

фононах в Au и Cu с открытыми поверхностями Ферми происходит в основном с участием процессов переброса [5]. Таким образом, в нашем случае должен усиливаться вклад в МК спектр от металла, который находится под положительным потенциалом, что и наблюдалось (см. рисунок). Для благородных металлов вклады в МК спектр от нормальных процессов рассеяния и процессов рассеяния с перебросом на фононах продольной поляризации сравнимы [5]. Поэтому интенсивности максимума при  $eV=29$  мэВ, отвечающего продольным фононам в меди, практически симметричны. Размер изучавшихся контактов, согласно формуле Шарвина  $d=(16\rho l/3\pi R)^{1/2}$ , составляет 400—500 Å. Используя полученные значения относительной асимметрии спектров в максимуме, можно сделать оценки упругой длины пробега для поперечных фононов, которая составляет величину порядка нескольких десятков ангстрем. Это согласуется с данными для  $l_r$ , приведенными в [6].

Таким образом, обнаруженная асимметрия вторых производных ВАХ гетероконтактов связана с дрейфовым увлечением электронов неравновесными фононами. Это дает возможность для экспериментального изучения важной характеристики фоновой системы — длины упругого рассеяния фононов в микроконтакте.

Авторы выражают признательность И. Ф. Ицковичу и Р. И. Шехтеру за плодотворные обсуждения.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Кулик И. О., Омелянчук А. Н., Шехтер Р. И. ФНТ, 1977, т. 3, № 12, с. 1543—1558.  
 [2] Янсон И. К. ФНТ, 1983, т. 9, № 7, с. 676—709.  
 [3] Кулик И. О. ФНТ, 1985, т. 11, № 9, с. 937—950.  
 [4] Ицкович И. Ф., Шехтер Р. И. ФНТ, 1985, т. 11, № 11, с. 1176—1178.  
 [5] Lee M. J. G., Caro J., de Groot D. G., Grissen R. Phys. Rev. B, 1985, vol. 31, N 12, p. 8244—8247.  
 [6] Балкашин О. П., Янсон И. К., Пилипенко Ю. А. ФНТ, 1987, т. 13, № 4, с. 389—400.

Физико-технический институт  
 низких температур АН УССР  
 Харьков

Поступило в Редакцию  
 17 декабря 1987 г.

УДК 541.135.4

Физика твердого тела, том 30, в. 5, 1988  
 Solid State Physics, vol. 30, № 5, 1988

## ФТОР-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФЛЮОРИТОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В МАТРИЦЕ $\text{CdF}_2$

Н. И. Сорокин, П. П. Федоров, А. К. Иванов-Шуц, Б. П. Соболев

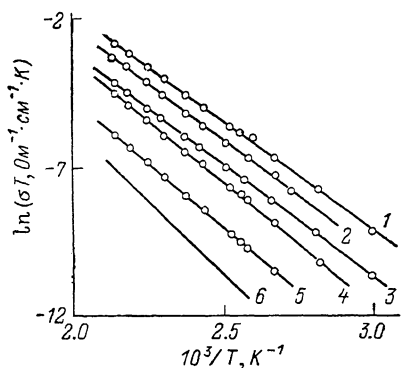
Фторид кадмия, так же как фториды кальция, стронция, бария и высокотемпературная модификация фторида свинца, кристаллизуется в структурном типе флюорита (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). В системах  $\text{MF}_2\text{—RF}_3$  (где R — редкоземельный элемент) возможно образование твердых растворов  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  с сохранением структурного типа матрицы, причем сильно нестехиометрические фазы характеризуются высокой ионной проводимостью [1–3].

Ранее в [4, 5] было рассмотрено влияние малых концентраций ( $x < 0.005$ ) примесей одно- и трехвалентных катионов на электропроводность  $\text{CdF}_2$ . В данной работе проведено изучение электрофизических свойств концентрированных твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x > 0.1$ ).

Выбор оптимальных составов кристаллов основывался на анализе фазовых диаграмм систем  $\text{CdF}_2\text{—RF}_3$  [6], согласно которым предельная концентрация  $R$  при температуре эвтектики имеет максимальную величину  $x=0.34$  для  $R=\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$  и уменьшается как при увеличении, так и уменьшении ионного радиуса  $R^{3+}$ .

Монокристаллы выращивались методом Бриджмена во фторирующей атмосфере или методом Шобера в атмосфере гелия. В качестве исходных реактивов использовались фторид кадмия марки «ОСЧ» и фториды редкоземельных элементов марки «ХЧ», переплавленные во фторирующей атмосфере. Фторирующая атмосфера создавалась продуктами пиролиза тефлона. Для контроля состава монокристаллов привлекали рентгенофлуоресцентный анализ или использовали определенные рентгенографические величины параметра решетки твердого раствора.

В качестве образцов были использованы неориентированные плоскопараллельные пластины размерами  $5 \times 5 \times 1$  мм, вырезанные из монокристаллической були перпендикулярно оси роста. Импеданс кристаллов



с блокирующими (фтор) электродами (графитовая паста) измеряли в диапазоне частот от 5 до  $5 \cdot 10^5$  Гц; эксперимент проводился в атмосфере аргона в интервале температур 300—470 К. Отметим, что при температурах

Температурные зависимости проводимости монокристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ .

1 —  $\text{Cd}_{0.78}\text{Yb}_{0.22}\text{F}_{2.25}$ , 2 —  $\text{Cd}_{0.78}\text{Dy}_{0.22}\text{F}_{2.22}$ , 3 —  $\text{Cd}_{0.78}\text{Tb}_{0.22}\text{F}_{2.25}$ , 4 —  $\text{Cd}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{F}_{2.18}$ , 5 —  $\text{Cd}_{0.78}\text{Nd}_{0.22}\text{F}_{2.22}$ , 6 —  $\text{Cd}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{F}_{2.005}$  из работы [5].

$> 520$  К на поверхности монокристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  образовывалась электропроводная пленка. Как указывалось в [4], к образованию проводящего слоя  $\text{CdO}$  на поверхности кристалла  $\text{CdF}_2$  приводят мельчайшие следы кислорода или воды в окружающей атмосфере. Объемное сопротивление образцов  $R_0$  находили из анализа годографов импеданса (или адмиттанса) электрохимических ячеек, а проводимость рассчитывали затем по формуле  $\sigma = l/R_0 S$ , где  $l$  — толщина кристалла,  $S$  — площадь электродов. Проведенные нами дополнительные исследования указывают, что электронной составляющей проводимости по сравнению с ионной, обусловленной анионами фтора [4, 5], можно пренебречь.

Температурные зависимости проводимости кристаллов нестехиометрических фаз  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  (см. рисунок) удовлетворяют уравнению Френкеля—Аррениуса

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

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный множитель, а  $\Delta H_a$  — энтальпия активации проводимости. Величины  $\sigma_0$  и  $\Delta H_a$  приведены в таблице. Для всех изученных сочетаний  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{R}^{3+}$  предэкспоненциальный множитель проводимости в кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  изменяется незначительно и средняя величина составляет  $\sigma_0 = 3.3(0.4) \cdot 10^5$  ( $\text{Ом} \cdot \text{см}$ ) $^{-1}$ . Из таблицы видно, что в ряду твердых растворов  $\text{Cd}_{0.78}\text{R}_{0.22}\text{F}_{2.22}$   $R=\text{Nd}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Tm}$  проводимость (при 400 К) увеличивается от  $2.8 \cdot 10^{-7}$  до  $1.1 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Ом} \cdot \text{см}$ ) $^{-1}$ , что обусловлено главным образом уменьшением  $\Delta H_a$  от 0.76 до 0.62 эВ при уменьшении ионного радиуса  $\text{R}^{3+}$ .

Для «чистого»  $\text{CdF}_2$  характерно образование точечных антифренкелевских дефектов, которые отвечают за достаточно высокую ионную проводимость:  $\delta_{400 \text{ К}} \sim 1 \cdot 10^{-7}$  ( $\text{Ом} \cdot \text{см}$ ) $^{-1}$  [4, 5].

При введении редкоземельных элементов во флюоритовую матрицу в ней образуются дефекты различных типов: при очень малых концентра-

Параметры фтор-ионной проводимости монокристаллов  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ 

№	Кристалл	Температурный интервал, К	$\sigma_0 \cdot 10^{-5}$ (Ом · см) <sup>-1</sup> · К	$\Delta H_\sigma$ , эВ	$\sigma_{400 K}$ , (Ом · см) <sup>-1</sup>
1	$Cd_{0,89}Ce_{0,11}F_{2,11}$	388—467	4.0 (0.7) *	0.755 (0.006) *	$3.1 \cdot 10^{-7}$
2	$Cd_{0,78}Nd_{0,22}F_{2,22}$	376—468	4.1 (0.5)	0.759 (0.005)	$2.8 \cdot 10^{-7}$
3	$Cd_{0,82}Gd_{0,18}F_{2,18}$	375—467	5.5 (0.7)	0.714 (0.005)	$1.4 \cdot 10^{-6}$
4	$Cd_{0,75}Tb_{0,25}F_{2,25}$	335—468	1.48 (0.12)	0.648 (0.003)	$2.5 \cdot 10^{-6}$
5	$Cd_{0,78}Dy_{0,22}F_{2,22}$	366—470	3.2 (0.2)	0.646 (0.002)	$5.9 \cdot 10^{-6}$
6	$Cd_{0,78}Ho_{0,22}F_{2,22}$	335—468	3.6 (0.2)	0.634 (0.002)	$9.2 \cdot 10^{-6}$
7	$Cd_{0,73}Er_{0,27}F_{2,27}$	335—468	4.2 (0.4)	0.637 (0.003)	$1.0 \cdot 10^{-5}$
8	$Cd_{0,78}Tm_{0,22}F_{2,22}$	366—470	2.7 (0.2)	0.617 (0.002)	$1.1 \cdot 10^{-5}$
9	$Cd_{0,75}Yb_{0,25}F_{2,25}$	333—467	3.4 (0.7)	0.627 (0.007)	$1.1 \cdot 10^{-5}$
10	$Cd_{0,83}Lu_{0,17}F_{2,17}$	354—467	1.07 (0.16)	0.638 (0.005)	$2.5 \cdot 10^{-6}$

Примечание. \* В скобках приведены стандартные отклонения величин.

циях  $R_x$  — точечные дефекты, которые по мере увеличения  $x$  начинают ассоциироваться в диполи. При большой концентрации примеси (обычно  $x > 0.001$ ) происходит «объединение» нейтральных диполей и образование кластеров, тип и размер которых зависит как от вида матрицы, так и сорта примесных ионов. Имеющиеся к настоящему времени данные [7] указывают на тесную связь величины ионной проводимости во флюоритовых твердых растворах с типом кластеров. Образование твердых растворов  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ , как это следует из измерений плотности образцов [8], происходит, по-видимому, путем замещения катионов  $R^{3+} \rightarrow Cd^{2+}$  и внедрения дополнительных (компенсирующих избыточный заряд  $R^{3+}$ -катионов) фтор-ионов в пустоты решетки флюорита. В монокристаллах  $Cd_{0,9}Er_{0,1}F_{2,1}$  и  $Cd_{0,94}Yb_{0,06}F_{2,06}$ , как показывают результаты ЯМР [9], были обнаружены кластеры, содержащие два иона  $R^{3+}$ . Отсутствие структурных работ не позволяет предложить конкретную модель фтор-ионной проводимости в концентрированных твердых растворах на основе  $CdF_2$ .

В заключение отметим, что величины фтор-ионной проводимости лучших проводников в классе твердых растворов на основе  $CdF_2$  совпадают с максимальными значениями  $\sigma_{400 K} = 1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-5}$  (Ом · см)<sup>-1</sup> [2, 3] для твердых растворов на основе  $BaF_2$  или  $SrF_2$  и превышают максимальное значение  $\sigma_{400 K} = 2 \cdot 10^{-6}$  (Ом · см)<sup>-1</sup> [10] для твердых растворов на основе  $CaF_2$ .

## Литература

- [1] Fedorov P. P., Turkina T. M., Sobolev B. P., Mariani E., Svantner M. Sol. St. Ionics, 1982, vol. 6, N 4, p. 331—335.
- [2] Иванов-Шуц А. К., Сорокин Н. И., Федоров П. П., Соболев Б. П. ФТТ, 1983, т. 25, № 6, с. 1748—1753.
- [3] Ivanov-Shits A. K., Sorokin N. I., Sobolev B. P., Fedorov P. P. Internat. symp. on systems with the ionic transport, Dom techniky, Bratislava, 1985, p. 99—103.
- [4] Tan Y. T., Kramp D. J. Chem. Phys., 1970, vol. 53, N 9, p. 3691—3697.
- [5] Krok F., Bogusz W., Jakubowski W. Phys. St. Sol. (a), 1980, vol. 60, N 1, p. K65—K77.
- [6] Самтарова М. А. Автореф. канд. дис. Душанбе, 1987. 18 с.
- [7] Иванов-Шуц А. К., Сорокин Н. И., Мурадян Л. А., Максимов Б. А., Симонов В. И. Тез. докл. 9-й Всесоюз. конф. по физхимии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987, т. 3, ч. I, с. 109.
- [8] Rubenstein M., Banks E. J. Electrochem. Soc., 1959, vol. 106, N 5, p. 404—409.
- [9] Mustafa M. R., Jones W. E., McGarvey B. R., Greenblatt M., Banks E. J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, N 7, с. 2700—2706.
- [10] Сорокин Н. И., Карелин В. В., Соболев Б. П., Федоров П. П. Тез. докл. 9-й Всесоюз. конф. по физхимии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987, т. 3, ч. I, с. 110.

Институт кристаллографии АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
18 декабря 1987 г.