

УДК 546.161, 548.55, 536.21, 544.623

РОСТ КРИСТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$

© 2024 г. И. И. Бучинская^{1, *}, П. А. Попов², Н. И. Сорокин^{1, **}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

²Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского, ул. Бежицкая, 14, Брянск, 241036 Россия

*e-mail: buchinskayii@gmail.com

**e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.01.2024 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 22.02.2024 г.

Методом вертикальной направленной кристаллизации (Бриджмена) выращен монокристалл гетеро-валентного твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.1$ по шихте) со структурой флюорита, проведены исследования его фазового и элементного состава, определены кристаллографические параметры и изучена взаимосвязь тепло- и электропроводности. Состав твердого раствора изменяется от $x = 0.08$ в нижней части (в конусе) до 0.095 в верхней части кристалла. Обнаружено, что выращенный кристалл $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ обладает низкой теплопроводностью ($k = 0.7$ Вт/(мК) при 300 К), нетипичным для кристаллического состояния “стеклообразным” поведением теплопереноса, высокой фторионной электропроводностью ($\sigma_{dc} = 0.012$ См/м при 293 К) и невысокой энthalпией активации ионного переноса ($\Delta H_a = 0.378 \pm 0.005$ эВ). Такое поведение тепло- и электропроводности твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ обусловлено структурным разупорядочением фторной подрешетки, сохраняющимся при комнатной температуре, в результате гетеровалентных замещений катионов Pb^{2+} на Sc^{3+} . Проведено сравнение тепло- и электропроводящих свойств монокристаллов двухкомпонентных твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ (тип CaF_2) и однокомпонентных фторидов $\beta\text{-PbF}_2$ (тип CaF_2), ScF_3 (тип ReO_3).

Ключевые слова: фториды свинца, фторид скандия, твердые растворы, рост кристаллов, теплопроводность, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0002337X24050094, EDN: MWKMWY

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы на основе высокотемпературной формы $\beta\text{-PbF}_2$ со структурой флюорита (тип CaF_2 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$) являются перспективными материалами для ионики твердого тела и физики высоких энергий [1–6]. Одним из путей модификации однокомпонентных кристаллов $\beta\text{-PbF}_2$, приводящим к улучшению их свойств, является изменение состава (увеличение числа компонентов) с сохранением структурного типа флюорита. Для варьирования свойствами фторидных материалов представляют особенный ин-

терес гетеровалентные твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{La-Lu, Y, Sc}$), сохраняющие структуру флюорита в широких областях изменения содержания компонентов (десятки мол.% RF_3) [7].

В настоящее время остается актуальным поиск и синтез новых многофункциональных неорганических материалов с высокой и термически устойчивой фторионной проводимостью. В химии неорганических фторидов гетеровалентный изоморфизм может приводить к сильным изменениям физических свойств кристаллов. Обнару-

жено [6–11], что гетеровалентный твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ обладает суперионной (по ионам F^-) проводимостью. Это привлекло к нему и к системе $\text{PbF}_2\text{--ScF}_3$ пристальное внимание исследователей.

Конденсированная система $\text{PbF}_2\text{--ScF}_3$ [12–14] относится к простому эвтектическому типу с координатами эвтектики 26 ± 2 мол.% ScF_3 и 958 ± 5 К (рис. 1а). Температуры плавления PbF_2 и ScF_3 равны 1098 ± 5 и 1825 ± 3 К соответственно. Добавление ScF_3 к PbF_2 стабилизирует его флюоритовую (кубическую) форму, подавляя полиморфный переход, присущий PbF_2 , из флюоритовой (β) в катунитовую (α) модификацию. Область существования твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ при температуре, близкой к эвтектической, находится в пределах $0 \leq x \leq 0.16$ [12, 15]. Растворимость ScF_3 в матрице $\beta\text{-PbF}_2$ уменьшается с понижением температуры [16].

В Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова, основываясь на фазовой

диаграмме $\text{PbF}_2\text{--ScF}_3$, из расплава методом Бриджмена во фторирующей атмосфере (продукты пиролиза политетрафторэтилена) выращены крупные монокристаллы твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.07$ и 0.10) диаметром 1–1.5 и длиной 5–10 см [6, 8]. Поскольку коэффициент распределения скандия k_{Sc} существенно меньше 1, то при направленной кристаллизации происходит неравномерное распределение катионов Sc^{3+} по длине кристаллической булы. В результате выращенные направленной кристаллизацией расплава кристаллы имеют большую неоднородность состава по длине. На образцах, вырезанных из таких кристаллов, были проведены исследования ионного транспорта (импедансная спектроскопия, [6, 8–10]).

В Институте кристаллографии также были получены из расплава методом Бриджмена монокристаллы индивидуальных фторидов $\beta\text{-PbF}_2$ (тип CaF_2), ScF_3 и проведены исследования ионной проводимости

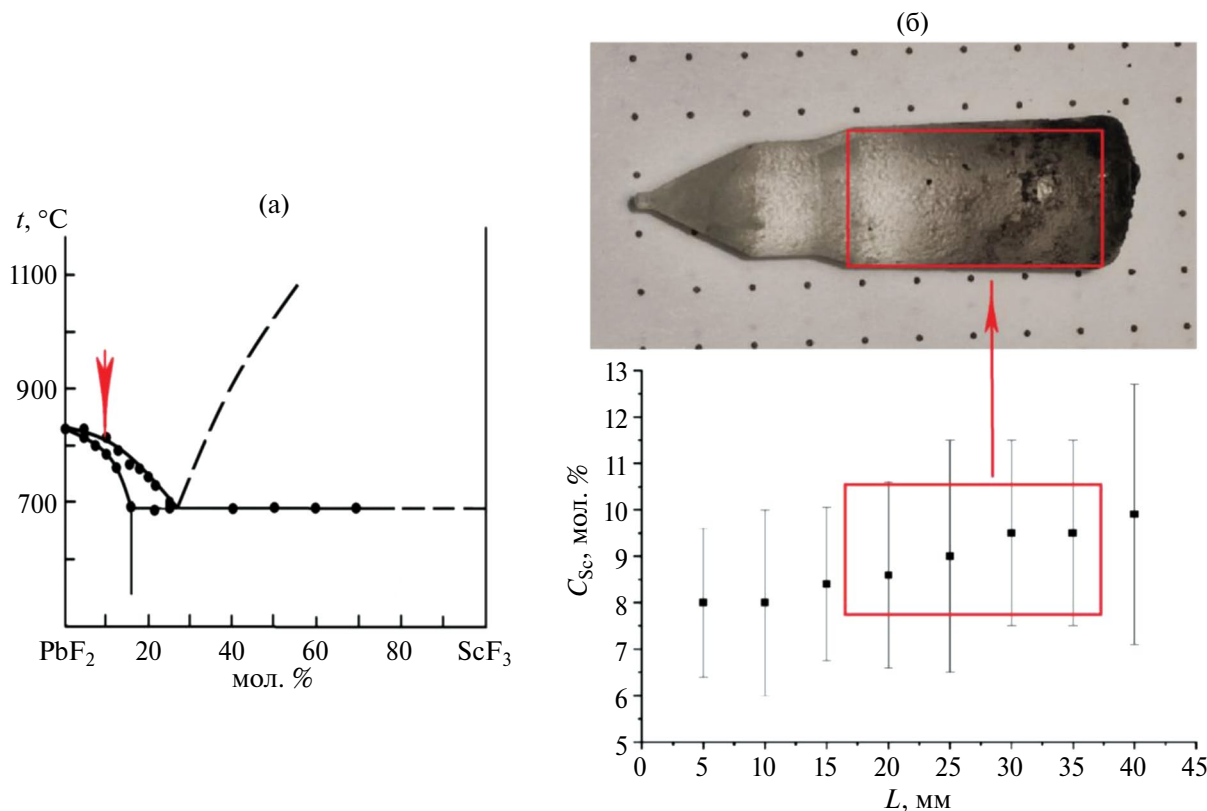


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{--ScF}_3$ [12–14] (стрелкой отмечен исходный состав твердого раствора для кристаллизации (а); выращенная кристаллическая буля $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ и распределение Sc по ее длине (красным контуром показано место, откуда был вырезан образец для исследования) (б).

и теплопроводности [17–20]. Это позволяет провести корректное сравнение физических свойств кристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ с $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3 , выращенных в рамках программы исследований одной научной группы.

С другой стороны, представляется важным совместное изучение процессов переноса (тепла и электрического заряда) во фторидных суперионных проводниках, при этом исследования желательно проводить на одних и тех же кристаллах. Ранее такие исследования проведены на суперионном проводнике $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ ($x = 0.33$) – изовалентном твердом растворе со структурой флюорита [21]. В плане продолжения этих исследований в настоящей работе изучена взаимосвязь транспортных свойств гетеровалентного твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$.

Целью работы является специальное выращивание крупногабаритного кристалла твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ определенного состава для совместного измерения его тепло- и электропроводности, изучение на его примере взаимосвязи процессов суперионного транспорта и теплопереноса для нестехиометрических кристаллов с дефектной флюоритовой структурой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание кристаллов на основе PbF_2 и ScF_3 из расплава осложнено высокой летучестью компонентов, поэтому кристаллизацию проводили под избыточным давлением ~ 10 кПа фторирующей атмосферы $\text{He} + \text{CF}_4$. Из исходной шихты состава 90 мол.% PbF_2 + 10 мол.% ScF_3 вертикальной направленной кристаллизацией (метод Бриджмена) в открытом графитовом тигле была выращена кристаллическая буля (рис. 1б). Подробно методика кристаллизации фторидов из расплава описана в [19, 22]. Потери вещества составили ~ 1.5 мас. %.

Фазовый и элементный состав були контролировался методами рентгенофазового (РФА) и рентгенофлуоресцентного (РФЛА) анализов. Съемку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α , 40 кВ, 15 мА, NiK_β -фильтр)

в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ\text{--}120^\circ$ с шагом сканирования 0.02° и скоростью 2 град /мин. Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku, Япония) по базе данных ICDD PDF-2 (2017 г.). Расчет параметров элементарных ячеек выполнялся в программе DICVOL-91 [23] для пр. гр. $Fm\bar{3}m$. РФЛА проводили на энергодисперсионном спектрометре Orbis Micro-XRF (EDAX, США; 20 кВ, 400 мА, диаметр пучка 2 мм).

Следует отметить, что в [6, 8] состав исследуемых образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ уточняли по зависимости от параметра элементарной ячейки [12, 13], полученной для отожденных при 903 К и закаленных образцов:

$$a(\text{\AA}) = 5.940 - 0.7x. \quad (1)$$

В [15] получена несколько отличающаяся зависимость (концентрация x выражена в мол. долях):

$$a(\text{\AA}) = 5.940 - 0.6x + 0.01x^2. \quad (2)$$

В этой работе образцы получали твердофазным синтезом при 873 К со скоростью закали 1°С/мин.

На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов из нижней (конусной) и верхней частей кристаллической були. Образцы однофазны, представляют собой твердый раствор флюоритовой структуры с параметрами элементарной ячейки 5.9054(3) и 5.8897(3) соответственно. Найденные по этим параметрам составы низа и верха були равны 5 и 7 мол.% ScF_3 по уравнению (1); 6 и 8.5 мол.% ScF_3 по уравнению (2) соответственно. По сравнению с потерями вещества в процессе кристаллизации (1.5 мас. %) эти данные выглядят заниженными. Параметры элементарных ячеек твердых растворов, полученных кристаллизацией из расплава и твердофазным синтезом с разными режимами охлаждения, могут в значительной степени отличаться, поэтому в качестве способа определения состава образцов был выбран неразрушающий экспресс-метод РФЛА. По данным РФЛА, состав для низа и верха выращенной були оказался равен 8

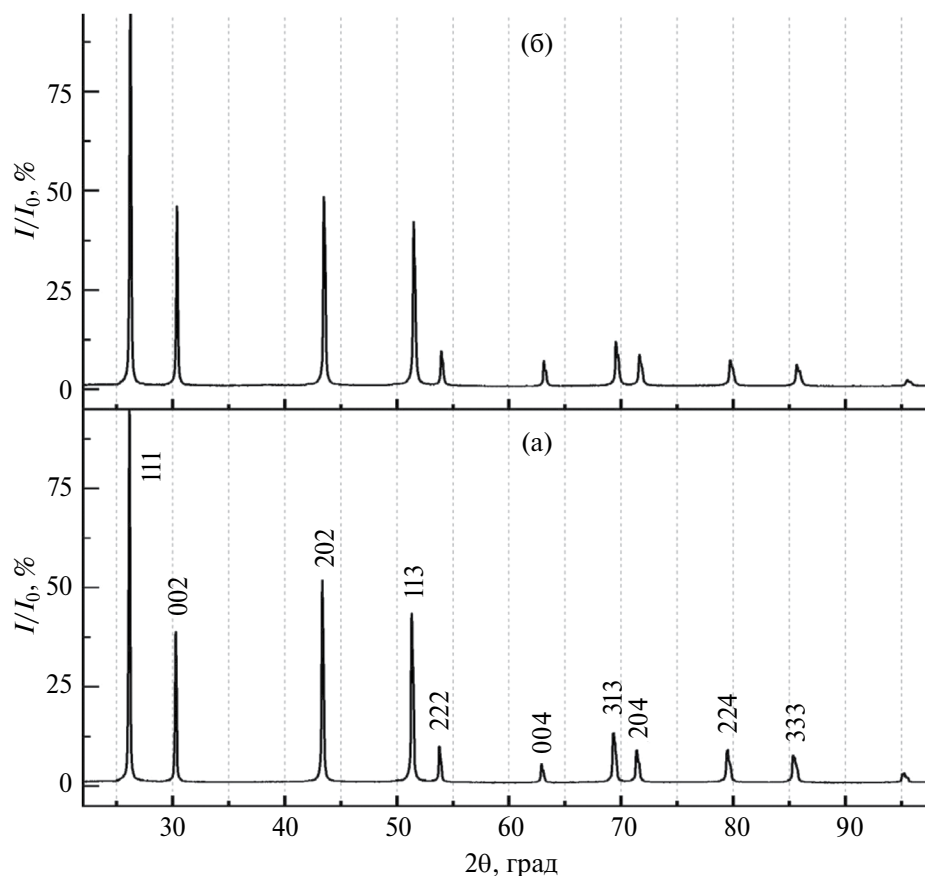


Рис. 2. Дифрактограммы твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$: образцы из нижней (а) и верхней (б) частей кристаллической були.

и 9.5 мол.% ScF_3 (погрешность определения ± 1.5 мол.% ScF_3).

Для измерений теплопроводности цилиндрический образец диаметром 11.9 и длиной 20 мм был вырезан из центральной части кристаллической були, для него можно принять усредненные состав и параметр элементарной ячейки равными ~9 мол.% ScF_3 и 5.8975 Å соответственно.

Измерения теплопроводности в температурном интервале 50–300 К проводились абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Детальное описание методики измерений и экспериментальная аппаратура приведены в [17]. Погрешность определения коэффициента теплопроводности была в пределах $\pm 5\%$.

Электропроводность σ_{dc} на постоянном токе кристалла измеряли методом импедансной спектроскопии, подробное описание экспериментальной методики дано в [24].

Образец для электрофизических экспериментов вырезали из среднего участка цилиндрического образца, ранее использованного в измерениях теплопроводности, в виде плоскопараллельной пластины толщиной 2.1 мм. В качестве проводящих контактов использовали серебряную пасту Leitsilber. Площадь серебряных контактов составляла 25 мм².

Измерения импеданса $Z^*(\omega) = Z + iZ'$ (i – мнимая единица) электрохимической ячейки $\text{Ag} | \text{кристалл} | \text{Ag}$ выполняли в диапазонах частот 5 – 5×10^5 Гц и сопротивлений 1 – 10^7 Ом (импедансметр Tesla BM–507) в вакууме ~ 1 Па. Относительная погрешность измерений $Z^*(\omega)$ составляла $\pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теплопроводность кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$. Результаты проведенных измерений теплопроводности кристалла

$\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ в виде графика температурной зависимости $k(T)$ приведены на рис. 3 в сравнении с ранее полученными данными для кристаллов ScF_3 , PbF_2 и $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ [17–19]. Экспериментальная зависимость $k(T)$ удовлетворительно аппроксимируется полиномом второй степени:

$$k(T) = -2.788 \times 10^{-6} \times T^2 + 1.916 \times 10^{-3} \times T + 0.376 \text{ [Вт/(м·К)]}. \quad (3)$$

Величина коэффициента теплопроводности при 300 К равна $k_{300 \text{ К}} = 0.7 \text{ Вт/(м·К)}$. С уменьшением температуры до 50 К она лишь незначительно возрастает ($k_{50 \text{ К}}/k_{300 \text{ К}} = 1.5$).

Рассчитана длина свободного пробега фононов в кристалле $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ с использованием модели Дебая (методика расчета приведена в [18, 25]). Значения средней длины свободного пробега фононов $l(T)$ определяли из дебаевского выражения:

$$k = C_V \nu l / 3, \quad (4)$$

где C_V — теплоемкость единицы объема кристалла и ν — средняя скорость распространения фононов. В первом приближении для оценки значений C_V и ν использовали

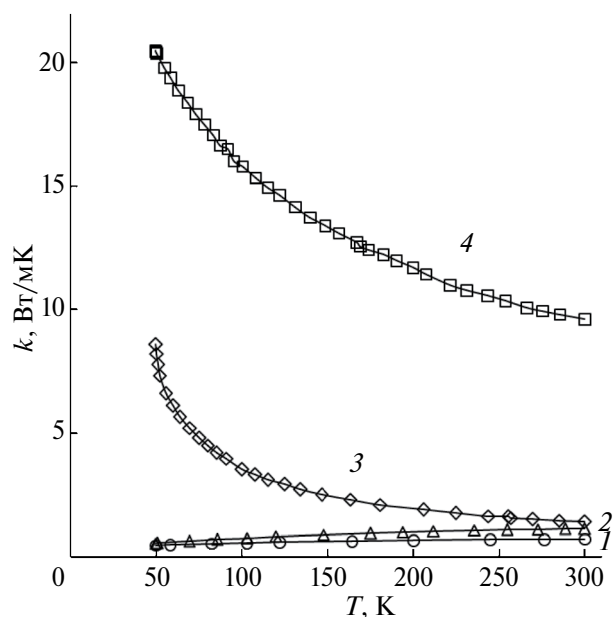


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности кристаллов: 1 — $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ (эксперимент), 2 — $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ [18], 3 — $\beta\text{-PbF}_2$ [17] и 4 — ScF_3 [19].

закон аддитивности (см. ниже уравнения (8) и (9)) и соответствующие характеристики для $\beta\text{-PbF}_2$ ($C_{300 \text{ К}} = 2.2 \times 10^6 \text{ Дж/(м}^3\text{К)}$) и $\nu = 1.94 \times 10^3 \text{ м/с}$ [18]) и ScF_3 ($C_{300 \text{ К}} = 2.0 \times 10^6 \text{ Дж/(м}^3\text{К)}$) и $\nu = 3.71 \times 10^3 \text{ м/с}$ [19, 26]). Для твердого раствора $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ рассчитанные параметры составляют $C_{300 \text{ К}} = 2.18 \times 10^6 \text{ Дж/(м}^3\text{К)}$ и $\nu = 2.09 \times 10^3 \text{ м/с}$. Длина свободного пробега фононов равна $l_{300 \text{ К}} \approx 5 \text{ Å}$ при 300 К. Оценка величины $l_{300 \text{ К}}$ удовлетворительно совпадает со значением параметра элементарной ячейки ($a = 5.8975 \text{ Å}$) этого кристалла. Аналогичная ситуация наблюдалась для теплопроводности флюоритового твердого раствора $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.7596 \text{ Å}$), близкого к составу минимума на кривых плавкости системы $\text{PbF}_2 - \text{CdF}_2$ [18].

Электропроводность кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$. Импедансные измерения позволяют надежно определить объемное сопротивление R_b кристаллов по пересечению годографов импеданса $Z^*(\omega)$ для электрохимической ячейки с осью активных сопротивлений. Значения проводимости определяли по формуле:

$$\sigma_{dc} = h / (SR_b), \quad (5)$$

где h — толщина кристалла и S — площадь электрода.

Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (серебряных) электродов при низких частотах указывает на ионную природу электропереноса. Ионный транспорт двух- и трехзарядных катионов (Pb^{2+} , Sc^{3+}) маловероятен, поэтому ионная проводимость обусловлена анионами F^- . На это также указывают результаты исследования методом F^{19} ЯМР [27, 28] и теоретических расчетов методами молекулярной динамики и квантовой химии [29, 30] для изоструктурного кристалла $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, в котором обнаружена высокая диффузия анионов F^- .

На рис. 4 приведена температурная зависимость ионной проводимости для исследуемого кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ в температурном интервале 296–514 К в режиме охлаждения. Определено изменение величины электропроводности от 514 до 296 К

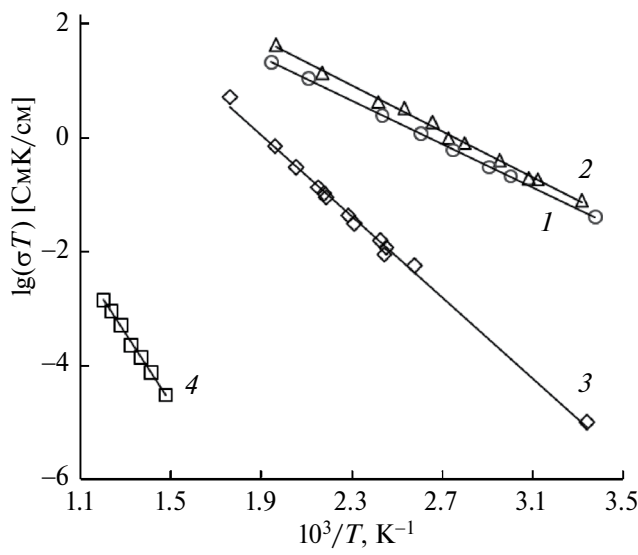


Рис. 4. Температурные зависимости ионной проводимости кристаллов: 1 – $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$, эксперимент, 2 – $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ [9], 3 – $\beta\text{-PbF}_2$ [17] и 4 – ScF_3 [19].

в ~300 раз. Кондуктометрические данные обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса-Френкеля:

$$\sigma_{dc}T = \sigma_0 \exp(-\Delta H_\sigma/kT), \tag{6}$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель электропроводности и ΔH_σ – энтальпия ак-

тивации ионного транспорта. Параметры уравнения Френкеля-Аррениуса следующие: множитель $\sigma_0 = 1.1 \times 10^7$ СмК/м и энтальпия активации $\Delta H_\sigma = 0.378 \pm 0.005$ эВ.

Полученное значение энтальпии активации ионной проводимости для кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ ниже, чем соответствующая величина для кристалла $\beta\text{-PbF}_2$ ($\Delta H_\sigma = 0.67\text{--}0.75$ эВ [6, 31–34]). Понижение потенциального барьера для миграции ионов фтора (величины ΔH_σ) является причиной роста ионной проводимости при введении катионов Sc^{3+} во флюоритовую матрицу. В свою очередь снижение энтальпии активации ΔH_σ вызвано сильным отличием кристаллохимических характеристик примесного компонента ScF_3 (тип ReO_3) от флюоритового матричного компонента $\beta\text{-PbF}_2$.

Для сравнения на рис. 4 приведены температурные зависимости ионной проводимости для монокристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3 . Значения σ_{dc} для измеренного кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ сравнимы с соответствующими величинами для кристалла $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, но значительно выше, чем у индивидуальных фторидов $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3 (табл. 1). Подвижность катионов Pb^{2+} и Sc^{3+}

Таблица 1. Структурные, тепло- и электрофизические характеристики кристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3

Кристалл	a , Å	$k_{50\text{ К}}$, ВТ/(мК)	$k_{300\text{ К}}$, ВТ/(мК)	$\sigma_{293\text{ К}}$, См/м	ΔH_σ , эВ
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ $x = 0.09$ $x = 0.07$ $x = 0.10^{**}$	5.8975 5.891 [8] —	0.46*	0.7*	1.2×10^{-2} * 3×10^{-2} [8] 1.5×10^{-2} [6] 1.5×10^{-2} [10]	0.378* 0.39 [8] 0.33 [6] 0.39 [10]
$\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$	5.7596 [18]	0.5 [18]	1.1 [18]		
$\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$	5.755			1.4×10^{-2} [35] 2×10^{-2} [9, 24] 1.6×10^{-2} [36] 2.7×10^{-2} [37]	0.38 [35] 0.39 [9] 0.39 [36] 0.36 [37]
$\beta\text{-PbF}_2$	5.940	8.6 [15]	1.4 [15]	3×10^{-10} [17] 5×10^{-10} [32] 5×10^{-11} *** [6] $\sim 10^{-9}$ [31]***	0.72 [17] 0.67 [32] 0.72 [6] 0.75 [31]
ScF_3	4.014	20.5 [17]	9.6 [17]	4×10^{-10} [16]****	1.2 [16]

*Данные настоящей работы.
**Состав по шихте.
***Экстраполяция.
****При 673 К.

в кристаллах $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ низкая, ионный транспорт в них связан с анионной (фторной) подрешеткой.

Ионная проводимость при 500 К для $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ составляет 3.4 См/м. Полученные нами результаты по ионной проводимости кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ подтверждаются кондуктометрическими измерениями твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ в Институте физики Словацкой АН [8].

Сравнение тепло- и электропроводящих свойств кристаллов $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$, $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3 . Кривые $k(T)$ индивидуальных фторидов $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3 (рис. 3) типичны для кристаллов с точечными дефектами: с ростом температуры теплопроводность этих кристаллов уменьшается. В отличие от $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3 для твердых растворов $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ и $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ наблюдается нетипичная для кристаллического состояния, возрастающая с ростом температуры, зависимость теплопроводности $k(T)$ (“стеклообразное” поведение). Теплопроводность кристаллов $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ обусловлена рассеянием фононов на структурных дефектах [38] и соответствует теоретическим представлениям о процессах теплопередачи в сильно разупорядоченных средах.

Кинетику фононов также характеризует коэффициент температуропроводности ($a_t = \nu l/3$), который связан с теплоемкостью выражением:

$$a_t = k/C_v. \quad (7)$$

Калориметрические данные для кристаллов ScF_3 , PbF_2 и $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ содержатся в [17–19].

Как показано в [39], при гетеровалентном легировании трехвалентными катионами кристаллов дифторидов с флюоритовой структурой характер изменения теплоемкости не сильно отличается от линейного поведения. Поэтому молярную теплоемкость $C_p(T)$ твердого раствора $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ определяли в соответствии с выражением:

$$C_p = 0.91C_p(\text{PbF}_2) + 0.09C_p(\text{ScF}_3). \quad (8)$$

Теплоемкость единицы объема рассчитали по формуле

$$C_V = \rho C_p/M, \quad (9)$$

где ρ — плотность, M — молярная масса. Результаты расчета температурной зависимости коэффициента температуропроводности $a_t(T)$ кристаллов ScF_3 , PbF_2 , $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ представлены на рис. 5.

Можно видеть, что в случае твердых растворов $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ и $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ характер выявленных зависимостей $a_t(T)$ принципиально отличается от поведения возрастающих зависимостей $k(T)$. В области низких температур зависимости $a_t(T)$ убывающие, хотя и слабые. Начиная с температуры 150 К значения a_t практически не меняются и близки к 4.4×10^{-7} и $2.9 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ соответственно. Можно сделать вывод, что рост теплопроводности этих твердых растворов происходит за счет увеличения теплоемкости. Поскольку скорость распространения фононов слабо изменяется с температурой, можно считать, что с точностью до практически постоянных множителей графики зависимостей $a_t(T)$ идентичны кривым температурных зависимостей средней длины свободного пробега фононов $l(T)$. В кристаллах $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ и $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ вследствие значительного фонон-дефектного рассеяния величина l уже при $T \approx 150$ К опускается до возможного

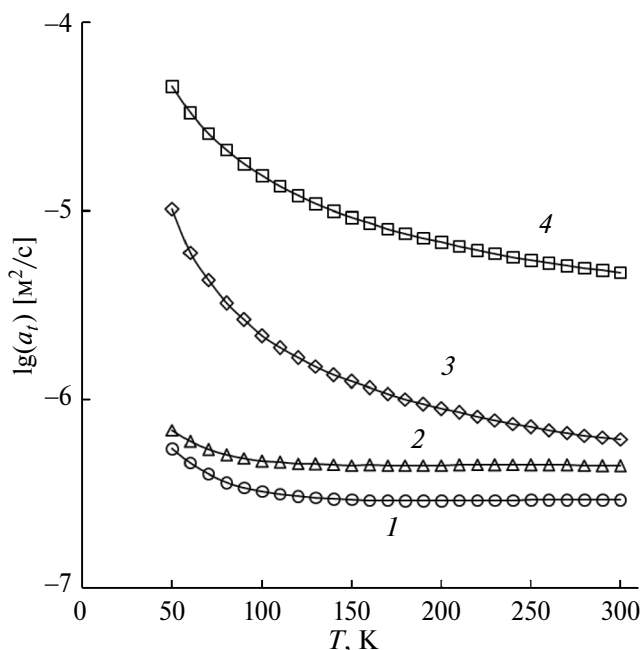
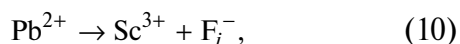


Рис. 5. Температурные зависимости температуропроводности кристаллов: 1 — $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$, 2 — $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, 3 — $\beta\text{-PbF}_2$ и 4 — ScF_3 .

минимального значения и при дальнейшем увеличении температуры остается постоянной. Для кристаллов фторидов с флюоритовой структурой эта минимальная величина l очень близка к параметру решетки a [17]. Заметим, что независимость l от температуры позволяет посредством экстраполяции оценивать решеточную теплопроводность в области $T > 300$ К при наличии данных по теплоемкости.

Результаты электрофизического исследования показывают, что кристалл $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ обладает высокой фторидной электропроводностью ($\sigma_{dc} = 0.012$ См/м при 293 К) и невысокой энтальпией активации ионного переноса ($\Delta H_G = 0.378$ эВ). Сильное отличие свойств кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ (по сравнению с $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3) обусловлено в первую очередь гетеровалентными замещениями катионов Pb^{2+} на Sc^{3+} (зарядовой неоднородностью катионной подрешетки), которая приводит к образованию дополнительных ионов фтора (к пространственной неоднородности анионной подрешетки).

Для флюоритового твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ реализуется межузельный механизм гетеровалентных замещений:



где F_i^- — межузельный ион фтора. Концентрация дополнительных (по отношению к стехиометрическому составу) ионов фтора в гетеровалентном твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ равна:

$$n_{ns} = Zx/a^3, \quad (11)$$

где $Z = 4$ — количество формульных единиц в элементарной ячейке, x — мольная доля ScF_3 в твердом растворе, a — параметр элементарной ячейки. Для кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ параметр решетки $a = 5.8975$ Å и концентрация $n_{ns} = 1.75 \times 10^{21}$ см⁻³.

В предположении, что все дополнительные (межузельные) ионы фтора подвижны, полученная величина $n_{mob} = n_{ns} = 1.75 \times 10^{21}$ см⁻³ в кристалле $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ превышает в $\sim 10^6$ раз концентрацию антифренкелевских дефектов во флюоритовой матрице $\beta\text{-PbF}_2$ ($n_{mob} = 4 \times 10^{15}$ см⁻³ [32]). Большое

содержание анионных дефектов объясняет высокую ионную проводимость и “стеклообразное” поведение температурной зависимости теплопроводности этого твердого раствора. Ранее столь высокие концентрации дефектов достигались гетеровалентными замещениями катионов M^{2+} на R^{3+} в анион-избыточных твердых растворах $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{PЗЭ}$), которые показывают суперионную проводимость [40–42] и стеклообразное поведение теплопроводности [24, 38].

Таким образом, результаты проведенных измерений ионной проводимости и теплопроводности указывают на сильное разупорядочение анионной (фторной) подрешетки монокристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$. Взаимосвязь суперионной электропроводности и стеклообразного поведения теплопроводности у столь различных кристаллов гетеровалентного твердого раствора (с переменным числом ионов в элементарной ячейке) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ и изовалентного твердого раствора (с постоянным числом ионов в элементарной ячейке) $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ подтверждает принцип эквивалентности источников беспорядка [43, 44] — один из принципов химии твердого тела, позволяющий целенаправленно создавать новые наукоемкие твердофазные материалы. Согласно этому принципу, различные по природе процессы структурного разупорядочения (источники беспорядка) в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ приводят к одинаковым изменениям их физических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместное исследование электро- и теплопроводности кристаллов открывает возможность системного подхода к выбору новых перспективных материалов для физики высоких энергий и ионики твердого тела.

Методом вертикальной направленной кристаллизации Бриджмена выращен монокристалл гетеровалентного твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ с $x = 0.090 \pm 0.015$ (состав подтвержден РФЛА) и проведены исследования его тепло- и электропроводности.

Выполнен сравнительный анализ электро- и теплопроводных свойств монокристаллов твердого раствора $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ (тип CaF_2) и фторидов β - PbF_2 (тип CaF_2) и ScF_3 (тип ReO_3). Показано, что кристаллы $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ выделяются среди них по транспортным свойствам. Монокристалл $Pb_{0.91}Sc_{0.09}F_{2.09}$ характеризуется высокой фторионной проводимостью (1.2×10^{-2} См/м при 293 К) и низкой теплопроводностью (0.7 Вт/(мК) при 300 К).

Аномальное поведение температурных зависимостей $\sigma_{dc}(T)$ и $k(T)$ указывает на сильное разупорядочение анионной подрешетки гетеровалентного твердого раствора $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$. Ранее эта взаимосвязь транспортных свойств и разупорядочения анионной подрешетки прослеживалась для изовалентного твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xF_2$.

Высокие кондуктометрические характеристики кристаллов $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ позволяют рассматривать их как фторпроводящие твердые электролиты для низкотемпературных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования Центров коллективного пользования Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники и Брянского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scholz G. Mechanochemistry of Fluoride Solids: From Mechanical Activation to Mechanically Stimulated Synthesis // ChemTexts. 2021. V. 7. P. 16. <https://doi.org/10.1007/s40828-021-00133-2>
2. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Улихин А.С., Телин И.А., Гончарук В.К. Ионная подвижность и электрофизические свойства твердых растворов в систе-

мах PbF_2 - SbF_3 и PbF_2 - SnF_2 - SbF_3 // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 8. С. 991-1000. <https://doi.org/10.7868/S042485701708014X>

3. Heise M., Scholz G., Duvel G., Heitjans P., Kemnitz E. Mechanochemical Synthesis, Structure and Properties of Lead Containing Alkaline Earth Metal Fluoride Solid Solutions $M_xPb_{1-x}F_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$) // Solid State Sci. 2018. V. 77. P. 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.01.007>
4. Pogorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskyi V.V. Conductivity of Aliovalent Substitution Solid Solutions $Pb_{1-x}R_xSnF_{4+x}$ ($R = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$) with β - $PbSnF_4$ Structure // Solid State Ionics. 2019. V. 338. P. 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.05.001>
5. Sobolev B.P. (ed.) Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 1994. 261 p.
6. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. Суперионные материалы на основе дифторида свинца // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 1. С. 5-16.
7. Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и системы с его участием // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404-434.
8. Trnovcova V., Fedorov P.P., I.I. Buchinskaya I.I., Smatko V., Hanic F. Fast Ionic Conductivity of $PbF_2: MF_2$ ($M = Mg, Ba, Cd$) and $PbF_2: ScF_3$ Single Crystals and Composites // Solid State Ionics. 1999. V. 119. № 1-4. P. 181-189.
9. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М. Особенности анионного переноса в суперионных проводниках на основе MF_2 ($M = Pb, Cd$) // ФТТ. 2002. Т. 44. № 8. С. 1506-1512.
10. Сорокин Н.И. Кристаллофизическая модель электропереноса в суперионном проводнике $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ ($x = 0.1$) // ФТТ. 2018. Т. 60. № 4. С. 710-714. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.04.45680.279>
11. Meyer A., Ten Eicken J., Glumov O.V., Gunsser W., Karus M., Murin I.V. Conductivity and Structure Relations in Polycrystalline α/β -Lead Fluoride Doped with Scandium Fluoride // Rad. Effects Defects Solids. 1995. V. 137. P. 147-152.
12. Федоров П.П., Трновцова В., Мелешина В.А., Чугунов В.Д., Соболев Б.П. Эвтектические

- сплавы в системах $\text{PbF}_2\text{--RF}_3$ ($R = \text{Ho, Yb, Sc}$) // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 406–410.
13. Федоров П.П. Дис. ... докт. хим. наук. МИТХТ. М., 1991. 608 с.
 14. Федоров П.П. Фазовые диаграммы систем дифторида свинца с трифторидами редкоземельных элементов // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 250–258. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21020070>
 15. Achary S.N., Tyagi A.K. Synthesis and Characterization of Mixed Fluorides with PbF_2 and ScF_3 // Powder Diffraction. 2005. V. 20. № 3. P. 254–258. <https://doi.org/10.1154/1.1948391>
 16. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1: The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Moscow: Institute of Crystallography; Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. 520 p.
 17. Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A., Anishchenko A.M., Avetissov I.Ch., Sorokin N.I., Fedorov P.P. Thermal Conductivity and Expansion of PbF_2 Single Crystals // Ionics. 2017. V. 23. № 1. P. 233–239. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
 18. Попов П.А., Матовников А.В., Моисеев Н.В., Бучинская И.И., Каримов Д.Н., Сорокин Н.И., Сульянова Е.А., Соболев Б.П., Крутов М.А. Теплофизические характеристики кристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 111–115. <https://doi.org/10.7868/S0023476115010178>
 19. Karimov D., Buchinskaya I., Arharova N., Prosekov P., Grebenev V., Sorokin N., Glushkova T., Popov P. Growth from the Melt and Properties Investigation of ScF_3 Single Crystals // Crystals. 2019. V. 9. P. 371. <http://doi.org/10.3390/cryst9070371>
 20. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Гребенев В.В., Соболев Б.П. Ионная проводимость монокристаллов ScF_3 (тип ReO_3) // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 270–274. <https://doi.org/10.7868/S0023476116020284>
 21. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Попов П.А., Соболев Б.П. Электро- и теплопроводность конгруэнтно плавящихся монокристаллов изовалентных твердых растворов $M_{1-x}M'_x\text{F}_2$ ($M, M' = \text{Ca, Sr, Cd, Pb}$) в связи с их дефектной флюоритовой структурой // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 586–590. <https://doi.org/10.7868/S0023476115040219>
 22. Krivandina E.A. Preparation of Single Crystals of Multicomponent Fluoride Materials with the Fluorite-type Structure // Butll. Soc. Cat. Sien. 1991. V. 12. P. 393–412.
 23. Boultif A., Louer D. Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method // J. Appl. Crystallogr. 1991. V. 24. P. 987–993. <https://doi.org/10.1107/S0021889891006441>
 24. Сорокин Н.И., Бучинская И.И. Ионная проводимость кристаллов флюоритового твердого раствора системы $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2\text{--MnF}_2$ // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 6. С. 971–976. <https://doi.org/10.31857/S0023476122060248>
 25. Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Арутюнян С.Р., Додокин А.П., Федоров П.П., Соболев Б.П., Кралева Б. Теплопроводность ионных проводников: твердые растворы со структурой флюорита // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1235–1237.
 26. Romao C.P., Morelock C.R., Johnson M.B., Zwanziger J.W., Wilkinson A.P., White M.A. The Heat Capacities of Thermomictic ScF_3 and $\text{ScF}_3\text{--YF}_3$ Solid Solutions // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 3409–3415. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8899-y>
 27. Бузник В.М., Суховской А.А., Вопилов В.А., Мاستихин В.М., Федоров П.П., Бучинская И.И., Соболев Б.П. Исследование строения и динамических аспектов твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ методом ядерно-магнитного резонанса // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2092–2097.
 28. Мацулев А.И., Иванов Ю.Н., Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Бучинская И.И., Соболев Б.П. Структурные особенности кристаллического твердого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ по данным ^{19}F ЯМР // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 2. С. 296–298.
 29. Готлиб И.Ю., Мурин И.В., Пиотровская И.В., Бродская Е.А. Молекулярно-динамическое моделирование твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ в широком интервале температур. II. Структурные характеристики и движение ионов фтора // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 3. С. 358–367.
 30. Петров А.В., Саламатов М.С., Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Наноразмерные эффекты в твердых растворах $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2$ // Кри-

- сталлография. 2019. Т. 64. № 6. С. 925–929. <https://doi.org/10.1134/S0023476119050175>
31. *Azimi A., Carr V.M., Chadwick A.V., Kirkwood F.G., Saghafian R.* Point Defect Parameters for β -PbF₂ from a Computer Analysis of Measurements of Ionic Conductivity // *J. Phys. Chem. Solids*. 1984. V. 45. № 1. P. 23–31.
32. *Bonne R.W., Schoonman J.* The Ionic Conductivity of Beta Lead Fluoride // *J. Electrochem. Soc.* 1977. V. 124. № 1. P. 28–35.
33. *Samara G.A.* Pressure and Temperature Dependences of the Ionic Conductivities of Cubic and Orthorhombic Lead Fluoride (PbF₂) // *J. Phys. Chem. Solids*. 1979. V. 40. P. 509–522.
34. *Oberschmidt J.M., Lazarus D.* Ionic Conductivity, Activation Volumes and High-Pressure Phase Transitions in PbF₂ and SrCl₂ // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 21. P. 2952–2961.
35. *Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Соболев Б.П.* Ионная проводимость монокристаллов Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ и Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂: Ce³⁺ // *Журн. неорган. химии*. 1992. Т. 37. № 12. С. 2653–2656.
36. *Сорокин Н.И.* Подвижность носителей заряда в кристаллах суперионного проводника Pb_{0.679}Cd_{0.321}F₂ // *ФТТ*. 2015. Т. 57. № 7. С. 1325–1328.
37. *Trnovcova V., Fedorov P.P., Ozvoldova M., Buchinskaya I.I., Zhurova E.A.* Structural Features of Fluoride-Ion Transport in Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ Single Crystals // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2003. V. 5. № 3. P. 627–634.
38. *Попов П.А., Федоров П.П.* Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: Группа компаний “Десяточка”, 2012. 210 с.
39. *Мусеев Н.В., Попов П.А., Федоров П.П., Гарибин Е.А., Рейтеров В.М.* Термодинамические свойства гетеровалентных твердых растворов Ca_{1-x}Er_xF_{2+x} и Ca_{1-x}Yb_xF_{2+x} // *Неорган. материалы*. 2013. Т. 49. № 3. С. 33–336. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13030123>
40. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* Specific Features of Ion Transport in Non-Stoichiometric Sr_{1-x}R_xF_{2+x} Phases (R = La – Lu, Y) with the Fluorite-Type Structure // *Solid State Ionics*. 1989. V. 31. № 4. P. 253–268.
41. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* Specific Features of Ion Transport in Non-Stoichiometric Ba_{1-x}R_xF_{2+x} Phases (R = La – Lu) with the Fluorite-Type Structure // *Solid State Ionics*. 1989. V. 31. № 4. P. 269–280.
42. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* Specific Features of Ion Transport in Non-Stoichiometric Fluorite-Type Phases Ca_{1-x}R_xF_{2+x} (R = La – Lu, Y, Sc) // *Solid State Ionics*. 1990. V. 37. № 1-2. P. 125–137.
43. *Третьяков Ю.Д.* Принципы создания новых твердофазных материалов // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1985. Т. 21. № 5. С. 693–701.
44. *Федоров П.П., Попов П.А.* Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2013. Т. 4. № 1. С. 148–159.