

УДК 537.311.32 : 539.143.43

## ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЯМР СТРОЕНИЯ И ИОННОГО ТРАНСПОРТА В ДИАМАГНИТНЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ $M_{1-x}R_xF_{2+x}$

А. Н. Мацулев, В. М. Бузник, А. И. Лившиц,  
П. П. Федоров, Б. П. Соболев

Методом непрерывного ЯМР  $^{19}\text{F}$  на частоте 48 МГц исследованы монокристаллические образцы твердых электролитов  $\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{F}_{2.25}$  и  $\text{Ba}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ , относящихся к диамагнитным флюоритоподобным твердым растворам. Сопоставление теоретических расчетов и экспериментальных данных позволило осуществить привязку компонент спектров к двум структурным позициям — основной решеточной  $F_p$  и междоузельной  $F_m$ . Предложен метод и сделана оценка заселенности структурных позиций на основе ориентационных зависимостей второго момента спектров. Изменение формы и дисперсии спектров при нагревании является характерным для образцов с диффузионным движением ионов. Анализ экспериментальных данных позволил установить, что анионные системы твердых растворов динамически неоднородны. При температурах 290—470 К в ионную проводимость вносят вклады ионы обоих типов фтора ( $F_p$  и  $F_m$ ). В этом интервале температур частоты движения значительной доли ионов фтора превосходят  $10^4$  Гц. Измерения, проведенные на  $\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ , показали, что ионы фтора в междоузельных позициях более подвижны, чем в решеточных.

Интерес, проявляемый к флюоритоподобным твердым растворам  $(1-x)\text{MF}_2-x\text{RF}_3$  (M, R — соответственно щелочноземельный и редкоземельный металлы), определяется их оптическими и электрическими свойствами как фторпроводящих суперионных проводников. Вариация состава твердых растворов, сохраняя структурный мотив, позволяет расширить круг фторидов, важных в практическом отношении, а также управлять физическими свойствами этих материалов. Процессы ионного переноса во флюоритоподобных твердых растворах во многом зависят от особенностей структурного строения, которые в свою очередь определяются ионными радиусами двух- и трехвалентных катионов, а также концентрацией трифторида [1, 2].

Экспериментальные исследования кристаллического строения твердых растворов сталкиваются с затруднениями, особенно в системах со значительной нестехиометрией состава. Этим отчасти объясняется большое количество структурных моделей твердых растворов и механизмов ионного транспорта во флюоритоподобных электролитах. В свете сказанного будут полезными исследования микроскопического строения твердых растворов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  методом стационарного ЯМР  $^{19}\text{F}$ , зарекомендовавшего себя эффективным экспериментальным методом в изучении монокристаллических растворов, содержащих магнитные редкоземельные катионы  $R^{3+}$ .

В настоящей работе проводятся исследования структурного строения и транспортных процессов методом стационарного ЯМР  $^{19}\text{F}$  в монокристаллических образцах  $\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{F}_{2.25}$  и  $\text{Ba}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ , в дальнейшем обозначенных 1 и 2 соответственно. Помимо этого, необходимо выявить возможности метода в изучении диамагнитных твердых растворов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ , поскольку с точки зрения ЯМР они имеют принципиальные отличия от изученных ранее парамагнитных структурных аналогов [3] в силу отсут-

ствия сверхтонких полей на ядрах  $^{19}\text{F}$ . По имеющимся представлениям (см., например, [1]) в зависимости от соотношения ионных радиусов основных и примесных катионов, а также концентрации в твердых растворах образуются разного типа дефекты. По этому признаку  $\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{F}_{2.25}$  и  $\text{Ba}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{F}_{2.25}$  относятся к разным типам твердых растворов.

### 1. Методика эксперимента и синтеза образцов

Выращивание монокристаллов  $\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{F}_{2.25}$  и  $\text{Ba}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{F}_{2.25}$  проводилось методом Бриджмена—Стокбаргера из расплава в графитовых тиглях в атмосфере гелия высокой чистоты с использованием фторида

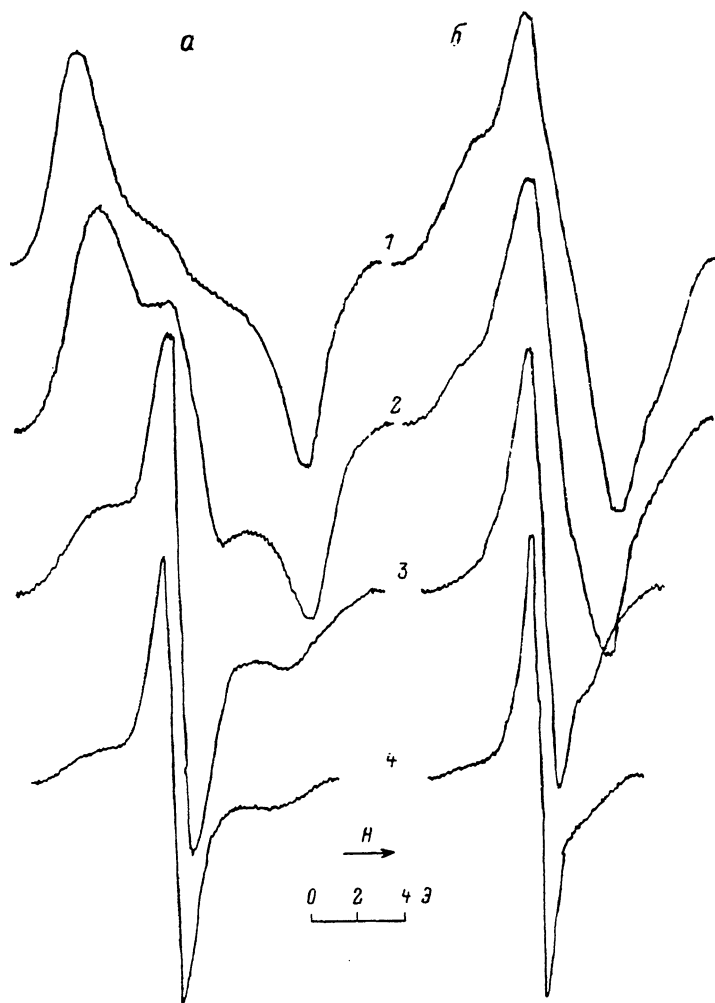


Рис. 1. Температурная зависимость формы спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  монокристалла  $\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ .

*a* — внешнее поле  $H_0$  ориентировано параллельно оси  $\langle 100 \rangle$  кристалла, *b* — параллельно оси  $\langle 111 \rangle$ .  
1 — 291, 2 — 344, 3 — 383, 4 — 403 К.

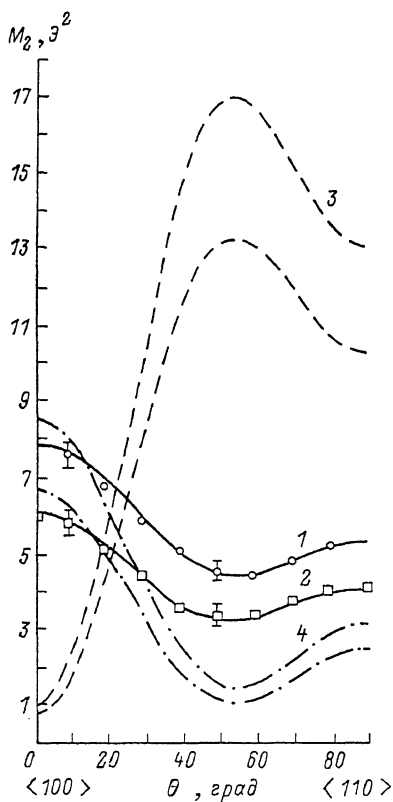
свинца в качестве «раскислителя» для очистки от примеси кислорода. В качестве исходных веществ использовали  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  марки «ОСЧ» и  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{YF}_3$  марки «ХЧ», предварительно проплавленные во фторирующей атмосфере продуктов пиролиза тефлона.

Запись спектров осуществлялась на спектрометре JNM-3H-60 на частоте 48 МГц, в температурном интервале 290—470 К. Измерение химических сдвигов проводилось относительно сигнала жидкого эталона  $\text{CCl}_3\text{F}$ .

Ориентация образцов осуществлялась на рентгеновском гониометре с точностью  $\pm 1^\circ$ . Ориентационные зависимости спектров снимались при вращении магнитного поля  $H_0$  в кристаллографической плоскости  $\langle 110 \rangle$  с шагом  $5^\circ$ .

## 2. Обсуждение результатов

В спектрах обоих образцов в низкотемпературной области (ниже 290 К) можно выделить две резонансные линии разной интенсивности, химического сдвига и ширины (рис. 1), причем каждая обладает собственной зависимостью от ориентации образца в магнитном поле, обуславливающей



общую ориентационную зависимость формы линии и второго момента спектра (рис. 2). Указанные особенности экспериментальных спектров можно объяснить, привязав наблюдаемые компоненты к сигналам фтор-ионов разных структурных позиций. В решетке флюорита имеется одна структурная позиция фтора с тетраэдрической координацией по катионам ( $F_p$ ). Во флюоритоподобных твердых растворах  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  избыточный заряд  $R^{3+}$ -катиона компенсируется фтор-ионами междоузельных октаэдрических позиций ( $F_m$ ). Малоинтенсивная компонента естественно относится к сигналу  $F_m$ , тогда как интенсивную отнесем к  $F_p$ .

Различие химических сдвигов линий находит объяснение в рамках предлагаемой привязки, поскольку  $F_p$  и  $F_m$  имеют разное ионное окружение в кристаллической решетке. Отметим, что если в образце 1 линия, относимая к сигналу  $F_m$ , сдвинута в слабое поле относительно компо-

Рис. 2. Экспериментальные зависимости вторых моментов спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  образцов  $\text{Sr}_{0.75} \cdot \text{La}_{0.25}\text{F}_{2.25}$  (1) и  $\text{Ba}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{F}_{2.25}$  (2) и рассчитанные парциальные вторые моменты для  $F_m$  (3) и  $F_p$  (4).

ненты  $F_p$  на  $30 \pm 15$  м. д., то в спектрах образца 2 эта линия сдвинута на  $35 \pm 15$  м. д., но уже в сильное поле. Величина ошибки обусловлена в значительной мере погрешностью в разбиении спектра на составляющие, а также точностью измерения сдвига. Так как образцы относятся к разным типам флюоритоподобных твердых растворов, можно предположить возможность определения структурного типа твердого раствора по относительным химическим сдвигам ЯМР  $F_p$  и  $F_m$ .

Химические сдвиги резонанса ядер фтора в диамагнитных фторидах с ионным типом химической связи обусловлены перекрыванием заполненных электронных оболочек ионов [4], поэтому разность химических сдвигов сигналов решеточного и междоузельного ионов фтора  $\Delta\delta$  разумно выразить через интегралы перекрывания

$$\Delta\delta = \sum_{n, \nu, \mu} \mathcal{F}(S_n^{\nu\mu})|_p - \sum_{n, \nu, \mu} \mathcal{F}(S_n^{\nu\mu})|_m. \quad (1)$$

Явный вид функций, определяемых локальной конфигурацией изучаемого иона, приводится в [4].  $S_n^{\nu\mu}$  — интегралы перекрывания  $\nu$ -орбитали решеточного (междоузельного) фтор-иона с  $\mu$ -орбиталью  $n$ -го со-

седнего иона. Интегралы перекрывания могут быть представлены аналитическим выражением

$$S_n^{v\mu} = A_{v\mu} \exp(-r_n/\rho_{v\mu}), \quad (2)$$

где  $r_n$  — межионное расстояние,  $A_{v\mu}$ ,  $\rho_{v\mu}$  — коэффициенты, значения которых приведены в работах [4, 5].

Расчеты химических сдвигов с помощью выражений (1) и (2) требуют структурной информации о локальном окружении фтор-ионов с высокой точностью. К сожалению, для исследуемых образцов такая информация отсутствует, поэтому оценки сдвигов разумно провести, предполагая идеализированную структуру твердого раствора, когда  $F_M$  находится строго в октаэдрической позиции, а  $F_p$ , соседствующие с редкоземельными катионами, не испытывают релаксации. Параметры элементарной ячейки образцов определены из рентгенографических данных и на рентгеновском гониометре и равны  $5.841 \pm 0.005$  и  $6.090 \pm 0.05$  Å соответственно для образцов 1 и 2. Теоретические оценки, полученные для образца 1, дают значение разности сдвигов  $-21$  м. д., которое хорошо согласуется с экспериментом ( $-30$  м. д.). Соответствие для образца 2 хуже, хотя и дает правильный знак разности сдвигов:  $+3$  м. д., но заметно отличается по величине от экспериментального значения ( $+35$  м. д.). Причина количественного расхождения, по-видимому, в неучете релаксации кристаллической решетки вокруг дефектов, поскольку сдвиги в силу соотношения (2) очень чувствительны к межионным расстояниям.

Наблюдаемая ориентационная зависимость ширины линий отдельных компонент и общего второго момента спектров образцов тоже находит объяснение в предполагаемой привязке спектральных линий к позициям  $F_p$  и  $F_M$ .

Теоретический второй момент компоненты, соответствующей позиции  $F_p$ , имеет максимальное значение для ориентации магнитного поля вдоль кристаллографической оси  $\langle 100 \rangle$  и минимальное — вдоль  $\langle 111 \rangle$ . Для компоненты, соответствующей  $F_M$ , противоположная зависимость: максимум — вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ , минимум —  $\langle 100 \rangle$ . Заметим, что корень квадратный из второго момента является среднеквадратичной шириной линии, поэтому понятно совпадение экстремумов второго момента и наблюдаемой ширины линий компонент (см., например, [6]). С учетом чисел заполнения решеточной  $n_p$  и междоузельной позиции  $n_M$  расчеты вторых моментов подтверждают экспериментальную ориентационную зависимость общего второго момента спектров (рис. 2).

Во флюоритоподобных твердых растворах  $M_{1-x}R_xF_{2+2x}$  числа заполнения анионных позиций важны для понимания структурного строения и механизмов ионного транспорта, поскольку переход в суперионное состояние сопровождается увеличением  $n_M$ . Площади отдельных компонент в спектре пропорциональны числу резонансных ядер соответствующих позиций, следовательно, ЯМР может использоваться для определения  $n_p$  и  $n_M$ . К сожалению, спектры изучаемых соединений недостаточно разрешены и трудно с хорошей точностью оценить  $n_p$  и  $n_M$  по площадям отдельных компонент. В этом случае следует проводить оценку по интегральной характеристике спектра — второму моменту  $M_2$ , который является функцией чисел заполнения позиций и вторых моментов компонент  $F_p$  и  $F_M$

$$M_2 = \frac{2n_p}{(2n_p + n_M)} M_2^p + \frac{n_M}{(2n_p + n_M)} M_2^M,$$

$$M_2^p = n_p M_2(p-p) + n_M M_2(p-M), \quad M_2^M = n_p M_2(M-p) + n_M M_2(M-M). \quad (3)$$

Значения парциальных вторых моментов ( $M_2(p-p)$  и др.) рассчитывались по формуле Ван-Флека (см., например, [6]) с учетом всех основных и междоузельных позиций. Анализ сходимости соответствующих решеточных сумм показал, что достаточно учесть соседние ядра фтора в сфере с радиусом, равным трем параметрам элементарной ячейки флюорита.

Вклад катионов во второй момент оказывается пренебрежимо малым. Для сопоставления теоретических и экспериментальных значений второго момента спектра мы использовали величину  $R = \sum_i [(M_2^T(\theta_i) - M_2^0(\theta_i))/M_2^0]^2$ , здесь  $\theta_i$  — угол ориентации внешнего магнитного поля в кристаллографической плоскости [110]. Варьируя числа заполнения  $n_p$  и  $n_x$ , на ЭВМ отыскивали минимум  $R$ . Минимальному значению  $R$  отвечает определенное множество  $n_p$  и  $n_x$ , поэтому для отбора оптимальных значений чисел заполнения мы воспользовались дополнительной связью чисел заполнения позиций с долей примесных катионов в растворе:  $n_p = (2 - \nu)/2$ ,  $n_x = (x + \nu)$ , где  $\nu$  — количество вакансий в основных анионных позициях  $F_p$ . Мы отобрали те значения  $n_p$  и  $n_x$ , которым соответствовали расчетные значения  $x$  в формуле раствора, наиболее близкие к данным рентгенофлюоресцентного анализа. Полученные значения для образцов 1, 2 соответ-

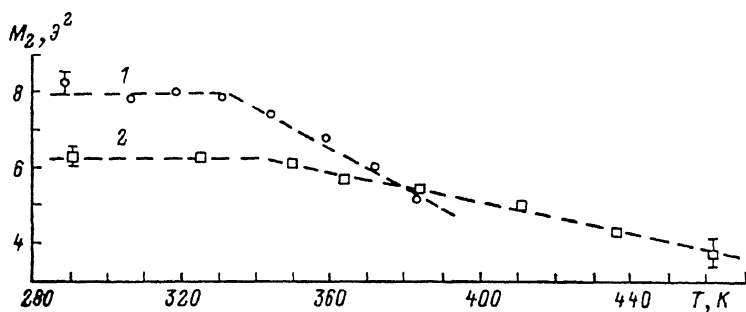


Рис. 3. Температурная зависимость второго момента экспериментальных спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  образцов  $\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{F}_{2.25}$  (1) и  $\text{Ba}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{F}_{2.25}$  (2) при направлении внешнего магнитного поля параллельно кристаллографической оси  $\langle 100 \rangle$ .

ственно равны  $n_p = 1.00$  и  $n_x = 0.20 \pm 0.03$  и  $0.18 \pm 0.02$ . Ошибка обусловлена неточностью измерения второго момента спектра и параметра элементарной ячейки; кроме того, имеется дополнительная неточность, связанная с учетом релаксации кристаллической решетки при расчете парциальных вторых моментов ( $M_2(p-r)$  и др.). Полученные значения чисел заполнения находятся в согласии с наблюдаемыми интенсивностями компонент  $F_p$  и  $F_x$  спектра (рис. 1).

При нагревании образцов наблюдается трансформация формы спектральных линий, выражающаяся в их сужении и появлении узкой компоненты, а также уменьшении второго момента экспериментального спектра (рис. 3). Такое поведение характерно для твердотельных систем с диффузионной подвижностью атомов, если частота их движения превышает ширину резонансной линии жесткой решетки ( $10^4$  Гц). Одновременное существование узкой и широкой компонент, а также затянутость переходной области более чем на  $100^\circ$  (рис. 3) свидетельствуют о динамической неоднородности фторной подсистемы — наличии ионов фтора с разной подвижностью. Динамическую неоднородность разумно связать со структурной неэквивалентностью, наличием  $F_p$  и  $F_x$  анионов и некоторой неоднородностью внутри этих подсистем.

Химический сдвиг узкой линии чувствителен к типу структурных позиций, которые занимают ионы в процессе диффузии; следовательно, сопоставляя химические сдвиги узких и широких линий, можно определить эти позиции. Если движение идет лишь по позициям одного типа, то химические сдвиги «жесткой» и узкой линий должны совпадать и не зависеть от температуры. В случае, когда ион при миграции посещает и другие структурные позиции, сдвиг узкой линии будет представляться усредненной величиной  $\langle \delta \rangle = \sum_k p_k \delta_k$ , где  $p_k$ ,  $\delta_k$  — весовой коэффициент и химический сдвиг  $k$ -ой структурной позиции. В рассматриваемом случае  $k$  соответствует  $F_p$  и  $F_x$ .

Измерения химического сдвига узкой линии, проведенные на  $\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{F}_{2.25}$  ( $290 \text{ K} < T < 420 \text{ K}$ ), показали, что с повышением температуры сдвиг узкой линии изменяется от величины, близкой к химическому сдвигу  $F_x$ , к средней величине сдвигов  $F_m$  и  $F_p$ . Поскольку условием для наблюдения сигналов подвижных ионов в виде узкой линии является необходимость обладать частотой перескоков больше  $10^4$  Гц, то ясно, что при низких температурах этот порог преодолевают только самые «быстрые» ионы, а более «медленные» вносят свой вклад в узкую линию при соответствующей более высокой температуре. Следовательно, близость химического сдвига узкой компоненты к сдвигу междуузельных ионов фтора в низкотемпературной области означает, что более подвижными являются междуузельные ионы. Отклонение химического сдвига узкой линии от значения, близкого к сдвигу  $F_m$ , при повышении температуры говорит о вкладе в нее ядер ионов другого типа — решеточных.

Таким образом, анализ данных, полученных на  $\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ , показывает, что в исследуемом интервале температур ионная проводимость определяется обоими типами ионов ( $F_p$  и  $F_m$ ), причем подвижность ионов в междуузельных позициях больше, чем в решеточных.

В заключение, сопоставляя возможности метода непрерывного ЯМР  $^{19}\text{F}$  при исследовании парамагнитных [3] и диамагнитных флюоритоподобных твердых растворов  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ , уместно отметить, что в парамагнитных растворах метод более чувствителен к особенностям структуры, а в диамагнитных — к динамике ионов. Поэтому исследования твердых растворов, которые являются структурными и динамическими аналогами, но относятся к разным магнитным типам, могут взаимодополнять друг друга.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Мурадян Л. А., Максимов Б. А., Симонов В. И. Коорд. химия, 1986, т. 12, № 10, с. 1398—1403.
- [2] Corish J., Catlow C. R. A., Jacobs P. W. M., Ong S. H. Phys. Rev. B, 1982, vol. 25, N 10, p. 6425—6438.
- [3] Мацулев А. Н., Бузник В. М., Лившиц А. И. и др. ФТТ, 1987, т. 29, № 11, с. 3247—3252.
- [4] Бузник В. М. Ядерный магнитный резонанс в ионных кристаллах. Новосибирск: Наука, 1981. 225 с.
- [5] Hafmeister D. W., Flygare W. H. J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, N 3, p. 795—799.
- [6] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. 551 с.

Институт химии и химической технологии  
СО АН СССР  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
6 июня 1988 г.