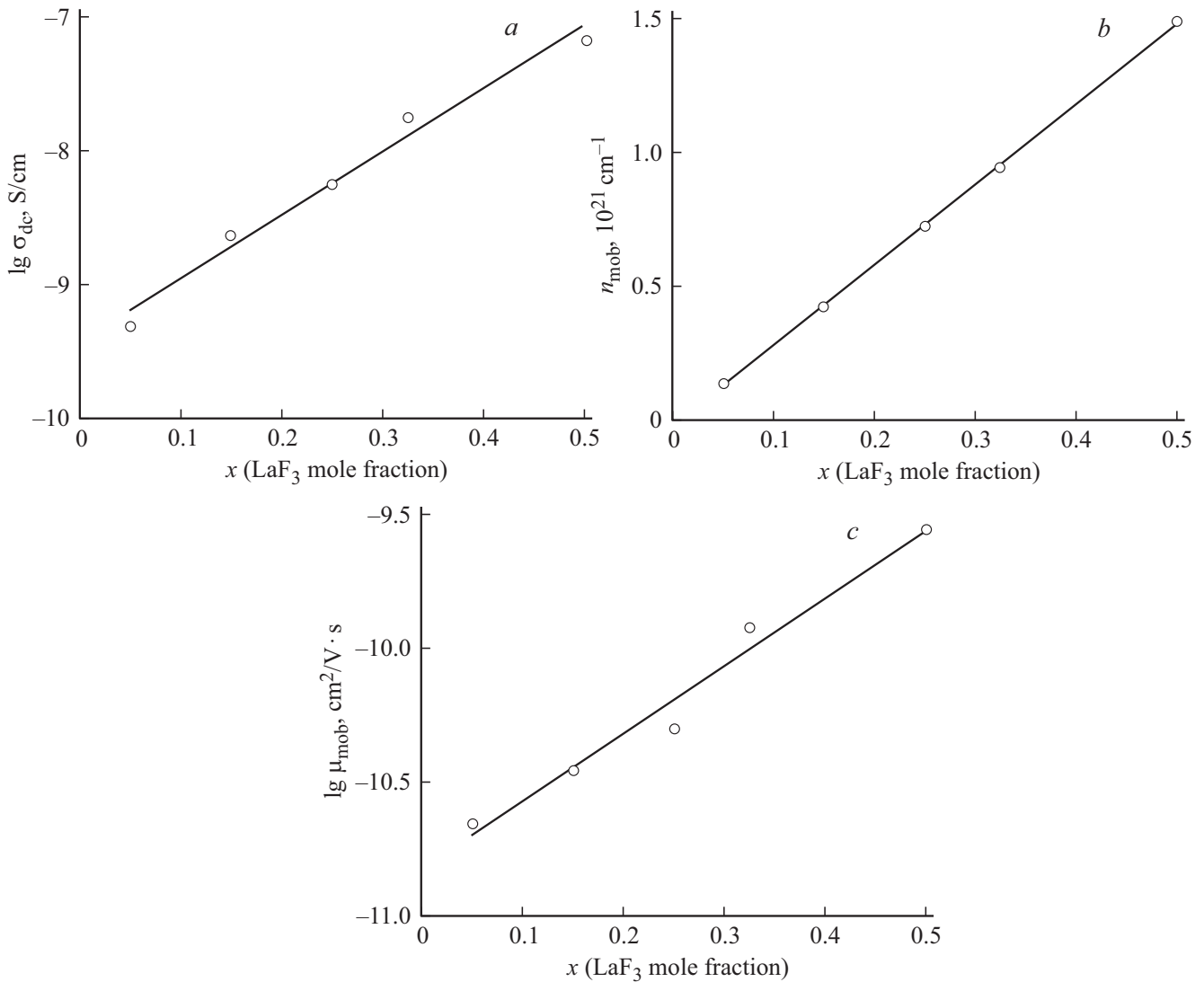


Рис. 4. Концентрационные зависимости *a*) ионной проводимости $\sigma_{dc}(x)$, *b*) концентрации $n_{mob}(x)$ и *c*) подвижности $\mu_{mob}(x)$ носителей заряда для кристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$) при 293 К.

С учетом (8) концентрация подвижных ионов фтора F'_{mob} равна

$$n_{mob} = Zx/6a^3, \quad (9)$$

где число формульных единиц в элементарной ячейке флюорита $Z = 4$, x — мольная доля LaF_3 в твердом растворе, a — параметр элементарной ячейки. Значения параметров решетки $a(x)$ взяты из [14]. Для кристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ рассчитанная по формуле (9) концентрация носителей заряда приведена в таблице 3 и составляет 0.4–3.3% от общего числа анионов.

Значения концентрации n_{mob} в изученных кристаллах $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ превышают в 10^7 – 10^8 раз концентрацию антифренкелевских дефектов во флюоритовой матрице BaF_2 ($n_{mob} = 9.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ [38] при 400 К), что является доказательством сильного структурного разупорядочения анионной подсистемы кристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$.

Взяв полученные значения σ_{dc} и n_{mob} , можно оценить подвижность носителей заряда μ_{mob} :

$$\mu_{mob} = \sigma_{dc}/qn_{mob}. \quad (10)$$

Значения μ_{mob} при 293 и 400 К, рассчитанные по уравнению (10), приведены в таблице 3. Можно видеть, что подвижность носителей заряда при 400 К $\mu_{mob} = 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{sV})$ в суперионном кристалле $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ значительно выше подвижности междоузельных ионов F'_{mob} в кристалле BaF_2 ($\mu_{int} = 1.1 \cdot 10^{-9}$ [38], $1.0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{sV})$ [39]), и выше или сравнима с подвижностью вакансий фтора V_F^\bullet ($\mu_{vac} = 2.2 \cdot 10^{-8}$ [38], $1.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{sV})$ [40]).

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

$$\mu_{mob} = q\nu_h d_h^2/6kT. \quad (11)$$

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

$$d_h = [6kT\mu_{\text{mob}}/q\nu_h]^{1/2}. \quad (12)$$

Значения d_h , рассчитанные по уравнению (12), приведены в таблице 1 и составляют 0.8–2 nm.

На рис. 4 показаны рассчитанные концентрационные зависимости ионной проводимости (293 K), концентрации и подвижности носителей заряда для кристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ при $0.05 \leq x \leq 0.50$. Можно видеть, что зависимости $\sigma_{\text{dc}}(x)$, $n_{\text{mob}}(x)$ и $\mu_{\text{mob}}(x)$ имеют симбатный характер. При изменении состава кристаллов от $x = 0.05$ до 0.5 (в 10 раз) значения σ_{dc} , μ_{mob} и n_{mob} увеличиваются в 136, 12.7 и 10.7 раз соответственно.

Таким образом, вклады подвижности $\mu_{\text{mob}}(x)$ и концентрации $n_{\text{mob}}(x)$ носителей заряда в концентрационную зависимость „комнатной“ проводимости $\sigma_{\text{dc}}(x)$ кристаллов суперионного проводника $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ практически одинаковы.

4. Заключение

Изучение эффекта суперионной проводимости на микроскопическом уровне является актуальной задачей для ионики фторидных материалов. В работе исследованы частотно-температурные зависимости переменного-токовой электропроводности $\sigma_{\text{ac}}(\nu, T)$ монокристаллов суперионного проводника $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ при $0.05 \leq x \leq 0.5$, изучены концентрационные зависимости микроскопических характеристик ионного транспорта и обсуждается вклад подвижности $\mu_{\text{mob}}(x)$ и концентрации $n_{\text{mob}}(x)$ носителей заряда в концентрационное поведение ионной проводимости $\sigma_{\text{dc}}(x)$.

Гетеровалентный твердый раствор $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита является модельной системой для нестехиометрических фторидных супериоников. В суперионном проводнике $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ носителями заряда являются междоузельные ионы F'_{mob} , образующиеся при гетеровалентных замещениях матричных фрагментов $[\text{Ba}_{14}\text{F}_{64}]$ на структурные кластеры $[\text{Ba}_8\text{La}_6\text{F}_{69}]$. Из частотных зависимостей динамической электропроводности $\sigma_{\text{ac}}(\nu)$ определены частоты прыжков $\nu_h(x)$ носителей заряда и постоянно-токовая проводимость $\sigma_{\text{dc}}(\nu)$ в монокристаллах $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ при изменении состава от $x = 0.05$ до 0.5. В рамках кристаллофизической модели рассчитаны концентрационные зависимости подвижности $\mu_{\text{mob}}(x)$, концентрации $n_{\text{mob}}(x)$ и длины прыжков $d_h(x)$ носителей заряда. Обнаружено, что вклад в увеличение „комнатной“ проводимости $\sigma_{\text{dc}}(x)$ кристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$) примерно в равной степени обусловлен возрастанием концентрации и подвижности носителей заряда.

Благодарности

Автор благодарит Е.А. Кривандину и З.И. Жмурову за предоставленные для исследований кристаллы.

Финансирование работы

Работа выполнена по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра „Кристаллография и фотоника“ Российской академии наук.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов. ФТТ **63**, 10, 1485 (2021). [N.I. Sorokin, D.N. Karimov. Phys. Solid State **63**, 12, 1821 (2021)].
- [2] Н.И. Сорокин. ФТТ **60**, 4, 710 (2018). [N.I. Sorokin. Phys. Solid State **60**, 4, 714 (2018)].
- [3] Н.И. Сорокин. ФТТ **57**, 7, 1325 (2015). [N.I. Sorokin. Phys. Solid State **57**, 7, 1352 (2015)].
- [4] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **50**, 3, 402 (2008). [N.I. Sorokin, B.P. Sobolev. Phys. Solid State **50**, 3, 416 (2008)].
- [5] X. Cheng, S. Wang, X. Lin. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **678**, 1, 012148 (2019).
- [6] F. Preishuber-Pflügl, P. Bottke, V. Pregarther, B. Bitschnau, M. Wilkening. Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 20, 9580 (2014).
- [7] A. Düvel, J. Bednarcik, V. Šepelák, P. Heitjans. J. Phys. Chem. C **118**, 13, 7117 (2014).
- [8] C. Rongeat, M.A. Reddy, R. Witter, M. Fichtner. J. Phys. Chem. C **117**, 10, 4943 (2013).
- [9] N.I. Sorokin, M.W. Breiter. Solid State Ionics **99**, 3–4, 241 (1997).
- [10] A.K. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Solid State Ionics **31**, 4, 269 (1989).
- [11] K.E. Rammutla, J.R. Comins, R.M. Erasmus, T.T. Netshisaulu, P.E. Ngoepe, A.V. Chadwick. Radiation Effects and Defects in Solids **157**, 6–12, 783 (2002).
- [12] H.W. den Hartog, J.C. Langevoort. Phys. Rev. B **24**, 6, 3547 (1981).
- [13] K.E.D. Wapenaar, J.L. van Koesveld, J. Schoonman. Solid State Ionics **2**, 3, 145 (1981).
- [14] B.P. Sobolev, N.L. Tkachenko. Less-Common Metals **85**, 155 (1982).
- [15] Б.П. Соболев, З.И. Жмурова, В.В. Карелин, Е.А. Кривандина, П.П. Федоров, Т.М. Туркина. Рост кристаллов **16**, 58 (1988).
- [16] А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, А.Н. Вараксин, J. Andriessen, C.W.E. van Eijk. ФТТ **45**, 5, 797 (2003). [A.Yu. Kuznetsov, A.B. Sobolev, A.N. Varaksin, J. Andriessen, C.W.E. van Eijk. Phys. Solid State **45**, 5, 838 (2003)].
- [17] И.В. Мурын, А.В. Глумов, В.М. Рейтеров. ФТТ **23**, 3, 702 (1981).
- [18] K.E.D. Wapenaar, C.R.A. Catlow. Solid State Ionics **2**, 4, 245 (1981).
- [19] F.A. Kröger. The Chemistry of Imperfect Crystals. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1964). 1039 p.
- [20] D.J.M. Bevan, O. Greis, J. Strähle. Acta Cryst. A **36**, Part 6, 889 (1980).
- [21] Е.А. Сулянова, В.П. Соболев. Cryst. Eng. Commun. **24**, 20, 3762 (2022).

- [22] А.М. Голубев, В.И. Симонов. Кристаллография **31**, 3, 478 (1986).
- [23] С.А. Казанский, А.И. Рыский. ФТТ **44**, 8, 1356 (2002). [S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin. Phys. Solid State **44**, 8, 1415 (2002)]
- [24] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, С.П. Курзин, И.А. Громов, Г.В. Мамин, Р.М. Рахматуллин. ФТТ **49**, 11, 1990 (2007). [L.K. Aminov, I.N. Kurkin, S.P. Kurzin, I.A. Gromov, G.V. Mamin, R.M. Rakhmatullin. Phys. Solid State **49**, 11, 2086 (2007)].
- [25] F. Kadlec, F. Moussa, P. Simon, G. Gruener, B.P. Sobolev. Mater. Sci. Eng. B **57**, 3, 234 (1999).
- [26] Б.А. Максимов, Х. Соланс, А.П. Дудка, Е.А. Генкина, М. Бадриа-Фонт, И.И. Бучинская, А.М. Голубев, А.А. Лошманов, В.И. Симонов, М. Фонт-Альтаба, Б.П. Соболев. Кристаллография **41**, 1, 51 (1996).
- [27] S.N.S. Reddy, R.A. Rapp. J. Electrochem. Soc. **126**, 11, 2023 (1979).
- [28] D. Jakes, J. Kaplan, V. Trnovcova, B.P. Sobolev. 3th Asian Conf. on Solid State Ionics. Varanasi (1992). P. 147.
- [29] T. Takami, C. Pattanathummasid, A. Kutana, R. Asahi. J. Phys.: Condens. Matter **35**, 29, 293002 (2023).
- [30] A.W. Xiao, G. Galatolo, M. Pasta. Joule **5**, 11, 2823 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
- [31] D.P. Almond, C.C. Hunter, A.R. West. J. Mater. Sci. **19**, 10, 3236 (1984).
- [32] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **61**, 1, 53 (2019). [N.I. Sorokin, B.P. Sobolev. Phys. Solid State **60**, 12, 2450 (2018).]
- [33] И.Ю. Готлиб, И.В. Мурин, И.В. Пиотровская, Е.Н. Бродская. Неорган. материалы **38**, 3, 358 (2002).
- [34] L.P. Otroshchenko, V.B. Aleksandrov, L.A. Muradian, V.A. Sarin, B.P. Sobolev. Butll. Soc. Cat. Cien. **12**, 2, 383 (1991).
- [35] N.H. Andersen, K.N. Clausen, J.K. Kjems, J. Schoonman. J. Phys. C **19**, 14, 2377 (1986).
- [36] Е.А. Сулянова, Д.Н. Каримов, В.П. Соболев. Crystals **11**, 4, 447 (2021).
- [37] Н.И. Сорокин, А.М. Голубев, Б.П. Соболев. Кристаллография **59**, 2, 275 (2014). [N.I. Sorokin, A.M. Golubev, B.P. Sobolev. Crystallogr. Reps **59**, 2, 238 (2014).]
- [38] W. Bollmann. Cryst. Res. Technol. **16**, 9, 1039 (1981).
- [39] P.W.M. Jacobs, S.H. Ong. Cryst. Lattice Defects **8**, 177 (1980).
- [40] E. Barsis, A. Taylor. J. Chem. Phys. **48**, 10, 4357 (1968).

Редактор Е.В. Толстякова