КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 3, с. 445–450

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 544.622; 546.161

ВЕРХНЯЯ ГРАНИЦА ПОДВИЖНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ВО ФТОРИДНЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ СО СТРУКТУРАМИ ФЛЮОРИТА И ТИСОНИТА

© 2024 г. Н. И. Сорокин[1,*]

[1]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

*E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.10.2023 г.
После доработки 20.10.2023 г.
Принята к публикации 14.12.2023 г.

В рамках кристаллофизической модели рассчитаны максимальные значения подвижности и концентрации носителей заряда во фторидных суперионных проводниках, принадлежащих структурным типам флюорита (CaF_2, SrF_2, BaF_2, PbF_2) и тисонита (LaF_3). Показано, что верхние границы ионной проводимости, подвижности и концентрации носителей заряда в кристаллическом состоянии фторидных суперионников составляют 4 ± 1 См/см, (5 ± 1) × 10^{-3} см^2/(сВ) и (5 ± 2) × × 10^{21} см$^{-3}$ (10 ± 4% от общего количества ионов фтора) соответственно.

DOI: 10.31857/S0023476124030096, **EDN:** XOKVGL

ВВЕДЕНИЕ

Фториды, кристаллизующиеся в структурных типах флюорита (тип CaF_2) и тисонита (тип LaF_3), являются одними из лучших суперионных проводников с униполярной фтор-ионной электропроводностью [1–3]. Изучение их особенностей синтеза, дефектной структуры и свойств представляет особый интерес для химии и физики фторидов, фторидного материаловедения [4–6], сенсорики и химических источников тока [7–11].

Однако выполнение высокотемпературных электрофизических измерений фторидных кристаллов, находящихся в суперионном состоянии, затруднено из-за сильного негативного влияния реакции пирогидролиза на физические свойства неорганических фторидов в области высоких (T > 1000 K) температур. В настоящее время данные по высокотемпературной ионной проводимости доступны для ограниченного числа фторидных суперионных проводников [12–18].

Величина ионной проводимости кристаллов является интегральной характеристикой, зависящей от микроскопических параметров носителей заряда: подвижности и концентрации, частоты и расстояния прыжков, энтальпии активации ионного переноса. Для характеризации фторидных материалов с высокой анионной проводимостью важными параметрами являются максимальные значения подвижности (μ_{mob}) и концентрации (n_{mob}) носителей заряда, достигаемые в кристаллическом состоянии.

Цель настоящей работы – оценка предельной величины подвижности и концентрации ионных носителей в кристаллах фторидных суперионных проводников, принадлежащих структурным типам флюорита и тисонита.

РАСЧЕТ ПОДВИЖНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ВО ФТОРИДНЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ

Расчет проводили для фторидов LiF (структурный тип поваренной соли), CaF_2, SrF_2, BaF_2, PbF_2 (тип флюорита), LaF_3 (тип тисонита), а также в качестве сравнения для хлорида $SrCl_2$ (тип флюорита). Структурные характеристики кристаллов приведены в табл. 1. Параметры элементарной ячейки фторидов взяты из [19, 20].

Полная концентрация ионов фтора в кристаллических структурах фторидов равна

$$n_F = NZ/V_c, \quad (1)$$

где N – число фторов в химической формуле, Z – число формульных единиц, V_c – объем элементарной ячейки. Рассчитанные из структурных данных значения концентрации n_F для фторидов даны в табл. 1.

Таблица 1. Симметрия, число формульных единиц (Z), параметры элементарной ячейки (a, c) и концентрация ионов фтора (n_F) в кристаллах фторидных соединений

Кристалл	Симметрия	Параметры решетки, Å	Концентрация n_F, 10^{22} см$^{-3}$
LiF	$Fm\bar{3}m$ $Z = 4$	$a = 4.028$	6.12
CaF_2	$Fm\bar{3}m$ $Z = 4$	$a = 5.463$	4.91
SrF_2		$a = 5.800$	4.10
BaF_2		$a = 6.200$	3.36
β-PbF_2		$a = 5.940$	3.82
LaF_3	$P\bar{3}c1$ $Z = 6$	$a = 7.186$ $c = 7.350$	5.48
α-LuF_3	$P\bar{3}m1$ $Z = 1$	$a = 4.018$ $c = 4.150$	5.21
α-YF_3	$P\bar{3}m1$ $Z = 1$	$a = 4.117$ $c = 4.225$	4.84
$SrCl_2$	$Fm\bar{3}m$ $Z = 4$	$a = 6.978$	2.35

Постоянно-токовая электропроводность ионных кристаллов является макроскопической физической величиной, объединяющей микроскопические характеристики носителей заряда. В суперионных фторидных проводниках с униполярной анионной проводимостью она равна

$$\sigma_F = qn_{mob}\mu_{mob}, \quad (2)$$

где q, n_{mob} и μ_{mob} – заряд, концентрация и подвижность ионов проводимости соответственно. Для разделения вкладов в электропроводность σ_F от подвижности μ_{mob} и концентрации n_{mob} необходимо какую-либо из этих величин определить независимо. Отметим, что подвижность ионных носителей в суперионных кристаллах представляет самостоятельный научный интерес, поскольку характеризует микроскопическое движение ионов проводимости в кристаллической решетке по отношению к воздействию внешнего электрического поля. Предельные значения подвижности и концентрации ионных носителей определяют максимально достижимый уровень ионной электропроводности твердых тел.

В кристаллофизической модели “прыжкового” ионного транспорта (*anion motion by discrete jumps*) проводимость фторпроводящего кристалла и подвижность носителей заряда имеют вид [21]:

$$\sigma_F = \gamma q^2 l_h^2 n_{mob}(1-n/n_{mob})\nu_h/kT, \quad (3)$$

$$\mu_{mob} = \gamma q l_h^2(1-n/n_{mob})\nu_h/kT, \quad (4)$$

где γ – числовой множитель, n – концентрация структурных позиций для ионов фтора в кристалле, l_h и ν_h – длина и частота прыжков ионов фтора соответственно.

Частота прыжков ионных носителей равна

$$\nu_h = V/l_h, \quad (5)$$

где V – средняя скорость их движения. Полагая выполнение закона сохранения энергии, имеем

$$mV^2/2 = 3kT/2, \quad (6)$$

где масса иона фтора равна $m = 31.55 \times 10^{-27}$ кг = = 18.9984 а.е.м. Вблизи температуры плавления выполняется условие $n \gg n_{mob}$, тогда подвижность ионных носителей можно записать в виде

$$\mu_{mob} = \gamma q l_h \sqrt{(3/mkT)}. \quad (7)$$

Значения параметров n_{mob} и l_h определяются структурным механизмом ионного переноса в кристаллах.

Рассчитанные из уравнения (7) значения μ_{mob} для фторидов LiF, CaF_2, SrF_2, BaF_2, PbF_2, LaF_3 и хлорида $SrCl_2$ приведены в табл. 2. За температуру расчета принята температура плавления фторидов [14]. Структурные характеристики фторидных кристаллов взяты из [19, 20, 22, 23].

С другой стороны, подвижность носителей заряда можно оценить из уравнения Нернста–Эйнштейна, связывающего подвижность μ_F и коэффициент диффузии ионов фтора D_F:

$$\mu_{mob} = qD_F/kT, \quad (8)$$

Таблица 2. Расчет подвижности ионных носителей заряда во фторидных кристаллах

Кристалл	Температура T_{fus}, K [19]	Расстояние l_h(F–F), Å [19, 20, 22, 23]	Диффузия D_F, 10^{-5} см^2/с	Подвижность μ_{mob}, 10^{-3} см^2/(сВ)	
				по (7)	по (8)
LiF	1121	2.014		4.2	
CaF_2	1691	2.731	3.84 ± 0.05 [13] 2.6 (1590 K) [24]	4.6	2.6 1.9
SrF_2	1737	2.900		4.9	
BaF_2	1627	3.100	8.8 [25]	5.4	6.3
β-PbF_2	1098	2.970		6.3	
LaF_3	1773	2.997		5.0	
$SrCl_2$	1148	3.489		5.3	

Таблица 3. Расчет концентрации ионных носителей заряда во фторидных кристаллах

Кристалл	Температура T_{fus}, K [19]	Проводимость σ, См/см	Концентрация	
			n_{mob}, см$^{-3}$	n_{mob}/n_F, %
LiF	1121	0.002 [16]	3×10^{18}	5×10^{-3}
CaF_2	1691	3.2 [14, 16] 3.45 ± 0.30 [18] 3.56 [17] 4.0 [12] 5.1 ± 0.2 [13]	$(4.3–6.9) \times 10^{21}$	8.9–14.1
SrF_2	1737	4 [14] 4.2 [12]	$(5.1–5.4) \times 10^{21}$	12.4–13.1
BaF_2	1627	3.9 [12]	4.5×10^{21}	13.4
β-PbF_2	1098	4 [15]	4.0×10^{21}	10.4
LaF_3	1773	2.6 [28]	3.2×10^{21}	5.9
α-LuF_3	1455	2.6 [16]		
α-YF_3	1425	0.5 [16]		
$SrCl_2$	1148	1.3 [12] 1.8 [14]	$(1.5–2.1) \times 10^{21}$	6.5–9.0

где k – постоянная Больцмана, T – температура. В уравнении (8) исходными данными служат значения коэффициента диффузии ионов F^- при температуре плавления, полученные в основном методом молекулярной динамики.

Предельные значения коэффициента диффузии ионов фтора в супериониках CaF_2 и BaF_2 [13, 24, 25] равны $D_F = 10^{-5}–10^{-4}$ см^2/с. Отметим, что эти значения D_F хорошо совпадают с коэффициентами диффузии ионов фтора в расплавах. Вопрос предельной величины коэффициента диффузии в суперионных проводниках подробно рассматривался в [26]. С учетом диффузионных данных [13, 24, 25] рассчитанные по уравнению (8) значения μ_{mob} для кристаллов CaF_2 и BaF_2 приведены в табл. 2. Из данных таблицы следует, что верхняя граница μ_{mob} в кристаллическом состоянии фторидных суперионных проводников составляет $(5 \pm 1) \times 10^{-3}$ см^2/(сВ).

В табл. 3 приведены экспериментальные данные по проводимости для рассматриваемых фторидных соединений LiF, CaF_2, SrF_2, BaF_2, PbF_2, LaF_3 и хлорида $SrCl_2$, а также даны кондуктометрические данные [16] для высокотемпературных модификаций α-LuF_3, α-YF_3 (структурный тип α-UO_3 [27]). К сожалению, кристаллические модификации α-LuF_3 и α-YF_3 не закаливаются, поэтому их высокотемпературные структурные исследования не проводили. Можно видеть, что верхняя граница проводимости носителей заряда в кристаллическом состоянии суперионных фторидов составляет 4 ± 1 См/см.

Таблица 4. Проводимость, подвижность и концентрация ионных носителей заряда во флюоритовой модификации β-PbF_2 и твердых растворах на ее основе

Кристалл	Температура T, K	Проводимость σ, См/см	Подвижность μ_{mob}, см^2/(сВ)	Концентрация n_{mob}, см$^{-3}$
β-PbF_2 T_{fus} = 1098 K [19]	1098	4 [15]	6.3×10^{-3}	4.0×10^{21}
$Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ T_{fus} = 1018 K [40]	873	2.5 [36, 37]	3.1×10^{-3}[38]	5.1×10^{21} [38]
$Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$ T_{fus} = 1023 K [41]	873	1.2 [36, 37]	3.7×10^{-3} [39]	2.0×10^{21} [39]
β-$PbSnF_4$* T_{fus} = 663 K [42, 43]	597	0.2 [36]		

*Тетрагональное искажение флюоритовой структуры.

С учетом рассчитанных значений μ_{mob} из уравнения (2) можно оценить концентрацию носителей заряда и сравнить ее с общей концентрацией ионов фтора в кристаллах. Расчеты показывают, что концентрация носителей заряда равна $(5 \pm 2) \times \times 10^{21}$ см$^{-3}$ или 10 ± 4% от общего количества ионов фтора.

Согласно полученным результатам модель "расплавленной подрешетки ионов проводимости" (*cooperative liquid-like diffusion*, *sub-lattice melting*) [21]) для фторидных суперионных проводников не справедлива. Основу этой модели составляет положение, что высокая ионная проводимость твердых тел обусловлена переходом подрешетки ионов проводимости в "расплавленное" состояние, при этом другие подрешетки остаются в "жестком" кристаллическом состоянии. В рамках такого подхода концентрация n_{mob} мобильных ионов фтора должна составлять 100% от их содержания во фторидных кристаллах. Благодаря проведенным расчетам выявлено, что во фторидных суперионных кристаллах при плавлении концентрация носителей заряда меньше на порядок величины. Этот вывод хорошо согласуется с термодинамическими расчетами [29–31] концентрации носителей заряда для анионных и катионных проводников, согласно которым относительная концентрация носителей заряда в ионных кристаллах при плавлении составляет 10–20%.

При высоких температурах разупорядочение анионной подрешетки фторидных кристаллов со структурами флюорита и тисонита является причиной появления высокой фтор-ионной проводимости, при этом катионная подрешетка остается упорядоченной и не участвует в ионном транспорте. В [32] высказана гипотеза, что строение анионных подрешеток гетеровалентных твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M = Ca, Sr, Ba; R – редкоземельные элементы) при комнатных температурах и их флюоритовых матриц MF_2 при высоких температурах близки. Активно проводятся исследования дефектной структуры кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (обзоры [4, 33, 34] и ссылки в них). Попытки сохранить до комнатной температуры высокотемпературное разупорядоченное состояние кристаллов MF_2 методами термической обработки (закалкой) были неудачными. Непосредственно высокотемпературные структурные исследования [35, 36] выполнены только для флюоритовой модификации β-PbF_2.

В табл. 4 приведены высокотемпературные данные по проводимости, подвижности и концентрации ионных носителей для флюоритовой модификации β-PbF_2 и твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ и $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ на ее основе. Кристаллы $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ и $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ являются одними из лучших фторпроводящих суперионных проводников. Можно видеть, что максимальные значения подвижности и концентрации дефектов в твердых растворах того же порядка, что и во флюоритовой матрице. Полученные данные подтверждают высказанную в [32] гипотезу, что анионную подрешетку твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ и $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ можно рассматривать как стабилизированную изоморфными замещениями высокотемпературную разупорядоченную (по анионам) форму матрицы β-PbF_2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитана предельная величина подвижности ионов фтора в ионных кристаллах LiF (структурный тип NaCl), CaF_2, SrF_2, BaF_2, PbF_2 (структурный тип флюорита) и LaF_3 (тип тисонита). Расчеты выполнены в рамках кристаллофизической модели "прыжкового" ионного переноса. Верхняя граница подвижности, концентрации носителей заряда и ионной проводимости в суперионных фторидах составляют $(5 \pm 1) \times 10^{-3}$ см^2/(сВ), $(5 \pm 2) \times$

$\times 10^{21}$ см$^{-3}$ и 4 ± 1 См/см соответственно. Полученные результаты будут способствовать пониманию процессов электропереноса во фторидных материалах с высокой анионной проводимостью.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 1000 с.
2. *Preishuber-Pflugl F., Wilkening M.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 8675. https:/doi.org/10.1039/c6dt00944a
3. *Duvel A., Bendnarcik J., Sepelak V., Heitjans P.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 7117. https:/doi.org/10.1021/ jp410018t
4. *Suluanova E.A., Sobolev B.P.* // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 3762. https:/doi.org/10.1039/d2ce00280a
5. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 1. С. 53. https:/doi.org/10.21883/FTT.2019.01.46893.181
6. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 701. https:/doi.org/10.1134/S0023476119050199
7. *Anji Reddy M., Fichtner M.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059. https:/doi.org/10.1039/c1jm13535
8. *Karkera G., Anji Reddy M., Fichtner M.* // J. Power Sources. 2021. V. 481. P. 228877. https:/doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228877
9. *Xiao A.W., Galatolo G., Pasta M.* // Joule. 2021. V. 5. P. 2823. https:/doi.org/1016/j.joule.2021.09.016
10. *Fergus J.W.* // Sensors and Actuators. 1997. V. 42. P. 119.
11. *Sotoudeh M., Baumgart S., Dillenz M. et al.* // ChemRxiv. 2023. https:/doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-26618
12. *Voronin V.M., Volkov S.V.* // J. Phys. Chem. Solids. 2001. V. 62. P. 1349.
13. *Evangelakis G.A., Pontikis V.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 4. P. 3180.
14. *Derrington C.E., Lindher A., O’Keeffe M.* // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. № 2. P. 171.
15. *Derrington C.E., O’Keeffe M.* // Nature Phys. Sci. 1973. V. 246. № 19. P. 44.
16. *O’Keeffe M.* // Science. 1973. V. 180. P. 1276.
17. *Baak T.* // J. Chem. Phys.1958. V. 29. P. 1195.
18. *Ure R.W.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1363.
19. *Sobolev B.P.* The rare earth trifluorides. Pt. 1. The temperature chemistry of the rare earth trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow and Institut d’Estudis Catalans, Barcelona. 2000. 520 p.
20. *Гарашина Л.С., Соболев Б.П., Александров В.Б., Вишняков Ю.С.* // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 2. С. 294.
21. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
22. *Mansmann M.* // Z. Kristallgr. 1965. B. 122. S. 375.
23. *Belzner A., Schulz H., Heger G.* // Z. Kristallgr. 1994. B. 209. S. 239.
24. *Jacucci G., Rahman A.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 9. P. 4117.
25. *Айтьян С.Х., Иванов-Шиц А.К.* // ФТТ. 1990. Т. 32. № 5. С. 1360.
26. *O’Keeffe M.* // Fast ion transport in solids / Ed. Van Gool W. Amsterdam: North-Holland, 1973. P. 165.
27. *Соболев Б.П., Гарашина Л.С., Федоров П.П. и др.* // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 4. С. 751.
28. *Воронин В.М., Волков С.В.* // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 1. С. 54.
29. *Chadwick A.V.* // Solid State Ionics. 1983. V. 8. P. 209.
30. *Bollmann W.* // Cryst. Res. Technol. 1992. V. 27. № 5. P. 661.
31. *Bollmann W., Uvarov N.F., Hairetdinov E.F.* // Cryst. Res. Technol. 1989. V. 24. № 4. P. 421.
32. *Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // J. Less-Common Metals. 1979. V. 63. P. 31.
33. *Sobolev B.P.* The rare earth trifluorides. Pt. 2. Introduction to materials science of multicomponent metal fluoride crystals. Institute of Crystallography, Moscow and Institut d’Estudis Catalans, Barcelona. 2001. 460 p.
34. *Сорокин Н.И., Голубев А.М., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 275.
35. *Koto K., Schulz H., Huggins R.A.* // Solid State Ionics. 1981. V. 3–4. P. 381.
36. *Shapiro S.M., Reidinger F.* // Physics of Superionic Conductors / Ed. Salamon M.B. Berlin: Springer, 1979. P. 45.
37. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М.* // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 1506.
38. *Сорокин Н.И.* // ФТТ. 2022. Т. 64. № 7. С. 847.
39. *Сорокин Н.И.* // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 1325.
40. *Сорокин Н.И.* // ФТТ. 2018. Т. 60. С. 710.
41. *Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Соболев Б.П.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 12. С. 2653.
42. *Федоров П.И., Трновцова В., Мелешина В.А. и др.* // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. С. 406.
43. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404.

UPPER LIMIT OF MOBILITY AND CONCENTRATION OF CHARGE CARRIERS IN FLUORIDE SUPERIONIC CONDUCTORS WITH FLUORITE AND TYSONITE STRUCTURES

© 2024 N. I. Sorokin[a,*]

[a] *Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," 119333 Moscow, Russia*

**e-mail: nsorokin1@yandex.ru*

Within the framework of a crystal-physical model, the maximum values of mobility and concentration of charge carriers in fluoride superionic conductors belonging to the structural types of fluorite (CaF_2, SrF_2, BaF_2, PbF_2) and tysonite (LaF_3) were calculated. It has been shown that the upper limit of ionic conductivity, mobility and charge carrier concentration in the crystalline state of fluoride superionics is 4 ± 1 S/cm, $(5 \pm 1) \times 10^{-3}$ cm^2/(cB) и $(5 \pm 2) \times 10^{21}$ cm^{-3} (10 ± 4% of the total fluoride ions), respectively.