

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.135.4

### ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ ( $R = La-Lu, Y$ ) СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА ПО ПРОВОДИМОСТИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

© 2019 г. Н. И. Сорокин<sup>1,\*</sup>, Б. П. Соболев<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\* E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.05.2018 г.

После доработки 07.05.2018 г.

Принята к публикации 28.06.2018 г.

Оптимизация составов нестехиометрических фаз  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  (тип  $CaF_2$ ,  $R$  – редкоземельные элементы) по ионной проводимости и термической устойчивости базируется на температурных измерениях электропроводности монокристаллов в зависимости от их ионного радиуса  $R^{3+}$  и содержания  $RF_3$  и на исследовании фазовых диаграмм систем  $CdF_2-RF_3$ . Показано, что из изученных 30 составов кристаллов  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  проводимость двадцати превышает условный предел  $\sigma_{500\text{ К}} = 10^{-5}$  См/см, ниже которого применение твердых электролитов в электрохимических устройствах считается нежелательным из-за недостаточной проводимости. Максимальные значения проводимости  $\sigma_{500\text{ К}} = (3.0-3.2) \times 10^{-4}$  См/см и  $\sigma_{293\text{ К}} = (1.5-2.3) \times 10^{-8}$  См/см имеют твердые электролиты с  $R = Ho, Er, Tm, Yb$  и  $x = 0.22-0.27$ .

DOI: 10.1134/S0023476119050205

#### ВВЕДЕНИЕ

В [1, 2] был рассмотрен прием нарушения стехиометрии гетеровалентными изоморфными замещениями в катионном мотиве структурного типа флюорита ( $CaF_2$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) ионов  $M^{2+}$  ( $M$  – щелочноземельные элементы Ca, Sr, Ba – ПЗЭ) на  $R^{3+}$  ( $R$  – редкоземельные элементы Sc, Y, La–Lu – РЗЭ) для оптимизации качественного и количественного состава фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $x$  – мольная доля  $RF_3$ ) по максимальной величине ионной проводимости  $\sigma_{dc}$  ( $dc$  – direct current) и термической устойчивости монокристаллов. Полученные значения  $\sigma_{dc}$  при 500 К для наиболее проводящих составов флюоритовых фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  с  $M = Sr, Ba, R = La-Nd$  и  $x = 0.3-0.5$  достигают  $\sigma_{500\text{ К}} = 10^{-4}-10^{-3}$  См/см [3–7], и их можно отнести к среднетемпературным (200–500°C) фторпроводящим твердым электролитам (ФТЭЛ).

В настоящей работе продолжено изучение оптимизации состава флюоритовых ФТЭЛ  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  по проводимости и термической устойчивости для кристаллов еще одного семейства нестехиометрических фаз  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  на основе кристаллической матрицы  $CdF_2$  флюоритовой структуры со свойствами, отличающимися от дифторидов ПЗЭ.

Во всех 16 системах  $CdF_2-RF_3$  ( $R = 16$  РЗЭ: Sc, Y, La–Lu, без учета Pm), сводка фазовых диаграмм которых содержится в [8], образуются области гомогенности флюоритовых нестехиометрических фаз  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ . Они различаются по составу, термическому поведению (характеру плавления и температурной зависимости растворимости  $RF_3$  в  $CdF_2$ ) и другим физико-химическим характеристикам.

До наших работ электропроводность флюоритовых фаз  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  практически всегда исследовалась на поликристаллических образцах, полученных методом твердофазного синтеза [9, 10]. В этих исследованиях необходимо для поликристаллов разделение вкладов внутризеренной (объемной) и межзеренной (поверхностной) проводимостей, как правило, не делалось.

Поскольку основной компонент  $CdF_2$ , входящий в состав нестехиометрических фаз, обладает высоким давлением паров, это затрудняет рост кристаллов  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  из расплава. Критическими факторами получения таких монокристаллов также являются загрязнение кислородом исходных  $RF_3$  и пиролиз компонентов (изоморфное вхождение кислорода) в процессе роста кристаллов.

Систематическое выращивание монокристаллов  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  [11, 12] из расплава методом на-

правленной кристаллизации Бриджмена было проведено только в Институте кристаллографии РАН в рамках программы по получению многокомпонентных фторидных материалов и исследованию их структуры и свойств.

Проведенные температурные кондуктометрические исследования флюоритовых фаз  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  [6, 13–16] базируются на измерениях монокристаллов из областей гомогенности этих фаз. Полученные кондуктометрические результаты на монокристаллах (характеризующие истинную ионную проводимость нестехиометрических фаз) позволили предпринять оптимизацию составов флюоритовых ФТЭЛ на основе матрицы  $CdF_2$ , обладающих высокими значениями  $\sigma_{dc}$ .

Целью работы является оптимизация состава кристаллов семейства флюоритовых нестехиометрических фаз  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  по проводимости и термической стабильности для выбора перспективных ФТЭЛ для полностью твердотельных электрохимических устройств.

### ФЛЮОРИТОВАЯ МАТРИЦА $CdF_2$

Катионы в  $MF_2$  со структурой флюорита не ограничиваются ШЗЭ. В этом типе структуры кристаллизуется также фторид кадмия  $CdF_2$ . Кадмий отличается от стронция (ШЗЭ, предшествующего ему во II группе Периодической системы) принадлежностью к побочной подгруппе этой группы. Это выражается в появлении между орбиталями  $4s^2p^6$  (оболочка криптона) и  $5s^2$  еще десяти ( $4d^{10}$ ) электронов. Рост заряда ядра от Sr к Cd на 10 единиц вызывает сжатие остова атома. В результате размеры иона  $Cd^{2+}$  существенно меньше размеров  $Sr^{2+}$ , несмотря на рост общего числа электронных оболочек. Следствием этого является более высокое поляризующее действие ионов побочной подгруппы, чем главной. Возникает направленность валентных связей, уменьшается степень ее ионности, растет склонность к образованию слоистых структур и другие нетипичные для химических соединений элементов главной подгруппы эффекты.

Одним из таких эффектов, который непосредственно проявляется на фазовых диаграммах систем  $CdF_2-RF_3$ , является резкое уменьшение температуры плавления  $CdF_2$  ( $1075 \pm 5^\circ C$ ) по сравнению с  $CaF_2$  ( $1418 \pm 5^\circ C$ ) и  $SrF_2$  ( $1464 \pm 5^\circ C$ ) — самого тугоплавкого из фторидов ШЗЭ. Падение температуры плавления  $CdF_2$  почти на  $400^\circ C$  — свидетельство того, что структурный тип флюорита резко теряет термическую стабильность при переходе от фторидов ШЗЭ (II группа, главная подгруппа Периодической системы элементов) к фториду кадмия (II группа, побочная подгруппа).

По геометрии решеток базовых компонентов  $MF_2$  фторид кадмия имеет самый малый параметр решетки ( $a = 5.388 \text{ \AA}$ ) среди всех флюоритовых дифторидов и наиболее близок к параметру  $CaF_2$  ( $a = 5.463 \text{ \AA}$ ). Можно полагать, что фазовый состав продуктов взаимодействия с  $RF_3$  будет близок для рядов систем  $CdF_2-RF_3$  и  $CaF_2-RF_3$ .

Положение кадмия в побочной подгруппе Периодической системы элементов и специфические характеристики иона  $Cd^{2+}$  (и соответственно  $CdF_2$ ) среди флюоритовых  $MF_2$  с ШЗЭ должны проявиться в дефектной структуре и свойствах нестехиометрических флюоритовых фаз  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ , остающихся, несмотря на сказанное выше, основными продуктами взаимодействия  $CdF_2$  с  $RF_3$ .

Если опираться на геометрический фактор при изоморфных замещениях, есть все основания полагать дефектное (кластерное) строение нестехиометрических флюоритов  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  и  $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$  одинаковым. Однако это не так, хотя размеры  $Ca^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  практически равны. Это видно из структурных исследований  $Cd_{1-x}Y_xF_{2+x}$  [17] и  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  [18], обладающих разной дефектной структурой.

Химическая специфика кристаллической матрицы  $CdF_2$  представляет интерес для установления связи свойств нестехиометрических флюоритов с ионной проводимостью как наиболее “чувствительным” к нарушениям стехиометрии свойством. Уникальной особенностью  $CdF_2$  (единственного из флюоритовых  $MF_2$ ), важной для электрохимических применений, является приобретение кристаллами полупроводниковых свойств ( $n$ -тип электронной проводимости) при обработке их парами металлов [19]. В этой же работе получены нестехиометрические фазы  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  с  $R = La-Lu, Y, Sc$  и показано, что получение электронной проводимости возможно не со всеми  $R$ .

Кристаллы фторидов с ионно-электронной проводимостью встречаются редко. Одним из них является найденный авторами  $Cd_{0.95}In_{0.05}F_{2.05}$  [13]. Такие кристаллы представляют интерес как фторные электроды в полностью твердотельных химических источниках тока.

Температура — фактор, в сильной степени влияющий на ионный перенос. Транспорт ионов в объеме кристаллов становится эффективным после их нагрева до температуры, ниже которой объемная диффузия “заморожена”. С уменьшением температуры плавления порог активации объемной диффузии (электропроводности) в ионных кристаллах снижается. Поиск новых фторпроводящих кристаллических матриц следует вести среди относительно низкоплавких фторидов, которым принадлежит  $CdF_2$ . Низкой ве-

личине температуры плавления матрицы  $\text{CdF}_2$  соответствуют и более низкие характеристики плавкости для фаз  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  (по сравнению с их ШЗЭ-аналогами).

### ОПТИМИЗАЦИЯ ПО ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ И ПРОВОДИМОСТИ ФТЭЛ $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$

Для анализа термической стабильности фаз  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  необходимо использовать фазовые  $T$ - $x$ -диаграммы систем  $\text{CdF}_2$ - $\text{RF}_3$ . Полный ряд фазовых диаграмм систем  $\text{CdF}_2$ - $\text{RF}_3$  со всеми РЗЭ, кроме Рт и Еи, приведен в [8, 20]. Флюоритовые нестехиометрические фазы  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  образуются во всех системах  $\text{CdF}_2$ - $\text{RF}_3$ . Области гомогенности фаз и их температурное поведение меняются по ряду РЗЭ. Эти изменения прослеживаются по фазовым диаграммам, однако привести их здесь полностью нецелесообразно, поскольку доступен ограниченный объем информации об объектах электрофизических исследований — изученных кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ . Они характеризуются прежде всего составами, которые приведены в таблице 1.

На рис. 1а исследованным составам кристаллов соответствуют точки 1. На рис. 1б схематически представлена типичная фазовая диаграмма системы  $\text{CdF}_2$ - $\text{YF}_3$ . На ней номерами показаны точки в областях гомогенности флюоритовых фаз, изменения составов которых по ряду РЗЭ прослеживаются на рис. 1а.

Изменение максимальных содержаний  $\text{RF}_3$  по ряду РЗЭ, соответствующих эвтектическим температурам, показано на рис. 2а точками 2 (перечеркнутые кружки). Характер изменения по ряду РЗЭ предельных растворимостей  $\text{RF}_3$  в матрице  $\text{CdF}_2$  отличается от наблюдавшегося для флюоритовых фаз на основе  $\text{MF}_2$  с катионами ШЗЭ.

В нестехиометрических кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  фиксируется предел насыщения флюоритовой структуры ионами РЗЭ, зависящий от ионных радиусов  $\text{R}^{3+}$ . Такого поведения растворимости по ряду РЗЭ не наблюдалось ни в одном ряду систем  $\text{MF}_2$ - $\text{RF}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Как видно из рис. 1а, ширина областей гомогенности фаз  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  при эвтектических температурах изменяется с уменьшением ионного радиуса  $\text{R}^{3+}$ , от лантана до лютеция, проходя через максимум (34 мол. %  $\text{RF}_3$ ) для  $R = \text{Tb}, \text{Dy}$  (рис. 1а). Предельная растворимость уменьшается от максимальной до 13 и 28 мол. % для фторидов лантана и лютеция соответственно.

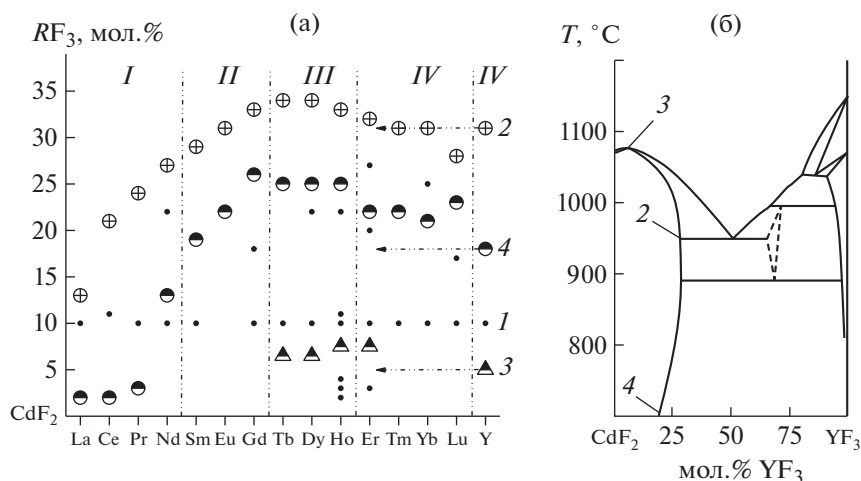
Термическая стабилизация структурного типа флюорита у  $\text{CdF}_2$  введением гетеровалентных катионов  $\text{R}^{3+}$  намного ниже такого эффекта для

**Таблица 1.** Значения  $A$  и  $\Delta H_\sigma$  для монокристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  в уравнении Аррениуса–Френкеля  $\sigma_{dc}T = A \exp(-\Delta H_\sigma/kT)$

Образец	Состав кристалла	$T$ , К	$A$ , См/см К	$\Delta H_\sigma$ , эВ
1	$\text{CdF}_2$	553–675	$5 \times 10^{12}$	1.6
2	$\text{Cd}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	425–726	$3.3 \times 10^6$	0.89
3	$\text{Cd}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	420–703	$2.9 \times 10^6$	0.89
4	$\text{Cd}_{0.89}\text{Ce}_{0.11}\text{F}_{2.11}$	388–467	$4.0 \times 10^5$	0.755
5	$\text{Cd}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	453–703	$2.0 \times 10^6$	0.87
6	$\text{Cd}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	446–650	$5.4 \times 10^6$	0.92
7	$\text{Cd}_{0.78}\text{Nd}_{0.22}\text{F}_{2.22}$	376–468	$4.1 \times 10^5$	0.759
8	$\text{Cd}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	449–648	$2.3 \times 10^6$	0.85
9	$\text{Cd}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	446–650	$5.5 \times 10^6$	0.89
10	$\text{Cd}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{F}_{2.18}$	375–467	$5.5 \times 10^5$	0.714
11	$\text{Cd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	449–726	$5.5 \times 10^6$	0.87
12	$\text{Cd}_{0.75}\text{Tb}_{0.25}\text{F}_{2.25}$	335–468	$1.5 \times 10^5$	0.648
13	$\text{Cd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	412–729	$4.7 \times 10^6$	0.85
14	$\text{Cd}_{0.78}\text{Dy}_{0.22}\text{F}_{2.22}$	366–470	$3.2 \times 10^5$	0.646
15	$\text{Cd}_{0.98}\text{Ho}_{0.02}\text{F}_{2.02}$	323–723	$4.5 \times 10^5$	0.813
16	$\text{Cd}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{F}_{2.03}$	323–573	$3.9 \times 10^5$	0.78
17	$\text{Cd}_{0.96}\text{Ho}_{0.04}\text{F}_{2.04}$	323–573	$6.8 \times 10^5$	0.80
18	$\text{Cd}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	449–726	$4.7 \times 10^6$	0.83
19	$\text{Cd}_{0.89}\text{Ho}_{0.11}\text{F}_{2.11}$	323–573	$3.5 \times 10^5$	0.747
20	$\text{Cd}_{0.78}\text{Ho}_{0.22}\text{F}_{2.22}$	335–468	$3.6 \times 10^5$	0.634
21	$\text{Cd}_{0.97}\text{Er}_{0.03}\text{F}_{2.03}$	323–573	$3.8 \times 10^5$	0.863
22	$\text{Cd}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	434–626	$2.3 \times 10^6$	0.77
23	$\text{Cd}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{F}_{2.2}$	323–523	$1.6 \times 10^5$	0.644
24	$\text{Cd}_{0.73}\text{Er}_{0.27}\text{F}_{2.27}$	335–468	$4.2 \times 10^5$	0.637
25	$\text{Cd}_{0.9}\text{Tm}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	438–726	$1.8 \times 10^6$	0.77
26	$\text{Cd}_{0.78}\text{Tm}_{0.22}\text{F}_{2.22}$	366–470	$2.7 \times 10^5$	0.617
27	$\text{Cd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	520–648	$1.2 \times 10^7$	0.86
28	$\text{Cd}_{0.75}\text{Yb}_{0.25}\text{F}_{2.25}$	333–467	$3.4 \times 10^5$	0.627
29	$\text{Cd}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	554–725	$5.4 \times 10^6$	0.82
30	$\text{Cd}_{0.83}\text{Lu}_{0.17}\text{F}_{2.17}$	354–467	$1.1 \times 10^6$	0.638
31	$\text{Cd}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	293–489	$2.8 \times 10^6$	0.78

флюоритовых фаз на основе фторидов ШЗЭ. По данным дифференциально-термического анализа максимумы на кривых плавкости флюоритовых фаз  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  наблюдаются для  $R = \text{Sm} - \text{Er}, \text{Y}$  (рис. 1а, точки 3 — наполовину зачерненные треугольники). Превышение температуры максимума над температурой плавления  $\text{CdF}_2$  составляет всего 5°C, что сравнимо с погрешностью эксперимента.

Равновесные при эвтектических температурах фазы  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  с понижением температуры частично распадаются. Составы насыщенных



**Рис. 1.** Флюоритовые нестехиометрические фазы  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  в системах  $CdF_2-RF_3$  (а): 1 – составы с изученными электрофизическими характеристиками (таблица); 2 – области гомогенности фаз  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  при эвтектических температурах; 3 – составы с конгруэнтным плавлением ( $R = Tb-Er, Y$ ); 4 – составы флюоритовых фаз, насыщенные при  $700^\circ C$  [8, 20]. Цифрами I–IV обозначены морфотропные подгруппы  $RF_3$ . Система  $CdF_2-YF_3$  (схематически) с указанием составов, отвечающих точкам 2–4 на рис. а (б).

флюоритовых фаз при  $700^\circ C$ , полученные для всех систем, показаны точками 4 на рис. 1а. Это поведение типично для твердых растворов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ). Однако его изменение по ряду РЗЭ не всегда выражено так

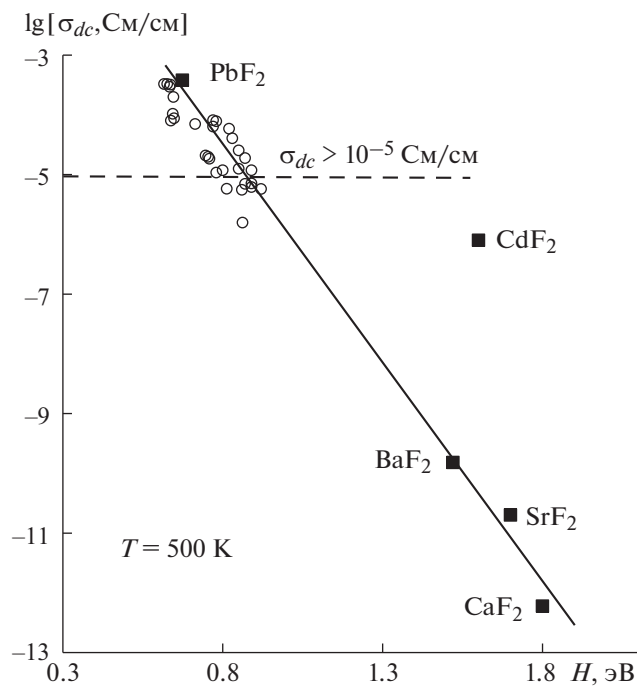
отчетливо, как наблюдается у фаз  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ . На рис. 1а можно видеть, что распад фаз  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  при фиксированной температуре ярко выражен для фаз с РЗЭ цериевой подгруппы и заторможен для РЗЭ второй половины ряда. Это налагает ограничения на возможность применения кристаллов  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ .

В системах с  $R = La-Pr$  (первая морфотропная подгруппа РЗЭ, обозначение I на рис. 1а) фазы  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  практически полностью распадаются при  $700^\circ C$  (точки 4 рис. 1а). При  $600^\circ C$  (при этой температуре исследованы не все системы) в системах с  $YbF_3$  и  $YF_3$  зафиксирован полный распад фаз  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ .

Наблюдается корреляция между максимальной растворимостью  $RF_3$  в  $CdF_2$  (точки 2 рис. 1а) и ростом термической устойчивости фаз  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  к распаду при охлаждении (точки 4 на рис. 1а). Обе характеристики приходятся на фазы с РЗЭ второй (обозначение II на рис. 1а) морфотропной подгруппы РЗЭ ( $R = Tb-No$ ).

Максимальная термическая устойчивость (составы с конгруэнтным плавлением – точки 3 на рис. 1а) наблюдается в системах с  $R = Tb-Er, Y$ . Как и растворимость  $RF_3$  в  $CdF_2$ , она приходится на РЗЭ середины ряда (третья и начало четвертой морфотропных подгрупп, обозначение III и IV на рис. 1а).

В [6, 13–16] было обнаружено, что при  $T > 500 K$  без принятия специальных мер предосторожности из-за протекания реакции пиролиза на поверхности монокристаллов образовывалась электропроводящая пленка, затрудняю-



**Рис. 2.** Зависимость проводимости  $\sigma_{500 K}$  от энthalпии активации ионного переноса  $\Delta H_\sigma$  для флюоритовых ФТЭЛ  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ . Квадратами показаны значения собственной проводимости флюоритовых матриц  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ) [13, 21–24].

шая определение объемного сопротивления. К образованию проводящего слоя CdO на поверхности кристаллов приводят мельчайшие следы воды в окружающей атмосфере. Очистка поверхностей образцов  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  ультразвуком, предварительное механическое удаление проводящего слоя с поверхности монокристаллов, измерение в потоке очищенного азота, использование широкого диапазона частот (для разделения вкладов объемного сопротивления монокристалла и сопротивления пленки) и некоторые другие специальные меры позволили впервые получить надежные данные по электрофизическим свойствам монокристаллов  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  в широком диапазоне температур (20–800°C) [14].

В табл. 1 приведены составы изученных кристаллов. На рис. 1а они показаны точками 1 – черными кружками. Можно видеть, что составы  $Cd_{0,9}R_{0,1}F_{2,1}$  (или близкие к ним) изучены для всего ряда РЗЭ. Концентрационные зависимости проводимости более детально исследованы для фаз  $Cd_{1-x}Ho_xF_{2+x}$  и  $Cd_{1-x}Er_xF_{2+x}$ . Для большинства РЗЭ имеются составы с высокими содержаниями  $RF_3$  (20–27 мол. %).

В табл. 1 приведены также значения предэкспоненциального множителя  $A$  и энthalпии активации ионного переноса  $\Delta H_\sigma$  для монокристаллов  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ , в уравнении Аррениуса–Френкеля  $\sigma_{dc}T = A \exp(-\Delta H_\sigma/kT)$ . В ряду кристаллов  $Cd_{0,9}R_{0,1}F_{2,1}$  (10 мол. %  $RF_3$ ) при переходе от La до Lu, Y множитель  $A$  практически не изменяется, а энthalпия активации  $\Delta H_\sigma$  уменьшается от 0.9 до 0.8 эВ. Это обуславливает рост  $\sigma_{500 K}$  от  $(6 \pm 1) \times 10^{-6}$  до  $(7 \pm 1) \times 10^{-5}$  См/см (в пределах одного порядка).

Концентрационная зависимость  $\sigma_{500 K}$  для нестехиометрических фаз  $Cd_{1-x}Ho_xF_{2+x}$  и  $Cd_{1-x}Er_xF_{2+x}$  является нелинейной (в виду близости ионных радиусов  $Ho^{3+}$  и  $Er^{3+}$  экспериментальные данные для этих фаз можно обрабатывать совместно). В области концентраций от 3 до 27 мол. %  $(Ho, Er)F_3$  значения  $\sigma_{500 K}$  возрастают в 200 раз, достигая  $\sigma_{500 K} = 3.2 \times 10^{-4}$  См/см для состава  $Cd_{0,73}Er_{0,27}F_{2,27}$ .

На рис. 2 показаны изменения  $\sigma_{500 K}$  двухкомпонентных кристаллов  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  с разным качественным ( $R$ ) и количественным составом ( $x$ ) в координатах “ $\lg \sigma_{500 K} - \Delta H_\sigma$ ”. Пунктирная горизонталь отмечает условную границу  $\lg[\sigma_{dc}] = -5$ , ниже которой применение ФТЭЛ в электрохимических устройствах считается нежелательным из-за их недостаточной проводимости. На рис. 2 для сравнения также приведены значения  $\sigma_{500 K}$  для собственной проводимости предельно чистых флюоритовых матриц  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ , флюоритовой модификации  $\alpha-PbF_2$  [21–24] и номиналь-

но чистого кристалла  $CdF_2$  [13]. Отметим, что электропроводность кристаллов  $CdF_2$  может содержать наряду с ионной составляющей значительную долю электронной составляющей [25, 26].

Из изученных 30 составов  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  проводимость двадцати превышает условный предел  $\sigma_{500 K} \approx 10^{-5}$  См/см (рис. 3). Максимальные значения  $\sigma_{500 K} = (3.0-3.2) \times 10^{-4}$  См/см имеют твердые электролиты  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  с  $R = Ho, Er, Tm, Yb$  и  $x = 0.22-0.27$ .

Ионная проводимость при комнатной (293 K) температуре для всех кристаллов низкая и не превышает  $\sigma_{293 K} < 2 \times 10^{-8}$  См/см.

Таким образом, по величине  $\sigma_{dc}$  нестехиометрические фазы  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  на основе флюоритовой матрицы  $CdF_2$  являются среднетемпературными ФТЭЛ, перспективными для использования в диапазоне температур 200–500°C. Однако следует заметить, что они легко гидролизуются в атмосферах, содержащих пары воды:  $CdF_2 + H_2O \rightarrow CdO + 2HF$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во флюоритовой матрице  $CdF_2$  дефектность проводящей анионной подрешетки задается термическими дефектами (антифренкелевские пары вакансии фтора–межузельный фтор) и зависит от термической предыстории исследуемых образцов. В нестехиометрических кристаллах  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  (на фоне термостимулированных дефектов) дефектность задается изменением состава гетеровалентными изоморфными замещениями в катионном мотиве. Концентрация “конституционных” дефектов на порядки выше концентрации термостимулированных дефектов, и конституционный тип дефектов может стабилизироваться по температуре (сохраняться при охлаждении кристалла).

Для практических целей важны следующие рекомендации. Нарушения стехиометрии флюоритовой матрицы  $CdF_2$  на уровне ~1 мол. % основного компонента  $RF_3$  и выше вызывают рост  $\sigma_{dc}$ , нивелирующий влияние неконтролируемых примесей и термостимулированных дефектов. Высокая чистота (по примесным элементам) реактивов  $RF_3$  не критична при производстве ФТЭЛ на основе  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ .

Использование в качестве матрицы  $CdF_2$  вместо матриц  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$  приводит к снижению температур, при которых реализуется высокая ионная проводимость. При поиске составов кристаллов  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  со значениями  $\sigma_{dc} > 10^{-5}$  См/см свою эффективность показал метод “конституционных” изменений стехиометрии (катионных изоморфных замещений) в структурном типе флюорита.

Оптимизация по термической стабильности на основе фазовых диаграмм систем  $\text{CdF}_2\text{--RF}_3$  включает в себя в качестве ФТЭЛ все фазы  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  с  $R = \text{La--Lu, Y}$ . Флюоритовые фазы  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  могут быть получены в монокристаллической форме.

Изменение качественного катионного состава привело к росту проводимости кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  (по сравнению с матрицей  $\text{CdF}_2$ ), позволившему выполнить оптимизацию составов новых ФТЭЛ для среднетемпературной области (200–500°C). Из изученных 30 составов  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  проводимость двадцати превышает условный предел  $\sigma_{500\text{K}} \approx 10^{-5}$  См/см для их применения как твердых электролитов в электрохимических устройствах. Максимальные значения  $\sigma_{500\text{K}} = (3.0\text{--}3.2) \times 10^{-4}$  См/см имеют твердые электролиты  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  с  $R = \text{Ho, Er, Tm, Yb}$  и  $x = 0.22\text{--}0.27$ .

Максимальная величина  $\sigma_{293\text{K}} = 2 \times 10^{-8}$  См/см кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  находится существенно ниже условного предела  $\sim 10^{-5}$  См/см для ФТЭЛ, работающих при комнатных температурах.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев Б.П., Сорокин Н.И.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 891.
2. *Сорокин Н.И., Голубев А.М., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 275.
3. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Solid State Ionics. 1989. V. 31. № 4. P. 253.
4. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Solid State Ionics. 1989. V. 31. № 4. P. 269.
5. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Solid State Ionics. 1990. V. 37. № 1–2. P. 125.
6. *Сорокин Н.И.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 7. С. 828.
7. *Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B.* // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials. V. 1. Междунар. сб. Progress in Fluorine Science / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
8. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of Rare Earth Trifluorides, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, Spain, 2000. 520 p.
9. *El Omari M., Reau J.M., Senegas J.* // Phys. Status Solidi. A. 1990. V. 121. P. 415.
10. *Hairetdinov E.F., Uvarov N.F., Reau J.M., Hagenmuller P.* // Physica. B. 1998. V. 244. P. 201.
11. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, Spain, 2001. 460 p.
12. *Бучинская И.И., Рыжова Е.А., Марычев М.О., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 3. С. 544.
13. *Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Сульянова Е.А., Соболев Б.П.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 5. С. 627.
14. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 8. С. 1506.
15. *Сорокин Н.И., Федоров П.П., Иванов-Шиц А.К., Соболев Б.П.* // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1537.
16. *Сорокин Н.И., Сульянова Е.А., Бучинская И.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 750.
17. *Сульянова Е.А., Шербаков А.П., Молчанов В.Н. и др.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 2. С. 235.
18. *Отрощенко Л.П., Александров В.Б., Быданов Н.Н. и др.* // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 3. С. 764.
19. *Weller P.F.* // Inorg. Chem. 1965. V. 4. № 11. P. 1545.
20. *Федоров П.П., Саттарова М.А., Жмурова З.И. и др.* // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 1. С. 194.
21. *Bollmann W., Reimann R.* // Phys. Status Solidi. A. 1973. V. 16. P. 187.
22. *Schoonman J., den Hartog H.W.* // Solid State Ionics. 1982. V. 7. P. 9.
23. *Figuroa D.R., Chadwick A.V., Strange J.H.* // J. Phys. C. 1978. V. 11. P. 55.
24. *Bonne R.W., Schoonman J.* // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 28.
25. *Tan Y.T., Kramp D.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 9. P. 3691.
26. *Obershmidt J., Lazarus D.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. № 12. P. 5823.