

04

Анизотропия анионной проводимости в монокристаллах суперионного проводника CeF_3

© Н.И. Сорокин, В.В. Гребенев, Д.Н. Каримов

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

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 14 марта 2021 г.

В окончательной редакции 14 марта 2021 г.

Принята к публикации 22 марта 2021 г.

Впервые изучена анизотропия анионной проводимости в кристаллах суперионного проводника CeF_3 со структурой тисонита (пр. гр. $P\bar{3}c1$). Температурные (300–600 К) измерения проводимости проведены вдоль кристаллографических осей a и c тригональной элементарной ячейки кристалла. Максимальная величина электропроводности наблюдается вдоль оси c . Кристаллы суперионика CeF_3 обладают слабой анизотропией электропроводности, $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\parallel a} = 2.4$, $\sigma_{\parallel c} = 5.6 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ при 500 К. Обсуждается эффект анизотропии анионной проводимости в индивидуальных фторидах со структурой тисонита в связи с особенностями их атомного строения.

Ключевые слова: электропроводность, суперионные проводники, анизотропия, фториды редкоземельных элементов, фторид церия, структура тисонита.

DOI: 10.21883/FTT.2021.09.51313.054

1. Введение

Эффект анизотропии анионной проводимости во фторидах редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой тисонита (тип LaF_3 , пр. гр. $P\bar{3}c1$), представляет большой интерес для изучения механизма ионного переноса во фторидных суперионных проводниках. Экспериментальные данные по измеренной в различных кристаллографических направлениях электропроводности тисонитовых суперионных кристаллов позволяют выявить структурные пути ионного транспорта и изучить взаимосвязь ионной проводимости и кристаллического строения.

Трифторид церия относится к группе трифторидов РЗЭ RF_3 ($R = \text{La, Ce, Pr}$ и Nd), которые обладают структурой тисонита и не претерпевают полиморфных превращений вплоть до плавления. Кристаллы CeF_3 и твердые растворы на его основе рассматриваются как перспективные функциональные материалы для ионики (суперионные проводники, твердые электролиты) [1–3], фотоники (лазерные среды) и физики высоких энергий (сцинтилляторы) [4,5]. Крупногабаритные кристаллы трифторидов РЗЭ оптического качества могут быть выращены из расплава методами направленной кристаллизации, однако их получение и исследование свойств осложняется высокой реакционной способностью фторидов и их склонностью к пиролизу.

Анизотропия физических свойств кристаллов RF_3 исследована незначительно. К настоящему времени поведено исследование ионной проводимости только в кристаллах LaF_3 [6–9] и CeF_3 [8], ориентированных вдоль и перпендикулярно кристаллографической оси c .

Анизотропия механических свойств кристаллов CeF_3 вдоль осей a и c изучена в [10], а анизотропия его оптических свойств исследовалась в [11].

Целью работы является исследование температурных зависимостей ионной проводимости тригональных кристаллов суперионного проводника CeF_3 по разным кристаллографическим направлениям (оси a и c) и рассмотрение эффекта анизотропии ионного переноса в тисонитовых трифторидах РЗЭ в связи с особенностями их кристаллического строения.

2. Эксперимент

Рост кристаллов CeF_3 проводился из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации во фторирующей атмосфере CF_4 в установке с резистивным нагревом. В качестве исходной шихты использовался порошок CeF_3 (99.99%, ЛАНХИТ). Градиент температуры в ростовой зоне равен 100 К/см, скорость вывода тигля из ростовой зоны составляла $\sim 5 \text{ mm/h}$. Охлаждение кристаллов проводили со скоростью $\sim 50 \text{ K/h}$. Получены прозрачные кристаллические булы диаметром 30 и длиной 60 мм, не имеющие рассеивающих свет включений. Выращенные кристаллы были однофазны и принадлежали к структурному типу тисонита, пр. гр. $P\bar{3}c1$ (порошковый рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, излучение $\text{CuK}\alpha$). Параметры элементарной ячейки равны $a = 7.1312(1)$, $c = 7.2877(1) \text{ \AA}$ и хорошо согласуются с кристаллохимическими данными [12,13]. Измеренная методом гидростатического взвешивания плотность кристаллов $\rho = 6.080(6) \text{ g/cm}^3$ (теоретическая плотность $\rho_X = 6.12 \text{ g/cm}^3$).

Таблица 1. Параметры ионного переноса в кристалле CeF_3 по разным кристаллографическим направлениям

Направление	Низкотемпературная область	Высокотемпературная область
$[2\bar{1}\bar{1}0]$ ось a	$A_1 = 9.8 \cdot 10^3 \text{ SK/cm}$ $H_{\sigma,1} = 0.45 \text{ eV}$ $\sigma_{\parallel a} = 8.0 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm (300 K)}$	$A_2 = 56 \text{ SK/cm}$ $H_{\sigma,2} = 0.26 \text{ eV}$ $\sigma_{\parallel a} = 5.7 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm (600 K)}$
$[0001]$ ось c	$A_1 = 1.5 \cdot 10^4 \text{ SK/cm}$ $H_{\sigma,1} = 0.44 \text{ eV}$ $\sigma_{\parallel c} = 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm (300 K)}$	$A_2 = 59 \text{ SK/cm}$ $H_{\sigma,2} = 0.22 \text{ eV}$ $\sigma_{\parallel c} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm (600 K)}$

Для кондуктометрических измерений из кристаллической булы вырезались плоскопараллельные образцы толщиной 2 мм, ориентированные по осям a и c элементарной ячейки (индексы направлений $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и $[0001]$ в тригональной четырехосной системе координат соответственно) с точностью не хуже $30'$. Статическую электропроводность σ_{dc} на постоянном токе определяли из спектров комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ в диапазоне частот $1-3 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ (установка Novocontrol-1200, прибор Alpha-A-impedance analyzer). В качестве контактов применяли платиновую пасту, площадь электродов составляла 33 mm^2 . Измерения σ_{dc} проводили в инертной (Ar) атмосфере в интервале температур $300-600 \text{ K}$ с шагом 6 K . Относительная погрешность измерений σ_{dc} не превышала 2% .

3. Обсуждение результатов

Температурные зависимости проводимости для образцов CeF_3 по осям a и c показаны на рис. 1. Наиболее высокая электропроводность наблюдается вдоль оси c . Температурные зависимости $\sigma_{\parallel c}(T)$ и $\sigma_{\parallel a}(T)$ разбиваются на три участка: $300-355 \text{ K}$ (низкие температуры), $355-545 \text{ K}$ (средние температуры) и $545-600 \text{ K}$ (высокие температуры). Низко- и высокотемпературные участки зависимостей $\sigma_{\parallel c}(T)$ и $\sigma_{\parallel a}(T)$ описываются уравнением Аррениуса-Френкеля

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

где A — предэкспоненциальный множитель электропроводности, H_{σ} — энтальпия активации процесса ионного переноса, k — постоянная Больцмана и T — температура. Параметры ионного переноса на этих участках приведены в табл. 1. На среднетемпературном участке происходит смена механизма ионного переноса, сопровождающаяся монотонным уменьшением энтальпии активации ионного транспорта с ростом температуры.

Полученные значения энтальпий активации ионного переноса $H_{\sigma,1}$ и $H_{\sigma,2}$ для кристалла CeF_3 вдоль оси c хорошо согласуются с электрофизическими данными [8,14] и близки к активационным энтальпиям $H_{\sigma,1} = 0.34-0.46 \text{ eV}$ и $H_{\sigma,2} = 0.2-0.3 \text{ eV}$ [6-9] для структурного LaF_3 . Можно видеть, что для тисонитовых кристаллов CeF_3 (также как LaF_3) выполняется

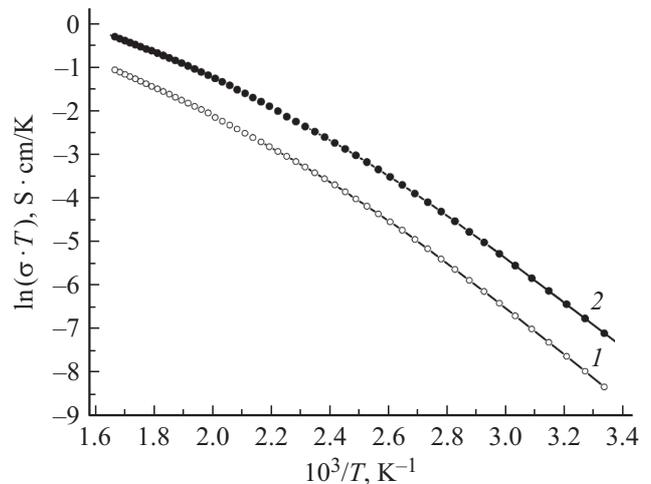


Рис. 1. Температурные зависимости ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ по кристаллографическим осям кристалла CeF_3 : 1 — $\sigma_{\parallel a}$, 2 — $\sigma_{\parallel c}$.

условие: $H_{\sigma,1} > H_{\sigma,2}$. Выполнение этого условия обусловлено тем, что в механизме ионного переноса для низко- и высокотемпературных областей электропроводности участвуют вакансии фтора, находящиеся в разных кристаллографических позициях тисонитовой структуры [9,15-18].

Отношения значений проводимостей, измеренных вдоль осей c и a , убывают с температурой и составляют $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\parallel a} = 3.4, 2.4$ и 2.1 при $300, 500$ и 600 K соответственно.

Экспериментальные данные по анизотропии σ_{dc} для большого круга кристаллов RF_3 ($R = \text{La, Ce}$) и твердых растворов $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($R = \text{La-Nd}$, $M = \text{Sr, Ba}$) сведены в табл. 2. Видно, что анизотропный эффект ионного переноса в индивидуальных трифторидах РЗЭ является слабым. Более того, в концентрированных тисонитовых твердых растворах $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($y > 0.05$) он подавляется [19,20].

Ионная проводимость в тисонитовых трифторидах РЗЭ обусловлена трансляционными перескоками ионов фтора в кристаллической решетке по вакансионному механизму [21]. Незначительная анизотропия σ_{dc} в трифториде CeF_3 указывает на то, что в его структуре нет

Таблица 2. Анизотропия ионной проводимости во фторидных кристаллах со структурой тисонита

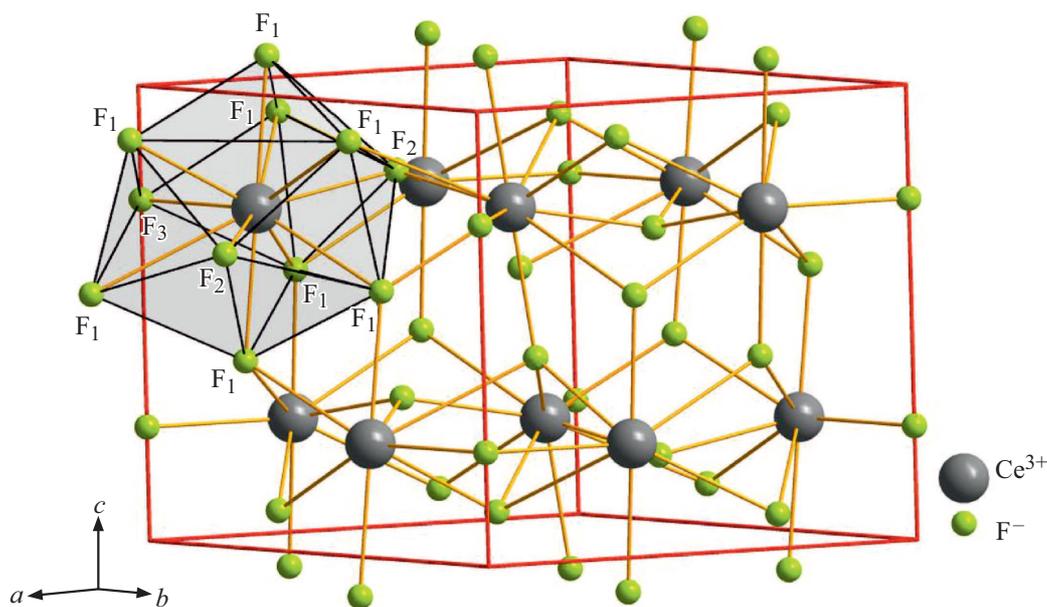
Кристалл	T , К	Анизотропия σ_{dc}	$\sigma_{\parallel c}$, S/cm	Литература
LaF ₃	300	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 1.6$	$7 \cdot 10^{-7}$	[7]
		$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 2$	$1 \cdot 10^{-6}$	[9]
	500	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 1.6$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	[6]
		$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 4$	$3 \cdot 10^{-4}$	[8]
La _{0.896} Ba _{0.104} F _{2.896}	500	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 1$	$1 \cdot 10^{-2}$	[18]
CeF ₃	300	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\parallel a} = 3.4$	$2.7 \cdot 10^{-6}$	настоящая работа
	500	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\parallel a} = 2.4$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	
Ce _{0.98} Sr _{0.02} F _{2.98}	320	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 3-4$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	[19]
Ce _{0.92} Sr _{0.08} F _{2.92}	320	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 1$	$6 \cdot 10^{-4}$	
Pr _{0.98} Sr _{0.02} F _{2.98}	320	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 3-4$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	
Nd _{0.85} Sr _{0.15} F _{2.85}	320	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 1$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	

выделенных каналов проводимости и он обладает квазитрехмерной (3D) электропроводностью. В бинарных системах MF₂-RF₃ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$; $R = \text{La-Nd}$) существуют протяженные области гетеровалентных твердых растворов, что позволяет увеличить величину σ_{dc} для RF₃ путем гетеровалентного замещения [22, 23].

Незначительная анизотропия σ_{dc} обусловлена особенностями атомного строения трифторидов РЗЭ со структурой типа LaF₃, которые являются диморфными [24]. Низкотемпературная форма относится к тригональной пр. гр. $P\bar{3}c1$ ($Z = 6$), высокотемпературная — к гексагональной пр. гр. $P6_3/mmc$ ($Z = 2$). Тригональная структура имеет три анионные (фторные) подсистемы $F_1 : F_2 : F_3 = 12 : 4 : 2$ (рис. 2). Путь наивысшей проводимости

в тисонитовых трифторидах РЗЭ имеет кристаллографическую направленность (ось c) [25]. В тригональном мотиве тисонита вдоль оси c чередуются чисто анионные слои, образованные атомами F_1 , и катион-анионные слои, содержащие близкие по динамическим свойствам атомы F_2 и F_3 ($F_2 \approx F_3$) (рис. 2) [26]. При совпадении структурных позиций $F_2 = F_3$ тригональная модификация тисонита переходит в гексагональную [27], для которой выполняется соотношение $F_1 : F_{2,3} = 2 : 1$.

Анизотропия σ_{dc} определяется неэквивалентностью позиций фтора ($F_1, F_{2,3}$) и частот прыжков ионов F^- в этих позициях [8, 28]. Как показано [29] при низких температурах ионы F^- в позициях F_1 имеют более высокую частоту прыжков, чем в позициях $F_{2,3}$. Перенос

**Рис. 2.** Структура кристалла CeF₃: элементарная ячейка и CeF₁₁ полиэдр.

ионов фтора вдоль оси c более быстрый, поскольку он осуществляется вакансиями фтора с участием позиций F_1 и используются более короткие структурные участки для путей проводимости.

С ростом температуры анионный перенос происходит сначала во фторной подсистеме F_1 [9,15,17], затем наблюдается обмен вакансиями фтора между подсистемами F_1 и $F_{2,3}$ ($F_2 + F_3$). Введение гетеровалентных катионов M^{2+} стабилизирует гексагональную тисонитовую структуру в нестехиометрических фазах $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ [30,31].

В индивидуальных трифторидах РЗЭ образуются термостимулированные дефекты по механизму Шоттки (катионные и фторные вакансии) [9,32]. Подвижными дефектами являются вакансии фтора, которые участвуют в фтор-ионном транспорте. Синтез анион-дефицитных твердых растворов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ способствует появлению „примесных“ вакансий фтора (носителей заряда) в структурах типа тисонита за счет гетеровалентных замещений катионов M^{2+} на катионы РЗЭ R^{3+} . С кристаллохимической точки зрения [33,34] высокая абсолютная величина σ_{dc} трифторидов РЗЭ с тисонитовым типом структуры объясняется высоким координационным числом катионов R^{3+} [35,36], которое равно 11. Высокая координация фторами катионов Ce^{3+} (CeF_{11} полиэдр, рис. 2) приводит к ослаблению химических связей „металл-фтор“ и увеличению подвижности ионов F^- . Для сравнения в обладающих не столь высокой ионной электропроводностью трифторидах РЗЭ структурных типов $\beta\text{-YF}_3$ и ReO_3 [36] оно составляет 8–9 и 6 соответственно.

4. Заключение

Впервые проведены температурные измерения проводимости $\sigma_{dc}(T)$ кристаллов CeF_3 по кристаллографическим осям a и c тригональной элементарной ячейки. В интервале 300–600 К наблюдается слабая анизотропия анионной проводимости: $\sigma_{||c}/\sigma_{||a} = 2.1\text{--}3.4$. Трифториды РЗЭ структурного типа тисонита обладают 3D-электропроводностью из-за отсутствия каналов проводимости в тисонитовой структуре. Высокая ионная электропроводность по ионам фтора у фторидных материалов на основе RF_3 реализуется из-за высокой координации фторами катионов, образующих структурный каркас, и при условии наличия значительной концентрации анионных вакансий вследствие гетеровалентных замещений.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра „Кристаллография и фотоника“ РАН с использованием оборудования ЦКП

ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН (проект RFMEFI62119X0035).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Karkera, M. Anji Reddy, M. Fichtner. *J. Power Sources* **481**, 228877 (2021).
- [2] B.P. Sobolev, N.I. Sorokin, N.B. Bolotina. *Photonic & electronic properties of fluoride materials / Eds A. Tressaud, K. Poepplmeier. Elsevier, Amsterdam (2016) P. 465.*
- [3] J. Chable, B. Dieudonne, M. Body, C. Legein, M.P. Crosnier-Mopez, C. Galven, F. Mauvy, E. Durand, S. Fourcade, D. Sheptyakov, M. Leblanc, V. Maisonneuve, A. Demourgues. *Dalton Trans.* (2017). DOI: 10.1039/c6dt04714a.
- [4] M. Kabayashi, M. Ishii, E.A. Krivandina, M.M. Litvinov, A.I. Peresyarkin, Yu.D. Prokoshkin, V.I. Rykalin, B.P. Sobolev, K. Takamatsu, V.G. Vasil'chenko. *Nucl. Instrum. Meth. A.* **302**, 443 (1991).
- [5] Б.П. Соболев, Т.М. Глушкова, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова. *Кристаллография* **57**, 914 (2012).
- [6] A.V. Chadwick, D.S. Hope, G. Jaroszkiewicz, J.H. Strange. *Fast Ion Transport in Solids. Eds. P. Vashishta, N. Mundy, G.K. Shenoy. North-Holland, Amsterdam (1979) P. 683.*
- [7] J. Schoonman, G. Oversluizen, K.E.D. Wapenaar. *Solid State Ionics* **1**, 211 (1980).
- [8] C. Hoff, H.D. Wiemhofer, O. Glumov, I.V. Murin. *Solid State Ionics* **101–103**, 445 (1997).
- [9] V.V. Sinitsyn, O. Lips, A.F. Privalov, F. Fujara, I.V. Murin. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1201 (2003).
- [10] Н.Л. Сизова, Д.Н. Каримов, Т.Б. Косова, Д.С. Лисовенко. *Кристаллография* **64**, 935 (2009).
- [11] R. Laiho, M. Lakkisto. *Phyl. Mag. B* **48**, 203 (1983).
- [12] O. Greis, T. Petzel. *Z. Anorgan. Allgem. Chem.* **403**, 1 (1974).
- [13] Н.Б. Болотина, Т.С. Черная, И.А. Верин, О.Н. Хрыкина, Б.П. Соболев. *Кристаллография* **61**, 36 (2016).
- [14] А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная, Е.Л. Лебедева, Е.Н. Латышева, Н.И. Сорокин, В.Ф. Криворотов, А.А. Фридман. *Электрохимия* **47**, 332 (2011).
- [15] C. Tien, E.V. Charnaya, A.V. Sherman. *ФТТ* **46**, 1578 (2004).
- [16] A.F. Aaders, A. Polman, A.F.M. Arts, H.W. de Wijn. *Solid State Ionics* **9–10**, 539 (1983).
- [17] М.Г. Изосимова, А.И. Лившиц, В.М. Бузник, Ю.В. Амелин, И.В. Мурин, А.Н. Мурин. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **23**, 2056 (1987).
- [18] F.C. Case, P.P. Mahendroo. *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 385 (1981).
- [19] A. Roos, F.C.M. van de Pol, R. Keim, J. Schoonman. *Solid State Ionics* **13**, 191 (1984).
- [20] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. *Электрохимия* **43**, 420 (2007).
- [21] А.Ф. Привалов, И.В. Мурин. *ФТТ* **41**, 1616 (1999).
- [22] Б.П. Соболев, Н.И. Сорокин, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова. *Кристаллография* **59**, 609 (2014).
- [23] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова. *Кристаллография* **60**, 123 (2015).
- [24] O. Greis, M.S.R. Cader. *Thermochim. Acta* **87**, 145 (1985).
- [25] I. Branch, H. Schulz. *Solid State Ionics* **15**, 135 (1985)

- [26] M. Mansmann. Z. Kristallogr. **122**, 375 (1965).
- [27] K. Schlyter. Arkiv Kemi. **5**, 73 (1953).
- [28] D.R. Franceschetti, P.C. Shipe. Solid State Ionics **11**, 285 (1984)
- [29] A.F. Privalov, H.-M. Vith, I.V. Murin. J. Phys. Condens. Matter. **6**, 8237 (1984)
- [30] Л.П. Отрощенко, В.Б. Александров, Б.А. Максимов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. Кристаллография **30**, 658 (1985).
- [31] Н.Б. Болотина, Т.С. Черная, А.И. Калюканов, И.А. Верин, Н.И. Сорокин, Л.Е. Фыкин, Н.Н. Исакова, Б.П. Соболев. Кристаллография **60**, 391 (2015).
- [32] A. Sher, R. Solomon, K. Lee, M.W. Muller. Phys. Rev. **144**, 593 (1966)
- [33] Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов, В.В. Гребенев, Б.П. Соболев. Кристаллография **61**, 270 (2016).
- [34] J.M. Reau, J. Grannec. Inorg. Solid Fluorides / Ed. P. Hagemuller. Academic Press, N.Y. (1985) P. 423.
- [35] A.K. Cheetham, V.E.F. Fender, H. Fuess, A.F. Wright. Acta Cryst. B. **32**, 94 (1976).
- [36] Л.С. Гарашина, Б.П. Соболев, В.Б. Александров, Ю.С. Вишняков. Кристаллография **25**, 294 (1980).

Редактор К.В. Емцев