

05

Новый подход в интерпретации энергетики активационных процессов в решетке суперионных проводников с собственным структурным беспорядком

© В.Ф. Криворотов

Отдел теплофизики АН Республики Узбекистан,
100135 Ташкент, Республика Узбекистан
e-mail: valeriy.1980@mail.ru

(Поступило в Редакцию 4 июня 2012 г.)

На примере суперионных трифторидов структурного типа LaF_3 показано, что в кристаллах с собственным структурным разупорядочением, не приводящем к изменениям в элементах симметрии решетки, тепловое разупорядочение решетки косвенным образом проявляется на параметрах спектров неупругого рассеяния света. Обсуждены способы анализа температурной зависимости энергии активации разупорядочения решетки суперионных проводников, представленной в аррениусовской форме. Показано, что активационные энергии ΔE_a , получаемые из анализа температурной зависимости ширины линий комбинационного рассеяния света, во много раз меньше энергий E_a , определяющих процесс разупорядочения решетки LaF_3 .

Введение

Известно, что трифториды легких редкоземельных элементов представляют собой типичные твердые электролиты с проводимостью порядка $10^{-3} - 10^{-5} \text{ Sm/sm}$ и энергией активации проводимости $\sim 0.25 - 0.60 \text{ eV}$ [1]. Кристаллы трифторидов редких земель LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) относятся к классу высокопроводящих (ВП) ионных проводников, в которых переход из диэлектрической (ДЭ) фазы в суперионную (СИ) размыт в некотором интервале температур и не сопровождается заметным изменением симметрии решетки. Переход в ВП-состояние определяется частичным „плавлением“ анионной подрешетки и характеризуется лавинообразным образованием дефектов по Френкелю в относительно малом ($\sim 30 \text{ K}$) интервале температур в окрестности критической точки T_c [2,3]. Для рассматриваемого СИ-кристалла LaF_3 $T_c = 263 \text{ K}$ [2]. Хотя разупорядочение анионной подрешетки называется антифренкелевским, далее для удобства изложения, анион в междоузлии будем называть френкелевским дефектом.

Хорошо известно [4], что многие традиционно используемые методы анализа фазовых превращений (ФП) в твердом теле, такие как электрофизические, акустические, резонансные и ряд других, исследующие движение атомов в кристаллической решетке с помощью зондирующего поля, позволяют изучать процессы переноса лишь на макроскопическом уровне, поскольку во всех этих экспериментах длина волны излучения, как правило, во много раз превосходит характерные размеры элементарных ячеек. Поэтому используемые в большинстве случаев частоты $\sim 10^3 - 10^8 \text{ s}^{-1}$ не позволяют непосредственно исследовать особенности ионного движения в решетке, которые для подавляющего числа СИ-материалов проявляются в области $10^{10} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$ [4]. В таких условиях затруднено понимание физической стороны реальных процессов, обуславливающих высокую подвижность ионов одной из подрешеток.

Существенно более локальную и детальную по своей природе информацию дают эксперименты по неупругому рассеянию света [4,5]. Так, процессы разупорядочения кристаллической решетки обуславливают отклик ее электронной подсистемы в далекой инфракрасной области спектра. По этой причине для исследования особенностей процесса разупорядочения решетки кристаллов LnF_3 использовались методы комбинационного рассеяния (КР) света, успешно применяемые для получения информации о локальном окружении ионов и микроскопических изменениях в структуре решетки [3,4].

Между тем для правильной интерпретации результатов таких экспериментов важно понимать, каким образом получаемые из оптических спектров характеристики связаны с параметрами, определяющими движение отдельных ионов. Понятно, что, например, прыжки ионов по решеточным позициям, определенным образом проявляются в оптических спектрах. С другой стороны, на параметры спектров (частотный сдвиг фоновой линии, ее ширина, интенсивность и др.) влияют, как известно [4], не сами перемещения ионов, а вызванные ими изменения в среде. Частично этот вопрос рассмотрен в [6].

В настоящей работе на примере кристаллов LnF_3 в рамках классического рассмотрения приводится анализ температурной зависимости ширины Γ фоновых линий, полученных в спектрах КР света СИ-кристаллами с собственным структурным беспорядком, и показана связь ширины Γ с параметрами, определяющими процесс „плавления“ решетки.

Результаты

Как уже отмечалось, образование в решетке дефектов по Френкелю должно косвенно проявиться на температурном поведении, например, ширины колебательных линий [5-7]. Следуя [7,8], отметим, что основными

причинами, определяющими уширение линий в колебательных спектрах кристаллов, можно считать ангармоничность колебаний и малые переориентационные смещения ионов в ячейке, при которых изменяется их положение относительно соседних атомов и некоторых элементов симметрии. Следовательно, в общем случае, температурная зависимость ширины линий КР определяется суммой ангармонического и переориентационного членов [7]:

$$\Gamma = \chi T + \Gamma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где χ — некоторая постоянная, связанная с ангармонизмом колебаний, Γ_0 — ширина линии в области высоких температур, T — температура кристалла, параметр E_a связан с активационной энергией, определяемой перемещением частицы (иона) из одного решеточного положения в другое.

Анализ частотного сдвига линий КР позволил сделать вывод [6,9], что в кристаллах LnF_3 в области ФП (в области 250–400 К) эффекты ангармонизма не являются определяющими (например, по сравнению с процессами разупорядочения решетки) в формировании особенностей фоновых спектров (в скобках отметим, что при более высоких температурах влияние ангармонических эффектов может быть значительно большим). Поэтому в пренебрежении ангармоническим вкладом в указанной выше области температур уширение линий в основном связано с затуханием, определяемым перемещением ионов фтора в междоузлия, и в первом приближении описывается выражением [5,10]

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (2)$$

Отметим, что в [10] параметром E_a обозначается потенциальный барьер, который необходимо преодолеть частице при переходе из одного положения равновесия в другое. Хотя было бы точнее параметр E_a назвать энергией, которую затрачивает система на изменение своей конфигурации, поскольку параметр E_a в общем случае определяется разностью потенциальной энергии системы в начальном и конечном положениях подвижной частицы. Это обстоятельство определяется тем, что в колебательных спектрах и его параметрах отражаются статические характеристики системы частиц. Следует также отметить, что применительно к процессам разупорядочения решетки твердого тела (в отличие от описанного в [10] процесса переориентации отдельной молекулы) параметр E_a выступает в более сложном качестве [6].

Далее будет показано, что при детальном рассмотрении кинетики активационных процессов в СИ-кристаллах параметр E_a в (2) лишь косвенно описывает процесс разупорядочения кристаллической решетки, и вообще говоря, не может называться энергией образования дефектов по Френкелю. Параметр E_a , по мнению автора, играет роль фактора, который вследствие

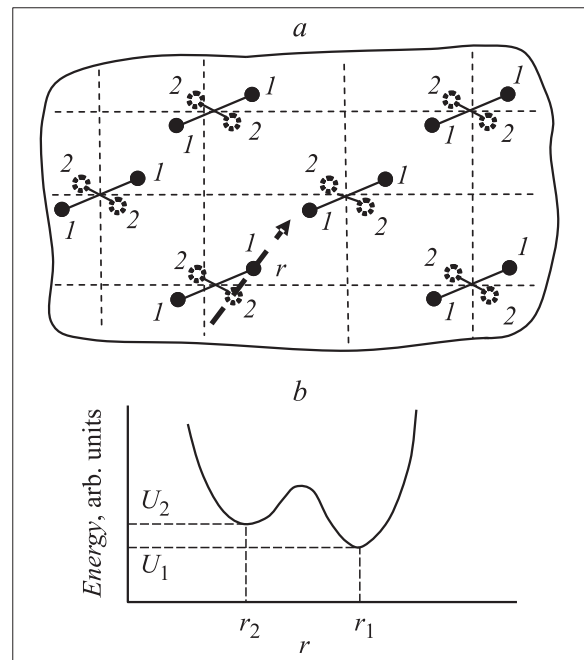


Рис. 1. Фрагмент двумерной решетки с двумя изомерными конфигурациями частиц для двухатомной молекулы (а) и схема потенциального рельефа вдоль координаты r (б). Координата r показана штриховой стрелкой на рис. а.

перемещения иона, например, в междоузлие возмущает энергетические состояния соседних ионов, что в свою очередь ведет к изменению параметров КР-линий. Следовательно, в общем случае параметр E_a определяет влияние подвижного иона на его ближайшее окружение и отождествляется в контексте сказанного не с энергией активации разупорядочения решетки, а с энергией активации уширения колебательных линий.

Поясним сказанное на примере рис. 1. Значения E_a , полученные с применением (2) в координатах $\ln(\Gamma/\Gamma_0) \leftrightarrow 1/T$, могут соответствовать энергии активации разупорядочения решетки только в одном случае: когда все множество частиц одновременно переходит в соседние позиции, образуя изомерные конфигурации. Такое поведение частиц подобно поворотному движению всех молекул системы из решеточного положения 1 в соседнее положение 2. На рис. 1,а на примере двумерной решетки схематично показан такой ансамбль двухатомных молекул. При повороте молекулы энергия, полученная за счет тепловых флуктуаций каждой ее частицей в положении 1, идет в основном на их переход в положение 2 в соответствии с разностью $U_1 - U_2$ (рис. 1,б). Только в этом случае усредненное приращение потенциальной энергии ΔE_a каждой частицы, полученное за счет локальных тепловых флуктуаций, соответствует энергии E_a активации разупорядочения исходной решетки. Понятно, что в этом случае для каждой частицы системы можно записать: $|U_1 - U_2| = \Delta E_a$. Иными словами, энергия E_a активации разупорядочения такой решетки соответствует измене-

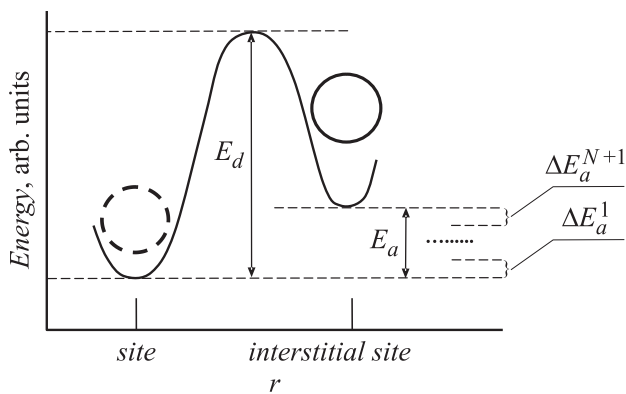


Рис. 2. Схема энергетического рельефа, показывающая распределение потенциальной энергии E_a между ионами решетки при элементарном акте перемещения иона в междоузлие.

нию потенциальной энергии каждой частицы. Тогда для определения E_a можно использовать (2), поскольку в этом случае $\Delta E_a = E_a$. Заметим, что в такой системе частиц мы вынуждены (для одновременного поворота всех частиц) допустить одновременное же получение ими в положении 1 тепловых флуктуаций с импульсами, направленными в сторону положений 2. Ясно, что такая ситуация представляется крайне маловероятной.

В большинстве случаев при данной температуре в решетке твердого тела перемещается лишь некоторая часть ионов из массива потенциально подвижных частиц. Пусть энергия E_a (рис. 2) определяет величину барьера, препятствующего перемещению иона в междоузлие. Тогда тепловая энергия подвижного иона частично идет на увеличение его потенциальной энергии в новом решеточном положении, а также на приращение потенциальной энергии ближайших N частиц, которые „почувствовали“ перемещение иона. Иными словами, увеличение решеточной энергии при единичном акте разупорядочения, называемое энергией E_a разупорядочения решетки, осуществляется в виде распределения E_a на $N + 1$ частицу, включая подвижный ион (рис. 2). При этом нет точного критерия такого распределения энергии между ионами. Вместе с тем предположение о том, что (в первом приближении) энергия E_a делится поровну между каждой из N ближайших частиц и подвижным ионом, представляется достаточно разумным. Следовательно, допустив, что энергия E_a разупорядочения решетки делится поровну между $N + 1$ частицами, можно ожидать, что каждая такая частица получает в среднем энергию $\Delta E_a = E_a / (N + 1)$. Именно на эту избыточную энергию ΔE_a реагируют частицы среды изменением своих энергетических (в частности, колебательных) состояний, обуславливая тем самым изменение параметров линий колебательного спектра. В частности, температурная зависимость ширины колебательных линий описывается соотношением типа (2), где энергию E_a активации разупорядочения (в соответствии с вышеизложенным) следует заменить энергией ΔE_a активации уширения

колебательных линий:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right). \quad (2a)$$

Между тем в любой термодинамической системе всегда есть „горячие“ и „холодные“ частицы, которые заметно влияют на кинетику активационных процессов. Поэтому в СИ-материалах собственное структурное разупорядочение (без изменения симметрии решетки) происходит всегда в некотором интервале температур. Следовательно, при анализе ширины колебательных линий для определения энергии E_a активации разупорядочения с использованием (2a) следует учитывать соотношение

$$\Delta E_a = \frac{E_a}{N + 1}, \quad (3)$$

связывающее энергии ΔE_a и E_a . Таким образом, исследуя изменение ширины линий КР с помощью (2a), в общем случае имеем дело не с самим значением E_a , а с его малыми частями в виде средних значений ΔE_a , распределенных между N ближайшими к дефекту Френкеля ионами решетки.

Понятно, что использование соотношения (2a) предполагает знание концентрации разупорядоченных ионов. Между тем из общих соображений известно, что в „плавлении“ решетки, как правило, участвует примерно 20–25% ионов [11]. Поэтому можно считать, что в ВП-фазе на каждый разупорядоченный ион приходится $N \approx 4–5$ „соседних“ узловых ионов. Тогда энергия E_a , полученная решеткой за счет перемещения иона, распределяется на $N + 1 \approx 5–6$ ионов, и для определения энергии E_a полученные по (2a) значения ΔE_a нужно умножить на коэффициент 5 или 6.

В уже цитированной работе [5] энергия активации E_a разупорядочения решетки СИ-кристалла тетрабората лития определялась по изменению ширины колебательных линий. На рис. 3,а приведена температурная зависимость ширины колебательной линии 370 cm^{-1} , взятая из [5]. Применяя описанный выше подход к значениям активационных энергий для $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, полученным в координатах $\ln(\Gamma/\Gamma_0) \leftrightarrow 1/T$, можно (допустив, что $N \approx 4–5$) по соотношению типа (3) получить для энергии E_a образования дефектов соответственно десятые (ДЭ-фаза, участки 1 и 3) и сотые (СИ-фаза, участок 2) доли eV. Такие значения E_a хорошо согласуются с известным для СИ-материалов положением [12], по которому энергии активации разупорядочения для $T < T_c$ (ДЭ-фаза) составляют величину порядка десятых долей eV, а для $T \geq T_c$ (ВП-фаза) — порядка сотых долей eV, т.е. примерно $(1.5–2)kT$. Если же при вычислении активационных энергий в решетке кристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ не применять соотношение (3), то, например, для участка 2 можно получить значения энергии E_a разупорядочения решетки порядка тысячных долей eV, что, вообще говоря, не очень соответствует энергетике процессов переноса ионов в области комнатных температур.

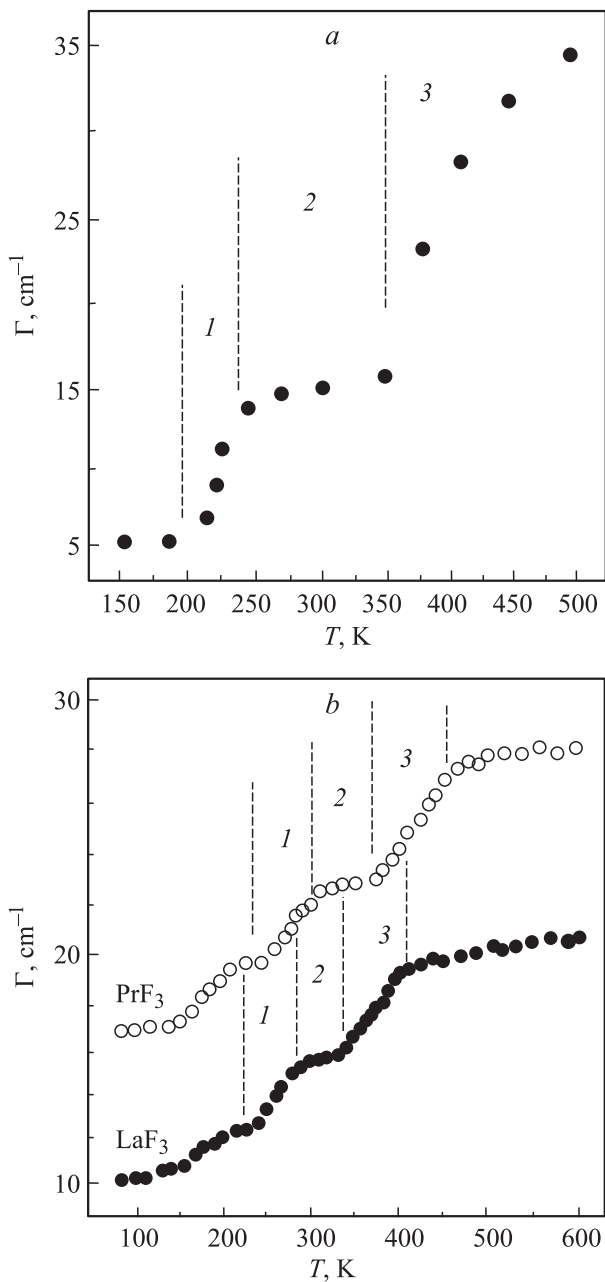


Рис. 3. Температурная зависимость ширины колебательных линий 370 cm^{-1} в $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ [5] (a) и 370 cm^{-1} , 376 cm^{-1} соответственно в LaF_3 и PrF_3 [6] (b).

Подобная ситуация сложилась при анализе экспериментальных данных по температурной зависимости ширины колебательных линий в СИ-кристаллах LnF_3 [6]. На рис. 3, b приведена температурная зависимость ширины Γ линий КР 370 и 376 cm^{-1} соответственно для LaF_3 и PrF_3 из работы [6]. Хорошо видно, что характерные особенности зависимости $\Gamma(T)$, отмеченные цифрами 1, 2 и 3, практически повторяются в $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ и LaF_3 , PrF_3 . Для крутых участков 1 и 3 в координатах $\ln(\Gamma/\Gamma_0) \leftrightarrow 1/T$ соответственно для LaF_3 и PrF_3 были получены значения $\Delta E_a = 0.026$ и 0.028 eV , а для поло-

гих участков 2 получено $\Delta E_a = 0.006\text{ eV}$ [6]. Понятно, что при описании движения ионов в области комнатных температур последние значения энергии порядка тысячных долей eV, отнесенные к энергетике разупорядочения решетки, не имеют разумного объяснения, поскольку при $250\text{--}350\text{ K}$ даже тепловые энергии kT частиц составляют $0.02\text{--}0.03\text{ eV}$. Только применение соотношения (3) позволяет разрешить этот вопрос. Таким образом, полученные в координатах $\ln(\Gamma/\Gamma_0) \leftrightarrow 1/T$ экспериментальные значения ΔE_a непосредственно не определяют энергию разупорядочения решетки, а составляют некоторую ее часть.

Далее попробуем получить для решеток кристаллов LnF_3 соотношения типа (3). На примере решетки LaF_3 установим связь между полученными в эксперименте значениями ΔE_a и энергией E_a активации разупорядочения анионной подрешетки. Пусть при относительно низких температурах ($T < T_c$) решетка имеет практически идеальную структуру. В этом случае междуузлия в анионной подрешетке сформированы восьмью ионами фтора (рис. 4), а именно [6]: шесть ионов F_1 образуют боковые ребра междуузлия, а два иона F_2 (или F_3) образуют „шапочки“ вдоль оси Z . Для ДЭ-фазы в области $160\text{--}260\text{ K} < T_c = 263\text{ K}$ [2], по данным [2,3] разупорядочиваются отдельные ионы F_1 , составляющие ребра междуузлий. Пусть приращение энергии E_a решетки, полученное при перемещении F_1 в междузвездие, распределяется в первом приближении, поровну между восемью ионами фтора: подвижным F_1 , пятью F_1 , оставшимися на ребрах междуузлия, и двумя „шапочками“ F_2 . Тогда значение ΔE_a и энергия E_a разупорядочения подрешетки F_1 связаны соотношением,

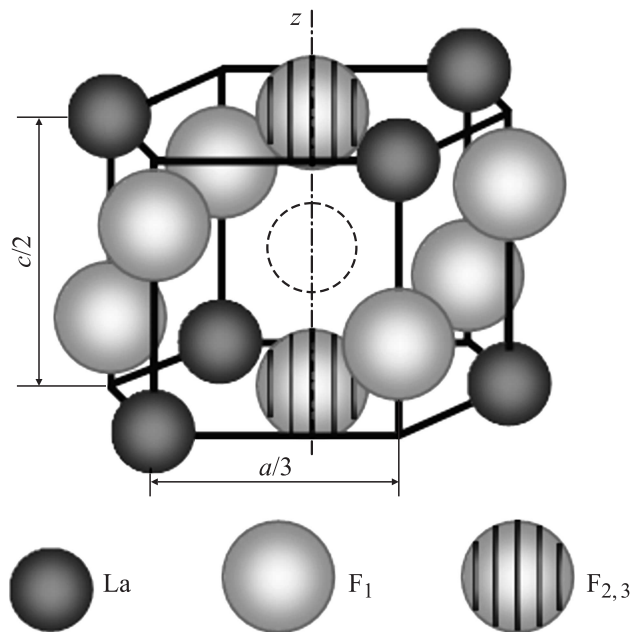


Рис. 4. Конфигурация ионов фтора в решетке LnF_3 из шести ионов F_1 и двух „шапочек“ из ионов $F_{2(3)}$, образующая междузвездие (показано пунктиром) между анионно-катионными плоскостями.

подобным (3):

$$\Delta E_a \approx \frac{E_a}{8}. \quad (4)$$

Для СИ состояния ($T \geq T_c$) доля разупорядоченных ионов F_1 достигает наибольшего значения, что уменьшает среднее число ионов, формирующих междуузлия, до семи. Тогда энергия E_a распределяется в среднем между семью ионами фтора: подвижным ионом (одним из семи), перешедшим в „свое“ междуузлие, и шестью ионами фтора, которые остались в узлах и формируют междуузлие:

$$\Delta E_a = \frac{E_a}{7}. \quad (5)$$

На основании данных рис. 3, *b* в координатах $\ln(\Gamma/\Gamma_0) \leftrightarrow 1/T$ для ДЭ-фазы (участки *I*) с учетом (4) получены следующие значения энергии E_a активации разупорядочения подрешетки F_1 : для LaF_3 $E_a = 0.20$ eV (8×0.026 eV), для PrF_3 $E_a = 0.22$ eV (8×0.028 eV) при погрешности оптических измерений 10%. Для участков 2, соответствующих СИ-фазе, с учетом (5) получено значение $E_a = 0.04$ eV (7×0.006 eV) для LaF_3 и PrF_3 [6]. При такой интерпретации параметра ΔE_a все значения энергии активации, получаемые из экспериментальной зависимости $\ln \Gamma(T^{-1})$, становятся физически понятными и значимыми.

Обсуждение

Для анализа описанного выше процесса обмена энергией между подвижным ионом и ионами междуузлия будем считать, что при переходе иона в междуузлие имеет место неупругое столкновение ионов. При этом ионы, образующие междуузлие, несколько смещаются из равновесных положений, переходя на более высокие колебательные уровни и приобретая при этом часть энергии подвижного иона в соответствии с правилами квантования их энергетических состояний. Полученная каждым из ионов энергия ΔE_a , как правило, много меньше разности ΔU двух разрешенных колебательных состояний, например U_0 и U_1 (рис. 5). Однако ее достаточно для некоторого возмущения этих состояний и расщепления их на величину ΔE_a .

Если ввести частоту колебательной линии как $\nu = \Delta U/h$, то величина ν соответствует переходу $U_0 \rightarrow U_1$ и отвечает одной из частот основных колебаний, активных в КР (рис. 5). Тогда полученная ионами энергия ΔE_a играет роль отмеченного выше возмущающего фактора, расщепляющего состояния U_0 и U_1 в соответствии с $\Delta \nu = \Delta E_a/h$. Как известно, расщепление $\Delta \nu$ колебательных уровней в КР-спектрах кристаллов составляет, как правило, от единиц до десятков см^{-1} (в зависимости от температуры, значения основной частоты ν и других факторов). Это приводит к тому, что колебательная линия частотой ν получает некоторый разброс частот $\pm \Delta \nu$, приводящий к ее уширению в соответствии с (2а). Таким образом, как уже

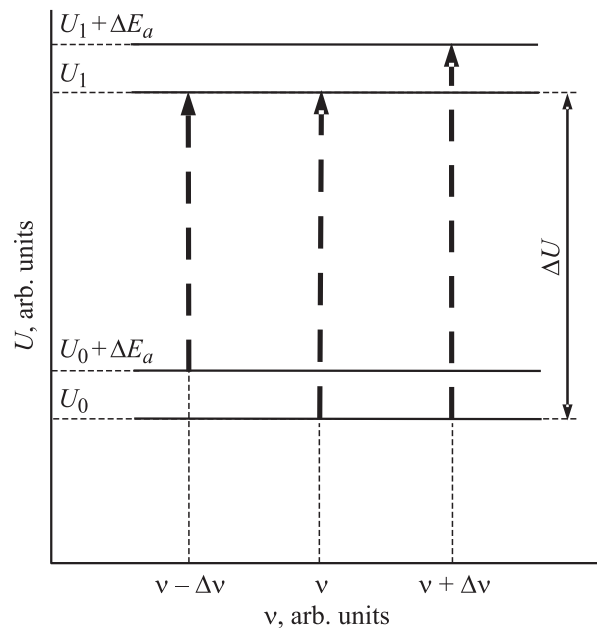


Рис. 5. Схема уширения колебательной линии частотой ν путем возбуждения узловых ионов (фтора) подвижными ионами.

отмечалось, параметр ΔE_a в (2а) определяет энергию активации уширения колебательных линий (а никак не энергию локальных тепловых флуктуаций в решетке) и в соответствии с (3) составляет лишь часть тепловой энергии E_a , получаемой решеткой при переходе иона в соседнюю решеточную позицию. Разумеется, показанное описание энергетических параметров в области ФП представляет собой некоторую упрощенную схему распределения тепловой энергии локальных флуктуаций в решетке LnF_3 .

Приведенный в работе подход к пониманию энергетических процессов разупорядочения в решетке ионных кристаллов с размытым ФП позволяет на микроскопическом уровне описать теплофизические параметры, связанные с фазовыми превращениями в решетке твердого тела. Показанное изменение тепловой энергии при массовом образовании точечных дефектов позволит более детально рассчитать термодинамические параметры (энтальпию разупорядочения, колебательную составляющую энтропии и др.) в области ФП, широко используемые при расчетах энергии решеток вновь синтезируемых ионопроводящих материалов. Например, относительно большие значения параметра ΔE_a в соответствии с $\Delta E_a = h\Delta \nu$ отвечают „значительной“ поляризуемости решетки в направлении перемещения иона. А высокая поляризуемость решетки в определенных кристаллографических направлениях обуславливает высокие ионопроводящие свойства материала в этих направлениях, что позволяет прогнозировать электропроводящие качества новых твердых электролитов.

Завершая анализ элементарного акта перемещения иона в решетке СИ-кристаллов с размытым ФП, отметим одно обстоятельство. В начале процесса структур-

ного разупорядочения число частиц, „почувствовавших“ беспорядок в решетке, может быть настолько мало, что связанные с ними возмущения среды и их следствия, например уширение колебательных линий, составляют очень малую величину. Между тем прибор фиксирует некоторое приращение $\Delta\Gamma(T)$ ширины спектральной линии при условии, что его аппаратная функция не превосходит величины этого приращения. В свете сказанного с учетом чувствительности детектора всегда имеет место некоторое пороговое значение сигнала, ниже которого прибор не фиксирует происходящих в среде изменений. Следовательно, лишь при превышении порогового значения сигнала возможно получение надежных оптических спектров и проведение анализа их параметров.

Заключение

Анализ физической картины процесса разупорядочения кристаллической решетки LnF_3 и новый подход к интерпретации энергетики активационных процессов позволяют сделать следующие заключения.

1. Для каждого случая регистрации колебательного спектра суперионных кристаллов имеет место пороговое значение концентрации разупорядоченных ионов, начиная с которого можно обнаружить влияние температуры и структурного беспорядка на свойства среды и параметры спектральных линий.

2. При анализе ширины колебательных линий нужно учитывать, что в соотношении (1), описывающим зависимость ширины линий от температуры, в показателе экспоненты стоит параметр, определяющий не энергию активации разупорядочения решетки, а энергию активации уширения колебательных линий в спектре комбинационного рассеяния.

3. Описанный в работе подход к пониманию энергетики процессов разупорядочения в решетке ионных кристаллов с размытым фазовым переходом позволяет более детально рассчитать термодинамические параметры в области ФП, которые используются при расчетах энергии решеток новых ионопроводящих материалов.

Автор признателен А.К. Иванову-Шицу за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы фундаментальных исследований АН Республики Узбекистан (грант ФА-Ф2-Ф081) и Узбекско-Российского гранта МР-30-2008.

Список литературы

- [1] *Rhandour A., Reau J.M., Matar S.F.* et al. // *Mat. Res. Bull.* 1985. Vol. 20. P. 1309–1327.
- [2] *Хабибуллаев П.К., Феритат Л.Н., Алиев А.Э.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 2. С. 320–324.
- [3] *Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К., Шарипов Х.Т.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 6. С. 745–750.
- [4] *Рассеяние света в твердых телах. Вып. 3 / Под ред. М. Кардоны, Г. Гюнтеродта.* М.: Мир. 1985. 312 с.
- [5] *Горелик В.С., Вдовин А.В., Моисеенко В.Н.* // М.: Пре-принт ФИАН. 2003. № 14. С. 66–74.
- [6] *Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К., Фридман А.А.* и др. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 875–879.
- [7] *Vaily R.T.* // *Mol. Spectrosc.* 1974. Vol. 2. P. 173–261.
- [8] *Суцинский М.М.* М.: Наука. 1969. 576 с.
- [9] *Криворотов В.Ф.* Автореф. канд. дис. Ташкент, 1989. 170 с.
- [10] *Раков А.В.* // Труды ФИАН СССР. 1964. Т. 27. С. 111–149.
- [11] *Physics of Superionic Conductors.* Ed. M.B. Salamon. Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag, 1979. 255 p.
- [12] *Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И.* М.: Наука. 1992. 244 с.