

УДК 541.135.4

© 1992

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Н. И. Сорокин

В области температур 470—1145 К исследована ионная проводимость σ трех составов нестехиометрической кристаллической фазы $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$: неупорядоченного твердого раствора со структурой флюорита ($x = 0.25$) и двух твердых растворов с тригональными искажениями флюоритовой структуры ($x = 0.40 \div 0.41$). Обнаружено, что значения ионной проводимости уменьшаются в исследуемых твердых растворах по мере роста степени упорядочения в редкоземельной подрешетке: $\sigma(x = 0.25) > \sigma(x = 0.40 \div 0.41)$. Величины энтальпии активации миграции подвижных дефектов равны 0.77 и 0.9—1.0 эВ для кристаллов $Ba_{0.75}Gd_{0.25}F_{2.25}$ при 470—870 К и $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ ($x = 0.40 \div 0.41$) при 800—1145 К соответственно. Выше 870 К наблюдается резкое изменение хода кривой $\sigma(T)$ для кристалла $Ba_{0.75}Gd_{0.25}F_{2.25}$, связанное с проявлением диффузного фазового перехода в суперионное состояние ($\sigma \sim 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). В суперионном состоянии твердого раствора $Ba_{0.75}Gd_{0.25}F_{2.25}$ (при 1030—1145 К) проведенные оценки подвижности и энтальпии активации миграции носителей тока составляют 10^{-4} — $10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и ~ 0.4 эВ соответственно.

Известно, что электропроводность σ щелочноземельных дифторидов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 со структурой флюорита и твердых растворов на их основе определяется анионным (фторионным) переносом. В соединениях MF_2 ($M = Ca, Sr$ и Ba) за несколько сотен градусов до плавления происходит диффузный фазовый переход, обусловленный процессами разупорядочения во фторной подрешетке (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ сохраняется) [1]. Диффузный фазовый переход сопровождается аномалиями различных физических свойств: например, теплоемкости [2—4], электропроводности [5], диффузии [6], коэффициентов упругости [7] и т. д. Выше температуры фазового перехода дифториды MF_2 обладают суперионной проводимостью ($10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), сравнимой с σ ионных расплавов этих соединений.

Введение редкоземельных трифторидов (до 50 мол. % RF_3 [8]) существенным образом сказывается на электрофизических свойствах флюоритовых матриц. В результате гетеровалентных $M^{2+} \rightarrow R^{3+}$ замещений в твердых растворах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ наблюдаются рост ионной проводимости, достигающий по величине 8—10 порядков, и уменьшение температуры перехода в суперионное состояние (СИС) [9, 10]. В настоящее время существуют крайне ограниченные данные [11], относящиеся к высокотемпературной проводимости твердых растворов на основе флюоритовых матриц MF_2 . Учитывая важную роль флюоритовых фаз среди анионных (в том числе и фторионных) проводников, мы считаем целесообразным проведение исследований ионного переноса в сильно концентрированных (десятки мол. % RF_3) твердых растворах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ при высоких температурах. В качестве объектов исследования были выбраны твердые растворы $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$.

1. Экспериментальная методика

Поликристаллические твердые растворы $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ ($x = 0.25$ и $x = 0.40 \div 0.41$) были получены в процессе физико-химического исследования системы BaF_2 — GdF_3 в [8]. Керамические образцы $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ диаметром 3.1 мм и

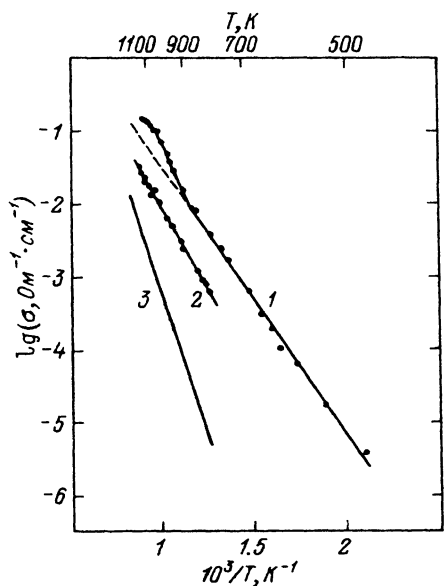


Рис. 1. Температурная зависимость ионной проводимости для твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ ($1-x=0.25$, $2-x=0.40\div 0.41$) и кристалла BaF_2 (3).

1, 2 — настоящая работа; 3 — по данным [13].

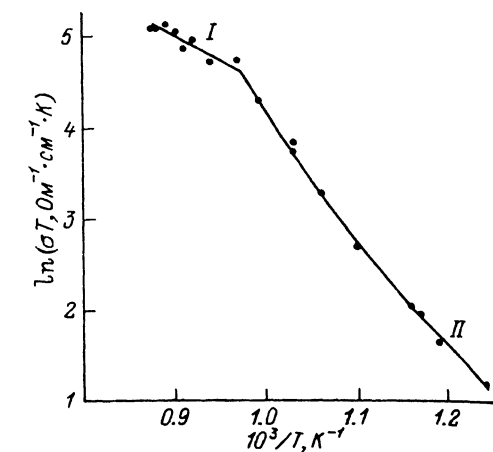


Рис. 2. Температурная зависимость ионной проводимости для суперионного проводника $\text{Ba}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ при высоких температурах: $\Delta H_m \approx 0.4$ эВ (область I), 0.77 эВ (область II).

толщиной 1.2—1.6 мм приготовлены методом холодного прессования с последующим отжигом при 800—900 °C в течение 20 ч в атмосфере аргона. Плотность керамики составляла ~ 90% от рентгеноструктурной. На торцы керамических таблеток наносили серебряные электроды. Электрофизические исследования проводили в атмосфере аргона, используя две измерительные ячейки: до 800 К применяли прецизионную металлическую ячейку с графитовыми токоподводами, описание которой дано в [12], а при $T > 800$ К — кварцевую ячейку с платиновыми токоподводами.

При $T < 800$ К электропроводность исследуемых образцов находили по пересечению с осью абсцисс годографов импеданса (или адмиттанса), регистрируемого в диапазоне частот 5 Гц—500 кГц (импедансметр TESLA BM 507). Анализ частотных зависимостей импеданса электрохимических систем $\text{Ag}|\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}|\text{Ag}$ показывает, что влиянием межзеренных границ на кондуктометрические характеристики поликристаллических образцов можно пренебречь и при $T > 600$ К значения σ на частоте $f = 10$ кГц не отличаются от величин объемной проводимости в пределах $\pm 10\%$. В области $T > 800$ К измерения электропроводности выполняли на частоте $f = 10$ кГц (мост переменного тока P5021).

2. Результаты и обсуждение

Режим температурного циклирования показал хорошую воспроизводимость экспериментальных данных для состава с $x = 0.25$. Для составов с $x = 0.40\div 0.41$ наблюдалось отличие первого нагрева от последующего охлаждения и повторного цикла нагрев—охлаждение (в дальнейшем результаты первого нагрева нами не рассматриваются). Температурные зависимости анионной проводимости твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ и «чистого» кристалла BaF_2 (по данным [13]) показаны на рис. 1. В интервалах 470—870 К ($x = 0.25$) и 800—1150 К ($x = 0.40\div 0.41$) кривые $\sigma(T)$ для исследуемых кристаллов удовлетворяют уравнению Аррениуса

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta H_m/kT),$$

$Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$		$\Delta H_m, \text{ эВ}$
	800 К	1145 К	
$x = 0$ [13]	—	$4.4 \cdot 10^{-3}$	0.72 (дефекты F_i') 0.61 (дефекты V_F)
$x = 0.25$ (наст. раб.)	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	0.77(1) при 473—864 К 0.42(8) при 1034—1143 К
$x = 0.40 \div 0.41$ (наст. раб.)	$8.5 \cdot 10^{-4}$ $5.6 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$ $3.0 \cdot 10^{-2}$	0.91(5) при 812—1100 К 0.99(2) при 801—1150 К

Примечание. В скобках указаны стандартные отклонения величин ΔH_m .

где ΔH_m — энтальпия миграции подвижных носителей заряда. Параметры ионного переноса сведены в таблицу. Ранее [9] нами были проведены низкотемпературные (до 800 К) исследования проводимости монокристаллов $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ ($x = 0.2$ и 0.3) со структурой флюорита. Отметим, что характеристики ионной проводимости исследуемого твердого раствора с $x = 0.25$ хорошо согласуются с данными для монокристаллических составов с $x = 0.2$ и 0.3 .

Как видно из рис. 1, в случае кристалла $Ba_{0.75}Gd_{0.25}F_{2.25}$ в интервале 870—1030 К наблюдается изменение хода кривой $\sigma(T)$, связанное, по-видимому, с диффузным фазовым переходом (по данным [10], в твердом растворе BaF_2 с 39.3 мол. % LaF_3 фазовый переход имеет место при $\sim 900 \div 1000$ К). В области высоких температур зависимости $\sigma(T)$ для твердых растворов $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ ($x = 0.40 \div 0.41$) не претерпевают заметных отклонений от аррениусовского поведения.

Известно, что при введении трифторидов RF_3 во флюоритовую матрицу BaF_2 в кристаллическом строении твердых растворов $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ развиваются процессы упорядочения в редкоземельной составляющей катионной подрешетки. По данным [14—17], при гетеровалентных замещениях во флюоритовых матрицах, начиная с концентраций ~ 0.1 моль. % RF_3 , образуются ассоциаты точечных дефектов (кластеры), содержащие несколько редкоземельных ионов. Процессы упорядочения в редкоземельной подсистеме твердых растворов $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ приводят к тригональному искажению первоначальной флюоритовой структуры для составов BaF_2 с 40—41 мол. % GdF_3 [8] и сопровождаются уменьшением величины ионной проводимости твердых растворов по мере роста степени упорядочения в редкоземельной подрешетке: $\sigma(x = 0.25) > \sigma(x = 0.40 \div 0.41)$. Этот факт подтверждается исследованием процессов ионного переноса в неупорядоченных и упорядоченных флюоритоподобных твердых растворах PbF_2-RF_3 [18, 19].

Проведенная нами оценка величины энтальпии активации миграции носителей тока для СИС кристалла $Ba_{0.75}Gd_{0.25}F_{2.25}$ составляет $\Delta H_m \approx 0.4$ эВ (рис. 2) и находится в хорошем согласии с $\Delta H_m = 0.3 \div 0.4$ эВ для суперионного BaF_2 [20, 21]. В настоящее время на основании данных многочисленных исследований (см., например, обзор [1]) можно считать установленным для СИС дифторидов MF_2 , что 1) концентрация носителей тока составляет лишь несколько процентов от общего числа анионов, 2) диффузный фазовый переход во флюоритовой структуре осуществляется при достижении носителями тока предельной величины подвижности и 3) ионный транспорт происходит по прыжковому механизму без учета кооперативных явлений. Ранее [9], основываясь на результатах кондуктометрических измерений монокристаллов $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ ($0.1 < x < 0.3$) при 300—800 К, нами была проведена оценка концентрации подвижных анионных дефектов в этих твердых растворах: $n_F 5 \cdot 10^{20} \div 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (или $\sim 2 \div 4\%$ от концентрации всех анионов в кристалле $Ba_{0.75}Gd_{0.25}F_{2.25}$). Считая концентрацию подвижных анионов фтора температурно-независимой (поскольку она обусловлена

примесной природой дефектообразования в гетеровалентных твердых растворах), находим, что величина подвижности носителей в СИС твердого раствора $\text{Ba}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ составляет $\mu_F = \sigma/en_F = 10^{-4} \div 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Таким образом, неупорядоченные концентрированные твердые растворы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; R — редкоземельные элементы; $x > 0.2$) можно использовать для исследования при умеренных температурах особенностей суперионного перехода и процессов ионного транспорта в СИС фторидов со структурой флюорита. Найдено, что для суперионного $\text{Ba}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ величины подвижности анионных носителей тока и энтальпии активации миграции составляют 10^{-4} — $10^{-3} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и ~ 0.4 эВ соответственно.

Автор благодарит М. В. Перфильева за возможность проведения высокотемпературных исследований в Институте электрохимии (г. Екатеринбург), Б. П. Соболева за предоставленные кристаллы и А. К. Иванова-Шиц за полезные замечания.

Список литературы

- [1] Chadwick A. V. // *Solid State Ionics*. 1983. V. 8. N 3. P. 209—220.
- [2] Dworkin F. S., Bredig M. A. // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. N 4. P. 1277—1287.
- [3] Ефремов Р. И., Матизен Э. В. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1970. № 1. С. 3—12.
- [4] Schroter W., Noling J. // *J. Phys. (Paris)*. 1980. V. 41. C. 6. N 7. P. 20—23.
- [5] Derrington C. E., Linder A., O'Keeffe M. // *J. Solid State Chem.* 1975. V. 15. P. 171—174.
- [6] Gordon R. E., Strange J. H. // *J. Phys. (Paris)*. 1976. V. 37. C. 7. N 12. P. 476—479.
- [7] Catlow C. R. A., Comins J. D., Germano F. A., Harley R. T., Hayes W. // *J. Phys. C*. 1978. V. 11. N 15. P. 3197—3212.
- [8] Sobolev B. P., Tkachenko N. L. // *J. Less-Common Metals*. 1982. V. 85. N 2. P. 155—170.
- [9] Ivanov-Shits A. K., Sorokin N. I., Fedorov P. P., Sobolev B. P. // *Solid State Ionics*. 1989. V. 31. N 4. P. 269—280.
- [10] Comins J. D., Ngope P. E., Catlow C. R. A. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. V. 86. N 8. P. 1183—1192.
- [11] Archer J. A., Chadwick N. V., Jack I. R., Zegiri B. // *Solid State Ionics*. 1983. V. 9—10. P. 505—510.
- [12] Иванов-Шиц А. К., Сорокин Н. И., Федоров П. П., Соболев Б. П. // *ФТТ*. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748—1753.
- [13] Jacobs P. W. M., Ong S. H. // *Crystal Lattice Defects*. 1980. V. 8. N 4. P. 177—184.
- [14] Kurz V. D., Wright J. C. // *J. Luminescence*. 1977. V. 15. N 2. P. 169—186.
- [15] Booth R. I., Mustafa M. R., McGanney B. R. // *Phys. Rev.* 1978. V. B17. N 11. P. 4150—4161.
- [16] Cheetham A. K., Fender B. E. F., Cooper M. R. // *J. Phys. C*. 1971. V. 4. P. 3107—3121.
- [17] Казанский С. А. // *ЖЭТФ*. 1985. Т. 89. № 4. С. 1258—1268.
- [18] Reau J. M., Fedorov P. P., Rabardel L., Matar S. F., Hagenmuller P. // *Mat. Res. Bull.* 1983. V. 18. N 10. P. 1235—1246.

Институт кристаллографии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
10 января 1992 г.