

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.135.4

# АНИЗОТРОПИЯ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

© 2013 г. Н. И. Сорокин

Институт кристаллографии РАН, Москва

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

Поступила в редакцию 20.06.2012 г.

Исследована электропроводность монокристаллов CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (ромбическая сингония, пр. гр. *Smm*) для направлений электрического поля перпендикулярно и вдоль кристаллографической оси *c* в интервале температур 390–530 К. Возрастание электропроводности с температурой обусловлено процессом переноса ионных носителей заряда с энергией активации  $E_a = 0.65$  и  $0.80$  эВ для направлений перпендикулярно и вдоль кристаллографической оси соответственно. Обнаружена анизотропия ионной проводимости кристаллов, которая составляет  $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c} \approx 40$  при 435 К. В структуре CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> термически активированный вклад в электропроводность определяется транспортом ионов Cu<sup>+</sup>.

DOI: 10.7868/S0023476113020264

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования анизотропии проводимости ионных проводников представляют большой интерес, поскольку дают сведения о механизмах ионного транспорта в кристаллах. Однако для проведения таких исследований требуются монокристаллы. В [1] сообщалось о высокой Cu<sup>+</sup>-ионной проводимости поликристаллических образцов CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, которая составляет  $\sigma = 1 \times 10^{-4}$  См/см при 500 К. Низкая симметрия структуры CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (ромбическая сингония, пр. гр. *Smm*) указывает на возможную анизотропию ионного транспорта в этом соединении. В [2] разработана методика получения объемных монокристаллов CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> оптического качества. В настоящей работе исследовалась электропроводность монокристаллов CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> для направлений электрического поля перпендикулярно ( $E \perp c$ ) и вдоль ( $E \parallel c$ ) кристаллографической оси *c*.

### ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Монокристаллы CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> выращены из расплава методом Стокбаргера в вакуумированных ампулах в Институте кристаллографии РАН [2]. Согласно [3], параметры ромбической решетки CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> составляют  $a = 9.49$ ,  $b = 11.88$ ,  $c = 5.61$  Å. Температура плавления равна  $550 \pm 3$  К [1, 2], термические эффекты в интервале 293–550 К не обнаружены. В электрофизических экспериментах использовались два плоско параллельных монокристаллических образца, выколотые по плоскостям спайности. Первый образец толщиной 2 мм

и площадью 20 мм<sup>2</sup> ориентирован перпендикулярно кристаллографической оси *c*, а второй образец толщиной 5 мм и площадью 4.4 мм<sup>2</sup> — вдоль оси *c*.

Электропроводность  $\sigma$  монокристаллов CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> измеряли методом импедансной спектроскопии в диапазонах частот от 5 до  $5 \times 10^5$  Гц и сопротивлений от 1 до  $10^7$  Ом (прибор Tesla BM-507). В качестве необратимых электродов использовали серебряную пасту Leitsilber. В виду того что CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> разлагается во влажной атмосфере, измерения выполнялись в вакууме ( $\sim 1$  Па) в интервале температур 390–530 К. Описание экспериментальной установки приведено в [4]. Величина  $\sigma$  кристаллов определялась экстраполяцией годографа импеданса на ось активных сопротивлений (с учетом геометрии образцов). Энергию активации ионной проводимости  $E_a$  находили из уравнения Аррениуса–Френкеля:

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

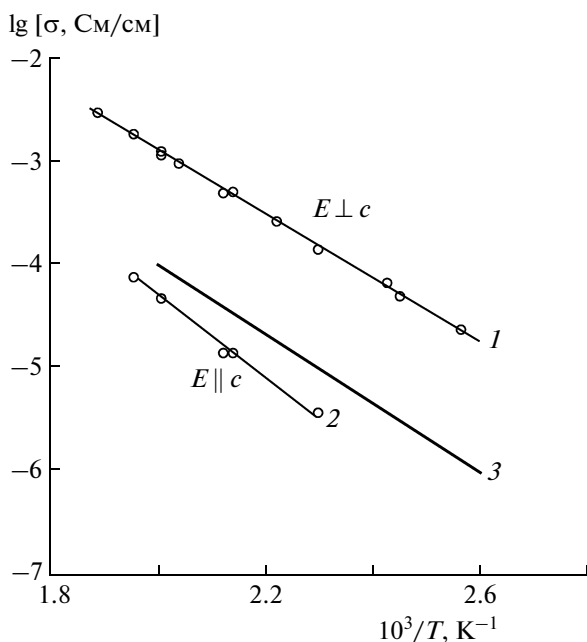
где  $A$  — предэкспоненциальный множитель электропроводности.

Температурные зависимости ионной проводимости кристаллов CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> для направлений  $E \parallel c$  и  $E \perp c$  показаны на рис. 1. В интервале температур 390–530 К зависимости  $\sigma(T)$  удовлетворяют уравнениям:

$$\sigma T = 2.23 \times 10^6 \exp(-0.65/kT) \quad \text{при } E \perp c,$$

$$\sigma T = 2.88 \times 10^6 \exp(-0.80/kT) \quad \text{при } E \parallel c.$$

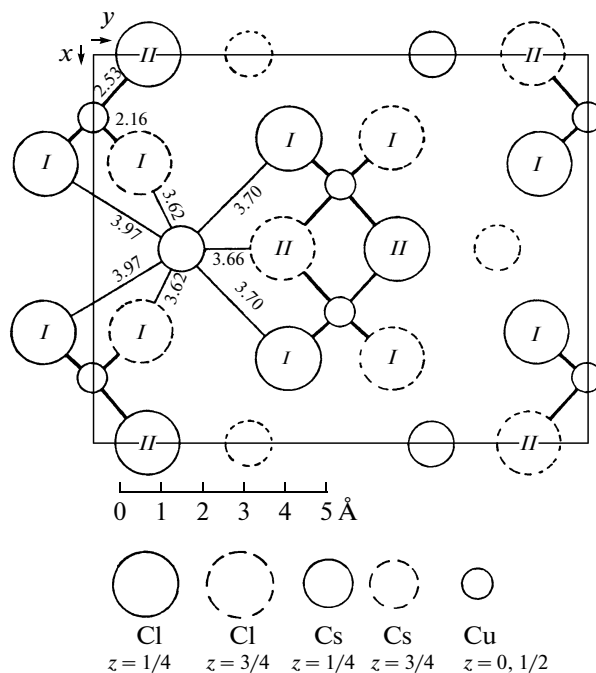
Значения энергии активации  $E_a$  в этих уравнениях приведены в электронвольтах. Из рисунка видно, что для кристаллов CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> наблюдается сильная анизотропия электропроводности, рав-



**Рис. 1.** Температурные зависимости ионной проводимости кристаллов  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$ : 1, 2 – монокристалл; 3 – поликристалл [1].

ная  $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c} \approx 40$  при 435 К. Величина проводимости монокристалла  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$  для направления  $E \perp c$  достигает  $\sigma_{\perp c} = 3 \times 10^{-3}$  См/см при 530 К. Также на рис. 1 для сравнения приведены кондуктометрические данные [1] для керамического образца  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$ . Проводимость  $\sigma_{\perp c}$  монокристалла  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$  превышает проводимость керамики в  $\sim 12$  раз.

Анизотропия электропроводности кристаллов  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$  обусловлена особенностями их атомного строения. Согласно [3, 5], структура  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$  относится к ромбической сингонии (пр. гр. *Стсм*), и в ней в направлении кристаллографической оси *c* располагаются двойные цепи из тетраэдров  $[\text{CuCl}_4]$ , соединенных общими ребрами (рис. 2). Между указанными цепями помещаются атомы Cs, которые координированы шестью атомами Cl в вершинах тригональной призмы и четырьмя атомами Cl на боковых гранях. Крупные атомы Cs и Cl (ионные радиусы для к. ч. = 6 по [6] равны 1.67 и 1.81 Å для  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Cl}^-$  соответственно) лежат в перпендикулярных к оси *c* плоскостях симметрии с координатами  $z = 1/4$  и  $3/4$ , в то время как небольшие атомы Cu (0.77 Å для иона  $\text{Cu}^+$ ) размещаются между этими плоскостями с координатами  $z = 0$  и  $1/2$ . При транспорте носителей заряда в направлении кристаллографической оси *c* ионы  $\text{Cu}^+$  из Cu-плоскостей должны преодолевать смешанные Cs-, Cl-плоскости, в то время в направлении перпендикулярно оси *c* перенос ионов  $\text{Cu}^+$  происходит в Cu-плоскостях.



**Рис. 2.** Проекция элементарной ячейки кристалла  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$  в плоскости *xy* перпендикулярно оси *c* [3]. Координаты атомов базиса (пр. гр. *Стсм*): Cs (0.5, 0.183, 0.25), Cu (0.336, 0.5, 0),  $\text{Cl}_I$  (0.218, 0.398, 0.25) и  $\text{Cl}_{II}$  (0.5, 0.620, 0.25).

Таким образом, явно выраженный слоистый характер кристаллической структуры  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$  и наличие в ней прослоек из катионов  $\text{Cu}^+$ , расположенных перпендикулярно оси *c*, указывают на подвижность ионов  $\text{Cu}^+$ , обуславливают высокую спайность в направлении, перпендикулярном оси *c*, и объясняют обнаруженную сильную анизотропию ионной проводимости в этом соединении.

Автор выражает благодарность Л.В. Соболевой (ИК РАН) за предоставленные для исследования кристаллы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidt J., Lescano G.M., Prat M.R. et al. // Solid State Ionics. 1998. V. 112. P. 63.
2. Беляев Л.М., Соболева Л.В., Гильварг А.Б. и др. // Кристаллография. 1970. Т. 15. Вып. 2. С. 205.
3. Brink C., Binnendyk N.F., van de Linde J. // Acta Cryst. 1954. V. 7. P. 176.
4. Иванов-Шуц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 1748.
5. Lescano G.M., de Rapp M.E.F., Schmidt J.A. et al. // Mater. Lett. 2000. V. 45. P. 269.
6. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.