

**ВЛИЯНИЕ ЧИСТОТЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ NdF₃ НА ИОННУЮ
ПРОВОДИМОСТЬ**

© 2012 г. Н. И. Сорокин, З. И. Жмурова, Е. А. Кривандина, Б. П. Соболев

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: fluorides@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 29.08.2011 г.

Монокристаллы суперионного проводника NdF₃ получены из расплава методом Бриджмена в гелиевой атмосфере с использованием фторирующего агента PbF₂. Использованы коммерческие реактивы NdF₃ марок “ос. ч”, “х. ч.” и “ч”. Обнаружено, что величина ионной проводимости σ кристаллов существенно зависит от чистоты исходных веществ и составляет при 200°C $\sigma = 1.4 \times 10^{-4}$, 3×10^{-4} и 8×10^{-4} См/см для реактивов марок “ос. ч”, “х. ч” и “ч” соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Трифториды редкоземельных элементов (РЗЭ) RF₃ цериевой подгруппы ($R = \text{La} - \text{Nd}$) кристаллизуются в структурном типе тисонита (LaF₃) в тригональной сингонии, пр. гр. $P\bar{3}c1$. Кристаллы RF₃, не имеющие полиморфных превращений, обладают высокой анионной проводимостью и применяются в качестве твердых электролитов при конструировании электрохимических устройств. Однако данные по ионной проводимости одних и тех же кристаллов RF₃ во многих исследованиях [1–5] сильно различаются. Одна из наиболее вероятных причин этого – высокая чувствительность ионного транспорта к примесям, поскольку чистота используемых коммерческих фторидов РЗЭ может сильно различаться. Для практического использования тисонитовых монокристаллов RF₃ важно знать зависимость их транспортных свойств от степени чистоты реактивов и условий выращивания.

Цель настоящей работы – исследование влияния чистоты реактивов на электропроводность монокристаллов фторпроводящего суперионика NdF₃.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ
РЕЗУЛЬТАТОВ**

Монокристаллы NdF₃ выращены из расплава по методу Бриджмена в виде кристаллических буль диаметром 12 мм и высотой 10–12 мм. Выращивание кристаллов проводилось в двухзонной установке КРФ-1 (производство СКБ Института кристаллографии РАН) с графитовым нагревателем в атмосфере гелия в многоячейном графитовом тигле, который опускался со скоростью 8 ± 1 мм/ч. Для очистки от примеси кислорода в исходную шихту в качестве фторирующего агента

вводился PbF₂ марки “х. ч”. Скорость снижения температуры после кристаллизации составляла ~100 град/ч. В качестве шихты использовались коммерческие реактивы NdF₃ различной чистоты: “ос. ч”, “х. ч” и “ч”.

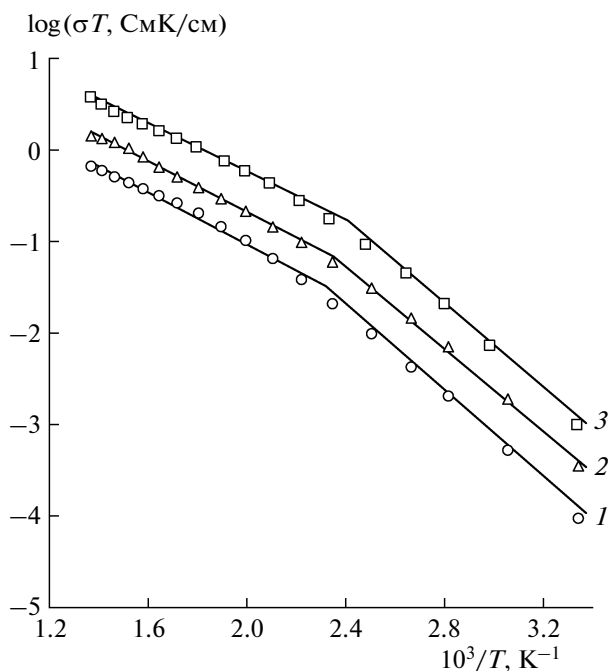
Для электрофизических исследований из кристаллической були перпендикулярно оси роста вырезали заготовки, из которых выполнены образцы в форме плоскопараллельных пластин толщиной 3 мм и площадью ~100 мм². Анизотропия ионной проводимости σ монокристаллов тисонитовых редкоземельных фторидов незначительна [2, 5], поэтому ориентация оси роста булей относительно кристаллографических осей не определялась. На рабочие поверхности образцов наносили графитовые контакты (паста Dag-580).

Электрофизические измерения проводили в вакууме $\sim 10^{-1}$ Па в интервале температур 26–458°C. Объемную электропроводность образцов находили из анализа частотных зависимостей комплексного импеданса в диапазоне 5–5 × 10⁵ Гц (импедансметр Tesla BM-508). Электронная составляющая электропроводности кристаллов NdF₃ незначительна [6] и ею по сравнению с ионной (по ионам F⁻) проводимостью можно пренебречь. Параметры температурной зависимости анионной проводимости рассчитывали по формуле Аррениуса–Френкеля

$$\sigma T = A \exp(-\Delta H/kT),$$

где A – предэкспоненциальный множитель, ΔH – энтальпия активации проводимости, T – температура, k – постоянная Больцмана.

На рисунке показаны температурные зависимости фтор-ионной проводимости монокристаллов NdF₃, выращенных из химических реактивов различной чистоты. Видно, что величина σ меняется почти на порядок. Все изученные образцы характеризуются общим характером температур-



Температурные зависимости анионной проводимости монокристаллов NdF_3 , выращенных из коммерческих реактивов марки “ос. ч” (1), “х. ч” (2) и “ч” (3).

ного поведения σ . На кривых $\sigma(T)$ для всех образцов NdF_3 имеет место излом в области $T_0 \sim 160 \pm 20^\circ\text{C}$. Величина энthalпии активации ионного транспорта составляет $\Delta H = 0.46 \pm 0.03$ и 0.26 ± 0.03 эВ при $T < T_0$ и $T > T_0$ соответственно. Такое же поведение зависимости $\sigma(T)$ наблюдалось для NdF_3 при исследовании концентрационных серий тисонитовых монокристаллов $\text{Nd}_{1-y}\text{La}_y\text{F}_3$ ($0 \leq y \leq 1$) [5] и $\text{Nd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.15$) [7].

Согласно [2], в исследуемом интервале температур в монокристаллах редкоземельных трифторидов проявляется примесная проводимость, связанная с “примесными” вакансиями фтора. По данным ЯМР [8], при $T < T_0$ вакансии фтора занимают лишь структурные позиции $\text{F}_1(12g)$ (в скобках приведено обозначение позиции в пр. гр. $R\bar{3}c1$). В то время как при $T > T_0$ возникает интенсивный обмен подвижными вакансиями фтора между всеми тремя позициями фтора: $\text{F}_1(12g)$,

$\text{F}_2(4a)$ и $\text{F}_3(2c)$, что приводит к понижению их энергии миграции от 0.46 до 0.26 эВ.

Величина абсолютной проводимости монокристаллов NdF_3 существенно зависит от чистоты использованных реактивов и определяется количеством присутствующих в кристаллах вакансий фтора, генерируемых наличием примесей в исходных реактивах. Значения σ при 200°C равны 1.4×10^{-4} , 3×10^{-4} и 8×10^{-4} См/см для реактивов марки “ос. ч”, “х. ч” и “ч” соответственно. Таким образом, самой высокой ионной проводимостью обладают кристаллы NdF_3 , выращенные из реактива марки “ч”.

Наблюдаемая в научной литературе невоспроизводимость данных по ионной проводимости кристаллов тисонитовых редкоземельных фторидов качественно может быть связана с наличием в реактивах, из которых получались монокристаллы, примесей. Увеличение валового содержания примесей сопровождается положительным эффектом – ростом проводимости. Недостатком такого изменения σ является невоспроизводимость характеристик получаемых кристаллов. Для выращивания монокристаллов фторидных супериоников с воспроизводимыми характеристиками ионного транспорта необходим контроль за чистотой исходных реактивов. Выяснение роли конкретных примесей требует дополнительных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagel L.E., O'Keefe M. Fast Ion Transport in Solids / Ed. van Gool W. Amsterdam: North-Holland, 1973. P. 165.
2. Schoonman J., Oversluizen G., Wapenaar K.E.D. // Solid State Ionics. 1980. V. 1. P. 211.
3. Мурин И.В., Глумов О.В., Амелин Ю.В. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 7. С. 1474.
4. Алиев А.Э. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 1. С. 79.
5. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 1. С. 114.
6. Roos A., Schoonman J. // Solid State Ionics. 1984. V. 13. P. 205.
7. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 310.
8. Изосимова М.Г., Лившиц А.И., Бузник В.М. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2644.