

04,10

Подвижность носителей заряда в кристаллах суперионного проводника $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$

© Н.И. Сорокин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 27 января 2015 г.)

Исследованы частотные ($\nu = 10^{-1} - 10^7$ Hz) зависимости электропроводности $\sigma(\nu)$ монокристаллов суперионного проводника $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ со структурой типа флюорита (CaF_2) в интервале температур 132–395 К. Зависимости $\sigma(\nu)$ обсуждаются в рамках модели прыжковой релаксации ионных носителей, которыми являются подвижные анионы F^- . По экспериментальным кривым $\sigma(\nu)$ определены проводимость на постоянном токе σ_{dc} и средняя частота перескоков ν_h носителей заряда, что позволило рассчитать подвижность μ_{mob} и концентрацию n_{mob} носителей заряда в этих кристаллах. При комнатной температуре (293 К) значения электрофизических параметров равны $\sigma_{\text{dc}} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ S/cm, $\nu_h = 2.7 \cdot 10^7$ Hz, $\mu_{\text{mob}} = 2.0 \cdot 10^{-7}$ cm²/(s · V) и $n_{\text{mob}} = 5.1 \cdot 10^{21}$ cm⁻³.

1. Введение

Одним из интереснейших примеров влияния изовалентного изоморфизма на характеристики ионного транспорта во фторидных системах $\text{MF}_n - \text{RF}_m$ ($n = m \leq 4$) служит непрерывный ряд твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ со структурой типа флюорита (CaF_2) в системе $\text{PbF}_2 - \text{CdF}_2$ с полной взаимной растворимостью компонент [1]. Фторид кадмия CdF_2 обладает структурой флюорита во всей области сосуществования, фторид свинца PbF_2 диморфен. Его низкотемпературная модификация $\alpha\text{-PbF}_2$ относится в структурному типу катунита (ромбическая сингония), а высокотемпературная форма $\beta\text{-PbF}_2$ — к типу флюорита (кубическая сингония). Флюоритовая модификация $\beta\text{-PbF}_2$ является базовой матрицей для синтеза большого числа фторпроводящих твердых электролитов [2]. Введение CdF_2 в PbF_2 стабилизирует флюоритовую модификацию $\beta\text{-PbF}_2$. В системе $\text{PbF}_2 - \text{CdF}_2$ кривая плавления твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) имеет точку минимума (33 ± 2 mol.% CdF_2 , $745 \pm 5^\circ\text{C}$ [3]). Состав двухкомпонентного твердого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ обладает конгруэнтным плавлением, что позволяет выращивать из расплава кристаллы оптического качества и однородного состава.

Несоответствие ионных радиусов и различие электронных конфигураций катионов Pb^{2+} и Cd^{2+} приводят к значительному ослаблению катион-анионных связей [4,5] и появлению сильного структурного разупорядочения в анионной подсистеме кристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ ($25 \pm 2\%$ недозаселенность позиций фтора [6,7]). При охлаждении монокристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, выращенных из расплава, этот уровень разупорядочения анионной подрешетки сохраняется при комнатной температуре (в противоположность флюоритовым матрицам CdF_2 и $\beta\text{-PbF}_2$).

Для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ наблюдается нелинейный рост σ с изменением состава (x) [1]. Со-

став твердого раствора в точке минимума $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ ($x = 0.33$) обладает максимальной фторионной проводимостью $\sigma = 1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ S/cm [1,3,7,8] при комнатной температуре (293 К), что превышает в $\sim 50 - 100$ раз σ матрицы $\beta\text{-PbF}_2$.

Ранее [3,8] нами была измерена ионная проводимость на постоянном токе σ_{dc} монокристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ в широком интервале температур 132–873 К (температура плавления $T_{\text{fus}} = 1023$ К [9]). Однако для микроскопического описания механизма суперионной проводимости в кристаллах $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ необходимо провести измерения частотных зависимостей электропроводности и по кривым $\sigma(\nu)$ определить среднюю частоту перескоков ν_h ионных носителей.

Целью настоящей работы является исследование частотных зависимостей электропроводности $\sigma(\nu)$ монокристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ в широком температурном интервале, охватывающем область температуры ниже комнатных (132–395 К).

2. Эксперимент

Монокристаллы $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ получены из расплава методом направленной кристаллизации Бриджмена в Институте кристаллографии РАН; описание методики роста кристаллов дано в [3,10]. Для подавления реакции пиролиза рост кристаллов проводился во фторирующей атмосфере, содержащей гелий и газообразные продукты пиролиза тетрафторэтилена. Кристаллы выращивались со скоростью протяжки 3.5 mm/h; скорость охлаждения до комнатной температуры составляла $\sim 100^\circ\text{C/h}$.

Сохранение кубической макросимметрии и принадлежность кристаллов к структурному типу флюорита (CaF_2) подтверждены рентгенографически (дифрактометр HZG-4, излучение $\text{CuK}\alpha$, внутренний стандарт Si). На рентгенограммах не обнаружено расщепления флю-

оритовых рефлексов и/или появления сверхструктурных рефлексов, отвечающих упорядочению или распаду твердого раствора. Параметр кубической элементарной ячейки равен $a = 0.57575$ nm. Химический состав твердого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ определен с точностью ± 1 mol.% CdF_2 по величине параметра элементарной ячейки [1,9]. Содержание примеси кислорода в кристаллах было на уровне 0.01–0.02 mass%.

Образец для электрофизических исследований имел высокое оптическое качество (оптический микроскоп Zeiss KL1500) и представлял собой диск диаметром 8.75 mm при толщине 2.65 mm. Ориентировка образца относительно кристаллографических осей не проводилась в предположении изотропного поведения σ (кубическая симметрия). На рабочие поверхности образца наносились серебряные электроды (паста Leitsilber).

Электропроводность измерялась переменноточковым методом (импедансметр Solartron 1260, диапазон частот 10^{-1} – 10^7 Hz, напряжение 30 mV). Электрофизические измерения выполнены в интервалах температур 395–132 K (охлаждение) и 132–291 K (нагрев) в вакууме $\sim 10^{-3}$ Pa. Описание экспериментальной установки приведено в [11]. В режимах нагрева и охлаждения наблюдалась воспроизводимость значений σ в пределах $\pm 5\%$. Предварительные данные по проводимости на постоянном токе σ_{dc} кристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ опубликованы в [8].

3. Обсуждение результатов

Исследование частотных зависимостей электропроводности $\sigma(\nu)$ дает важную информацию о микроскопических характеристиках процессов электропроводности и диэлектрической релаксации в ионных кристаллах. На рис. 1 показаны зависимости $\sigma(\nu)$ для кристалла

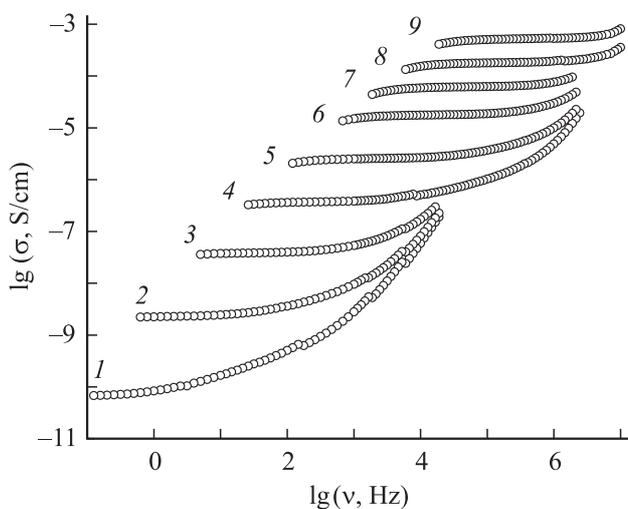


Рис. 1. Частотные зависимости $\sigma(\nu)$ для кристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ при 142.9 (1), 161.8 (2), 181.0 (3), 200.1 (4), 220.2 (5), 244.6 (6), 263.6 (7), 282.5 (8) и 304.3 K (9).

Значения проводимости на постоянном токе σ_{dc} , частоты перескоков ν_h и подвижности μ_{mob} носителей заряда в кристаллах $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$

T, K	$\sigma_{\text{dc}}, \text{S/cm}$	ν_h, Hz	$\mu_{\text{mob}}, \text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$
282.5	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^7$	$1.7 \cdot 10^{-7}$
263.6	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^6$	$8.2 \cdot 10^{-8}$
244.6	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^6$	$2.2 \cdot 10^{-8}$
220.2	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^5$	$5.5 \cdot 10^{-9}$
200.1	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$4.5 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^{-9}$
181.0	$4.0 \cdot 10^{-8}$	$2.5 \cdot 10^3$	$6.7 \cdot 10^{-11}$
161.8	$2.2 \cdot 10^{-9}$	$1.8 \cdot 10^2$	$5.4 \cdot 10^{-12}$
142.9	$7.1 \cdot 10^{-11}$	3.2	$1.1 \cdot 10^{-13}$

$\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ при различных температурах. В области низких частот на кривых $\sigma(\nu)$ наблюдается участок частотно-независимой электропроводности, который соответствует сквозной проводимости на постоянном токе σ_{dc} . С увеличением частоты электропроводность возрастает по степенному закону $\sigma(\nu) \sim \nu^n$, где $0 < n < 1$. С ростом температуры участок $\sigma(\nu)$, соответствующий σ_{dc} , смещается в сторону высоких частот, при этом в области низких частот проявляются поляризационные процессы накопления заряда на межфазных границах электрод/кристалл (не показаны на рис. 1).

Частотные зависимости электропроводности кристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ находят объяснение в рамках прыжковой модели ионного транспорта [12]:

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

где ν_h — средняя частота прыжков (перескоков) носителей заряда, которая характеризует их распределение по частотам (или энергиям). При $\nu < \nu_h$ ионные носители участвуют в процессе электропроводности, а при $\nu > \nu_h$ — в процессе диэлектрической релаксации. Значения σ_{dc} и ν_h , определенные путем математической обработки зависимостей $\sigma(\nu)$, для некоторых температур приведены в таблице.

На рис. 2 показана температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{\text{dc}}(T)$, которая удовлетворяет уравнению Френкеля-Аррениуса

$$\sigma_{\text{dc}} = (\sigma_0/T) \exp[-\Delta H_\sigma/kT], \quad (2)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель электропроводности, ΔH_σ — энтальпия активации ионной проводимости. Значения множителя σ_0 и энтальпии ΔH_σ равны $2.5 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{K/cm}$ и $0.387 \pm 0.005 \text{ eV}$ соответственно. При комнатной температуре (293 K) значение ионной проводимости для кристалла $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ равно $\sigma_{\text{dc}} = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$, что в 10^4 раз превышает соответствующую характеристику кристалла $\beta\text{-PbF}_2$ ($1.0 \cdot 10^{-8}$ [13] и $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ [14]).

Средняя частота прыжков носителей заряда ν_h имеет активационный характер и ее температурная зависимость $\nu_h(T)$ соответствует уравнению аррениусовского

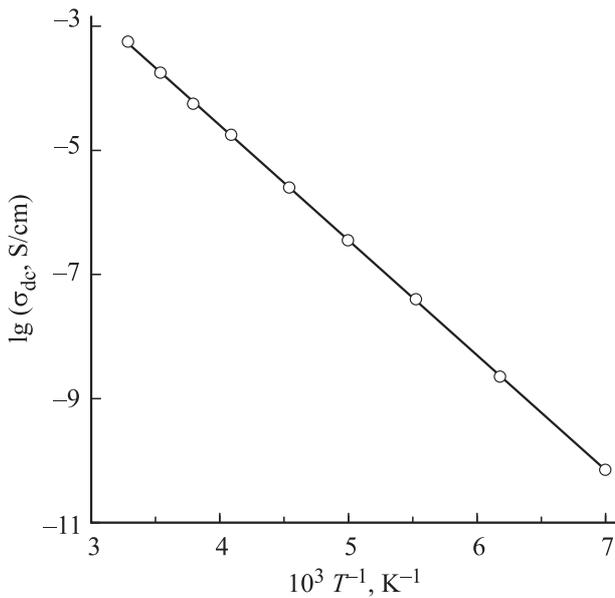


Рис. 2. Температурная зависимость $\sigma_{dc}(T)$ для кристаллов $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$.

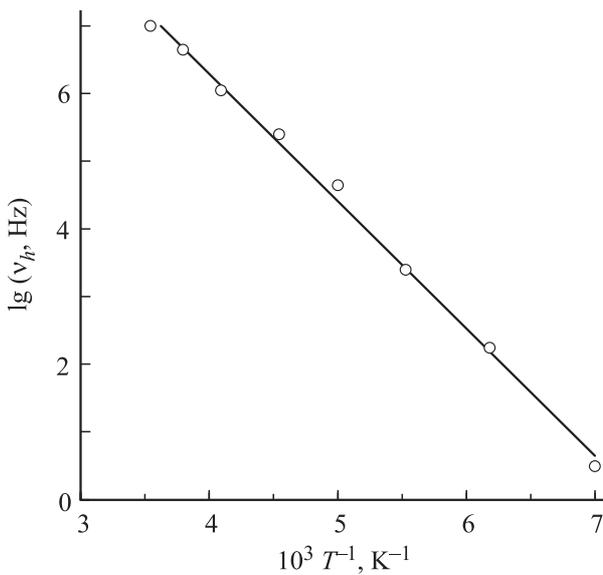


Рис. 3. Температурная зависимость $\nu_h(T)$ для кристаллов $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$.

типа (рис. 3)

$$\nu_h = \nu_0 \exp[-\Delta H_h/kT], \quad (3)$$

где предэкспоненциальный множитель $\nu_0 = 6.3 \cdot 10^{13}$ Hz, энтальпия активации прыжков анионных носителей $\Delta H_h = 0.37 \pm 0.03$ eV.

В пределах экспериментальной точности наблюдается совпадение энтальпий активации проводимости и частоты прыжков носителей: $\Delta H_\sigma \approx \Delta H_h$. Этот факт свидетельствует о том, что процессы ионного транспорта (низкие частоты) и прыжковой диэлектрической релак-

сации (высокие частоты) взаимосвязаны и определяются одними и теми же носителями заряда.

Изовалентные замещения катионов Pb^{2+} ионами Cd^{2+} в кристаллах $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ непосредственно не приводят к образованию дополнительных носителей заряда (зарядовая однородность катионной подсистемы). Однако они позволяют сохранить при охлаждении высокотемпературное структурно-разупорядоченное состояние анионной подсистемы. Согласно данным структурного исследования [6,7], в кристаллах $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ наблюдается $75 \pm 2\%$ заселенность основных $8c$ -позиций фтора (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Дефицит ионов фтора в основных позициях $8c$ ($25 \pm 2\%$), по мнению авторов [7], компенсируется появлением подвижных ионов фтора в междуузельных позициях (носители заряда F_i^-) вблизи позиции $4b$.

Наличие ионов фтора F_i^- в междуузельных позициях флюоритовой структуры $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$, зафиксированное рентгеноструктурным анализом [6,7], подтверждается также результатами исследования ЯМР-спектров ^{19}F [15]. В ^{19}F ЯМР-спектрах кристаллов $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ обнаружены две компоненты (узкая и широкая), указывающие на динамическую неоднородность анионной подрешетки. Узкая компонента спектра обусловлена подвижными носителями заряда, а широкая компонента — малоподвижными ионами F^- . Появление узкой линии в ЯМР-спектре кристалла близкого состава $Pb_{0.75}Cd_{0.25}F_2$ совпадает с температурой начала сужения широкой линии (230 K) и связано с появлением движения атомов фтора в кристалле с частотой прыжков $\nu_h > 10^4$ Hz. При комнатной температуре спектр представляет собой только одиночную узкую линию (ее ширина определяется аппаратными эффектами), и диффузия атомов фтора происходит по всем типам (основным и междуузельным) позиций анионной подсистемы.

Ионные носители, расположенные в кристаллографических позициях в анионной подрешетке, участвуют в переносе заряда в кристаллах $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ в условиях тепловой активации (механизм проводимости прыжкового типа). По данным структурных и ЯМР-исследований наиболее вероятными являются перескоки ионов фтора по неколлинеарному междуузельному механизму, когда междуузельный анион вытесняет ближайший анион, расположенный в основной кристаллографической позиции $8c$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), в соседнее незанятое междуузельное положение (в элементарном акте ионного переноса участвуют два иона фтора). Полученное значение $\Delta H_\sigma = 0.39$ eV для кристалла $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ близко к значению $\Delta H_\sigma = 0.40$ eV [6] для гетеровалентного твердого раствора $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$ ($Pb^{2+} \rightarrow Sc^{3+} + F_i^-$), в котором реализуется междуузельный механизм ионного транспорта. Теоретические расчеты методом молекулярной динамики [16] показывают, что в кристаллах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M и R — щелочно-земельные и редкоземельные элементы соответственно) наиболее вероятными являются также перескоки ионов фтора по

неколлинеарному междоузельному (эстафетному) механизму.

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

$$\mu_{\text{mob}} = q\nu_h d^2 / 6kT, \quad (4)$$

где q — заряд, d — длина прыжков подвижных анионов. Для механизма проводимости с неколлинеарными прыжками ионов фтора длина прыжка с учетом структурных данных (параметр элементарной ячейки кристалла $a = 0.57575$ nm, в первом приближении в качестве междоузельной взята позиция 4b) равна $d = a\sqrt{3}/2 \approx 0.5$ nm при 293 K.

В предположении, что величина d не сильно изменяется в интервале температур 132–395 K, рассчитанные значения μ_{mob} для кристалла $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ при разных температурах приведены в таблице. Энтальпия активации ΔH_h определяет температурную зависимость подвижности носителей заряда

$$\mu_{\text{mob}} = (\mu_0/T) \exp[-\Delta H_h/kT], \quad (5)$$

где предэкспоненциальный множитель $\mu_0 = q\nu_0 d^2 / 6k = 3.04 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{K/s} \cdot \text{V}$. Значение подвижности носителей заряда при 293 K равно $\mu_{\text{mob}} = 2.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$. Полученное значение подвижности носителей заряда в кристалле $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ выше подвижности междоузельных ионов фтора F_i в кристалле $\beta\text{-PbF}_2$ ($\mu_{F_i} = 8.9 \cdot 10^{-9}$ [13] и $7.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$ [14]), но ниже подвижности вакансий фтора V_F в этом кристалле ($\mu_{V_F} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ [13] и $5.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$ [14]).

Зная проводимость на постоянном токе σ_{dc} и подвижность носителей заряда μ_{mob} , можно оценить концентрацию носителей n_{mob} . Величина ионной проводимости кристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ определяется произведением концентрации и подвижности носителей заряда

$$\sigma_{\text{dc}} = qn_{\text{mob}}\mu_{\text{mob}} = (qn_0\mu_0/T) \exp[-(\Delta H_f + \Delta H_h)/kT], \quad (6)$$

где n_0 — предэкспоненциальный множитель, ΔH_f — энтальпия образования анионных носителей. Поскольку $\Delta H_\sigma \approx \Delta H_h$, из выражений (2)–(6) следует, что концентрация носителей заряда в ионном проводнике $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ не зависит от температуры ($\Delta H_f = 0$) и определяется механизмом замораживания высокотемпературного позиционного разупорядочения анионной подсистемы при замещениях Pb^{2+} ионами Cd^{2+} в катионной подсистеме кристалла PbF_2 . Величина концентрации n_{mob} носителей равна

$$n_{\text{mob}} = n_0 = \sigma_0/q\mu_0 = 5.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}. \quad (7)$$

Полученная величина n_{mob} превышает в $\sim 10^6$ раз концентрацию антифренкелевских дефектов в кристалле флюоритовой матрицы $\beta\text{-PbF}_2$ ($n_{\text{mob}} = 4.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [13]), что является прямым доказательством сильного структурного разупорядочения в анионной подсистеме кристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$.

4. Заключение

Проведенные электрофизические исследования совместно с результатами исследований спектров ^{19}F ЯМР [13] и рентгеноструктурного анализа [6,7] позволили создать микроскопическую модель ионного переноса в кристаллах $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, в основе которой лежат высокая подвижность ионов фтора и их делокализация в анионной подсистеме.

Процессы ионного транспорта и прыжковой диэлектрической релаксации в кристаллах $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ взаимосвязаны и определяются одними и теми же носителями заряда — подвижными ионами фтора.

По частотным зависимостям электропроводности $\sigma(\nu)$ кристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ со структурой флюорита (CaF_2) определены средняя частота прыжков, подвижность и концентрация носителей заряда, которые при комнатной температуре составляют $\nu_h = 2.7 \cdot 10^7 \text{ Hz}$, $\mu_{\text{mob}} = 2.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$ и $n_{\text{mob}} = 5.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ соответственно.

Автор выражает благодарность И.И. Бучинской за предоставленный кристалл $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ и Б.П. Соболеву за обсуждение работы.

Список литературы

- [1] И.В. Мурин, С.В. Чернов. Изв. АН СССР. Неорг. материалы **8**, 168 (1982).
- [2] Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. // Неорг. материалы **33**, 5 (1997).
- [3] Н.И. Сорокин, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев. ЖНХ **37**, 2653 (1992).
- [4] М.Я. Валах, И. Косацкий, А.П. Литвинчук. ФТТ **28**, 641 (1986).
- [5] I. Kosacki, T. Stefanski, A.P. Litvinchuk, M.Ya. Valakh. Solid State Ionics **36**, 227 (1989).
- [6] P.P. Fedorov, I.I. Buchinskaya, E.A. Zhurova, B.P. Sobolev. Abstracts. Conf. „Structure and properties of crystalline materials“. Dubna. (1997). P. 42.
- [7] V. Trnovcova, P.P. Fedorov, M. Ozvoldova, I.I. Buchinskaya, E.A. Zhurova. J. Optoelectron. Adv. Mater. **5**, 627 (2003).
- [8] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М. Брайтер. ФТТ **44**, 1506 (2002).
- [9] Н.И. Сорокин, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев. ЖНХ **43**, 1773 (1998).
- [10] Б.П. Соболев, А.А. Быстрова, И.И. Бучинская, В.Г. Васильченко, Е.А. Кривандина. Патент РФ RU2061114 (1996).
- [11] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **50**, 402 (2008).
- [12] D.P. Almond, C.C. Hunter, A.R. West. J. Mater. Sci. **19**, 3236 (1984).
- [13] R.W. Bonne, J. Schoonman. J. Electrochem. Soc. **124**, 28 (1977).
- [14] И.В. Мурин, А.В. Глумов, О.В. Глумов. Электрохимия **15**, 1119 (1979).
- [15] В.М. Бузник, А.А. Суховской, В.А. Вопилов, В.М. Мاستхин, П.П. Федоров, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев. ЖНХ **42**, 2092 (1997).
- [16] И.Ю. Готлиб, И.В. Мурин, И.В. Пиотровская, Е.Н. Бродская. Неорг. материалы **38**, 358 (2002).