

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВИЖЕНИЙ В НОВОМ СЕМЕЙСТВЕ СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ M_2ZrF_6 и M_2HfF_6 МЕТОДОМ ЯМР ^{19}F

Б. И. Черкасов, Ю. Н. Москвич, А. А. Суховский, Р. Л. Давидович

Измерены времена релаксации T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$ ядер ^{19}F и электропроводность в поликристаллических гексафторцирконатах и гафнатах рубидия и цезия в температурном интервале 300–800 К. Установлено, что наблюдаемые изменения времен релаксации обусловлены двумя видами движения ядер фтора: изотропной реориентацией комплексных анионов ZrF_6^{2-} и HfF_6^{2-} и диффузионным движением ионов F^- . Определены параметры этих движений. Обнаружено, что эти соединения имеют при высоких температурах высокую ионную проводимость. Наибольшая проводимость наблюдается в рубидиевых соединениях и достигает в них при 740 К величины $3.8 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Показано, что высокая проводимость обусловлена быстрым диффузионным движением ионов F^- . Найдено, что фазовые переходы в исследованных соединениях в высокотемпературную фазу являются суперионными фазовыми переходами.

Недавно нами было найдено, что гексафтортитанаты щелочных металлов M_2TiF_6 ($M=K, Rb, Cs$) являются ионными проводниками [1, 2]. Из данных ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в [1, 2] было установлено, что высокая проводимость в тригональной и кубической фазах этих соединений обусловлена диффузией катионов M^+ . В [1, 2] было также найдено, что энергия активации диффузии катионов ($E_{\text{акт диф}}$) и соответственно проводимости ($E_{\text{акт}}(\sigma)$) заметно увеличивается при возрастании размеров катионов.

Для установления характера изменений параметров ионных движений и проводимости в зависимости от изменения размеров других ионов в структуре — комплексных анионов AF_6^{2-} — представляет интерес исследование внутренних движений в изоструктурных с M_2TiF_6 соединениях, имеющих отличные от TiF_6^{2-} размеры анионов AF_6^{2-} .

В данной работе с этой целью изучаются температурные зависимости времен релаксации T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$ ядер ^{19}F и электропроводности в поликристаллических гексафторцирконатах и гексафторгафнатах рубидия и цезия (Rb_2ZrF_6 , Cs_2ZrF_6 , Rb_2HfF_6 и Cs_2HfF_6), изоструктурных при комнатной температуре соединениям M_2TiF_6 [3]. Некоторые результаты исследований ЯМР этих соединений были опубликованы ранее в [4–6]. Методика измерений ЯМР подробно описана в [1, 5].

Измерения электропроводности σ были проведены на прессованных таблетках диаметром 6.5 и толщиной 2 мм в атмосфере азота на частоте 1 кГц в измерительном поле 10 В/см.

Все исследуемые соединения имеют при комнатной температуре тригональную ячейку с пространственной группой $R3m\bar{1}$, $Z=1$ [3]. Ионы фтора F^- располагаются вокруг комплексообразующего иона $A=Zr, Hf$ в виде октаэдра с расстоянием $A-F$, равным 2.04 Å. Ионный радиус комплексных анионов ZrF_6^{2-} и HfF_6^{2-} ($R_{\text{ион}}=3.37 \text{ Å}$) является наибольшим в ряду комплексных гексафторионов AF_6^{2-} элементов IV группы. Вследствие этого замена анионов меньшего размера TiF_6^{2-} ($R_{\text{ион}}=3.24 \text{ Å}$) на анионы ZrF_6^{2-} и HfF_6^{2-} в соответствующих солях рубидия и цезия сопровождается

ется увеличением объема элементарной ячейки примерно на 10 % [3]. Как показывают полученные данные ЯМР, такое изменение объема элементарной ячейки и соответствующих межионных расстояний приводит к заметному понижению потенциальных барьеров реориентационных движений комплексных анионов и такому существенному уменьшению барьеров диффузионного движения ионов фтора, что именно данный вид диффузии становится определяющим для ионной проводимости исследуемых соединений.

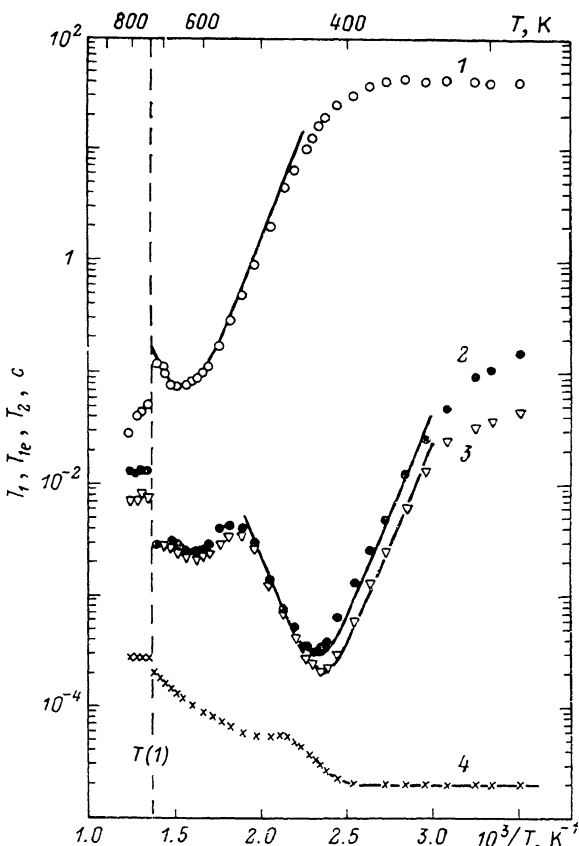


Рис. 1. Температурные зависимости времен релаксации ядер ^{19}F T_1 (30 МГц) (1), T_{1e} ($\tau=5$) (2) и 7 (3) мкс и T_2 (4) в поликристаллическом Rb_2ZrF_6 .

Сплошными линиями указаны расчетные зависимости времен релаксации, вычисленные с использованием выражений (1) и (2). Штриховой линией указан фазовый переход в Rb_2ZrF_6 .

Из рис. 1—4 видно, что в отличие от гесафтортитанатов щелочных металлов [1, 2] в тригональной фазе соединений M_2ZrF_6 и M_2HFF_6 резонансные ядра ^{19}F участвуют не в одном, а в двух видах движения: в реориентационных движениях групп AF_6 , частично усредняющих диполь-дипольные взаимодействия $\text{F}-\text{F}$ и $\text{F}-\text{Rb}$, $\text{F}-\text{Cs}$, и диффузионных движениях, усредняющих эти взаимодействия практически до нуля. Соответствующие этим движениям области сужения ширины линии ЯМР ^{19}F ΔH и характерные V-образные температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 и T_{1e} [7] отчетливо выделяются из полученных температурных кривых. Использование известных выражений, описывающих температурные зависимости измеряемых времен релаксации в поликристаллических образцах, обусловленные внутренними движениями магнитных ядер [8-10],

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \gamma_F^2 \Delta M_2 (\text{F}-\text{F}) \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] + \frac{1}{2} \gamma_F^2 \Delta M_2 (\text{F}-\text{S}) \times$$

$$\times \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_0 + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right], \quad (1)$$

$$T_{1e}^{-1} = \gamma_F^2 \Delta M_2 (F-F) \tau \frac{1}{\alpha} \left[1 - \frac{\text{th } \alpha}{\alpha} \right] + \gamma_F^2 \Delta M_2 (F-S) \tau \frac{1}{\alpha} \left[1 - \frac{\text{th } 2\alpha}{2\alpha} \right], \quad (2)$$

позволяет определить времена корреляции τ_c этих движений в широком интервале температур.

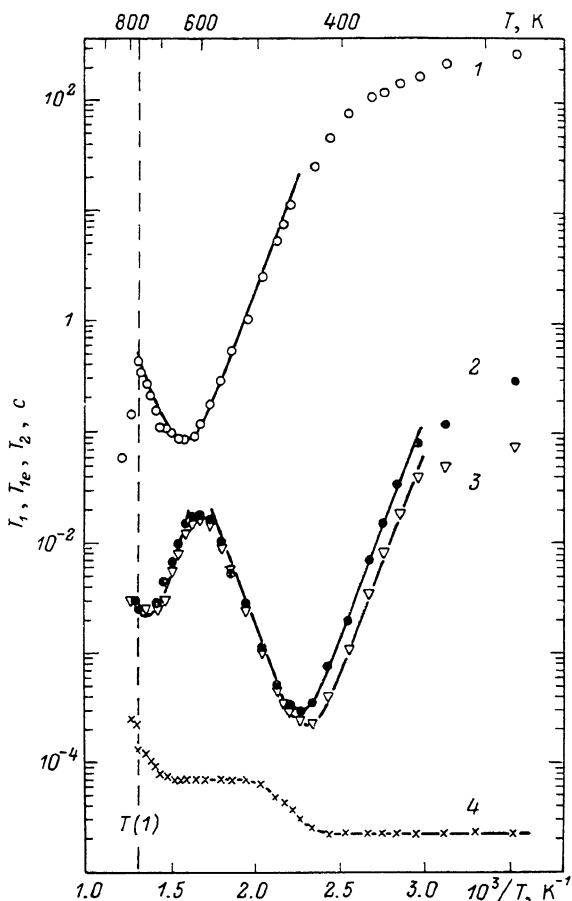


Рис. 2. Температурные зависимости времен релаксации ядер ^{19}F T_1 (30 МГц) (1), T_{1e} ($\tau=5$ (2) и 7 (3) мкс) и T_2 (4) в поликристаллическом Cs_2ZrF_6 .

Сплошными линиями указаны расчетные зависимости времен релаксации, вычисленные с использованием выражений (1) и (2). Штриховой линией указан фазовый переход в Cs_2ZrF_6 .

В (1) и (2) $\Delta M_2 (F-F)$ и $\Delta M_2 (F-Rb)$, $\Delta M_2 (F-Cs)$ — величины уменьшения гомо- и гетероядерных вкладов в наблюдаемый второй момент M_2 спектра ЯМР ^{19}F рассматриваемым видом движения, $\omega_0 = \gamma_F H_0$, $\omega_S = \gamma_S H_0$ — частоты зеemanовской прецессии ядер ^{19}F , $^{85}, ^{87}\text{Rb}$, ^{133}Cs во внешнем магнитном поле H_0 , γ_F — гиромагнитное отношение ядер ^{19}F , τ — интервал между импульсами в последовательности $MW=4$ [7], $\alpha = \tau/\tau_c$.

Анализ измеренных температурных зависимостей времен релаксации показывает, что низкотемпературные участки кривых T_1 и T_{1e} , слабо зависящие от температуры (рис. 1—4), определяются соответственно парамагнитными примесями [11] и остаточной неусредняемой многоимпульсной последовательностью $MW-4$, частью диполь-дипольного взаимодействия [7], а при температурах, больших 350 К, — тепловыми движениями ядер ^{19}F .

Обнаруженное лишь в одном исследуемом соединении (Cs_2HfF_6) значительное увеличение скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} в узком

интервале температур вблизи комнатной (рис. 4), наиболее вероятно связанное с кросс-релаксацией ядер ^{19}F ядрами ^{133}Cs , требует особого рассмотрения и в данной работе не рассматривается.

Использование выражений (1) и (2) и расчетных значений величин ΔM_2 для различных возможных моделей движения резонансных ядер позволяет определить конкретный вид движения, обуславливающий тот или иной участок температурной кривой T_1 и T_{1e} . Такое сравнение расчетных и экспериментальных значений минимумов времен релаксации

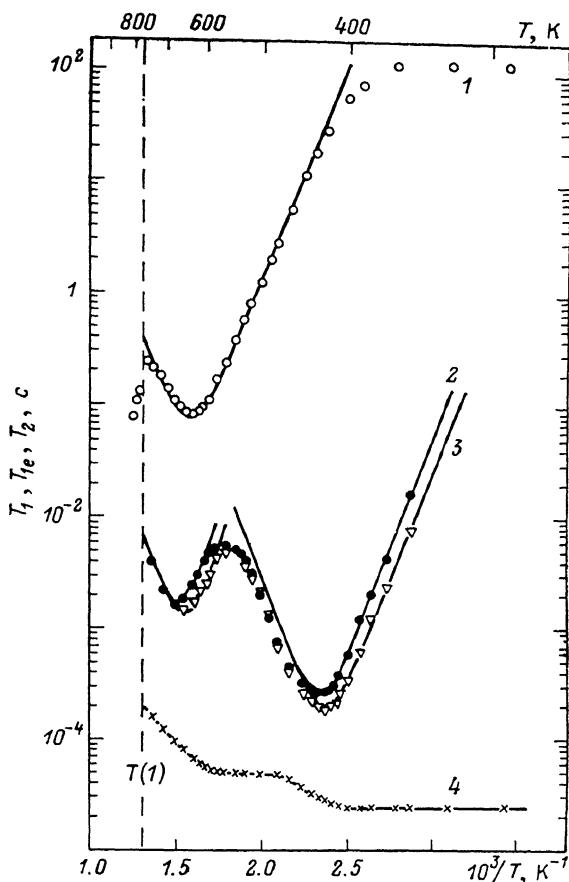


Рис. 3. Температурные зависимости времен релаксации ядер ^{19}F T_1 (30 МГц) (1), T_{1e} ($\tau=5$ (2) и 7 (3) мкс) и T_2 (4) в поликристаллическом Rb_2HfF_6 .

Сплошными линиями указаны расчетные зависимости времен релаксации, вычисленные с использованием выражений (1) и (2). Штриховой линией указан фазовый переход в Rb_2HfF_6 .

показывает (табл. 1), что низкотемпературные участки кривых времен релаксации обусловлены модуляцией диполь-дипольных взаимодействий реориентациями октаэдрических групп AF_6 вокруг случайных осей симметрии, таких, что каждый атом фтора последовательно занимает все шесть возможных положений в октаэдре AF_6 , а высокотемпературные участки — изотропной диффузией всех атомов фтора. Расчет значений ΔM_2 проводился по формуле Ван-Флека [11] с использованием структурных данных [3].

В табл. 1 приведены расчетные значения $T_{1\text{мин}}$ и $T_{1e\text{мин}}$ для Rb_2ZrF_6 и Cs_2ZrF_6 . В гексафторгфнатах получены аналогичные результаты. Времена корреляции этих движений, рассчитанные с помощью (1) и (2) из измеренных времен релаксации, с хорошей точностью следуют закону Аррениуса $\tau_c = \tau_0 \exp(E_{\text{акт}}/RT)$ в широком интервале значений τ_c . Полученные температурные зависимости времен корреляции $\tau_{\text{срор}}$ и $\tau_{\text{сдвф}}$ для случая Cs_2ZrF_6 приведены на рис. 5. Параметры наблюдаемых движе-

Таблица 1

Сравнение экспериментальных и расчетных значений минимумов времен релаксации T_1 и T_{1e} в поликристаллических Rb_2ZrF_6 и Cs_2ZrF_6 для различных возможных видов ионного движения

Соединение	Вид движения	$T_{1\text{расч}}$ 1 мин., мс	$T_{1\text{эксп}}$ 1 мин., мс	$T_{1e\text{расч}}$ $\tau = 5$ мкс (мс)	$T_{1e\text{эксп}}$ $\tau = 5$ мкс (мс)	$T_{1e\text{расч}}$ $\tau = 7$ мкс (мс)	$T_{1e\text{эксп}}$ $\tau = 7$ мкс (мс)
Rb_2ZrF_6	Реориентации октаэдра ZrF_6 вокруг оси						
	C_2	103		0.397		0.284	
	C_3	84		0.362		0.233	
	C_4	80		0.307		0.220	
	Изотропные реориентации	76		0.295		0.211	
Cs_2ZrF_6	Реориентации вокруг случайных осей	72.6	73 ± 3	0.282		0.202	0.205
	Диффузия F^-	441	—	1.81	2.3 ± 0.1	1.99	± 0.006
	Диффузия Rb^+	1876		8.96		6.40	2.1 ± 0.1
	Реориентация октаэдра ZrF_6 вокруг оси						
	C_2	119		0.473		0.337	
Cs_2ZrF_6	C_3	93		0.361		0.358	
	C_4	90		0.347		0.248	
	Изотропные реориентации	83		0.324		0.232	
	Реориентации вокруг случайных осей	79.5	82 ± 3	0.310	0.305 ± 0.010	0.221	0.225
	Диффузия F^-	487		2.03	2.5 ± 0.2	1.45	± 0.006
	Диффузия Cs^+	1470		6.98		4.99	

ний, полученные из зависимостей τ_c в соответствующих температурных областях, приведены в табл. 2.

Знание частот диффузионного движения ядер фтора позволяет провести расчеты вклада наблюдаемой диффузии в проводимость. Однако, поскольку, согласно соотношению Нернста—Эйнштейна, связывающего проводимость σ со временем корреляции диффузионного движения $\tau_{\text{диф}}$ [12]

$$\sigma = \frac{ne^2}{V} \frac{1}{kT} \frac{l^2}{6\tau_c}, \quad (3)$$

в (3) помимо частоты диффузии рассматриваемых ионов $\nu_c = 1/\tau_c$ входят их заряд (e) и общее количество зарядов (n) на элементарную ячейку объемом V , то при расчете σ необходимо знать, каким образом происходит диффузия ионов фтора: в виде ли диффузии комплексного аниона AF_6^{2-} как единого целого, либо в виде последовательных диффузионных прыжков отдельных ионов F^- от одного комплексного аниона к другому, имеющему вакансию на месте иона фтора. В первом случае $e = -2$, $n = 2$, во

Таблица 2

Значения параметров ионных движений, определенных из температурных зависимостей времен релаксации ядер ^{19}F , в гексафторцирконатах и гексафторцирконатах рубидия и цезия

Вид движения	Вещество	$E_{\text{акт}}$, ккал/моль	τ_0 , с	Время релаксации	Область температур, К
Реориентация вокруг случайных осей	Rb_2ZrF_6	17.5 ± 0.5	$4 \cdot 10^{-15}$	T_1, T_{1e}	324—726
	Cs_2ZrF_6	19.3 ± 0.5	$8 \cdot 10^{-16}$	T_1, T_{1e}	339—758
	Rb_2HfF_6	18.0 ± 0.5	$2 \cdot 10^{-15}$	T_1, T_{1e}	344—733
Диффузия F^-	Cs_2HfF_6	19.4 ± 0.5	$1 \cdot 10^{-15}$	T_1, T_{1e}	333—784
	Rb_2ZrF_6	21 ± 3.0	$1.5 \cdot 10^{-13}$	T_{1e}	526—726
	Cs_2ZrF_6	25 ± 1.0	$1.5 \cdot 10^{-13}$	T_{1e}	595—758
	Rb_2HfF_6	23 ± 1.0	$8 \cdot 10^{-14}$	T_{1e}	565—741
	Cs_2HfF_6	23 ± 1.0	$3 \cdot 10^{-12}$	T_{1e}	626—784

втором — $e=-1$, $n=12$. Ионный транспорт в последнем случае может осуществляться путем совершаемых последовательно двух видов движения: диффузионных перескоков ионов F^- от одного октаэдра AF_6 к другому и последующего реориентационного поворота данного октаэдра, после которого ион фтора имеет возможность совершить новый прыжок к следу-

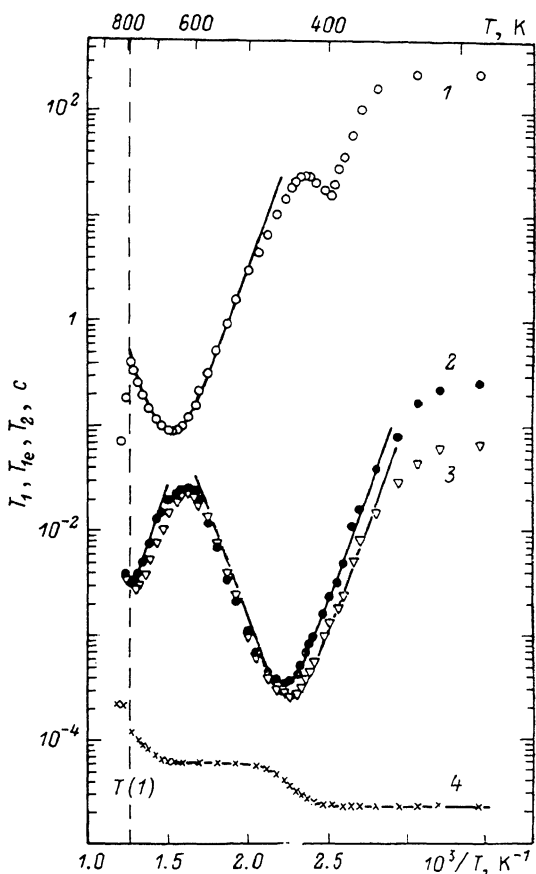


Рис. 4. Температурные зависимости времен релаксации ядер ^{19}F T_1 (30 МГц) (1), T_{1e} ($\tau=5$ (2) и 7 (3) мкс) и T_2 (4) в поликристаллическом Cs_2HfF_6 .

Сплошными линиями указаны расчетные зависимости времен релаксации, вычисленные с использованием выражений (1) и (2). Штриховой линией указан фазовый переход в Cs_2HfF_6 .

ющему октаэдру AF_6 , и т. д. В результате этого общее время корреляции трансляционного транспорта иона F^- будет равно

$$(\tau_{с\text{ трансл}})^{-1} = (\tau_{с\text{ диф}})^{-1} + (\tau_{с\text{ реор}})^{-1}. \quad (4)$$

Оба вида диффузии анионов приведут практически к одинаковой величине уменьшения диполь-дипольных взаимодействий ΔM_2 и по этой причине микроскопический механизм диффузии ионов фтора определить путем анализа соответствующего минимума времени T_{1e} и величины наблюдаемого уменьшения второго момента не представляется возможным.

Различить эти два вида диффузии можно, используя полученную информацию об энергиях активации диффузионного движения и о величинах проводимости в каждом конкретном соединении и учитывая существенную разницу ионных радиусов анионов AF_6^{2-} ($R_{\text{ион}}=3.37\text{\AA}$) и F^- ($R_{\text{ион}}=1.33\text{\AA}$).

Малая величина энергии активации диффузии, близкая к энергии реориентационных движений анионов AF_6^{2-} , указывает на то, что в исследуемых соединениях наиболее вероятным механизмом диффузии является диффузия ионов фтора. Сравнение расчетных значений проводимости

для двух различных моделей диффузии с экспериментальными данными подтверждает данный вывод. Из рис. 6, 7 видно, что экспериментальные значения σ хорошо согласуются с расчетными для модели диффузии ионов F^- . С хорошей точностью совпадают и соответствующие значения энергии активации (табл. 2, 3). Расчетные значения σ для модели диффузии комплексного аниона в 3 раза меньше, чем для модели диффузии F^- , что намного меньше экспериментальных значений σ . При проведении расчетов σ

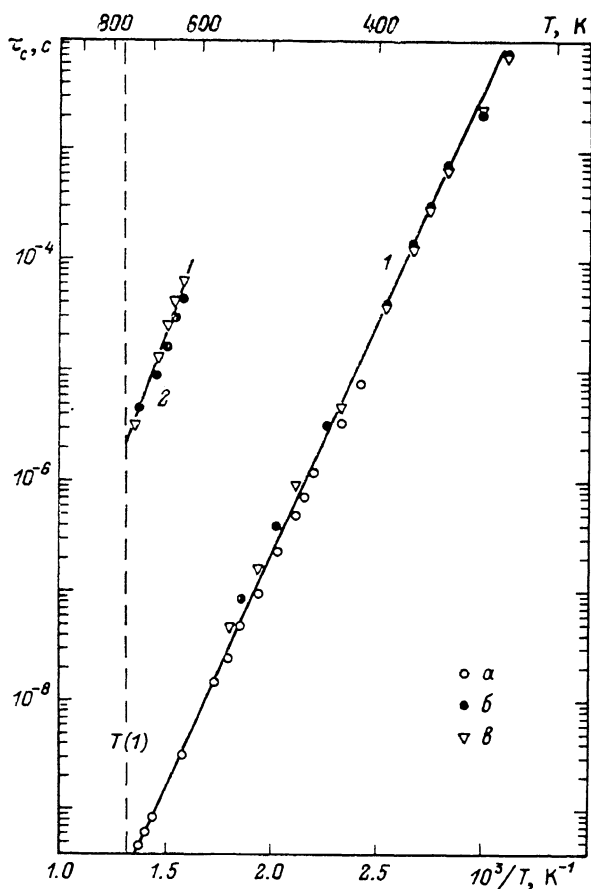


Рис. 5. Зависимости времен корреляции реориентационного (1) и диффузионного (2) движения анионов ZrF_6^{2-} и F^- в Cs_2ZrF_6 от температуры, определенные из времен релаксации $T_1(a)$ и $T_{1s}(b - \tau=5$ мкс, $b = \tau=7$ мкс) (рис. 2).

в качестве эффективной длины прыжка диффундирующего иона l использовалось расстояние между двумя соседними комплексными анионами, т. е. $l=c$ [3].

Таблица 3
 Параметры проводимости σ в M_2ZrF_6 и M_2HfF_6

Вещество	Область температур, К	$E_{акт}$, ккал/моль	$(\sigma T)_0$, Ом ⁻¹ м ⁻¹
Rb_2ZrF_6	426—625	19.1 ± 1.0	$1.5 \cdot 10^6$
Cs_2ZrF_6	448—588	17.1 ± 1.5	$1.7 \cdot 10^4$
	588—743	24.8 ± 1.0	$1.4 \cdot 10^7$
Rb_2HfF_6	571—676	19.6 ± 1.5	$1.8 \cdot 10^6$
Cs_2HfF_6	575—714	22.1 ± 1.5	$7.5 \cdot 10^5$

Проведенные измерения показывают, что фазовый переход в высокотемпературную фазу [13, 14] сопровождается во всех исследуемых соединениях скачкообразными изменениями времен релаксации и проводимости. Аппаратурные ограничения не позволили провести измерения проводимости выше 740 К и скачки σ отчетливо удалось зарегистрировать лишь в солях рубидия. Из рис. 6, 7 видно, что величина скачка проводимости

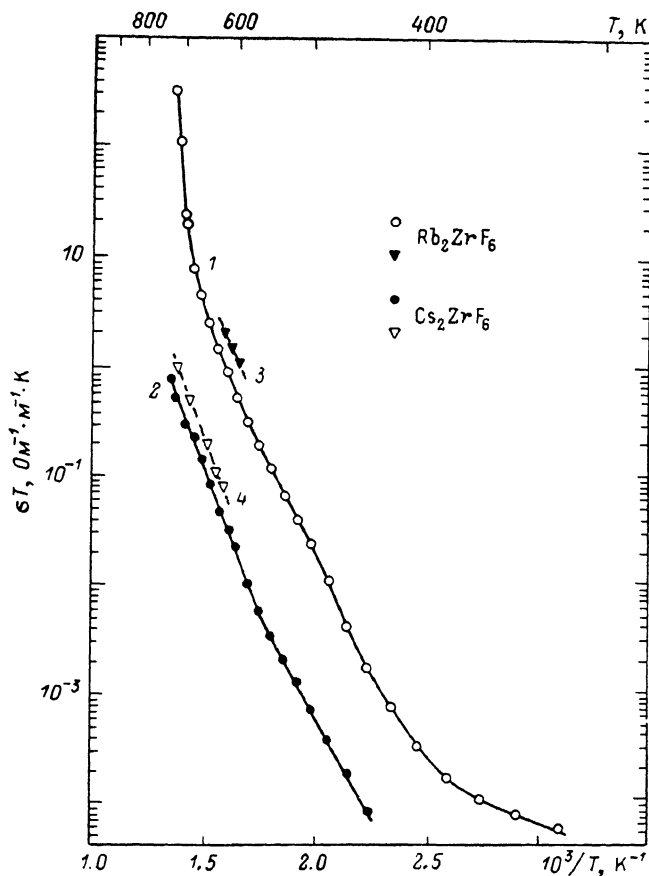


Рис. 6. Зависимости σT от температуры в Rb_2ZrF_6 (1) и Cs_2ZrF_6 (2).

Штриховыми линиями показаны расчетные значения σT , полученные по (3) с использованием значений τ_0 для σ , определенных из температурных зависимостей времени T_1 (3) — Rb_2ZrF_6 , (4) — Cs_2ZrF_6 .

при фазовом переходе в этих соединениях составляет несколько порядков, так что в высокотемпературной фазе величина σ становится типичной для суперионных кристаллов ($\sigma(740 \text{ K}) > 10^{-2 \div 3} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [12]), что однозначно свидетельствует о наличии в исследуемых соединениях суперионных фазовых переходов.

Следует отметить, что высокая проводимость в высокотемпературной фазе значительно усложняет измерения ЯМР. По этой причине достоверные данные о временах релаксации в высокотемпературной фазе были получены не в полном объеме. Тем не менее из имеющихся данных однозначно следует, что частота движения ионов F^- скачкообразно увеличивается при фазовом переходе по меньшей мере на порядок. Об этом свидетельствуют отчетливые скачки времени T_2 , обнаруженные непосредственно при температурах фазового перехода во всех соединениях (рис. 1—4). Этот факт указывает на то, что наблюдаемые в M_2ZrF_6 и M_2HfF_6 суперионные фазовые переходы связаны со значительным уменьшением потенциального барьера диффузии ионов F^- .

Измерения проводимости σ в термических циклах нагрев—охлаждение—нагрев обнаружили при охлаждении наличие небольшого гистерезиса температуры фазового перехода (~ 10 К) и показали хорошую воспроизводимость температурных кривых в последующем нагреве (рис. 5, 6).

В целом проведенные исследования показали, что природа высокой ионной проводимости и суперионных фазовых переходов в исследованных ионных проводниках M_2AF_6 может быть различной. Могут создаваться

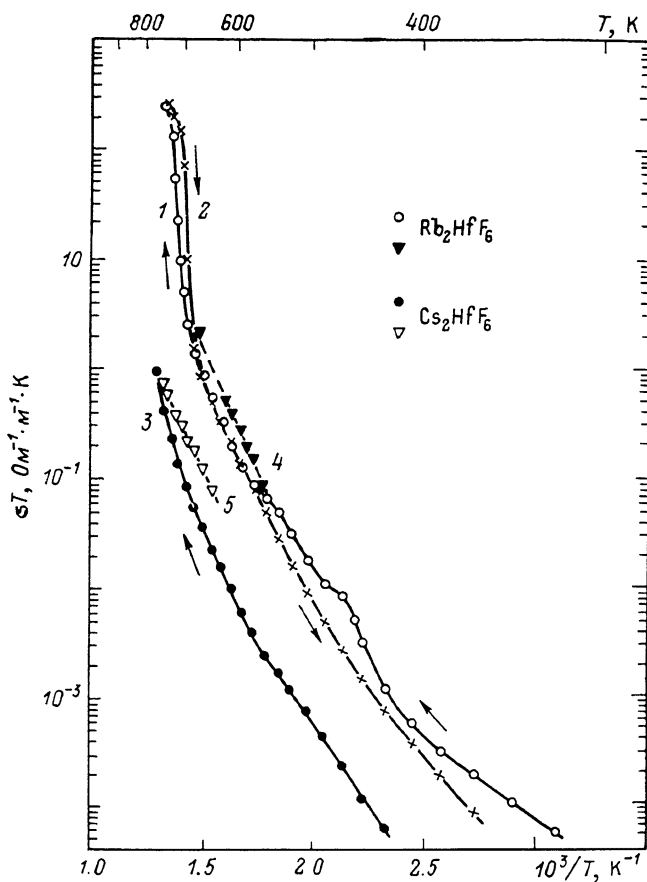


Рис. 7. Зависимости σT от температуры в Rb_2HfF_6 (1 — нагрев, 2 — охлаждение) и Cs_2HfF_6 (3).

Штриховыми линиями показаны расчетные значения σT , полученные по (3) с использованием значения τ_c диф, определенных из температурных зависимостей времен T_{1e} (4) — Rb_2HfF_6 , (5) — Cs_2HfF_6 .

условия, благоприятные либо для анионной (F^-), либо катионной (M^+) диффузии. Следует полагать, что такое изменение вида ионной диффузии при замещении комплексных анионов может иметь место и в других изоструктурных фторкомплексных соединениях с катионами щелочных металлов.

Авторы выражают благодарность Л. Г. Фалалеевой за помощь в проведении расчетов температурных зависимостей времен релаксации.

Л и т е р а т у р а

- [1] Москвич Ю. Н., Черкасов Б. И., Суховский А. А. ФТТ, 1986, т. 28, № 4, с. 1148—1154.
- [2] Москвич Ю. Н., Черкасов Б. И., Суховский А. А., Давидович Р. Л. ФТТ, 1988, т. 30, № 2, с. 504—511.
- [3] Vode H., Teuffer G. Z. anorg. allg. Chem., 1956, Bd 283, Hf. 1, S. 18—25.
- [4] Москвич Ю. Н., Черкасов Б. И., Давидович Р. Л. В сб.: Ядерный магнитный резонанс в кристаллах. Красноярск: Изд-во ИФ СО АН СССР, 1978 с. 112—121.

- [5] Черкасов Б. И., Москвич Ю. Н., Давидович Р. Л. В сб.: Ядерный магнитный резонанс и внутренние движения в кристаллах. Красноярск: Изд-во ИФ СО АН СССР, 1981, с. 117—132.
- [6] *Cherkasov B. I., Moskvich Yu. N., Davidovich R. L.* Abstracts of 7th Specialized Colloque AMPERE «New Developments in Nuclear Magnetic Resonance», Bucharest, 1985, p. 122—123.
- [7] Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М.: Мир, 1980. 504 с.
- [8] *Grunder W.* Wiss. Z. Karl—Marx — Univ., Leipzig, Reihe Math.-Naturw., 1974, 23 Jahrgang, Heft 5, S. 466—477.
- [9] *Soda G., Chihara H.* J. Phys. Soc. Japan, 1974, vol. 36, N 4, p. 954—958.
- [10] Москвич Ю. Н., Сергеев Н. А. ФТТ, 1978, т. 20, № 1, с. 258—260.
- [11] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. 551 с.
- [12] Физика электролитов / Под ред. Дж. Хлодика. М.: Мир, 1978. 218 с.
- [13] *Тананаев И. В., Гузеева Л. С., Петров К. И.* Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1968, вып. 1, № 2, с. 103—106.
- [14] *Тананаев И. В., Гузеева Л. С.* Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1968, т. 4, № 2, с. 207—212.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
12 января 1988 г.