

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ**

УДК 541.135.4

**РОСТ КРИСТАЛЛОВ И ДЕФЕКТНАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА CdF_2
И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ
ЭЛЕМЕНТЫ И In). 6. ПОЛУЧЕНИЕ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ
МОНОКРИСТАЛЛА $\text{Cd}_{0.904}\text{In}_{0.096}\text{F}_{2.096}$**

© 2013 г. Н. И. Сорокин, Е. А. Сульянова, И. И. Бучинская, А. А. Артюхов*, Б. П. Соболев

Институт кристаллографии РАН, Москва

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

*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

Поступила в редакцию 20.06.2012 г.

Методом Бриджмена из расплава во фторирующей атмосфере выращены кристаллы $\text{Cd}_{0.904}\text{In}_{0.096}\text{F}_{2.096}$ с дефектной структурой типа флюорита и исследована их ионная проводимость. Величина энthalпии активации фтор-ионного переноса в $\text{Cd}_{0.904}\text{In}_{0.096}\text{F}_{2.096}$ ($\Delta H = 0.68$ эВ) значительно меньше соответствующей характеристики для кристаллов изоконцентрационной серии $\text{Cd}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$, $\text{R} = \text{La-Lu, Y}$ ($\Delta H = 0.8-0.9$ эВ). Ионная проводимость $\text{Cd}_{0.904}\text{In}_{0.096}\text{F}_{2.096}$ составляет $\sigma = 2 \times 10^{-4}$ См/см (при 467 К), что выше значений проводимости кристаллической матрицы CdF_2 и наиболее проводящих кристаллов $\text{Cd}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ с редкоземельными элементами в 3×10^3 и ~ 10 раз соответственно. Нестехиометрические кристаллы твердого электролита $\text{Cd}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ обладают наибольшей проводимостью среди всех изученных электролитов на основе матрицы CdF_2 .

DOI: 10.7868/S0023476113030223

ВВЕДЕНИЕ

Публикация продолжает серию работ по получению и изучению дефектной структуры и ионного транспорта монокристаллов нестехиометрических флюоритовых фаз $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{La-Lu, Y}$ – редкоземельные элементы (РЗЭ) и In) [1–5] и посвящена электротранспортным свойствам монокристалла $\text{Cd}_{0.904}\text{In}_{0.096}\text{F}_{2.096}$.

Ион In^{3+} интересен тем, что по своим “эффективным” ионным радиусам 0.800 \AA для координационного числа (к.ч.) 6 и 0.92 \AA для к.ч. = 8 по [6] занимает промежуточное положение между крупными ионами РЗЭ от La^{3+} до Lu^{3+} ($1.160-0.977 \text{ \AA}$ для к.ч. = 8 в той же шкале радиусов) и небольшими ионами Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} ($0.535, 0.615, 0.760 \text{ \AA}$ соответственно для к.ч. = 6).

Кристаллохимия фторидов In^{3+} и фторидов РЗЭ (3+) различается. В стандартных условиях InF_3 имеет структуру типа VF_3 (пр. гр. $R\bar{3}c$) с параметрами элементарной ячейки $a_t = 5.410$ и $c_t = 14.377 \text{ \AA}$ [7]. При $T = 655 \pm 10 \text{ K}$ [8] тригональная форма InF_3 переходит в кубическую (тип ReO_3 , пр. гр. $Pm\bar{3}m$) с параметром решетки $a_c = 4.020 \text{ \AA}$ при 700 K [9]. Структура низкотемпературной модификации является тригональным искажением высокотемпературной кубической формы. Координационный полиэдр In^{3+} – октаэдр (к.ч. = 6).

Электропроводность InF_3 при 20°C (измерения на плёнке [10]) составляет $\sigma \sim 10^{-12}$ См/см, что значительно меньше $\sigma \sim 10^{-7}$ См/см для LaF_3 [11]. Ширина запрещенной зоны ~ 8 эВ [10] и 9.7 эВ [12] для InF_3 и LaF_3 соответственно.

Катион In^{3+} входит в состав многих кристаллических и аморфных фторидов, обладающих высокой ионной проводимостью. Полные фазовые диаграммы систем с участием InF_3 слабо изучены: большинство работ (например, [9]) посвящены исследованиям изотермических разрезов фазовых диаграмм или синтезу соединений. Характерными продуктами взаимодействия InF_3 с фторидами двухвалентных металлов являются гетерофазные твердые растворы с переменным числом атомов в элементарной ячейке (нестехиометрические фазы) $M_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Cd, Pb}$) с разупорядоченной структурой типа флюорита (CaF_2).

Введение InF_3 в матрицу CdF_2 приводит к образованию флюоритовой фазы $\text{Cd}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.14$ при 750°C), у поликристаллов которой обнаружена высокая фтор-ионная проводимость [13]. Влияние границ зерен на электротранспортные свойства в настоящей работе не учитывалось.

Для корректного определения проводимости флюоритовой фазы $\text{Cd}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ необходимы монокристаллы. Их получение представляет

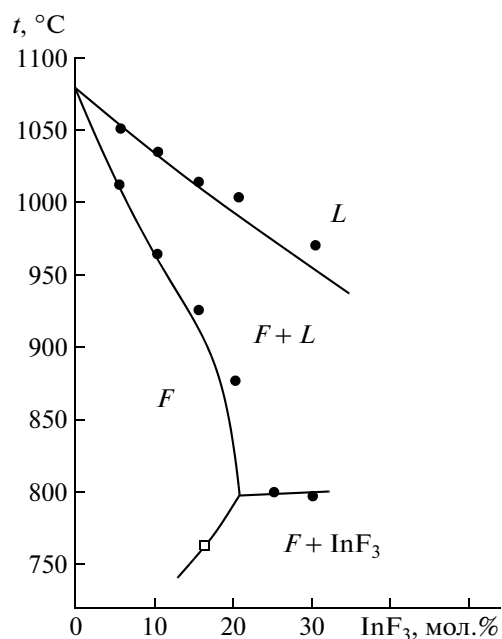


Рис. 1. Участок фазовой диаграммы системы CdF₂–InF₃ [11]: F – твердый раствор Cd_{1-x}In_xF_{2+x}, L – расплав, ● – дифференциально-термический анализ [17], □ – рентгенофазовый анализ [13].

сложную технологическую задачу из-за высокой летучести InF₃. Другим осложнением является восстановление In³⁺ до In¹⁺, что приводит к появлению наряду с ионной значительной доли электронной проводимости [14]. Кристаллы с индием смешанной валентности Cd_{1-x-y}In³⁺_xIn¹⁺_yF_{2+x+y} обладают гигантским фоторефрактивным эффектом [15, 16]. Выдержка порошка InF₃, а тем более его нагрев в атмосферах, содержащих пары воды, сопровождается гидролизом, осложняющим как получение кристаллов, так и исследования ионного транспорта.

Цель работы – выращивание кристаллов Cd_{1-x}In_xF_{2+x} (x ~ 0.1) с отсутствием примеси In¹⁺, исследование в них ионного транспорта и сравнение электрофизических характеристик с изученными ранее аналогичными свойствами кристаллов изоконцентрационного ряда флюоритовых фаз Cd_{0.9}R_{0.1}F_{2.1} (R = La–Lu, Y).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рост кристаллов. На рис. 1 представлен участок диаграммы состояния системы CdF₂–InF₃ от CdF₂ до 30 мол. % InF₃ по данным дифференциально-термического анализа [17]. Часть диаграммы с большими содержаниями InF₃ изучить не удалось из-за высокой летучести InF₃. На основе CdF₂ образуется нестехиометрическая фаза

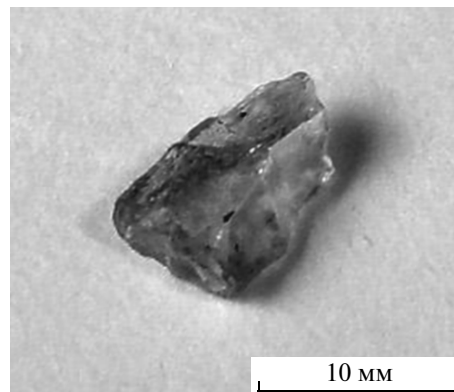


Рис. 2. Внешний вид кристалла Cd_{0.904}In_{0.096}F_{2.096}.

Cd_{1-x}In_xF_{2+x} с предельным содержанием 19 ± 2 мол. % InF₃ при эвтектической температуре 800°C. С понижением температуры растворимость InF₃ падает [13]. Для роста кристаллов выбран состав шихты с 15 мол. % InF₃ внутри этой области.

Кристаллы получены из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации методом Бриджмена в активной фторирующей атмосфере продуктов пиролиза тетрафторэтилена в гелии при давлении 1.1 атм. Методика позволяет снизить уровень примеси кислорода в кристаллах до величин, меньших 0.01–0.02 мас. % [18].

Кристаллы Cd_{1-x}In_xF_{2+x} имели оптическое качество, без видимых рассеивающих включений. Часть кристаллической були представлена на рис. 2. Отсутствие окраски как у выращенных кристаллов, так и после нагрева в ходе измерения проводимости свидетельствует о незначительном восстановлении In³⁺ до In⁺ [19]. Присутствие In⁺ придает кристаллу интенсивный коричневый цвет. Однофазность и принадлежность кристаллов к структурному типу CaF₂ подтверждена рентгенографически (дифрактометр CAD-4 Enraf Nonius, излучение MoK_α, графитовый монохроматор). Параметр кубической элементарной ячейки равен a = 5.4064 ± 0.0005 Å при 295 K.

Уточнение содержания InF₃ в Cd_{1-x}In_xF_{2+x} по параметру решетки невозможно из-за его слабой зависимости от состава [13]. Концентрация In в кристалле определена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Она составляет 9.6 ± 0.5 мол. % InF₃ (x = 0.096). Это значение ниже содержания по шихте (15 мол. %), что говорит об изменении состава за счет инконгруэнтного испарения расплава.

Электрофизические измерения проводились на плоскопараллельном образце толщиной 2 мм и площадью 6 мм². Электропроводность кристалла

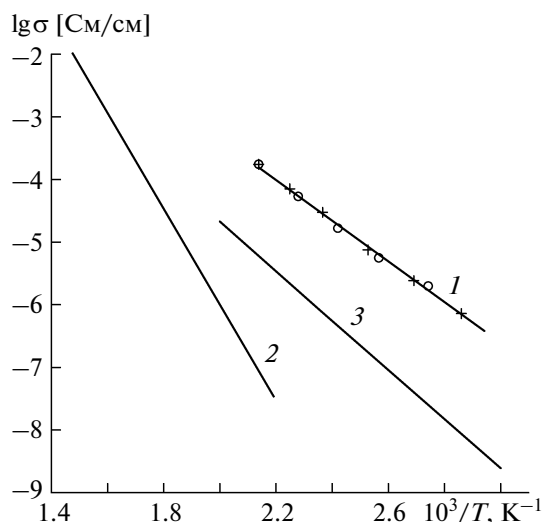


Рис. 3. Температурные зависимости ионной проводимости монокристалла $\text{Cd}_{0.904}\text{In}_{0.096}\text{F}_{2.096}$ (1) (\circ – нагрев, $+$ – охлаждение), CdF_2 (2) и поликристалла $\text{Cd}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (3) [13].

находилась из измерений комплексного импеданса (прибор Tesla VM-507, диапазон частот от 5 до 5×10^5 Гц, диапазон сопротивлений от 1 до 3×10^6 Ом, напряжение 50–100 мВ). Описание измерительной установки дано в [20].

Фазы $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ проявляют особенно высокую склонность к пиролизу в электрофизических исследованиях (по сравнению с $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Это выражается в образовании электропроводящей пленки, проводимость которой при охлаждении шунтирует сопротивление образца [21].

Для недопущения пиролиза кристалла $\text{Cd}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ электрофизические эксперименты выполнялись в вакууме 0.1–1 Па при температурах ниже 467 К. В качестве электродов использовали графитовую пасту Dag-580. Существование блокирующего эффекта графитовых электродов в спектрах импеданса указывает на преимущественный ионный характер проводимости. Погрешность измерений проводимости составляла $< 5\%$.

На рис. 3 приведены температурные зависимости проводимости для кристаллов $\text{Cd}_{0.904}\text{In}_{0.096}\text{F}_{2.096}$ (1) и CdF_2 (2), а также данные для поликристаллического образца $\text{Cd}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (3) [13]. В режимах нагрева и охлаждения в интервале 364–467 К получена воспроизводимость данных по проводимости. Параметры электропереноса находили из уравнения Аррениуса:

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

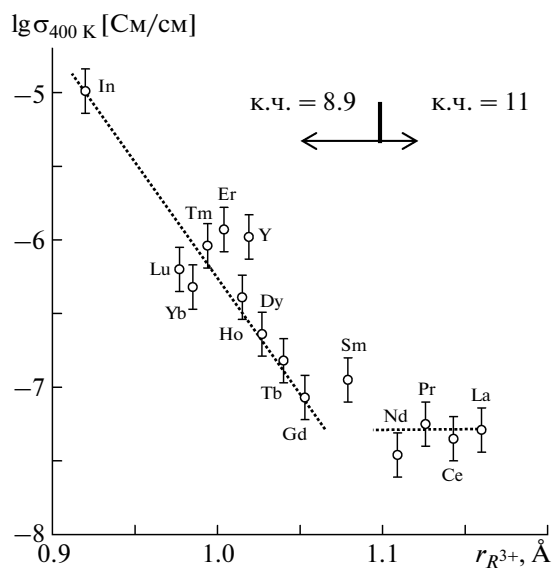


Рис. 4. Анионная проводимость σ (при 400 К) кристаллов $\text{Cd}_{0.904}\text{In}_{0.096}\text{F}_{2.096}$ и $\text{Cd}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ ($\text{R} = \text{La-Lu}, \text{Y}$) [4].

где A – предэкспоненциальный множитель, ΔH – энтальпия активации электропроводности, k – постоянная Больцмана, T – температура. Значения множителя A и энтальпии ΔH составляют 1.5×10^6 СмК/см и 0.68 эВ соответственно. Величина проводимости кристалла $\text{Cd}_{0.904}\text{In}_{0.096}\text{F}_{2.096}$ равна 2×10^{-4} См/см при 467 К, что выше аналогичных значений для поликристаллического образца $\text{Cd}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ и монокристалла CdF_2 в ~ 30 и $\sim 3 \times 10^3$ раз соответственно.

Изменение ионной проводимости в изоконцентрационном ряду флюоритовых фаз $\text{Cd}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ и $\text{Cd}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La-Lu}$) показано на рис. 4. Величина σ кристалла $\text{Cd}_{0.904}\text{In}_{0.096}\text{F}_{2.096}$ в сравнении с кристаллами $\text{Cd}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ ($\text{R} = \text{La-Lu}, \text{Y}$) выше на 1–2 порядка. Поскольку величина предэкспоненциального множителя ($A = 1.5 \times 10^6$ СмК/см) в $\text{Cd}_{0.904}\text{In}_{0.096}\text{F}_{2.096}$ уменьшается в 2–3 раза по сравнению с $\text{Cd}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (среднее значение $A = 3.8 \times 10^6$ СмК/см), увеличение ионной проводимости обусловлено резким падением величины энтальпии активации ионного транспорта: $\Delta H = 0.68$ эВ для $\text{Cd}_{0.904}\text{In}_{0.096}\text{F}_{2.096}$ и $\Delta H = 0.8-0.9$ эВ для $\text{Cd}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$. Данные ядерного магнитного резонанса [22] указывают, что причиной высокой проводимости кристаллов $\text{Cd}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ является интенсивная диффузия ионов F^- . Согласно электрофизическим исследованиям [13, 21], ионный транспорт в нестехиометрических фазах $\text{Cd}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La-Lu}$) обусловлен прыжковой миграцией междоузельных ионов F_{int}^- . Уменьшение высоты потенциальных

барьеров для миграции F_{int}^- приводит к увеличению подвижности носителей заряда и росту проводимости кристаллов $Cd_{0.904}In_{0.096}F_{2.096}$.

По электрофизическим характеристикам кристаллы $Cd_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ (R – РЗЭ) разбиваются на две группы (рис. 4): с $R = La-Nd$ и с $R = Sm-Lu, Y$. Для первой группы к.ч. РЗЭ равно 11, во второй группе катионы РЗЭ стремятся уменьшить объем полиэдра за счет уменьшения к.ч. с 11 до 9 и 8. Это – проявление общей тенденции к снижению координирующей способности ионов РЗЭ к концу ряда из-за уменьшения размеров их атомов благодаря лантаноидному сжатию.

Изученный кристалл $Cd_{0.904}In_{0.096}F_{2.096}$ можно отнести ко второй группе, поскольку он продолжает тенденцию к уменьшению величины ΔH по мере уменьшения ионного радиуса R^{3+} в изоконцентрационном ряду твердых растворов $Cd_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$. Дополнительную информацию о механизме фтор-ионного транспорта в нестехиометрической фазе $Cd_{1-x}In_xF_{2+x}$ могут дать исследования дефектной структуры кристаллов этой фазы, ведущиеся в ИК РАН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые из расплава в активной фторирующей атмосфере получены монокристаллы $Cd_{0.904}In_{0.096}F_{2.096}$ (метод Бриджмена) с дефектной структурой типа флюорита и исследована их ионная проводимость. Проводимость кристалла $Cd_{0.904}In_{0.096}F_{2.096}$, обусловленная миграцией дефектов во фторной подрешетке, превышает значение проводимости для CdF_2 в $\sim 3 \times 10^3$ раз. В изоконцентрационном ряду твердых растворов $Cd_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ ($R = La-Lu, Y$) кристалл $Cd_{0.904}In_{0.096}F_{2.096}$ продолжает тенденцию к уменьшению энтальпии активации проводимости от 0.9 до 0.68 эВ по мере уменьшения ионного радиуса катиона R^{3+} . В результате проводимость этого кристалла в ~ 10 раз выше, чем у наиболее проводящих фаз $Cd_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ с участием РЗЭ, и составляет $\sigma = 2 \times 10^{-4}$ См/см при 467 К. Таким образом, получен лучший на сегодня твердый электролит на основе флюоритовой матрицы CdF_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучинская И.И., Рыжова Е.А., Марычев М.О. и др. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 3. С. 544.
2. Рыжова Е.А., Молчанов В.Н., Артюхов А.А. и др. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 4. С. 668.
3. Сульянова Е.А., Шербаков А.П., Молчанов В.Н. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 2. С. 235.
4. Сорокин Н.И., Сульянова Е.А., Бучинская И.И. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 750.
5. Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 605.
6. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
7. Hoppe R., Kissel P. // J. Fluor. Chem. 1984. V. 24. P. 327.
8. Revez J., Mogus-Milankovic F. // Jpn J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 2. P. 687.
9. Федоров П.П., Федоров П.И., Шишкин И.В. и др. Фторид индия и фтороиндаты // Препринт № 10 ИК РАН. М., 1989. 37 с.
10. Barriere A.S., Couturier G., Elfajri A. et al. // Thin Solid Films. 1992. V. 209. P. 38.
11. Sher A., Solomon R., Lee K. et al. // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 2. P. 593.
12. Wiemhofer H.D., Harke S., Vohrer U. // Solid State Ionics. 1990. V. 40–41. P. 433.
13. Lagassie P., Grannec J., El Omari M. et al. // Rev. Chim. Miner. 1987. V. 24. № 3. P. 328.
14. Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Сульянова Е.А. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 5. С. 627.
15. Соболев Б.П., Федоров П.П., Бучинская И.И. и др. Патент № 2161337. Приоритет 08.09.1999. Зарегистрировано 27 декабря 2000.
16. Ryskin A.I., Shcheulin A.S., Kozjarska B. et al. // J. Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 1. P. 31.
17. Иванов С.П., Бучинская И.И., Федоров П.П. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 4. С. 484.
18. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides, Part 2: Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Spain. Barcelona, 2001. 460 p.
19. Бучинская И.И., Каримов Д.Н., Соболев Б.П. // Тез. докл. XI нац. конф. по росту кристаллов. 13–17 декабря 2004. ИК РАН. 2004. С. 215.
20. Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
21. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Иванов-Шиц А.К. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1537.
22. Kyung-Soo S., Senegas J., Reau J.M. et al. // J. Solid State Chem. 1991. V. 93. P. 469.