Проявление в спектрах комбинационного рассеяния света активационных процессов в суперионных трифторидах типа LnF_3

Ф.Р. Ахмеджанов*, С.З. Мирзаев, Т.Ш. Мустафаев, Г.С. Нуждов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А.Арифова АН РУз, АН РУз, Ташкент

Получена 16.04.2021

* Corresponding author: e-mail: akhmedzhanov.f@gmail.com Phone: +998 90 21 21 998

Исследованы энергетические параметры процесса теплового разупорядочения кристаллической решетки в суперионных кристаллах типа LaF_3. Рассмотрен новый подход к интерпретации энергетических параметров внутреннего движения, полученных методом комбинационного рассеяния света. Показано, что значения энергий активации, определенные из температурной зависимости ширины линий комбинационного рассеяния света во много раз меньше энергий, определяющих процесс термоактивированного разупорядочения решетки LnF_3.

Ключевые слова: квазиупругий, суперионный проводник, фазовые превращения, кристаллическая решетка, междоузлие, оптический контур, активационная энергия

The energy parameters of the process of thermal disordering of the crystal lattice in superionic crystals of the LaF_3 type are investigated. A new approach to the interpretation of the energy parameters of internal motion, obtained by the method of Raman light scattering, is considered. It is shown that the values of the activation energies determined from the temperature dependence of the linewidth of Raman light scattering are many times lower than the energies determining the process of thermally activated disordering of the LnF_3 lattice.

Keywords: quasi-elastic, superionic conductor, phase transformations, crystal lattice, interstice, optical contour, activation energy.

I. Введение

В обширном классе твердотельных ионопроводящих соединений суперионные (СИ) кристаллы с размытым фазовым переходом (ФП) представляют собой особую группу твердых материалов, в которых фазовые превращения связаны с тепловым разупорядочением одной из кристаллических подрешеток в определенном интервале температур. ФП при этом харак-теризуются переходом кристалла из диэлект-рического (ДЭ) состояния в суперионное (СИ). В первом приближении в СИ фазе кристаллическая решетка таких материалов представляет собой “квазижидкость” из подвижных ионов, которая может перемещаться в подрешетке неподвижных ионов. Таким образом, эти материалы занимают промежуточное положение между жидкостью и твердым телом.

II. Описание объекта и методов исследования

В качестве объекта исследования активационных процессов в СИ кристаллах с размытым фазовым переходом были выбраны трифторид лантана LaF_3 и его аналоги структурного типа тисонита – LnF_3 (Ln=Ce, Pr). Кристаллы легких трифторидов редких земель

представляют собой твердые электролиты с проводимостью порядка 10^{-5}–10^{-3} S/cm [1–3]. При этом переход из ДЭ фазы в СИ состояние в кристаллах LnF_3 совершается в некотором интервале температур и не сопровождается значительной перестройкой структуры кристаллической решетки [4, 5]. Например, разупорядочение анионной подрешетки в кристалле LaF_3 происходит в диапазоне температур ≈180–460 К и продолжается до температуры плавления кристалла. При этом в области ≈180–300 К разупорядочение решетки определяется активным движением в подрешетке ионов F_1, составляющих 2/3 от общего числа ионов фтора. Оставшиеся ионы фтора F_2 и F_3 образуют вместе с ионами металла базовые анионно-катионные плоскости. Подрешетки этих ионов разупорядочиваются при температурах, превышающих 400–420 К.

Исследования СИ материалов с помощью электрофизических, теплофизических и акустических методов [3, 6-9], как правило, позволяют изучать внутреннюю подвижность лишь на макроскопическом уровне, поскольку во всех этих экспериментах длина волны зондирующего излучения во много раз превосходит характерные размеры элементарных ячеек. Используемые в этих методах частоты ~10^3–10^8 $с^{-1}$ не позволяют непосредственно исследовать особенности внутриячеечного движения, которые для подавляющего числа СИ материалов проявляются в области 10^{10}–10^{12} $с^{-1}$. Таким образом, указанные выше методы не позволяют изучать в кристаллической решетке трифторидов реальные процессы, связанные с высокой подвижностью ионов одной из подрешеток.

С этой точки зрения для исследования процессов разупорядочения в твердых телах наиболее эффективными, на наш взгляд, являются методы комбинационного рассеяния света в области спектра от 5–10 до 10^2–10^3 $см^{-1}$, позволяющие детектировать процессы, связанные с движением атомов в решетке с характерными значениями энергий в интервале 10^{-3}–10^{-1} эВ. Более того, спектры неупругого рассеяния света несут большой объем информации именно о микроскопических деталях строения молекул и их изменениях, а не о молекуле в целом, как, например, в случае электронных спектров [10]. Эффективное использование КР-спектроскопии для изучения мельчайших особенностей в ячеечном перемещении ионов обусловлено высокой чувствительностью параметров колебательных линий к микроскопическим изменениям межионных взаимодействий [11]. По этой причине значительная часть результатов исследования активационных процессов в суперионных трифторидах типа LnF_3 в широком интервале температур получена методом комбинационного рассеяния (КР) света, детально описанным в [12].

В настоящей работе на основе детального анализа КР-спектров кристаллов LnF_3 и внутриячеечных перемещений ионов фтора рассматривается новый подход к определению энергетических параметров аномально интенсивного внутреннего движения в анионной подрешетке этих материалов. Для правильной интерпретации полученных результатов важно понимать, каким образом получаемые из оптических спектров характеристические величины связаны с параметрами, определяющими движение отдельных ионов. Например, прыжки ионов по решеточным позициям определенным образом должны проявляться в оптических спектрах. В то же время на параметры спектров КР (частотный сдвиг фононной линии, её ширина, интенсивность и др.) влияют не сами перемещения ионов, а вызванные ими изменения в среде [11, 12].

III. Результаты эксперимента и их анализ

Анализ частотного сдвига линий КР в широком интервале температур позволил сделать вывод, что в кристаллах LnF_3 в области фазовых превращений (≈250–360 К) эффекты ангармонизма практически не влияют на особенности фононных спектров [12]. Однако при более высоких температурах влияние ангармонических эффектов на ширину КР-линий может быть значительно бóльшим. Поэтому в пренебрежении ангармоническим вкладом в области фазовых превращений уширение колебательных линий в основном связано с затуханием, определяемым перемещением ионов фтора в решеточные междоузлия (рис. 1), и в первом приближении такое уширение описывается выражением [12]:

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(-E_a / kT) . \qquad (1)$$

Здесь Γ_0 является шириной линии в области высоких температур, параметр E_a представляет величину энергии, которую затрачивает система частиц на изменение своей конфигурации и ха-

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

рактеризуется разностью потенциальной энергии системы в начальном и конечном положениях подвижной частицы.

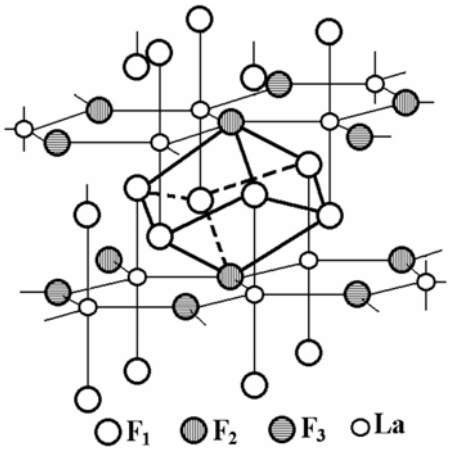


Рисунок 1. Схематический рисунок междоузлия кристаллической решетки LaF_3.

В большинстве случаев при определенной температуре в решетке твердого тела перемещается лишь некоторая часть ионов из массива потенциально подвижных частиц. При этом тепловая энергия подвижного иона идет, в основном, на увеличение его потенциальной энергии в новом решеточном положении, а также на приращение потенциальной энергии ближайших N частиц, которые “почувствовали” такое перемещение (рис. 2).

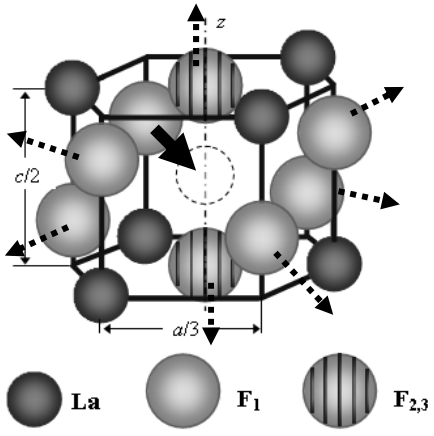


Рисунок 2. Локальные перемещения ионов фтора в окрестностях образования пары узел-междоузлие.

Иными словами, увеличение решеточной энергии при единичном акте разупорядочения, называемое энергией разупорядочения решетки E_a, осуществляется в виде распределения E_a на N+1 частицу, включая подвижный ион (рис. 3).

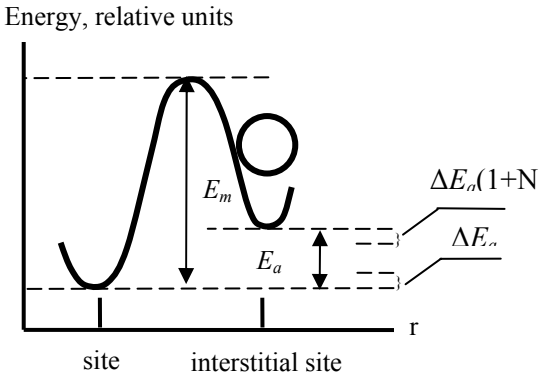


Рисунок 3. Распределение энергии между ионами в окрестностях обрезования пары узел-междоузлие.

В настоящее время нет определенного критерия такого распределения тепловой энергии между ионами. Между тем, предположение о том, что в первом приближении тепловая энергия E_a, полученная подвижным ионом, делится примерно поровну между ним и N ближайшими частицами, представляется достаточно разумным. При таком предположении можно ожидать, что каждый из (N+1) ионов получает в среднем энергию

$$\Delta E_a = E_a / (N+1). \qquad (2)$$

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. Таким образом, ширина колебательных линий описывается выражением типа (1), где энергию активации разупорядочения E_a следует заменить энергией ΔE_a:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \exp(-\Delta E_a / kT). \qquad (3)$$

Как известно, в любой термодинамической системе всегда есть “горячие” и “холодные” частицы, которые заметно влияют на кинетику активационных процессов. Поэтому в СИ материалах собственное структурное разупорядочение происходит всегда в некотором интервале температур. Следовательно, при анализе температурной зависимости ширины колебательных линий для определения энергии активации разупорядочения решетки E_a следует учитывать соотношение (2), связывающее энергии ΔE_a и E_a. Таким образом, исследуя температурное изменение ширины ли-

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

ний комбинационного рассеяния Γ(T), мы имеем дело не с самим значением E_a, а с его малыми частями в виде средних значений ΔE_a, распределенных между подвижным ионом фтора и N ближайшими к нему ионами фтора.

Далее, с учетом сказанного, на примере кристалла LaF_3 установим связь между экспериментально полученными значениями ΔE_a и энергией активации разупорядочения анионной подрешетки E_a. В ДЭ фазе при относительно низких температурах ($T<T_c$) решетка имеет практически идеальную структуру. В этом случае междоузлия в анионной подрешетке сформированы восемью ионами фтора (рис. 1): шесть ионов F_1 образуют боковые ребра междоузлия, в то время как два иона F_2 (или F_3) образуют "шапочки" вдоль оси Z. Согласно [2, 14], в ДЭ фазе в области температур 160–260 К разупорядочиваются отдельные ионы F_1, составляющие ребра междоузлий. При этом между анионно-катионными плоскостями образуются отдельные дефекты Френкеля. Пусть в ДЭ фазе приращение энергии E_a решетки, полученное при перемещении F_1 в ближайшее междоузлие, распределяется между восемью ионами фтора: подвижным F_1, пятью F_1, оставшимися на ребрах междоузлия, и двумя "шапочками" F_2. (F_3). Тогда значение ΔE_a, полученное по аррениусовской форме зависимости $\Gamma(1/T)$, и энергия активации разупорядочения E_a подрешетки F_1 связаны соотношением

$$\Delta E_a \approx E_a/8. \qquad (4)$$

В то же время для суперионного состояния ($T\geq=T_c$=262 К, [6]) максимальная доля ионов фтора, переместившихся в междоузлия, определяется параметром $g(1+g)^{-1}$, где фактор g=1/6 – относительная доля междоузлий [13, 14], $(1+g)^{-1}$=0.86 – заселенность междоузлий и узлов ионами фтора при условии, что они энергетически близки. Причем в СИ состоянии доля разупорядоченных ионов F_1 достигает наибольшего значения, что уменьшает общее число ионов, формирующих ребра междоузлия, с шести до пяти. Тогда энергия E_a распределяется поровну между семью ионами фтора: пятью ионами фтора, которые остались в узлах и формируют ребра междоузлия, и двумя "шапочками " F_2. (или F_3):

$$\Delta E_a = E_a / 7. \qquad (5)$$

На рис. 4 приведены результаты эксперимента для кристаллов LaF_3 (I) и PrF_3 (II) Для диэлектрической фазы (участок 3 на рис. 4) с учетом соотношения (4) получены следующие значения энергии активации разупорядочения E_a подрешетки F_1:

для LaF_3 E_a = 0.21 эВ (8×0.026 эВ);
для PrF_3 E_a = 0.22 эВ (8×0.028 эВ).

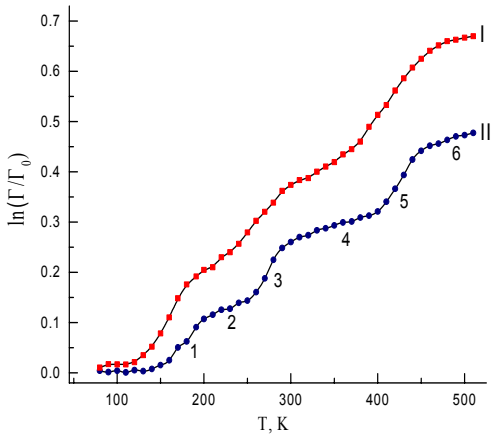


Рисунок 4. Температурные зависимости ширины δ линий 370 и 376 см$^{-1}$ соответственно для LaF_3 (I) и PrF_3 (II).

В этих выражениях 0.026 эВ и 0.028 эВ – экспериментальные значения энергии ΔE_a. Для участка 4 в СИ фазе с учетом (5) получено значение E_a = 0.04 эВ (7×0.006 эВ) для LaF_3 и PrF_3 [14].

При такой интерпретации параметра ΔE_a все значения энергии активации, получаемые из экспериментальной зависимости lnΓ=f(T), становятся понятными и физически определенными на основе примененного нами подхода.

Завершая анализ элементарных перемещений иона фтора в решетке кристаллов LaF_3 с размытым ФП, отметим одно обстоятельство. В начале процесса структурного разупорядочения число частиц, "почувствовавших" беспорядок в решетке, может быть настолько мало, что связанные с ними возмущения среды и их следствия, например уширение линий колебательного спектра, составляют очень малую величину.

Между тем, оптический прибор фиксирует некоторое приращение $\Delta\Gamma(T)$ ширины спектральной линии при условии, что его аппаратная функция не превосходит величины этого приращения. В результате, от чувствительности приемного

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

детектора зависит некоторое пороговое значение сигнала, ниже которого прибор не фиксирует происходящие в среде изменения. Следовательно, лишь при превышении порогового значения сигнала возможно получение надежных оптических спектров и проведение анализа их параметров.

IV. Заключение

Анализ закономерностей, наблюдаемых при разупорядочении кристаллической решетки кристаллов LnF_3, позволяет сделать следующие выводы.

Поскольку процесс “плавления” решетки суперионного кристалла начинается с разупорядочения отдельных атомов, то при малой их концентрации (на начальном этапе разупорядочения решетки) спектрометр не способен зарегистрировать влияние малого беспорядка на параметры спектральных линий.

Для каждого случая регистрации колебательного спектра СИ 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.

При анализе ширины колебательных линий нужно учитывать то, что в соотношении, описывающем зависимость ширины линий спектра от температуры, в показателе экспоненты значение энергетического параметра определяет не энергию активации разупорядочения решетки, а энергию активации уширения колебательных линий в спектре КР.

Метаданные

Vizualization of activation processes in superionic trifluorides LaF_3 in combination spectra of light scattering

F.R. Akhmedzhanov, S.Z. Mirzaev, T.Sh. Mustafaev, G.S. Nuzhdov

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies named after U.A. Arifov of the Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon Yoli st., 33, 100125 Tashkent, Uzbekistan

The energy parameters of the process of thermal disordering of the crystal lattice in superionic crystals of the LaF_3 type are investigated. A new approach to the interpretation of the energy parameters of internal motion, obtained by the method of Raman light scattering, is considered. It is shown that the values of the activation energies determined from the temperature dependence of the linewidth of Raman light scattering are many times lower than the energies determining the process of thermally activated disordering of the LnF_3 lattice.

Keywords: quasi-elastic, superionic conductor, phase transformations, crystal lattice, interstice, optical contour, activation energy.

Литература (References)

[1] A. Rhandour, J.M. Reau, S.F.Matar, S.B. Tian, P. Hagenmuller. Mat. Res. Bull. B **20**, No.11, 1309 (1985).
[2] A.F. Privalov, I.V. Murin. FTT B **41**, No.9, 1616 (1999).
[3] M.E. Omari, J. Sénegas, J.-M. Réau. Solid State Ionics B **107**, No.3, 281 (1998).
[4] A.F. Privalov, O. Lips, F. Fujara. J. Phys.: Condens. Matter. B **14**, No.17, 4515 (2002).
[5] L.S. Garashina, B.P. Sobolev, V.B. Alexandrov, Yu.S. Vishnyakov. Kristallografija B **25**, No.2, 294 (1980).
[6] A.E. Aliev, V.F. Krivorotov, P.K. Khabibullaev, FTT B **39**, No.9, 1548 (1997).
[7] A.E. Aliev, A.Sh. Akramov, N.H. Tashmuhamedova. FTT B **31**, No.2, 263 (1989).
[8] A.E. Aliev, L.N. Fershtat, P.K. Khabibullaev, Teplofizika vysokikh temperatur B **22**, No.3, 473 (1984).
[9] C. Tien, E.V. Charnaya, A.B. Sherman. FTT B **46**, No.9, 1578 (2004).
[10] R.T. Bailey, R.F. Barrow, D.A. Long, D.J. Millen. Infrared and Raman Studies of Molecular Motionю Royal Society of Chemistry B **2**, 173 (1974).
[11] M. Kardona, G. Gjunterodt. Rassejanie sveta v tverdykh telakh (Mir, Moscow, 1985).
[12] V.F. Krivorotov, P.K. Khabibullaev, H.T. Sharipov. Neorganicheskie materialy B **46**, No.6, 745 (2010).
[13] V.S. Gorelik, A.V. Vdovin, V.N. Moiseenko. Preprint FIAN No.14, 66 (2003).
[14] V.F. Krivorotov, P.K. Khabibullaev, A.A. Fridman, H.T. Sharipov. Neorganicheskie materialy B **46**, No.7, 875 (2010).

LnF_3 типидаги суперионик трифлоридларда нурни фаоллаштириш жараёнларининг Раман спектрларида намоён бўлиши

Ф.Р. Ахмеджанов, С.З. Мирзаев, Т.Ш. Мустафаев, Г.С. Нуждов

Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг У.А. Орифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли 33, 100125 Тошкент Ўзбекистон

Ёруғликнинг комбинацион сочилиш усули билан LaF_3 типдаги суперионик кристаллари панжараларида тартибсиз иссиқлик жараёнларининг энергетик параметрлари ўрганилди. Олинган ионлар ич-

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

ки ҳаракатнинг энергетик параметрларини талқин қилишнинг янги ёндашуви кўриб чиқилди. Комбинацион ёруғликнинг тарқалишининг чизиқли кенглиги-нинг ҳароратга боғлиқлигидан аниқланган активация энергиялари қийматлари LaF_3 панжарасининг иссиқликдан фаоллаштирилган тартибсизланиш жараёнини белгилайдиган энергиялардан бир неча баравар паст эканлиги кўрсатилган.

Калит сўзлар: суперионик ўтказгич, фазавий трансформациялар, кристалл панжаралар, оралиқ тугун, активизация энергияси.

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.