

Разупорядочение ионной подвижности в суперионном проводнике LaF_3 со структурой тисонита по данным ^{19}F ЯМР

© А.Ф. Привалов, И.В. Мурин

Санкт-Петербургский государственный университет,
198904 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в окончательном виде 25 февраля 1999 г.)

Проведен анализ разупорядоченности ионной подвижности по спектрам ЯМР в суперионном проводнике LaF_3 со структурой тисонита. Метод обладает чувствительностью к динамическим эффектам с временами корреляции в области $5 \cdot 10^{-3} < \tau < 10^{-6}$ s. В температурном интервале 260–400 К ионная подвижность наблюдается только в одной из подрешеток (F_1) и характеризуется распределением времен корреляции. Форма распределения хорошо описывается логарифмической функцией Гаусса. Распределение времен корреляции отражает значительные пространственные флуктуации локальных потенциалов в суперионном кристалле LaF_3 .

Динамическое разупорядочение как минимум в одной из ионных подрешеток суперионного проводника (СП) считается главной причиной возникновения суперионной фазы [1]. Тем не менее практически все исследования ионной подвижности в СП проводятся на основе концепции термоактивированного процесса арениуссовского типа с одним единственным временем корреляции и одной энергией активации. Такой подход хорошо описывает макроскопические характеристики СП, такие как коэффициенты электропроводности и диффузии. Однако он мало пригоден для исследования причин возникновения собственно суперионной проводимости, так как полностью исключает из рассмотрения динамическое разупорядочение, происходящее на микроскопическом уровне. Практически полное отсутствие в литературе конкретных данных по разупорядочению даже в сравнительно хорошо изученных системах со структурой флюорита и тисонита затрудняет понимание процессов, сопровождающих возникновение суперионного состояния, препятствует углублению теоретических представлений о процессах ионного транспорта и, следовательно, тормозит создание новых материалов с улучшенными электрофизическими свойствами.

Необходимо отметить, что в последние годы динамическое разупорядочение в стеклах и полимерах детально изучалось методом ЯМР, обладающим высокой чувствительностью к динамическим процессам на атомном уровне [2]. Применительно к СП при переходе из диэлектрической в суперионную фазу, исследование феномена разупорядочения затруднено медленными временами корреляции, малой шириной распределения и, поэтому весьма ограниченным кругом пригодных экспериментальных методов. К ним можно отнести анализ температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации [3,4], ЯМР спектроскопию [5], частотно-зависимую электропроводность и диэлектрическую релаксационную спектроскопию [6–8].

Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 в СП обычно испытывают значительное отклонение от поведения, предсказываемого моделью

Бломбергера–Парселла–Паунда, основанной на предположении одного времени корреляции. В частности, зависимость $\ln T_1$ от обратной температуры несимметрична относительно минимума T_1 и в низкотемпературной области этой зависимости нарушается пропорциональность $T_1 \propto \omega_0^2$ [3,4]. Для описания подобного поведения времен релаксации предложена модель с распределением энергий активации [4]. Аналогичным образом аномальное поведение электропроводности $\sigma(\omega)$ в стеклообразном $(\text{Li}_2\text{S})_{0.56}(\text{SiS}_2)_{0.44}$ было успешно промоделировано распределением энергий активации ионов лития по закону Гаусса [6]. К сожалению, данная методика обладает низкой чувствительностью к форме распределения [7]. Даже простейшая модель распределения в виде ступенчатой функции, очевидно, имеющая мало общего с реальностью, позволяет удовлетворительно описать частотную зависимость электропроводности [8]. По всей видимости, это связано со слабой структурированностью зависимостей $T_1(T)$ или $\sigma(\omega)$ и необходимостью для нахождения формы распределения решать обратную задачу с решением интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода, что делает результирующую функцию малочувствительной к вариации исходных экспериментальных данных. Поэтому форма распределения обычно задается априори в виде математической функции с последующим определением ее параметров. В феноменологической модели прыжковой релаксации, разработанной для описания динамических процессов в суперионных проводниках, в частности, используется схема с двойной потенциальной ямой и потенциальным барьером между ними, высоту которого предложено описывать распределением Гаусса [9]. Аналогичное распределение использовано для объяснения результатов по данным ^7Li ЯМР релаксации и электропроводности в стеклообразных СП $x\text{Li}_2\text{S} + (1-x)\text{GeS}_2$ [10].

Следует отметить, что до сих пор практически все исследования разупорядочения в СП были выполнены на стеклообразных СП, где исходно имеющаяся структурная разупорядоченность модулирует потенциальный "ландшафт" и неизбежно инициирует динамическую разупо-

рядочность. В кристаллических СП, где присутствует поле периодического потенциала, следует ожидать значительно меньшую динамическую разупорядоченность, определяющую, по-видимому, собственно феномен суперионной подвижности. Кроме того, координаты атомов в кристаллических СП могут быть точно определены, что позволяет, например, детально моделировать спектры ЯМР и проводить теоретические расчеты на атомном уровне. Поэтому анализ кристаллических систем кажется более предпочтительным. Для получения информации о разупорядочении в них однако требуется использование методов, особенно чувствительных к этому эффекту.

Поскольку ЯМР чувствителен исключительно к взаимодействиям ядра с локальным спиновым окружением, параметры спектров ЯМР существенно зависят от подвижности спинов. Из анализа спектров можно получить информацию о временах корреляции движения ионов в области 10^{-6} – 10^{-3} с. ^{19}F ЯМР обладает преимуществами высокой чувствительности и большими химическими сдвигами от структурно неэквивалентных атомов, что дает возможность различить спектральные компоненты от разных подрешеток СП [11]. В данной работе использована ^{19}F ЯМР спектроскопия для анализа разупорядоченности ионного обмена в суперионном проводнике LaF_3 со структурой тисонита.

Тисонит обладает тригональной симметрией ($P\bar{3}c1$) с тремя структурно неэквивалентными позициями ионов фтора (F_1 , F_2 и F_3) [12–14]. Ионный транспорт в LaF_3 исследовался ранее различными методами [5, 11, 15–17]. Обнаружено, что анионы фтора неэквивалентны не только структурно, но и динамически [11]. Известно, что ионная подвижность в LaF_3 обуславливается дефектами Шоттки [15]. Появление френкелевских дефектов вероятно лишь при температурах выше 1000 К [16]. При температурах до 400 К ионное движение происходит преимущественно по подрешетке F_1 [5, 18]. В этих работах анализируется ионная подвижность в температурном интервале 260–400 К. Основное внимание уделено исследованию разупорядоченности этого процесса.

1. Эксперимент

ЯМР спектры получались Фурье-преобразованием сигналов свободной прецессии в магнитном поле 7 Т, соответствующем резонансной частоте ^{19}F 282 МГц. Использовался импульсный Фурье спектрометр BRUKER CXP300. Длина 90° импульса составляла 1 μs , что обеспечивало иррадиацию спектра шириной до 500 кГц и значительно перекрывало ширину реально регистрируемого спектра (120 кГц).

Монокристаллический образец LaF_3 имел размеры $3 \times 3 \times 7 \text{ mm}^3$. Ориентация кристалла осуществлялась на дифрактометре Лауе с точностью, превышающей 1° . Температура образца варьировалась в интервале 130–400 К, определялась с точностью 1 К и стабилизировалась до ± 0.1 К.

2. Результаты и интерпретация

На рис. 1 представлены экспериментальные спектры ЯМР монокристаллического LaF_3 при ориентации главной оси симметрии кристалла параллельно внешнему магнитному полю. Как видно, в спектре присутствуют две компоненты с интегральной интенсивностью 2:1 и химическими сдвигами -64 ppm и 105 ppm относительно эталонного сигнала от CFCl_3 . Как было показано методом ЯМР, в сильном магнитном поле, обуславливающим высокое спектральное разрешение химических сдвигов сигналов от структурно неэквивалентных подрешеток фтора, более интенсивная компонента соответствует ионам подрешетки F_1 , менее интенсивная — совместный сигнал от ионов подрешеток F_2 и F_3 [11, 18]. Применение гомоядерной развязки по ^{19}F с использованием многоимпульсного цикла MREV-8 не позволило разрешить F_2 и F_3 сигналы, разница химических сдвигов между которыми определена как не превосходящая 1.6 ppm [14]. Соотношение интегральных интенсивностей компонент находится в полном соответствии с населенностью соответствующих структурных позиций 12: (4 + 2). Угловые зависимости спектров показали, что максимальная анизотропия химических сдвигов наблюдается при ориентации главной оптической оси тисонита параллельно магнитному полю, тем не менее они не показали заметного расщепления компоненты $F_{2,3}$, что означает идентичность анизотропии химического сдвига анионов F_2 и F_3 . Этот факт с учетом незначительного различия положений ионов F_2 и F_3 из данных рентгеноструктурного анализа [12–14] позволяет сделать заключение об отсутствии заметного проявления структурной неэквивалентности ионов F_2 и F_3 в спектрах ЯМР. Поскольку

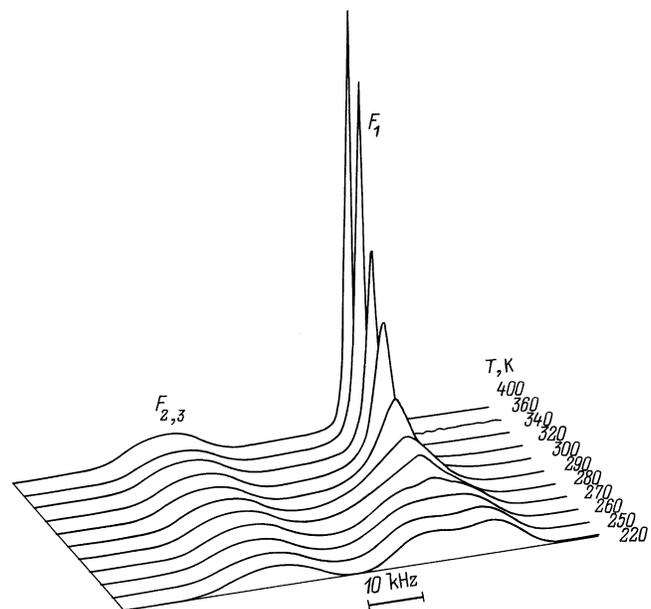


Рис. 1. Экспериментальные ^{19}F ЯМР спектры монокристалла LaF_3 , ориентация $B_0 \parallel c$, температурный диапазон 220–400 К.

при варьировании температуры не обнаружено какого-либо изменения в форме линии совместной компоненты F_2 и F_3 , соответствующей форме жесткой решетки [11], можно заключить, что по крайней мере в температурном диапазоне ниже 400 К, ионы F_2 и F_3 динамически проявляют себя также эквивалентным образом и могут быть для упрощения дальнейшего анализа условно обозначены, как находящиеся в общей подрешетке $F_{2,3}$. При температуре ниже 250 К спектр не претерпевает изменений, т.е. система может рассматриваться как жесткая с временами корреляции ионного движения $\tau > 1$ ms. При увеличении температуры начало ионного обмена регистрируется в подрешетке F_1 , о чем свидетельствует потеря дублетной структуры и динамическое сужение только одной этой компоненты. Компонента, соответствующая $F_{2,3}$ -подрешеткам, не испытывает при этом никаких видимых изменений, что свидетельствует об отсутствии в них ионного обмена с временами корреляции $\tau < 0.1$ ms. Поскольку при температурах до 400 К подвижность регистрируется только в F_1 -подрешетке, нами проводился анализ динамических процессов для F_1 -ионов.

Форма спектра ^{19}F ЯМР твердого тела определяется прямыми магнитными диполь-дипольными взаимодействиями и химическими сдвигами. Структура LaF_3 определена методом рентгеноструктурного анализа, и положения анионов фтора для жесткой решетки известны с высокой точностью [13,14]. Расчет величины парных диполь-дипольных взаимодействий в спиновой системе LaF_3 не представляет затруднений, если известны положения атомов и валентные углы. Поскольку самые сильные диполь-дипольные взаимодействия в подрешетке F_1 (17 kHz) значительно меньше разницы в химических сдвигах между F_1 и $F_{2,3}$ компонентами (50 kHz) и сильнее, чем дипольные взаимодействия между F_1 и $F_{2,3}$ -подрешетками (3.6 kHz), динамические процессы в подрешетке F_1 могут анализироваться как процессы в изолированной ионной системе.

Поскольку точный расчет спектра ЯМР твердого тела невозможен из-за большого числа взаимодействующих спинов, нами был применен приближенный метод [18,19]. В этом методе число взаимодействующих спинов для каждого ядра искусственно ограничивается на основании факта, что магнитные взаимодействия убывают с расстоянием r пропорционально $1/r^{-3}$, и только взаимодействия с ближайшим окружением оказываются существенными для определения формы спектра ЯМР. Имеющиеся в спиновой системе диполь-дипольные взаимодействия (ДДВ) были отсортированы в порядке убывания их величины. Опытным путем, рассчитывая дипольный спектр от 2, 3 и т.д. спинов в порядке убывания величины ДДВ, было определено, что начиная с 6 спинов форма спектра не претерпевала дальнейших изменений. При этом наиболее существенные для формы спектра взаимодействия от 17 до 1.7 kHz учитывались полностью. Взаимодействия с более удаленными спинами, приводящие к дополнительному расщеплению уже учтенных

энергетических уровней на величину, соответствующую следующему неучтенному взаимодействию (1.5 kHz для седьмого спина и т.д.), учитывались дополнительным уширением спектральных компонент функцией Гаусса. Расчет спектра для подрешетки F_1 без учета движения ионов (рис. 2, *b*) дает хорошее согласие с экспериментом (рис. 2, *a*).

Для учета ионного обмена в режиме динамического сужения линии ЯМР при повышении температуры использовалось решение стохастического уравнения Лиувилля для спиновой матрицы плотности с дополнительным членом, описывающим эволюцию спинового ансамбля при динамическом обмене [20]. Расчет обменного процесса при одном, оптимально подобранном времени корреляции $\tau = 35 \mu\text{s}$ представлен на рис. 2, *d*. Из сравнения спектров (2*c* и 2*d*) очевидно, что модельный спектр 2*d* неудовлетворительно описывает эксперимент. В частности, экспериментальный спектр при 270 К (рис. 2, *c*) обладает узкой центральной компонентой, которая отсутствует в рассчитанном спектре. Такая особенность эксперимента может быть объяснена только, если предположить одновременное наличие быстро и медленно обменивающихся спиновых ансамблей. Рассмотрение двух возможных моделей, учитывающих неоднородность ионного обмена: модели с двумя временами корреляции и модели с распределением времен корреляции, показало преимущество последней модели. Рассмотрим ее более подробно.

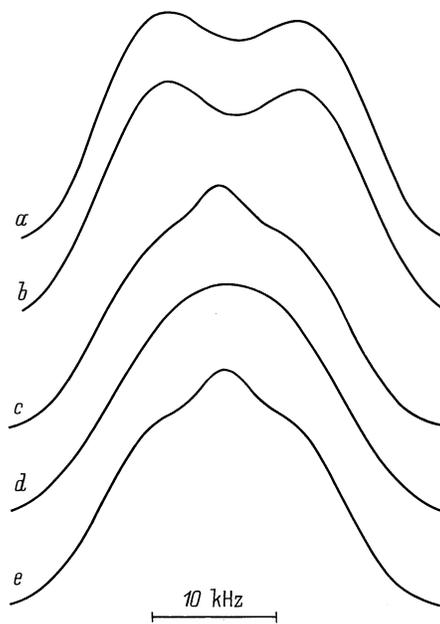


Рис. 2. Спектры ЯМР подрешетки F_1 : *a* — экспериментальный при 220 К; *b* — рассчитанный дипольный спектр жесткой решетки ионов фтора; *c* — экспериментальный при 270 К; *d* — рассчитанный для одного времени корреляции $\tau = 35 \mu\text{s}$; *e* — реконструированный с распределением времен корреляции с $\tau^c = 30 \mu\text{s}$ и $\delta = 0.8$ с использованием логарифмической функции Гаусса.

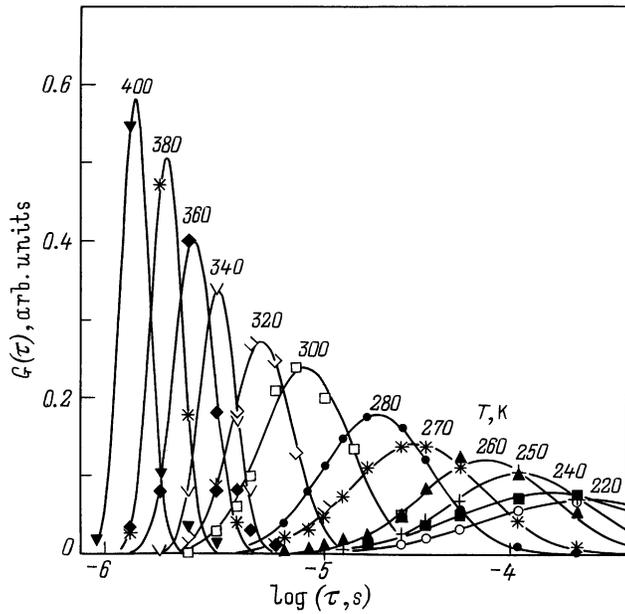


Рис. 3. Распределение времени корреляции $G(\tau)$ в подрешетке F_1 при различных температурах. Линиями показаны подгоночные логарифмические функции Гаусса.

В модели с распределением времен корреляции предполагается, что ионы F_1 имеют различные локальные окружения, т. е. расположены на потенциальном профиле с барьерами переменной высоты. Соответственно имеется динамическое распределение, отражающееся зависящим от температуры спектром времен корреляции, описываемым функцией распределения $G(\tau)$. Нами использовался ограниченный набор времен корреляции τ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) в диапазоне, адекватном методу ЯМР $10^{-6} \leq \tau_i \leq 10^{-3}$ с. Каждому τ_i соответствует индивидуальная форма спектра ЯМР $f^{calc}(\omega, \tau_i)$, которая рассчитывалась отдельно. Результирующий спектр ЯМР $f^{calc}(\omega)$ задается суперпозицией индивидуальных спектров $f^{calc}(\omega, \tau_i)$ с соответствующими весовыми множителями p_i

$$f^{calc}(\omega) = \sum_{i=1}^n p_i f^{calc}(\omega, \tau_i). \quad (1)$$

Множители p_i неизвестны и определяются из оптимального соответствия рассчитанной $f^{calc}(\omega)$ и экспериментальной $f^{exp}(\omega)$ форм спектров. Поскольку эксперимент всегда содержит шумы и ошибки фазовой коррекции, решение уравнения (1) выполнялось численно. При этом из (1) генерировалась переопределенная система линейных уравнений (2) с размерностью $m \times n$

$$f^{exp}(\omega_j) = \sum_i^n p_i f_i(\omega_j, \tau_i) \quad (j = 1, 2, \dots, m). \quad (2)$$

Для получения устойчивого решения система (2) решалась с применением метода регуляризации [21]. Ре-

зультирующий набор параметров p_i для различных температур представлен наборами символов на рис. 3 и отражает вероятность наличия процесса с определенным временем корреляции. Значения p_i , полученные таким модельно-независимым способом, хорошо описываются логарифмической функцией Гаусса

$$G(\log(\tau)) = A \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\log\left(\frac{\tau}{\tau^c}\right)}{\delta}\right)^2\right), \quad (3)$$

представленной сплошными линиями на рис. 3. В выражении (3) содержатся лишь два подгоночных параметра: центр распределения τ^c и его ширина $\delta = 1/2 \log(\Delta_2/\Delta_1)$, где Δ_1 и Δ_2 — точки максимального наклона $G(\log(\tau))$. Таким образом, численное определение весовых множителей p_i подтверждает модель с распределением времен корреляции. Вид функции распределения времен корреляции, определенный модельно-независимым методом, соответствует логарифмической функции Гаусса. Спектр реконструированный решением системы (2) с функцией распределения $G(\tau)$ с параметрами $\tau^c = 30 \mu\text{s}$ и $\delta = 0.8$ (рис. 2, e) практически идентичен экспериментальному (рис. 2, c). Поскольку в распределении (3) содержатся лишь два подгоночных параметра, их можно определить с хорошей точностью.

Мы считаем, что распределение времен корреляции вполне адекватно с физической точки зрения. Например, распределение вакансий в СП вызывает распределение потенциальных барьеров. Если допустить, что процессы термоактивированы, распределение потенциальных барьеров ведет к распределению времен корреляции. При увеличении температуры образца центр распределения $G(\tau)$ смещается в область коротких времен корреляции. Распределение сужается, что является типичным для термоактивированных процессов. В этом случае, в соответствии с законом Аррениуса,

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT), \quad (4)$$

распределение времен корреляции трансформируется в распределение потенциальных барьеров для ионных прыжков. Ширина δ и центр τ^c распределения $G(\tau)$, представленные в логарифмическом масштабе, зависят линейно от обратной температуры. Результаты нашего анализа показывают отклонение от такого поведения. Возможная причина подобного отклонения заключается, по-видимому, в том, что ЯМР регистрирует процессы, происходящие на атомном уровне, и для объяснения данного результата необходимо учитывать влияние дополнительных факторов, таких как кооперативные эффекты. Следует отметить, что подобное поведение ранее обнаружено во многих разупорядоченных системах [22,23]. Кроме этого, на краях температурного диапазона возможна повышенная погрешность, так как времена корреляции выходят за границы динамической чувствительности метода, которую мы оцениваем в нашем случае как $5 \cdot 10^{-3} < \tau < 10^{-6}$ с.

Применение метода молекулярной динамики для анализа потенциального ландшафта в трифториде лантана представляется перспективным для объяснения наших результатов. На начальном этапе распределение высоты потенциальных барьеров в кристаллическом СП было успешно промоделировано возможным неоднородным пространственным распределением дефектов по Шоттки [19]. Подробный анализ однако требует дальнейшего развития.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 96-03-33134).

Список литературы

- [1] Superionic Conductors / Ed. by G.D.W. Mahan, W.L. Roth. Plenum, N.Y. (1980).
- [2] E. Russler, M. Taupitz, H.-M. Vieth. *J. Phys. Chem.* **94**, 6879 (1990).
- [3] D. Brinkmann. *Magn. Res. Rev.* **14**, 101 (1989).
- [4] S.H. Chung, K.R. Jeffrey, J.R. Stevens, L. Burjesson. *Solid State Ionics* **40/41**, 279 (1990).
- [5] A.F. Privalov, I.V. Murin, H.-M. Vieth. *Solid State Ionics* **101-103**, 393 (1997).
- [6] I. Svare, F. Borsa, D.R. Torgeson, S.W. Martin. *Phys. Rev.* **B48**, 9336 (1993).
- [7] J.R. Macdonald. *Solid State Ionics* **15**, 159 (1985).
- [8] W. Schirmacher. *Solid State Ionics* **28-30**, 129 (1988).
- [9] K. Funke. *Prog. Solid. State Chem.* **22**, 111 (1993).
- [10] K.H. Kim, D.R. Torgeson, F. Borsa, J. Cho, S.W. Martin, I. Svare. *Solid State Ionics* **91**, 7 (1996).
- [11] A.F. Privalov, H.-M. Vieth, I.V. Murin. *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 395 (1989).
- [12] M. Mansmann. *Z. Kristallogr.* **122**, 375 (1965).
- [13] B. Maximov, H. Schulz. *Acta Crystallogr.* **B41**, 88 (1985).
- [14] A. Zalkin, D.H. Templeton. *Acta Crystallogr.* **B41**, 91 (1985).
- [15] A. Sher, R. Solomon, K. Lee, M.W. Muller. *Phys. Rev.* **144**, 593 (1966).
- [16] P.E. Ngoepe, W.M. Jordan, C.R.A. Catlow, J.D. Comins. *Phys. Rev.* **B41**, 3815 (1990).
- [17] A. Belzner, H. Schulz, G. Heger. *Z. Kristallogr.* **209**, 239 (1994).
- [18] A.F. Privalov, H.-M. Vieth, I.V. Murin. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8237 (1994).
- [19] A.F. Privalov, A. Cenian, F. Fujara, H. Gabriel, I.V. Murin, H.-M. Vieth. *J. Phys. Condens. Mater.* **9**, 9275 (1997).
- [20] J.I. Kaplan, G. Fraenkel. *NMR of Chemically Exchanging Systems*. Academic, N.Y. (1980).
- [21] W.H. Press, S.A. Teuklosky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University, Cambridge (1992).
- [22] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Hinze, H. Sillescu, A. Tulle. *J. Non-Cryst. Solids* **172-174**, 674 (1994).
- [23] E. Rössler, A. Kudlik, K.-U. Hess, D.B. Dingwell, A.P. Sokolov, V.N. Novikov. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 1402 (1996).