

# Особенности анионного переноса в кристаллах $\text{HoF}_3$ при высоких температурах

© Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М. Брайтер\*

Институт кристаллографии Российской академии наук,  
117333 Москва, Россия

\*Технический университет, Вена, Австрия

(Поступила в Редакцию 14 июня 2001 г.)

Проведены в широком интервале температур (323–1073 К) исследования анионной проводимости кристаллов  $\text{HoF}_3$  со структурой типа  $\beta\text{-YF}_3$  (ромбическая сингония, пр. гр.  $Pnma$ ). Параметры решетки кристаллов  $\text{HoF}_3$   $a = 0.6384 \pm 0.0009$ ,  $b = 0.6844 \pm 0.0009$  и  $c = 0.4356 \pm 0.0005$  nm. Обнаружено, что во всем изученном интервале температур анизотропия проводимости в кристаллах  $\text{HoF}_3$  незначительна. В области  $T_c \approx 620$  К происходит смена механизма ионного переноса. Энтальпия активации электропроводности  $\Delta H_1 = 0.744$  eV при  $T < T_c$  и  $\Delta H_2 = 0.43$  eV при  $T > T_c$ . Наиболее вероятными носителями заряда в кристаллах  $\text{HoF}_3$  являются вакансии фтора. Фтор-ионная проводимость равна  $5 \times 10^{-10}$  (323 К),  $5 \times 10^{-6}$  (500 К) и  $2 \times 10^{-3}$  S/cm (1073 К).

Работа поддержана Австрийским фондом им. Л. Майтнер (проект N M00231-CHE).

Фторидные материалы с высокой подвижностью анионов  $\text{F}^-$  — важный класс суперионных проводников. В последние годы круг этих суперионных материалов расширился за счет новых соединений с различными типами структуры, в том числе трифторидов редкоземельных элементов  $\text{RF}_3$ , принадлежащих к структурному типу ромбического  $\beta\text{-YF}_3$  (пр. гр.  $Pnma$ ) [1–4]. За исключением исследований [1] на частотах 1–10 kHz кристаллов  $\text{YF}_3$  и  $\text{LuF}_3$ , полученных методом отвердевания расплава, мы не знаем работ по электрофизическим свойствам ромбических  $\text{RF}_3$  при высоких температурах. Настоящая работа посвящена изучению высокотемпературного (вплоть до 1073 К) анионного переноса в монокристаллах  $\text{HoF}_3$  методом импедансной спектроскопии на частотах 0.1– $10^7$  Hz. Измерения электрофизических свойств ромбических  $\text{RF}_3$  в широком интервале температур необходимы для понимания особенностей механизма их анионной электропроводности и для их практического использования в различных приборах ионники твердого тела.

## 1. Эксперимент

Монокристаллы  $\text{HoF}_3$  были выращены методом направленной кристаллизации из расплава в Институте кристаллографии РАН. Описание методики роста кристаллов дано в [4]. Кристаллы не содержали рассеивающих включений кислородсодержащих фаз и их принадлежность к структурному типу  $\beta\text{-YF}_3$  подтверждена рентгенографически. Параметры решетки полученных кристаллов  $\text{HoF}_3$  равны:  $a = 0.6384 \pm 0.0009$ ,  $b = 0.6844 \pm 0.0009$  и  $c = 0.4356 \pm 0.0005$  nm.

Образцы для исследований представляли собой пластины с типичными размерами толщиной 1 mm и поверхностью  $5 \times 5$  mm. Поверхности монокристаллических образцов оптически полировали и очищали ультразвуком в ацетоне (Branson 221). Качество образ-

цов оценивали с помощью оптического микроскопа Zeiss KL1500-Z. Термический анализ выполнялся на приборе Setaram DTA/TG 92-12 со скоростью 5–10 K/min при 293–1073 К в потоке газообразного азота.

Электрофизические свойства исследовали методом диэлектрических потерь с использованием импедансметра Solarton 1260 (диапазон частот  $10^{-1}$ – $10^7$  Hz, напряжение 30 mV). Измерения импеданса кристаллов с блокирующими ионы  $\text{F}^-$  электродами (серебряная паста) выполнены в интервале температур от 323 до 1073 К в потоке  $\text{N}_2$ . Подробное описание экспериментальной установки дано в [5]. Параметры процесса анионного переноса рассчитывали по формуле  $\sigma T = A \exp(-\Delta H/kT)$ , где  $\Delta H$  — энтальпия активации электропроводности.

В обычных условиях эксперимента при повышенных температурах вследствие пирогидроллиза на поверхности монокристаллов  $\text{HoF}_3$  образовывалась электропроводная

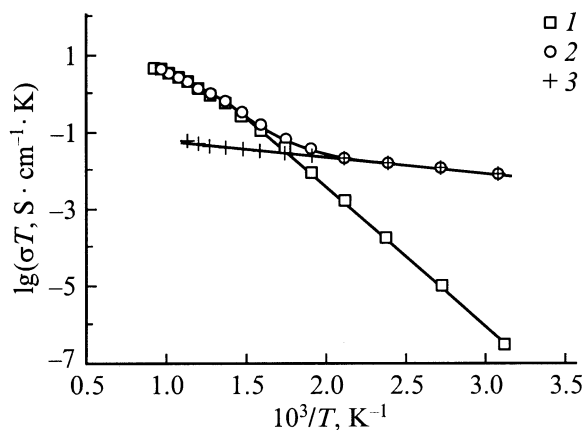
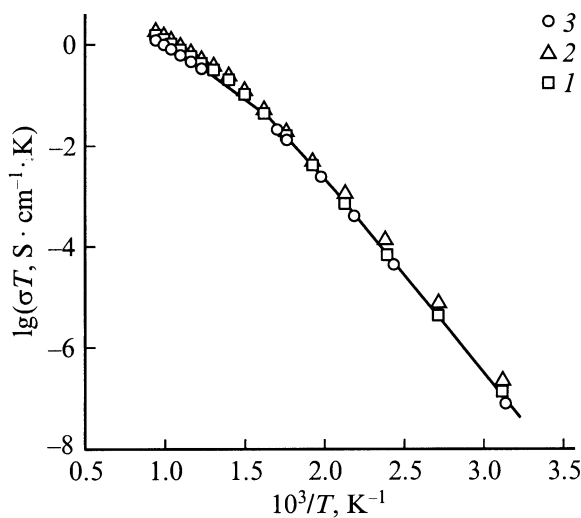


Рис. 1. Влияние пирогидроллиза на электропроводность монокристалла  $\text{HoF}_3$  (1 — нагревание, объемное сопротивление  $R_b$ , 2 — охлаждение, полное сопротивление  $R_b + R_f$  и 3 — охлаждение, сопротивление пленки  $R_f$ ).

пленка, затрудняющая определение объемного сопротивления. На рис. 1 приведены типичные результаты электрофизических измерений без принятия специальных мер предосторожности. К пиролизу монокристаллов  $\text{HoF}_3$  приводят следы воды в окружающей атмосфере. Очистка поверхностей образцов ультразвуком, измерения в потоке очищенного азота, использование широкого диапазона частот (для разделения вкладов объемного сопротивления монокристалла и сопротивления пленки) и некоторые другие специальные меры позволили провести высокотемпературные исследования электролитных свойств монокристаллов  $\text{HoF}_3$ .

## 2. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости ионной проводимости образцов  $\text{HoF}_3$  с различной ориентацией показаны на рис. 2. Для всех образцов наблюдалась хорошая воспроизводимость данных в режимах нагрева и охлаждения. Термограммы не показали никаких тепловых эффектов в температурном диапазоне 293–1073 К. Порошкограммы  $\text{HoF}_3$  после термического циклирования также не показали никаких следов присутствия других фаз. Зависимости  $\sigma(T)$  разбиваются при  $T_c \approx 620$  К на два линейных участка, соответствующих различным механизмам ионного переноса, при этом в высокотемпературной области наблюдается уменьшение энthalпии электропроводности. Аналогичные две области на зависимости  $\sigma(T)$  наблюдались в кристаллах  $\beta\text{-YF}_3$  (рис. 1 в [3]). Значения предэкспоненциального множителя  $A$  и энthalпии  $\Delta H$  для различно ориентированных образцов  $\text{HoF}_3$  приведены в табл. 1. Полученные параметры анионного переноса для кристаллов  $\text{HoF}_3$  несколько отличаются от данных, полученных авторами [6] для этого кристалла, но в то же вре-



**Рис. 2.** Температурная зависимость анионной проводимости для монокристаллов  $\text{HoF}_3$ . 1, 2 — образец параллелен или перпендикулярен оси  $b$  соответственно, 3 — неориентированный образец.

**Таблица 1.** Значения  $A$  и  $\Delta H$  для монокристаллов  $\text{HoF}_3$

Ориентация	$\Delta T$ , К	$\Delta H$ , eV	$\lg A$ , $\text{Scm}^{-1}\text{K}$
Образец 1,    $b$	323–623	0.737	4.61
	623–1073	0.45	2.34
Образец 1, ⊥ $b$	323–623	0.745	5.14
	623–1073	0.43	2.78
Образец 2,    $b$	323–623	0.765	5.14
	623–1073	0.37	2.15
Образец 2, ⊥ $b$	323–623	0.722	4.65
	623–1073	0.45	2.49
Образец 3, неориентир.	323–623	0.750	4.72
	623–1073	0.43	2.14

**Таблица 2.** Электрофизические характеристики ромбических  $\text{RF}_3$

$\text{RF}_3$	Ориентация	$\sigma_{500\text{K}}$ , S/cm	$\Delta H$ , eV	Литературная ссылка
$\text{TbF}_3$	[010]	$1 \times 10^{-5}$	0.74	[6]
$\text{HoF}_3$	$b$	$4 \times 10^{-6}$	0.75	Данная работа
	⊥ $b$	$7 \times 10^{-6}$	0.73	
	Неориентир.	$3 \times 10^{-6}$	0.75	
$\text{ErF}_3$	»	$1 \times 10^{-5}$	0.64	[6]
	»	$1 \times 10^{-6}$	0.74	[4,7]
$\beta\text{-YF}_3$	[101]	$2 \times 10^{-6}$	0.71	[6]
	[010]	$3 \times 10^{-6}$	0.71	[6]
	Неориентир.	$2 \times 10^{-6}$	0.70	[3]

мя хорошо согласуются с результатами этих же авторов по кристаллам ромбических  $\text{RF}_3$  ( $R = \text{Tb, Er, Y}$ ) [3,4,6,7], в которых верхняя температурная граница измерений составляла 923 К (табл. 2). Анизотропия проводимости в кристаллах  $\text{HoF}_3$ , как и в кристаллах  $\beta\text{-YF}_3$ , незначительна и ею можно пренебречь (табл. 1 и 2).

Результаты структурных исследований [8] свидетельствуют о близости мотивов структурных типов тисонитовых и ромбических трифторидов редкоземельных элементов. Для номинально чистых тисонитовых  $\text{RF}_3$  ( $R = \text{La} - \text{Nd}$ ) характерно образование дефектов Шоттки (вакансии  $V_F$  и  $V_{\text{La}}$ ), при этом подвижными дефектами являются вакансии фтора  $V_F^+$ , которые отвечают за высокую ионную проводимость  $\sigma \sim 10^{-6}$  S/cm при 293 К [9]. Аналогично тисонитовым  $\text{RF}_3$ , экспериментальные данные по ионному транспорту в ромбических кристаллах  $\text{RF}_3$  непротиворечиво интерпретируются, если предположить реализацию в их структурах вакансионного механизма электропроводности. В [3] также указывалось, что в кристаллах  $\beta\text{-YF}_3$  именно вакансии  $V_F$  являются наиболее вероятными структурными дефектами, ответственными за анионную проводимость. Найденное значение  $\Delta H = 0.74$  eV для кристаллов  $\text{HoF}_3$  довольно близко к значению энthalпии миграции вакансий фтора  $\Delta H \approx 0.70$  eV [3] в кристаллах  $\beta\text{-YF}_3$ .

Учитывая низкие коэффициенты диффузии катионов в трифторидах, следует заключить, что излом зависимости  $\sigma(T)$  при  $T_c \approx 620$  К отражает трансформацию механизма анионной проводимости в кристаллах  $\text{HoF}_3$ . Заметим, что для ромбических трифторидов редкоземельных элементов, также как и для тисонитовых трифторидов [10], выполняется условие  $\Delta H_2 < \Delta H_1$ , где  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  — энтальпия активации электропроводности при  $T < T_c$  и  $T > T_c$ . Это позволяет предположить участие вакансий  $V_F$  различных кристаллографических позиций в механизме ионного транспорта.

В структуре тисонита  $\text{LaF}_3$  (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ , число формульных единиц  $z = 6$ ) имеются три подрешетки фтора:  $F_1$ ,  $F_2$  и  $F_3$ , причем количество анионов в элементарной ячейке  $F_1 : F_2 : F_3 = 12 : 4 : 2$ . Вдоль оси  $c$  располагаются ионы  $F_1$  в гофрированных анионных слоях и ионы  $F_2$  и  $F_3$  в плоских катион-анионных слоях. При объяснении электрофизических свойств тисонитов ионы  $F_2$  и  $F_3$  часто объединяют в общую комбинированную подсистему  $F_{2,3}$  (при  $F_2 = F_3$  тригональная тисонитовая структура пр. гр.  $\bar{3}c1$  с  $z = 6$  переходит в гексагональную тисонитовую структуру пр. гр.  $P6/mmm$  с  $z = 2$ ), тогда имеем  $F_1 : F_{2,3} = 2 : 1$ . В структуре  $\beta\text{-YF}_3$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $z = 4$ ) [11,12] вдоль оси  $b$  располагаются чисто анионные слои, образованные ионами  $F_3$ , и катион-анионные слои, содержащие ионы  $F_2$ . Количество анионов в элементарной ячейке  $\beta\text{-YF}_3$   $F_1 : 2 = 2 : 1$ . При  $T < T_c$  анионный перенос в структуре  $\beta\text{-YF}_3$  преимущественно происходит сначала в одной фторной подсистеме (вероятно, в  $F_1$ ), затем подключается вторая подрешетка ( $F_2$ ). В области  $T_c$  происходит интенсивный обмен вакансиями фтора между анионными подсистемами, и при  $T < T_c$  анионный перенос охватывает все фторные позиции.

Однако анионная проводимость кристаллов  $\text{HoF}_3$  достигает только уровня  $2 \times 10^{-3}$  S/cm при 1073 К, что существенно ниже электропроводности тисонитовых  $\text{RF}_3$  ( $\sigma \sim 1$  S/cm). Это сильное различие проводимости ионов  $F^-$  в ромбической и тисонитовой структурах трифторидов лантаноидов находит объяснение с кристаллохимических позиций [13]. Характерным координационным полиэдром  $R^{3+}$  является тригональная призма с различной степенью искажения, обеспечивающая минимальное координационное число 6. Способ взаимного расположения таких призм в пространстве приводит к увеличению координационного числа до 9 в структурах типа  $\beta\text{-YF}_3$  и до 11 в структурах типа тисонита.

Высокосимметричная гексагональная структура тисонитового типа построена из перпендикулярных оси  $c$  слоев, составленных правильными тригональными призмами, заселенными поочередно La и F по мотиву, аналогичному  $\text{MoS}_2$ . В этом типе структуры фтор занимает две разные позиции: в вершинах полиэдров и в центрах призм из одноименных ионов, последнее весьма необычно для ионных структур. В силу этого обстоятельства при гетеровалентном изоморфном замещении  $R^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{3+}$ ) вакантными оказываются именно

позиции фтора в центре призм. При переходе к низкосимметричной тригональной модификации происходят лишь незначительные подвижки атомов фтора, вызывающие искажение тригональных призм.

В структурах типа ромбического  $\beta\text{-YF}_3$  атомы фтора расположены только в вершинах координационных полиэдров — искаженных тригональных призм, что затрудняет возникновение анионных вакансий (носителей заряда) и как следствие образование твердых растворов  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) в ромбических трифторидах. Приведенное кристаллохимическое рассмотрение подтверждается близостью энтальпии активации низкотемпературного (при  $T < T_c$ ) механизма анионного переноса в кристаллах  $\text{HoF}_3$  ( $T_c \approx 620$  К,  $\Delta H_1 = 0.74$  eV) и тисонитовых твердых растворов  $\text{Ho}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{F}_{2.77}$  ( $T_c \approx 685$  К,  $\Delta H_1 = 0.7$  eV [14]) и  $\text{Ho}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{F}_{2.75}$  ( $T_c \approx 670$  К,  $\Delta H_1 = 0.6$  eV [15]).

Авторы благодарят В.С. Сидорова и П.П. Федорова за предоставленные кристаллы.

## Список литературы

- [1] М. О'Кееffe. Science **180**, 1276 (1973).
- [2] А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Ядерный магнитный резонанс в кристаллах. Институт физики СО АН СССР, Красноярск (1978). С. 90.
- [3] В. Трновцова, П.П. Федоров, Б.П. Соболев, К.Б. Сейранян, С.А. Оганесян, М.Д. Вальковский. Кристаллография **41**, 4, 731 (1996).
- [4] V. Trnovcova, P.P. Fedorov, M.D. Valkovskii, T. Sramkova, A.A. Bystrova, B.P. Sobolev. Ionics **3**, 313 (1997).
- [5] N.I. Sorokin, M.W. Breiter. Solid State Ionics **99**, 241 (1997).
- [6] V. Trnovcova, L. Mitas, C. Jeskova, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Extended abstracts of VI Int. conf. on Solid State Ionics. Garmisch-Partenkirchen, Germany (1987). P. 165.
- [7] V. Trnovcova, F. Hanic, A.N. Smirnov, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Proc. Int. conf. Engineering Ceramics-92. Bratislava, Slovakia (1993). P. 183.
- [8] Л.С. Гарашина, Б.П. Соболев, В.Б. Александров, Ю.С. Вишняков. Кристаллография **25**, 2, 294 (1980).
- [9] A. Sher, R. Sobolev, K. Lee, M.W. Muller. Phys. Rev. **B144**, 2, 593 (1966).
- [10] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Кристаллография **39**, 5, 889 (1994).
- [11] A. Zalkin, D.H. Templeton. J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2453 (1953).
- [12] Б.П. Соболев, Л.С. Гарашина, П.П. Федоров, И.Л. Ткаченко, К.Б. Сейранян. Кристаллография **18**, 4, 751 (1973).
- [13] Л.С. Гарашина, Р.М. Закалюкин, Е.А. Кривандина, Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Тез. докл. II Нац. кристаллохим. конф. Черноголовка, Россия (2000). С. 163.
- [14] Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, В.В. Фистуль, Б.П. Соболев. ФТТ **41**, 4, 638 (1999).
- [15] Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. Кристаллография **41**, 2, 310 (1996).