

- [1] Brinkmann D. // *Physica C*. 1988. V. 153—155. P. 737—738.  
 [2] Lippmaa E., Joon E., Heinmaa I., Miidel V., Miller A., Stern R., Furo I., Mihaly L., Banki P. // *Physica C*. 1988. V. 153—155. P. 91—94.  
 [3] Bottyan L., Molnar B., Nagy D. L., Szucz I. S., Toth J., Dengler J., Ritter G., Schober J. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. N 16. P. 11373—11381.  
 [4] Zhang H., Wang G. M., Zhang Q. R. // *Phys. Lett.* 1989. V. 138. N 9. P. 517—522.  
 [5] Yvon K., Francois M. // *Z. Phys. B*. 1989. V. 76. N 4. P. 413—444.  
 [6] Burlet P., Vettier C., Jurgens M., Henry J. Y., Rossat-Mignod J., Noel H., Potel M., Gougeon P., Levet J. C. // *Physica C*. 1988. V. 153—155. P. 1115—1120.  
 [7] Lyubutin I. S., Terziev V. G., Dmitrieva T. V., Gor'kov V. P. // *Phys. Lett. A*. 1989. V. 137. N 3. P. 144—148.

Ленинградский государственный университет

Поступило в Редакцию  
17 апреля 1990 г.

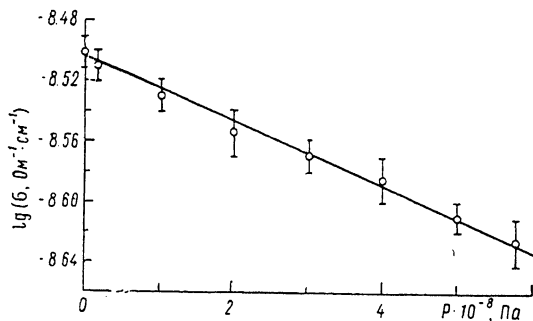
УДК 541.135.4

© Физика твердого тела, том 32, № 10, 1990  
*Solid State Physics*, vol. 32, N 10, 1990

## ПРОВОДИМОСТЬ СУПЕРИОННОГО КРИСТАЛЛА $\text{SrF}_2$ С 20 мол. % $\text{LaF}_3$ ПРИ ВЫСОКОМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ

Н. И. Сорокин

Ранее нами было проведено систематическое экспериментальное исследование фтор-ионного переноса в монокристаллах нестехиометрических фторидных фаз со структурой флюорита [1—3]. Использование гидростатического давления в измерениях проводимости ионных кристаллов позволяет находить активационные объемы различных процессов, определяющих ионный транспорт (например, активационные объемы образования



и миграции дефектов, ассоциации примесей). До сих пор электропроводность щелочноземельных фторидов при гидростатическом давлении изучалась лишь в стехиометрических и слабеле-

Зависимость ионной проводимости от давления для монокристаллического раствора  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_{2.2}$  при 294 К.

гированных (доли мол. % примесей) кристаллах [4, 5]. В настоящей работе приводятся результаты по исследованию влияния высокого гидростатического давления на ионный перенос в сильно нестехиометрическом (десятки мол. % примесей) фториде.

В качестве объекта исследований был выбран ранее нами использованный в измерениях температурной зависимости электропроводности [1, 6] монокристалл концентрированного твердого раствора  $\text{SrF}_2$  с 20 мол. %  $\text{LaF}_3$ , обладающий высокой величиной фтор-ионной проводимости, которая определяется миграцией «примесных» ионов фтора, образующихся в твердом растворе в результате изоморфных гетеровалентных катионных замещений ( $\sigma \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $T = 500 \text{ К}$ ). Подробное описание экспериментальной установки приведено в [7]. Диапазон гидростатических давлений  $P$  составлял  $10^5$ — $6 \cdot 10^8$  Па. В качестве среды, передающей давление, использовали силиконовое масло. Величину ионной проводи-

мости находили методом импедансной спектроскопии [1, 6]. Импеданс исследуемого кристалла с инертными (Au) электродами измерялся в диапазоне частот 0.2—20 кГц с помощью моста переменного тока Е8-2 в комплекте с генератором ГЗ-36 и нуль-индикатором Ф582. Полученные годографы импеданса представляли собой полуокружности с центрами, расположенными ниже оси абсцисс, и описывали отклик объема кристалла на приложенное электрическое поле.

На рисунке показана зависимость ионной проводимости от давления при температуре 294 К. Видно, что величина  $\sigma$  экспоненциально уменьшается с ростом давления  $P$ . При этом увеличение давления на величину 0.6 ГПа эквивалентно понижению температуры на  $\sim 3$  К.

При температурах 250—800 К ионная проводимость кристалла  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_{2.2}$  подчиняется закону Аррениуса [6]

$$\sigma = (A/T) \exp[-\Delta G_m/kT], \quad (1)$$

$A$  — предэкспоненциальный множитель,  $\Delta G_m$  — свободная энергия Гиббса для миграции носителей заряда. В соответствии с общими термодинамическими принципами величина  $\Delta G_m$  может быть представлена в виде

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m + P\Delta V_m. \quad (2)$$

Здесь энтальпия  $\Delta H_m$ , энтропия  $\Delta S_m$  и объем  $\Delta V_m$  — характеристики процесса активации. Из (1), (2) находим активационный объем миграции носителей заряда

$$\Delta V_m = (\partial \Delta G_m / \partial P)_T = kT [(\partial \ln A / \partial P)_T - (\partial \ln \sigma / \partial P)_T]. \quad (3)$$

Поскольку для фторидных ионных кристаллов член  $(\partial \ln A / \partial P)_T$  невелик и составляет 2—5 % [8], то имеем

$$\Delta V_m \approx -kT (\partial \ln \sigma / \partial P)_T. \quad (4)$$

Подставив в (4) экспериментально найденное значение производной  $(\partial \ln \sigma / \partial P)_T = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$ , получим  $\Delta V_m = 1.2 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Величину активационного объема можно оценить теоретически, используя модель непрерывного упругого континуума в рамках приближения Грюнайзена [8, 9]

$$\Delta V_m = 2(\gamma - 1/3) \Delta H_m / B [1 + 2(\gamma - 1/3) \alpha T], \quad (5)$$

$\gamma$  — постоянная Грюнайзена,  $B$  — объемный модуль упругости,  $\alpha$  — объемный коэффициент термического расширения. Подставляя в (5) значения  $\Delta H_m = 0.68 \text{ эВ}$  [6] (для  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ ) и  $\gamma = 1.59$  [10],  $B = (7 \div 14) \cdot 10^{10} \text{ Па}$  [10, 11],  $\alpha = 5.4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$  [10] (для  $\text{SrF}_2$  при 293—300 К), находим  $\Delta V_m^{\text{теор}} = 1.1 \div 2.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Сравнение  $\Delta V_m$  и  $\Delta V_m^{\text{теор}}$  показывает, что рассчитанная величина активационного объема миграции носителей заряда находится в хорошем согласии с экспериментальным значением. Таким образом, мы можем рассчитать, используя формулу (5), величины активационных объемов для ионной проводимости флюоритовых твердых растворов фторидов кальция, стронция, бария и свинца с фторидами редкоземельных элементов (табл. 1).

Таблица 1

Рассчитанные значения активационных объемов для ионной проводимости твердых растворов  $\text{M}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{F}_{2.2}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ,  $\text{R} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$ ) при 300 К

Твердые растворы	$\gamma$ [10]	$B, 10^{10}$ Па [10, 11]	$10^{-5} \alpha, \text{К}^{-1}$ [10]	$\Delta H_m, \text{эВ}$ [1-4]	$\Delta V_m^{\text{теор}}, \text{см}^3/\text{моль}$
$\text{Ca}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{F}_{2.2}$	1.73	8.4	5.6	0.69—1.03	2.1—3.2
$\text{Sr}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{F}_{2.2}$	1.59	7—14	5.4	0.66—1.10	1.1—3.7
$\text{Ba}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{F}_{2.2}$	1.59	5.9	5.5	0.64—0.79	2.5—3.1
$\text{Pb}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{F}_{2.2}$	2.33	6.3	8.7	0.4—0.5	2.2—2.7

## Активационные объемы миграции носителей заряда для некоторых суперionных проводников

Суперионный проводник	Тип носителей заряда	T, К	$\Delta V_m$ , см <sup>3</sup> /моль	Литт. ссылки
$Sr_{0.8}La_{0.2}F_{2.2}$	F <sup>-</sup>	294	1.2	Наст. раб. [12] [4] [4] [13] [13] [14] [15] [16]
$\beta\text{-PbF}_2$	F <sup>-</sup>	~800	~2.0	
$Pb_{0.85}U_{0.15}F_{2.30}$	F <sup>-</sup>	300—450	1.7	
$LaF_3$	F <sup>-</sup>	465—670	1.8	
$\alpha\text{-AgI}$	Ag <sup>+</sup>	623	0.8	
$\alpha\text{-RbAg}_4I_5$	Ag <sup>+</sup>	290	-0.4	
$\alpha\text{-CsHSO}_4$	H <sup>+</sup>	412—473	~0.1 ÷ 1	
$\alpha\text{-Li}_2SO_4$	Li <sup>+</sup>	853	0.6	
$Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ (x=1.8—2.3; nasicon)	Na <sup>+</sup>	573	1.6—3.0	

В табл. 2 приведены экспериментальные значения  $\Delta V_m$  для кристалла  $Sr_{0.8}La_{0.2}F_{2.2}$  и ряда суперionных проводников с разным типом ионов проводимости. Видно, что значения активационных объемов миграции носителей заряда в суперionных кристаллах близки (по абсолютной величине) друг к другу и значительно меньше  $\Delta V_m$  в обычных ионных кристаллах (например,  $\Delta V_m = 7 \div 18$  см<sup>3</sup>/моль для галогенидов щелочных металлов [5]). Этот факт указывает на существенное различие в механизме ионного переноса для обычных ионных кристаллов и суперionных проводников. Изучение зависимостей ионной проводимости от гидростатического давления для сильно нестехиометрических фаз при различных температурах и в функции от химического состава кристаллов является предметом наших дальнейших исследований.

Автор выражает глубокую благодарность И. В. Мурину за возможность проведения экспериментов в Ленинградском университете, Б. П. Соболеву за предоставленный кристалл, О. В. Глумову за помощь в постановке опытов и А. К. Иванову-Шиц за полезные замечания.

## Список литературы

- [1] Ivanov-Shits A. K., Sorokin N. I., Fedorov P. P., Sobolev B. P. // Sol. St. Ionics. 1989. V. 31. N 4. P. 253—268.
- [2] Ivanov-Shits A. K., Sorokin N. I., Fedorov P. P., Sobolev B. P. // Sol. St. Ionics. 1989. V. 31. N 4. P. 269—280.
- [3] Ivanov-Shits A. K., Sorokin N. I., Fedorov P. P., Sobolev B. P. // 1990. V. 37. N 2/3. P. 125—137.
- [4] Мурин И. В. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. 1984. № 1. С. 53—61.
- [5] Samara G. A. // Sol. St. Phys. 1984. V. 38. N 1. P. 1—80.
- [6] Иванов-Шиц А. К., Сорокин Н. И., Баранов А. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 3184—3186.
- [7] Лурье Б. Г., Мурин А. Н., Мурин И. В. // Вестник ЛГУ, сер. физ., хим. 1968. № 4. С. 131—138.
- [8] Zener C. // Imperfections in nearly perfect crystals / Ed. W. Shockley. N. Y., 1950. P. 289—314.
- [9] Keyes R. W. // Solids under pressure / Ed. W. Paul, D. M. Warschauer. N. Y., 1963. 478 p.
- [10] Roberts R. B., White G. K. // J. Phys. C. 1986. V. 19. N 36. P. 7167—7172.
- [11] Shanker J., Singh J. P., Jain V. C. // Physica (Utrecht). 1981. V. B106. N 2. P. 247—250.
- [12] Oberschmidt J., Lazarus D. // Phys. Rev. 1980. V. B21. N 7. P. 2952—2961.
- [13] Allen P. C., Lazarus D. // Phys. Rev. 1978. V. B17. N 4. P. 1913—1927.
- [14] Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И., Сяницын В. В., Баранов А. И., Шувалов Л. А., Щагина Н. М. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 3. С. 114—116.
- [15] Melander B. E., Lazarus D. // Phys. Rev. 1985. V. B31. N 10. P. 6801—6803.
- [16] Goodenough J. B., Hong H. Y. P., Kafalas J. A. // Mat. Res. Bull. 1976. V. 11. N 2. P. 203—220.