

04

Собственная фтор-ионная проводимость кристаллических матриц фторидных супериоников: BaF_2 (тип флюорита) и LaF_3 (тип тисонита)

© Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев

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

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 2 июля 2018 г.)

Собственная фтор-ионная проводимость σ_{lat} кристаллов BaF_2 (тип флюорита — CaF_2) и LaF_3 (тип тисонита) исследована методом импедансной спектроскопии. Эти соединения представляют два основных структурных типа, на основе которых образуются лучшие нестехиометрические фторпроводящие твердые электролиты. Проводимость σ_{lat} , обусловленная термоактивированными дефектами, проявляется в области высоких температур, где кондуктометрические измерения осложнены пирогидроллизом. Проведение экспериментов в инертной атмосфере и использование методики импеданса позволили впервые получить надежные значения σ_{lat} фторидных кристаллов в условиях подавления пирогидроллиза (BaF_2) или частичного пирогидроллиза (LaF_3). Значения σ_{lat} при 773 К для кристаллов BaF_2 и LaF_3 , выращенных из расплава методом Бриджмена по вакуумной технологии, составляют $2.2 \cdot 10^{-5}$ и $8.5 \cdot 10^{-3}$ S/cm, различаясь в ~ 400 раз. На основе анализа энергетических характеристик процессов образования и миграции анионных дефектов обоснована предпочтительность структурного типа тисонита для создания высокопроводящих фторидных твердых электролитов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46893.181

1. Введение

Наибольший интерес среди фторпроводящих твердых электролитов (ФТЭЛ) представляют нестехиометрические кристаллы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$, принадлежащие к двум структурным типам — флюорита (тип CaF_2) и тисонита (тип LaF_3) соответственно [1–6]. Их основами являются однокомпонентные матрицы, кристаллизующиеся в этих типах структуры. К простым фторидам со структурой флюорита относятся дифториды CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , CdF_2 , SmF_2 , EuF_2 , YbF_2 , HgF_2 и высокотемпературная форма $\alpha\text{-PbF}_2$. Структуру тисонита имеют трифториды LaF_3 , CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 и высокотемпературные формы $\alpha\text{-SmF}_3$, $\alpha\text{-EuF}_3$, $\alpha\text{-GdF}_3$. Флюоритовые и тисонитовые ФТЭЛ являются униполярными ионными проводниками, электропроводность которых определяется ионами фтора.

Нестехиометрические фазы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ с переменным числом атомов в элементарной ячейке образуются в бинарных системах $MF_2\text{--}RF_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$; R — редкоземельные элементы — РЗЭ) [7]. Они являются гетеровалентными твердыми растворами на основе компонентов, поэтому электрофизические характеристики двухкомпонентных ФТЭЛ должны наследовать аналогичные свойства соответствующих компонентов.

По величине фтор-ионной проводимости нестехиометрических кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ пред-

почтение следует отдавать кристаллам с тисонитовой структурой. Об этом свидетельствуют данные разных исследователей, обобщенные в недавнем обзоре [3].

Можно полагать, что причина такого соотношения проводимостей нестехиометрических кристаллов разного типа структур кроется в процессах дефектообразования в однокомпонентных кристаллических матрицах — MF_2 и RF_3 .

Температурные зависимости ионной электропроводности σ_{cryst} для номинально „чистых“ ионных кристаллов (в том числе MF_2 и RF_3) содержат протяженные низкотемпературные участки σ_{imp} , которые определяются неконтролируемыми примесями. Верхняя граница таких „примесных“ участков σ_{imp} , как правило, достигает температур 400–500°C. В результате, собственная проводимость σ_{lat} ($\sigma_{\text{cryst}} = \sigma_{\text{lat}} + \sigma_{\text{imp}}$) фторидных кристаллов проявляется в области высоких температур, где их исследования осложнены пирогидроллизом (взаимодействием с парами воды), приводящим к конверсии фторидов в оксофториды и оксиды.

Выбор монокристаллов BaF_2 и LaF_3 из всех фторидов MF_2 и RF_3 определялся их кондуктометрическими характеристиками. Кристалл BaF_2 обладает наилучшей ионной проводимостью среди фторидов щелочноземельных элементов (Ca , Sr , Ba). Кристалл LaF_3 из трифторидов РЗЭ по величине проводимости лишь незначительно уступает CeF_3 . Являясь наиболее изученным из фторидов РЗЭ, LaF_3 обладает высокой фтор-ионной

проводимостью и применяется в коммерческих фторид-селективных электродах для определения концентрации ионов фтора в водных растворах [8] и фтор-ионных источниках тока нового поколения [9,10].

Существующие в литературе экспериментальные данные по высокотемпературным исследованиям σ_{lat} кристаллов BaF_2 [11–16] и LaF_3 [17–20] значительно различаются для каждого. Причинами этого являются неконтролируемые факторы в проведенных экспериментах (примесный состав реактивов, рост кристаллов при разных условиях, термическая предыстория выращенных кристаллов, неконтролируемый пирогидролит), которые необходимо учитывать при изучении процессов образования и миграции термических дефектов.

Целью работы является сравнение энергетических характеристик образования и миграции анионных дефектов в кристаллических матрицах ФТЭЛ BaF_2 (тип флюорита) и LaF_3 (тип тисонита), полученных из измерений высокотемпературной фтор-ионной проводимости кристаллов, выращенных по одинаковой вакуумной технологии. Предварительные результаты работы докладывались на Первом Российском кристаллографическом конгрессе (Москва, 2016) [21].

2. Эксперимент

Для сравнения кристаллов BaF_2 и LaF_3 по σ_{lat} использовали монокристаллы, полученные при одинаковых условиях кристаллизации. Рост кристаллов оптического качества проводился из расплава методом направленной кристаллизации Бриджмена по вакуумной технологии в Государственном оптическом институте (Санкт-Петербург). Методика роста кристаллов приведена в [22,23]. Содержание кислорода в кристаллах BaF_2 и LaF_3 не превышало 120 и 700 ppmw соответственно (метод вакуум-плавления [7,24]).

Измерения электропроводности σ_{dc} (dc — direct current) выполнены методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот $10^{-1}–10^7$ Hz (прибор Solartron 1260, 30 mV). В качестве электродов применяли серебряную пасту Leitsilber. Эксперименты проведены в защитной атмосфере азота или в вакууме $\sim 10^{-3}$ Pa при температурах 170–1073 K. Пирогидролит кристаллов контролировали в ходе температурных кондуктометрических измерений по спектрам комплексного импеданса.

Величину σ_{dc} рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{dc} = h/(R_b S), \quad (1)$$

где R_b — объемное сопротивление кристалла. Описание экспериментальной установки дано в [25]. Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (Ag) электродов указывает на преимущественный

ионный характер электропроводности. Вкладом электронной и катионной проводимостей в общую электропроводность кристаллов BaF_2 и LaF_3 можно пренебречь [26–28]. Собственная электропроводность σ_{lat} кристаллов BaF_2 и LaF_3 связана со структурным и динамическим разупорядочением анионной (фторной) подрешетки [13,20,29].

Параметры ионного транспорта определяли из температурной зависимости $\sigma_{dc}(T)$ по формуле Аррениуса–Френкеля

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

где A и ΔH_σ — предэкспоненциальный множитель и энтальпия активации ионной проводимости соответственно.

3. Результаты и их обсуждение

Собственная проводимость кристаллов BaF_2

Образец для электрофизических измерений изготавливался в виде плоскопараллельной монокристаллической пластины толщиной $h = 1$ mm и площадью $S = 28$ mm². Кристаллографическую ориентацию образца не проводили, поскольку кристаллы BaF_2 имеют кубическую симметрию и изотропны по отношению к электрофизическим свойствам.

В табл. 1 приведены термохимические характеристики для BaF_2 . Все кристаллы структурного типа CaF_2 характеризуются „размытым“ (диффузным) фазовым переходом типа „порядок-беспорядок“, локализующимся в анионной подрешетке. Температура размытого перехода для BaF_2 составляет $T_{tr} = 1240$ K по [33] и 1275 K по [34], температура плавления равна $T_{fus} = 1627 \pm 5$ K. При переходе из низкотемпературной формы l - BaF_2 ($T < T_{tr}$) в высокотемпературную форму h - BaF_2 ($T > T_{tr}$) флюоритовая структура кристаллов (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сохраняется.

Для BaF_2 энтропия плавления $\Delta S_{fus} = 13.5$ J/(mol·K) и энтропия „размытого“ фазового перехода $\Delta S_{tr} = 14–16$ J/(mol·K) по величине практически совпадают. Приведенная в табл. 1 для сравнения ΔS_{fus} кристалла MgF_2 (структурный тип рутила TiO_2 ,

Таблица 1. Температура, энтальпия и энтропия плавления (T_{fus} , ΔH_{fus} и ΔS_{fus}) и „размытого“ перехода (T_{tr} , ΔH_{tr} и ΔS_{tr}) для кристаллов MF_2 (Ba, Mg) и RF_3 (La, Sc)

Кристалл	Плавление [7,30–32]			Фазовый переход [32–35]		
	T_{fus} , K	ΔH_{fus} , kJ/mol	ΔS_{fus} , J/(mol·K)	T_{tr} , K	ΔH_{tr} , kJ/mol	ΔS_{tr} , J/(mol·K)
BaF_2	1627	22	13.5	1275 1200	18.4 18.8	14.4 15.7
MgF_2	1533	58.2	38.0	—	—	—
LaF_3	1773	50.3	28.5	1650	?	?
ScF_3	1825	62.6	34.3	—	—	—

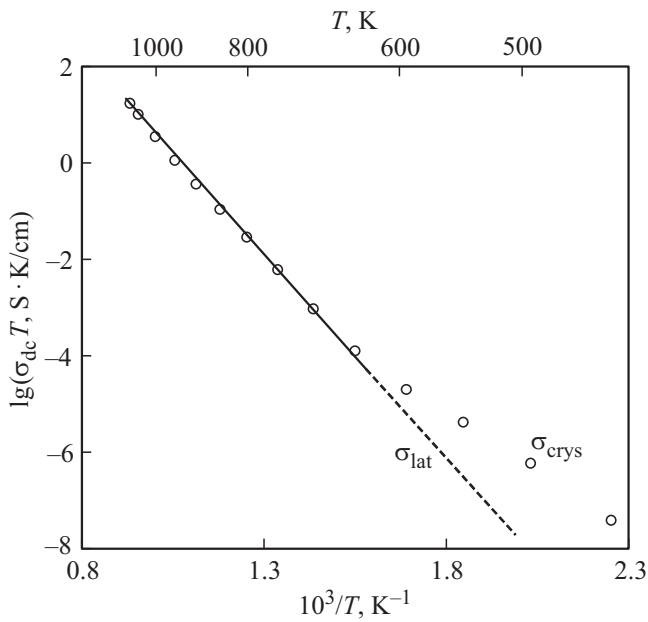


Рис. 1. Температурная зависимость $\sigma_{dc}(T)$ для кристалла BaF_2 при 450–1073 К: σ_{crys} — проводимость кристалла, σ_{lat} — собственная проводимость анионной подрешетки.

пр. гр. $P4/mmm$), не обладающего „размытым“ переходом, составляет $\sim 38 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ [36], что значительно больше ΔS_{fus} кристалла BaF_2 . В [32] указывалось, что низкая энтропия плавления ΔS_{fus} может использоваться как поисковый критерий для супериоников. Низкая энтропия плавления ΔS_{fus} во флюоритовых кристаллах MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) свидетельствует о значительном разупорядочении анионной подрешетки при „размытом“ фазовом переходе.

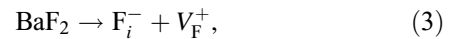
Согласно нейтронодифракционным данным [37,38] в кристаллах BaF_2 примерно 20–40% фторов смещены из регулярных позиций из-за ангармонических колебаний. Однако, несмотря на значительное разупорядочение анионной подрешетки в высокотемпературном состоянии $h\text{-MF}_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), число носителей заряда, принимающих участие в ионном переносе при $T > T_{ir}$, сравнительно невелико и составляет 1–5% от общего числа фторов [15,16].

Верхняя граница (1073 К) проведенного температурного исследования ниже температуры T_{ir} на $\sim 200 \text{ K}$ и не захватывает область сильного разупорядочения анионной подрешетки BaF_2 . Данные по σ_{dc} показали хорошую воспроизводимость в режиме нагрев-охлаждение. Из этого можно сделать вывод, что в ходе измерений пиролиз образца практически не наблюдался. Температурная зависимость ионной проводимости номинально „чистого“ кристалла BaF_2 при 450–1073 К показана на рис. 1. Протяженность температурного диапазона кондуктометрических измерений равна $\Delta T_{meas} \approx 620 \text{ K}$. Математическая обработка зависимости $\sigma_{dc}(T)$ проводилась в соответствии с уравнением Френкеля–Аррениуса.

Температурный интервал собственной проводимости σ_{lat} матрицы BaF_2 составляет 645–1073 К ($\Delta T_{cond} \approx 430 \text{ K}$). В этом диапазоне температур выполняется $\sigma_{crys} = \sigma_{lat}$ и значения σ_{lat} изменяются от $2.0 \cdot 10^{-7}$ до $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ (на 5 порядков). Для участка собственной электропроводности $\sigma_{lat}(T)$ параметры уравнения Френкеля–Аррениуса равны $A = 6.8 \cdot 10^8 \text{ S} \cdot \text{K}/\text{cm}$ и $\Delta H_\sigma = 1.64 \pm 0.03 \text{ eV}$.

Структурный тип флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) — 3D-шахматная пространственная архитектура из фторных кубов с параметром $a/2$ (a — параметр элементарной ячейки), половина которых заполнена катионами. Структура флюорита является весьма „рыхлой“. Плотность упаковки анионов в кристалле можно оценить, если использовать приведенный объем элементарной ячейки на один анион Θ_F [2]. В случае BaF_2 объем элементарной ячейки на один фтор равен $\Theta_F = a^3/2Z = 29.8 \text{ \AA}^3$. Для сравнения плотнейшая упаковка ионов фтора, реализующаяся во фторидах высокозарядных катионов U^{4+} , Th^{4+} , U^{5+} и U^{6+} , составляет $\Theta_F = 17\text{--}18 \text{ \AA}^3$ (структурные данные взяты из [39]).

Термостимулированные дефекты в кристаллах фторидов со структурой типа CaF_2 образуются в анионной подрешетке по механизму Френкеля [36]



где антифренкелевская пара дефектов F_i^- — междоузельный ион фтора и V_F^+ — вакансия фтора. Энтальпия активации анионного переноса равна

$$\Delta H_\sigma = \Delta H_f/2 + \Delta H_m, \quad (4)$$

где ΔH_f — энтальпия образования антифренкелевской пары дефектов и ΔH_m — энтальпия активации миграции носителей заряда.

Согласно [25] в кристалле BaF_2 подвижными носителями заряда в примесной области являются междоузельные ионы фтора F_i^- . Величина энтальпии активации междоузельных ионов фтора F_i^- составляет $\Delta H_m = 0.73 \pm 0.02 \text{ eV}$ [13,25]. Подставив значение ΔH_m в выражение (4), получим энтальпию образования антифренкелевской пары дефектов $\Delta H_f = 1.82 \pm 0.03 \text{ eV}$. Полученная величина ΔH_f хорошо согласуется с приведенными в литературе значениями $\Delta H_f = 1.81\text{--}1.83$ [40,41], $1.9 \pm 0.1 \text{ eV}$ [11,13,14].

Собственная проводимость кристаллов LaF_3

Образец изготавливался в виде плоскопараллельной пластины с размерами $h = 1.4 \text{ mm}$ и $S = 25 \text{ mm}^2$. Анизотропия электропроводности тригонального кристалла LaF_3 мала, и ею можно пренебречь [20,42], поэтому кристаллографическую ориентацию монокристаллического образца не проводили.

В табл. 1 приведены термохимические характеристики кристалла LaF_3 . Как и в случае флюоритовых MF_2 , разупорядочение анионной подрешетки в тисонитовых

кристаллах RF_3 ($R = \text{La-Eu}$) сопровождается, согласно термохимическим данным [35], „размытым“ фазовым переходом (по [30,31] измерениями теплоемкости LaF_3 между 100°C и плавлением фазовые превращения не обнаружены). Температура размытого перехода в LaF_3 равна $T_{tr} = 1377 \pm 25 \text{ K}$ по [35] и 1423 K по [43], а температура плавления составляет $T_{fus} = 1773 \pm 10 \text{ K}$ [7]. Значения T_{tr} и T_{fus} для LaF_3 превышают на $100\text{--}170^\circ\text{C}$ и $\sim 150 \text{ K}$ соответствующие характеристики для BaF_2 . Высокотемпературный „размытый“ переход в тисонитовых кристаллах RF_3 практически не исследован. Предполагается, что при этом переходе происходит симметризация тисонитовой структуры: низкотемпературная тригональная форма $l\text{-LaF}_3$ (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$) трансформируется в высокотемпературную гексагональную форму $h\text{-LaF}_3$ (пр. гр. $P6_3/mmc$, $Z = 2$) [44].

В кристаллах нестехиометрических тисонитовых фаз $R_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-1}$ ($R = \text{La-Nd}$) этот переход хорошо фиксируется структурным анализом. Его положение зависит от содержания $\text{SrF}_2(y)$ [45,46]. Морфотропный переход $l\text{-}R_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y} \rightarrow h\text{-}R_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ от большой ячейки ($Z = 6$) к малой ($Z = 2$) наблюдается при $y = 0.05\text{--}0.1$.

В табл. 1 приведена для сравнения энтропия плавления $\Delta S_{fus} = 34.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ [30,31] кристалла ScF_3 (структурный тип ReO_3 , пр. гр. $Pm\bar{3}m$), не обладающего „размытым“ переходом, которая лишь незначительно превосходит $\Delta S_{fus} = 28.5 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ для кристалла LaF_3 . Это указывает (в отличие от „размытого“ перехода в BaF_2) на малость изменения энтальпии и энтропии при размытом переходе в LaF_3 (в [35] такие изменения энтальпии не обнаружены).

В кондуктометрических экспериментах наблюдалась начальная стадия пирогидролитиза кристалла LaF_3 при нагреве до 1073 K . В эквивалентной электрической схеме, моделирующей спектры импеданса, пирогидролитиз приводит к появлению поверхностного сопротивления R_s , параллельно к объемному сопротивлению R_b . Это зафиксировано также в работах [19,47,48]. Учет сопротивления R_s позволил выделить из спектров импеданса объемное сопротивление R_b . Для кристалла LaF_3 σ_{dc} -данные показали хорошую воспроизводимость в режиме нагрев-охлаждение с верхней границей измерений 923 K . В интервале $923\text{--}1073 \text{ K}$ кондуктометрические данные не воспроизводились.

Температурная зависимость ионной проводимости номинально „чистого“ кристалла LaF_3 в интервале температур $170\text{--}923 \text{ K}$ ($\Delta T_{meas} \approx 750 \text{ K}$) приведена на рис. 2. На зависимости $\sigma_{dc}(T)$ наблюдаются три участка. Первые два низкотемпературных участка относятся к примесным областям σ_{imp} [1–3,17,18], а высокотемпературный отвечает собственной ионной проводимости σ_{lat} .

Температурный интервал собственной проводимости σ_{lat} исследованного кристалла LaF_3 незначителен и равен $773\text{--}923 \text{ K}$ ($\Delta T_{cond} = 150 \text{ K}$). В этом диапазоне температур значения σ_{lat} изменяются от $8.5 \cdot 10^{-3}$

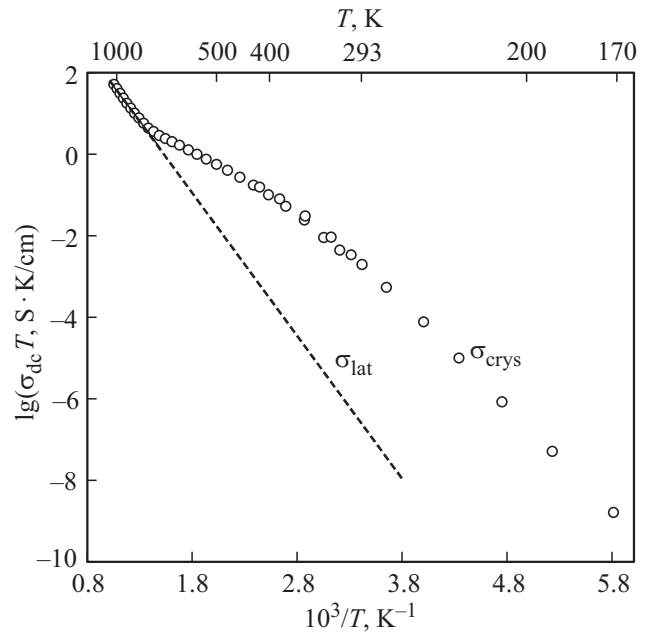


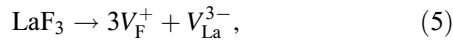
Рис. 2. Температурная зависимость $\sigma_{dc}(T)$ для кристалла LaF_3 при $172\text{--}1073 \text{ K}$: σ_{crys} — проводимость кристалла, σ_{lat} — собственная проводимость анионной подрешетки.

до $3.9 \cdot 10^{-2} \text{ S}/\text{cm}$ (в 4.6 раз). В области собственной электропроводности $\sigma_{lat}(T)$ параметры уравнения Френкеля–Аррениуса равны $A = 2.4 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{K}/\text{cm}$ и $\Delta H_\sigma = 0.70 \pm 0.03 \text{ eV}$. Приведенные в литературе значения ΔH_σ для собственной электропроводности LaF_3 сильно различаются: 0.5 [17], 0.8 [19], 0.84 [18], 1.2 eV [20]. Основой причиной этого разброса в значениях ΔH_σ является, по-видимому, неконтролируемый пирогидролитиз образцов LaF_3 в проведенных экспериментах.

В низкотемпературной тисонитовой форме $l\text{-LaF}_3$ ионы фтора распределены по трем различным позициям с соотношением $F_1 : F_2 : F_3 = 12 : 4 : 2$. Координация F_1 по катионам равна 4, координация F_2 и F_3 составляет 3. Кристаллохимические различия F_2 и F_3 невелики и полностью исчезают в высокотемпературной тисонитовой форме $h\text{-LaF}_3$ (две позиции F_2 и F_3 сливаются в одну). При интерпретации свойств их часто объединяют в общую позицию $F_{2,3}$, тогда соотношение $F_1 : F_{2,3} = 2 : 1$. В тисонитовой структуре наиболее вероятными являются перескоки ионов фтора в пределах одного слоя атомов F_1 и между слоями атомов F_1 через вакантные позиции атомов $F_{2,3}$. В собственной области проводимости в ионном переносе участвует вся фторная подрешетка (F_1, F_2, F_3) [3,20,29].

Структура тисонита (в отличие от флюорита) является плотноупакованной. Кристалл LaF_3 характеризуется высокой плотностью анионной упаковки $\Theta_F = 0.866a^2c/3Z = 18.3 \text{ \AA}^3$, которая практически совпадает с плотнейшей упаковкой ионов фтора во фторидах высокозарядных катионов ($\Theta_F = 17\text{--}18 \text{ \AA}^3$ [39]).

Принято считать, что собственные дефекты во фторидах со структурой тисонита образуются одновременно в анионной и катионной подрешетках по механизму Шоттки



где V_{F}^+ — вакансия фтора и V_{La}^{3-} — вакансия лантана. Энтальпия активации ионного переноса равна

$$\Delta H_{\sigma} = \Delta H_f/4 + \Delta H_m, \quad (6)$$

где ΔH_f — энтальпия образования дефектов Шоттки и ΔH_m — энтальпия активации миграции носителей заряда. Однозарядные вакансии V_{F}^+ более подвижны, чем трехзарядные вакансии V_{La}^{3-} .

Величина энтальпии активации миграции вакансии V_{F}^+ составляет $\Delta H_m = 0.26 \text{ eV}$ [18] и 0.28 eV [19]. Подставив среднее значение $\Delta H_m = 0.27 \text{ eV}$ в выражение (6), получим величину энтальпии активации образования дефектов Шоттки в матрице LaF_3 $\Delta H_f \approx 1.7 \text{ eV}$, которая является близкой к энтальпии образования дефектов Френкеля в матрице BaF_2 .

Сравнение характеристик σ_{lat} кристаллов BaF_2 и LaF_3

Структурные и энергетические характеристики точечных дефектов и характеристики собственной фтор-ионной проводимости кристаллов в BaF_2 и LaF_3 приведены в табл. 2. Общей особенностью кристаллов BaF_2 и LaF_3 является то, что они обладают „размытыми“ фазовыми переходами, которые по характеру поведения ионной проводимости отличаются от полиморфных фазовых переходов 1-го рода в YF_3 и LuF_3 [49]. В кристаллах YF_3 и LuF_3 при полиморфных структурных переходах (тип $\beta\text{-YF}_3 \rightarrow$ тип $\alpha\text{-UO}_3$ [7]) наблюдается скачок проводимости, обусловленный скачкообразным увеличением концентрации дефектов.

В противоположность сказанному о полиморфных реконструктивных превращениях $\beta \leftrightarrow \alpha\text{-RF}_3$, с ростом температуры для кристаллов BaF_2 и LaF_3 характерен непрерывный монотонный рост концентрации дефектов и ионной проводимости. „Размытые“ фазовые переходы приводят к быстрому фтор-ионному переносу в них при $T > T_{tr}$. Высокотемпературные суперионные формы $h\text{-BaF}_2$ и $h\text{-LaF}_3$ стабилизируются как вниз (прежде всего), так и вверх (немного) по температуре гетеро-валентными замещениями: Ba^{2+} на R^{3+} в структуре типа флюорита и La^{3+} на M^{2+} в структуре типа тисонита.

Из сравнения характеристик σ_{lat} кристаллов BaF_2 и LaF_3 следует, что тисонитовая структура обладает более высокой фтор-ионной проводимостью, чем флюоритовая (табл. 2). Значения σ_{lat} кристаллов LaF_3 больше, чем кристаллов BaF_2 в ~ 20 раз при 1000 K и увеличиваются до ~ 400 раз при 773 K . Энтальпия активации σ_{lat} LaF_3 $\Delta H_{\sigma} = 0.7 \text{ eV}$ значительно ниже, чем у BaF_2 $\Delta H_{\sigma} = 1.6 \text{ eV}$.

Можно полагать, что причина этого — сильное различие в степени плотности анионной упаковки этих

Таблица 2. Структурные характеристики, параметры собственной фтор-ионной проводимости и энергетические характеристики точечных дефектов в кристаллах BaF_2 и LaF_3

Характеристики	BaF_2	LaF_3
Пространственная группа	$Fm\bar{3}m$, $Z = 4$	$P\bar{3}c1$, $Z = 6$
Параметры решетки, Å	$a = 6.200$	$a = 7.186$ $c = 7.352$
Молярный объем, cm^3/mol	35.87	32.99
Плотность, g/cm^3	4.89	5.94
Плотность упаковки анионов Θ_{F} , Å ³	29.8	18.3
Проводимость σ_{lat} , S/cm		
при 773 K	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$8.5 \cdot 10^{-3}$
при 1000 K	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$ (экстраполяция)
Энтальпия ΔH_{σ} , eV	1.6	0.7
Энтальпия ΔH_f , eV	1.8	1.7
Энтальпия $\Delta H_m(V_{\text{F}}^+)$, eV	0.5–0.6 [11,13]	0.27 [18,19]
Энтальпия $\Delta H_m(F_i^-)$, eV	0.73–0.76 [13,25]	–

структур. Для кристалла LaF_3 она совпадает с предельной упаковкой ионов фтора в высокочарядных фторидах ($\Theta_{\text{F}} = 17\text{--}18 \text{ Å}^3$), напротив, для кристалла BaF_2 она значительно выше ($\Theta_{\text{F}} \approx 30 \text{ Å}^3$). В результате в структурах тисонита и флюорита реализуются разные механизмы дефектообразования.

В плотноупакованной структуре тисонитового LaF_3 образуются анионные и катионные вакансии (шотткиевские дефекты), которые уменьшают плотность анионной упаковки. Носителями заряда для σ_{lat} являются подвижные вакансии фтора V_{F}^+ .

В „рыхлой“ неплотной структуре флюоритового кристалла BaF_2 точечные дефекты образуются только в анионной подрешетке — междоузельные ионы F_i^- и вакансии V_{F}^+ (антифренкелевские дефекты), которые увеличивают плотность анионной упаковки. Носителями заряда для σ_{lat} являются оба типа дефектов F_i^- и V_{F}^+ .

Несмотря на близость энергии образования собственных дефектов в тисонитовой матрице LaF_3 ($\Delta H_f = 1.7 \text{ eV}$) и флюоритовой матрице BaF_2 ($\Delta H_f = 1.8 \text{ eV}$), энтальпии активации миграции анионных дефектов у них сильно различаются. [15,16]. Энтальпия активации вакансионного движения для тисонитовой структуры ($\Delta H_m(V_{\text{F}}^+) = 0.3 \text{ eV}$), по крайней мере, в 2 раза меньше, чем для флюоритовой структуры. Поэтому подвижность вакансий V_{F}^+ в тисонитовых фторидах значительно выше, чем во флюоритовых фторидах.

Заключение

Величина σ_{lat} кристаллов LaF_3 превышает фтор-ионную проводимость кристаллов BaF_2 в ~ 400 раз и составляет $8.5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ при 773 K . Это связано с

тем, что подвижность носителей заряда в тисонитовых фторидах значительно выше, чем во флюоритовых фторидах.

Полученные результаты объясняют существенную предпочтительность тисонитовой кристаллической матрицы LaF_3 по величине собственной ионной электропроводности и энергетическим параметрам процесса миграции анионных дефектов для разработки перспективных ФТЭЛ в фундаментальной и прикладной ионике твердого тела.

На основе кристаллических матриц BaF_2 (тип флюорита) и LaF_3 (тип тисонита) образуются лучшие нестехиометрические фторпроводящие твердые электролиты с соответствующими типами структур. Собственная фтор-ионная проводимость σ_{lat} кристаллов BaF_2 и LaF_3 обусловлена термоактивированными дефектами и проявляется в области высоких температур, где кондуктометрические измерения осложнены пирогидроллизом. Впервые получены надежные значения σ_{lat} фторидных кристаллов методом импедансной спектроскопии в условиях подавления пирогидроллиза.

Авторы благодарят О.В. Глумова (СПБУ, Санкт-Петербург) за предоставленный для исследований кристалл LaF_3 .

Список литературы

- [1] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Кристаллография. **52**, 870 (2007).
- [2] Б.П. Соболев, Н.И. Сорокин. Кристаллография **59**, 891 (2014).
- [3] B.P. Sobolev, N.I. Sorokin, N.B. Bolotina. Photonic and electronic properties of fluoride materials / Eds A. Tressaud, K. Poeppelmeier. Elsevier, Amsterdam (2016). P. 465.
- [4] C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtner. Appl. Mater. Interfaces **6**, 2103 (2014).
- [5] A. Duvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans. J. Phys. Chem. **118**, 7117 (2014).
- [6] J. Chable, B. Dieudonne, M. Body, C. Legein, M. Crosnier-Lopez, C. Galvin, F. Mauvy, E. Durand, S. Fourcade, D. Sheptyakov, M. Leblanc, V. Maisonneuve. Dalton Trans. **44**, 19625 (2016).
- [7] B.P. Sobolev. The Rare Earth Trifluorides. Pt 1. The High Temperature Chemistry of Rare Earth Trifluorides, Institute of Crystallography, Moscow and Institut d'Estudis Catalans. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona. Spain (2000). 520 p.
- [8] M.S. Frant, J.W. Ross. Science **154**, 1553 (1966).
- [9] А.А. Потанин. Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева **XLV**, 58 (2001).
- [10] M. Anji Reddy, M. Fichtner. J. Mater. Chem. **21**, 17059 (2011).
- [11] E. Barsis, A. Taylor. J. Chem. Phys. **48**, 4357 (1968).
- [12] A. Hammou, M. Duclot, V.A. Levitskii. J. Phys. (Paris) **37**, 7(1976).
- [13] D.R. Figueroa, A.V. Chadwick, J.H. Strange. J. Phys. C **11**, 55 (1978).
- [14] J.D. Oberschmidt, D. Lazarus. Phys. Rev. B **21**, 5823 (1980).
- [15] J. Schoonman. Solid State Ionics **1**, 121 (1980).
- [16] A.V. Chadwick. Solid State Ionics **8**, 209 (1983).
- [17] И.В. Мурин, О.В. Глумов, Ю.В. Амелин. ЖПХ **53**, 1474 (1980).
- [18] A. Roos, A.F. Aalders, J. Schoonman, A.F.M. Arts, H.W. de Wijn. Solid State Ionics **9–10**, 571 (1983).
- [19] A.V. Chadwick, D.S. Hope, G. Jaroszkiewicz, J.H. Strange. Fast ion transport in solids / Eds P. Vashishta, N. Mundy, G.K. Shenoy. Elsevier North Holland, Amsterdam (1979). P. 683.
- [20] V.V. Sinitsyn, O. Lips, A.B. Privalov, F. Fujara, I.V. Murin. J. Phys. Chem. Solids **64**, 1201 (2003).
- [21] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Сб. тез. Первого Российского кристаллографического конгресса. М. (2016). С. 413.
- [22] И.В. Степанов, П.П. Фефилов. Рост кристаллов. Изд-во АН СССР, М. (1957). С. 229.
- [23] В.А. Соколов. Тр. ГОИ **54**, 21 (1983).
- [24] Г.Г. Главин, Ю.А. Карпов. Завод. лаб. **30**, 306 (1964).
- [25] N.I. Sorokin, M.W. Breiter. Solid State Ionics **99**, 241 (1997).
- [26] S.N.S. Reddy, R.A. Rapp. J. Electrochem. Soc. **126**, 2023 (1979).
- [27] A. Roos, J. Schoonman. Solid State Ionics **13**, 205 (1984).
- [28] H.D. Wiemhofer, S. Harke, U. Vohrer. Solid State Ionics **40–41**, 433 (1990).
- [29] A.F. Privalov, O. Lips, F. Fujara. J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 4525 (2002).
- [30] F.H. Spedding, D.C. Henderson. J. Chem. Phys. **54**, 2476 (1971).
- [31] F.H. Spedding, B.J. Beaudry, D.C. Henderson, J. Moorman. J. Chem. Phys. **60**, 1578 (1974).
- [32] M. O'Keeffe, B.G. Hyde. Phil. Mag. **33**, 219 (1976).
- [33] Р.И. Ефремова, Э.В. Матизен. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. **2**, 3 (1970).
- [34] W. Shroter, J. Nolting. J. de Phys. **41**, 6 (1980).
- [35] O. Greis, M.S.R. Cader. Thermochim. Acta **87**, 145 (1985).
- [36] A.B. Lidiard. Crystals with the fluorite structure / Ed. W. Hayes. Clarendon Press, Oxford (1974). P. 101.
- [37] С.Х. Айтъян, А.К. Иванов-Шиц. ФТТ **32**, 1360 (1990).
- [38] S.M. Shapiro. Superionic conductors / Eds G.D. Mahan, W.L. Roth. Plenum Press, N.Y. (1976). P. 261.
- [39] W.H. Zachariasen. Acta Cryst. **1**, 265 (1948).
- [40] W. Bollmann. Cryst. Res. Technol. **16**, 1039 (1981).
- [41] P.W.M. Jacobs, S.H. Ong. Cryst. Lattice Defects **8**, 177 (1980).
- [42] J. Schoonman, G. Oversluizen, K.E.D. Wapenaar. Solid State Ionics **1**, 211 (1980).
- [43] P.E. Ngoepe, W.M. Jordan, C.R. Catlow, J.D. Comins. Phys. Rev. B. **41**, 3815 (1990).
- [44] O. Greis, D.J.M. Bevan. J. Solid State Chem. **24**, 113 (1978).
- [45] Н.Б. Болотина, Т.С. Черная, А.И. Калюканов, И.А. Верин, Н.И. Сорокин, Л.Е. Фыкин, Н.Н. Исакова, Б.П. Соболев. Кристаллография **60**, 391 (2015).
- [46] О.Н. Хрыкина, Н.И. Сорокин, И.А. Верин, Н.Б. Болотина, Б.П. Соболев. Кристаллография **62**, 559 (2017).
- [47] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М. Брайтер. ФТТ **44**, 272 (2002).
- [48] Н.И. Сорокин. Электрохимия **41**, 1015 (2005).
- [49] M. O'Keeffe. Science **180**, 1276 (1973).

Редактор Т.Н. Василевская