

## ОБЗОРЫ

УДК 544.236.2:543.429.23

ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ ВИСМУТФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ  
С ЩЕЛОЧНЫМИ КАТИОНАМИВ.Я. Кавун<sup>1,2</sup>, А.Б. Слободюк<sup>1</sup>, Л.Н. Алексейко<sup>2</sup>, В.К. Гончарук<sup>1,2</sup>, Е.Б. Меркулов<sup>1</sup>,  
Р.М. Ярошенко<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт химии ДВО РАН, Владивосток

E-mail: kavun@ich.dvo.ru

<sup>2</sup> Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

Статья поступила 23 февраля 2013 г.

Обобщены результаты проведенных исследований методами ЯМР  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{19}\text{F}$ ,  ${}^{23}\text{Na}$  ионной подвижности в висмутфторсодержащих стеклах в системах  $\text{BiF}_3\text{—LiF}$  и  $\text{BiF}_3\text{—MF—ZrF}_4$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ). Анализ спектров ЯМР  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{19}\text{F}$ ,  ${}^{23}\text{Na}$  позволил проследить за изменением характера ионных движений во фторидной, литиевой и натриевой подрешетках стекол при вариациях температуры и определить их виды. Установлены диапазоны температур, в которых основными видами ионных движений в изученных стеклах являются диффузия ионов лития, реориентации фторсодержащих группировок, формирующих сетку стекла, и диффузия ионов фтора. Рассмотрена роль щелочных катионов в формировании характера ионной подвижности в висмутфтороцирконатных стеклах.

**Ключевые слова:** висмутфторсодержащие стекла, спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{19}\text{F}$ ,  ${}^{23}\text{Na}$ , ионная подвижность, фториды щелочных металлов, циркония, висмута.

Поиск новых стекол, обладающих приемлемыми для практических целей оптическими, электрофизическими и другими свойствами, является одной из актуальных задач проводимых исследований в настоящее время. Одним из приоритетных направлений в исследовании стекловых материалов является направление, связанное с изучением ионной подвижности и ионного транспорта во фторидных стеклах [1—7]. Стеклообразное состояние характеризуется определенным видом структурной разупорядоченности в аморфных телах, в результате которой в ряде неорганических систем получены стекла с высокой ионной проводимостью (до  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  См/см) [2, 3, 6—9]. Изучение транспортных свойств стекол в системах, содержащих фториды циркония, олова, свинца, сурьмы, индия и других элементов стимулировали интенсивные исследования динамики ионных движений и непосредственно связанного с ними ионного переноса в стекловых материалах. Высокие электрофизические свойства многих фторсодержащих стекол [2, 3] обуславливают хорошую технологическую перспективу их применения при разработке функциональных материалов, включая твердотельные электрохимические устройства. На основе фторидных стекол возможно получение твердых электролитов для химических источников тока, сенсорных материалов для определения фтора и др.

Практическая значимость фторидных стекол, обладающих высокими ионпроводящими свойствами, обусловлена их технологичностью и дешевизной по сравнению с кристаллическими материалами. Однако повышенная склонность к кристаллизации ограничивает их применение, хотя введение в состав стекла стабилизирующих добавок в какой-то мере может устранить это явление. Варьируя состав, можно увеличить химическую устойчивость стекла, расширить прозрачность в ИК диапазоне, температурный диапазон практического использования, установить какие из компонентов стекла оказывают положительное влияние на динамику ионных

движений, получить информацию о характере внутренней подвижности и концентрации носителей заряда. В теоретическом плане, несомненно, важным является установление взаимосвязи между составом, структурой, электрофизическими свойствами и стеклообразующей способностью этих фторидов.

Необходимо отметить, что впервые роль ионов фтора в ионном транспорте во фторидных стеклах рассмотрена в работах [10, 11]. Поскольку ядро изотопа  $^{19}\text{F}$  чрезвычайно удобно для наблюдения ядерного магнитного резонанса, то неудивительно, что спектроскопия ЯМР стала одним из основных методов исследования систем с различным разупорядочением (топологическим, реориентационным, динамическим и др.). Значение метода ЯМР в изучении стекольных материалов обусловлено еще и тем, что ряд экспериментальных физических методов (дифракционных) не может быть использован для изучения топологических неупорядоченных систем. Общие рассуждения и основные положения о возможностях и применимости метода ЯМР к исследованию аморфных твердых тел изложены в ряде работ и обзоров [1, 12—15].

В последние годы большое внимание привлекают фторидные стекла, содержащие висмут, добавка которого расширяет возможности использования этих стекол: повышается коэффициент преломления, увеличивается ионная проводимость, расширяется область оптической прозрачности и др. [16—20]. В качестве примера можно привести работы [17, 19, 20], результаты которых позволили оценить влияние трифторида висмута на структуру и свойства стекол в системе  $\text{InF}_3\text{—BaF}_2\text{—BiF}_3$  и показать, что величина ионной проводимости в стекле  $30\text{InF}_3\text{—}35\text{BaF}_2\text{—}35\text{BiF}_3$  находится на уровне лучших показателей для фторидных стекол, известных на то время в литературе:  $\sigma = 1,4 \times 10^{-4}$  См/см (440 К) [2, 3, 17]. Можно также отметить, что твердые растворы в системах  $\text{BiF}_3\text{—MF}$  ( $M = \text{Na, K, Rb}$ ) [21—24] и  $\text{BiF}_3\text{—M'F—PbF}_2$  ( $M' = \text{K, Na, Cs}$ ) [25] характеризуются высокой ионной подвижностью и высокой ионной проводимостью [21—23, 25].

В статье приводится краткий обзор оригинальных результатов исследований ионной подвижности в висмутфторсодержащих стеклах в системах  $\text{BiF}_3\text{—LiF}$  и  $\text{BiF}_3\text{—MF—ZrF}_4$  ( $M = \text{Li, Na, K, Cs}$ ) с целью выяснения роли участия щелочных катионов в формировании динамики ионных движений. Рассмотрены возможности метода ЯМР для определения характера ионных движений в висмутфторсодержащих стеклах с щелочными катионами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения стекол в системах  $\text{BiF}_3\text{—MF—ZrF}_4$  ( $M = \text{Li, Na, K, Cs}$ ) описана в работах [18, 26]. Термические свойства стекол изучены на дифференциальном сканирующем калориметре (DSC-204-F1 NETZCH) при скорости нагрева 10 град./мин в атмосфере аргона. Экспериментальная ошибка при определении характеристических температур составляла  $\pm 1^\circ$ . Температуры размягчения  $T_g$ , начала кристаллизации  $T_x$  и максимума пика кристаллизации  $T_c$  для некоторых исследуемых стекол, а также значения критерия стабильности Сааде—Пуле [27] представлены в таблице. Методика определения характеристических температур приведена в [18].

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^7\text{Li}$  и  $^{23}\text{Na}$  записывали на спектрометрах фирмы БРУКЕР SWL 3-100 (84,66 МГц —  $^{19}\text{F}$ ) и AV-300 (282,404 МГц —  $^{19}\text{F}$ ; 116,6 и 79,4 МГц для ядер  $^7\text{Li}$  и  $^{23}\text{Na}$  соответственно) в диапазоне температур 150—420 К для ядер Li, Na и (150÷500 К)  $\pm 2$  К для ядер фтора. Вторые моменты ( $S_2$ ) спектров ЯМР определяли с ошибкой не более 10 % при помощи оригинальной программы, в которой использовали формулы расчета, приведенные в [28]. Ширину интегральной линии  $\Delta H$  (на половине высоты — в кГц) оценивали с точностью не хуже 2 %. Химические сдвиги (ХС,  $\delta$ ) резонансных сигналов в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  измеряли в м.д. относительно жидкого эталона  $\text{C}_6\text{F}_6$  (с ошибкой не более 1—2 %). Энергию активации  $E_a$  локальных (диффузионных) движений оценивали из экспериментальных зависимостей второго момента (ширины линии) по уравнению Уо—Федина  $E_a = 154,7 T_c$  (Дж/моль) [29] с точностью  $\pm 3$  кДж/моль. За  $T_c$  принимали температуру (в градусах Кельвина) начала сужения спектра ЯМР или появления узкой компоненты. Разложение спектра (интегральной кривой) на составляющие компоненты проводили по оригинальной компьютерной программе с точностью до 3 %. Интегральные интенсивности (площади) узкой и широкой компонент спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^7\text{Li}$ , отвечающих подвижным и "неподвижным" ионам  $\text{F}^-$  ( $\text{Li}^+$ ), измеряли с ошибкой не более 3—5 %.

Состав шихты, температуры размягчения ( $T_g$ ), начала кристаллизации ( $T_x$ ), максимума пика кристаллизации ( $T_c$ ), интервал термической стабильности ( $T_x - T_g$ ) и значения устойчивости к кристаллизации по критерию Сааде–Пуле ( $S$ ) для исследованных стекол

Состав шихты, мол. %	$T_g$ , К	$T_x$ , К	$T_c$ , К	$T_x - T_g$ , К	$S$
55BiF <sub>3</sub> —45LiF			≤415*		
50BiF <sub>3</sub> —45LiF—5ZrF <sub>4</sub>	410	422	426	12	0,12
40BiF <sub>3</sub> —50LiF—10ZrF <sub>4</sub>	414	429	432	15	0,09
35BiF <sub>3</sub> —30LiF—35ZrF <sub>4</sub>	444	495	502	51	0,91
25BiF <sub>3</sub> —30LiF—45ZrF <sub>4</sub>	456	526	536	70	1,75
15BiF <sub>3</sub> —30LiF—55ZrF <sub>4</sub>	472	528	533	56	0,65
25BiF <sub>3</sub> —30NaF—45ZrF <sub>4</sub>	482	535	541	53	0,73
25BiF <sub>3</sub> —30KF—45ZrF <sub>4</sub>	495	530	538	35	0,69
45BiF <sub>3</sub> —10LiF—45ZrF <sub>4</sub>	470	523	527	53	0,48
45BiF <sub>3</sub> —10NaF—45ZrF <sub>4</sub>	453	547	551	94	0,86
35BiF <sub>3</sub> —20LiF—45ZrF <sub>4</sub>	464	512	530	48	2,59
35BiF <sub>3</sub> —20NaF—45ZrF <sub>4</sub>	487	534,5	540	47,5	0,61
35BiF <sub>3</sub> —20KF—45ZrF <sub>4</sub>	492	531	535	39	0,31
25BiF <sub>3</sub> —20CsF—45ZrF <sub>4</sub>	501,5	526	536	24,5	0,69

\* Величина оценена из данных ЯМР.

Критерий стабильности Сааде—Пуле рассчитывался по формуле  $S = (T_c - T_x)(T_c - T_g)/T_g$  [ 27 ] (температуры в градусах Кельвина).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Составы обсуждаемых стекол и характеристические температуры представлены в таблице. Методом ДСК определены значения характеристических температур стекол, полученных в системах BiF<sub>3</sub>—LiF— $x$ ZrF<sub>4</sub> ( $0 \leq x \leq 10$  мол. %), и рассмотрены их термические свойства. Установлено, что у исследованных стекол температура стеклования на 40—50 градусов ниже, чем у стекол с содержанием фторида циркония более 40 мол. %, а фторида лития 10—30 мол. % (см. таблицу). Анализ полученных данных свидетельствует, что при одинаковой концентрации тетрафторида циркония в стекле (5 мол. %) наиболее устойчивыми к кристаллизации являются стекла с большим содержанием трифторида висмута (см. таблицу). Данные ДСК показали, что кристаллизация стекол в системах BiF<sub>3</sub>—LiF— $x$ ZrF<sub>4</sub> ( $0 \leq x \leq 10$  мол. %) носит сложный характер, и часто наблюдается не один пик кристаллизации, а два и более.

### I. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЯМР <sup>7</sup>Li, <sup>19</sup>F СТЕКОЛ В СИСТЕМАХ BiF<sub>3</sub>—LiF— $x$ ZrF<sub>4</sub> ( $0 \leq x \leq 10$ мол. %)

#### 1. ДАННЫЕ ЯМР <sup>7</sup>Li

Характерные температурные зависимости формы и ширины  $\Delta H$  спектров ЯМР <sup>7</sup>Li некоторых стекол представлены на рис. 1 и 2. Спектры ЯМР <sup>7</sup>Li (спин ядра  $I$  равен 3/2) всех рассматриваемых стекол при комнатной температуре состоят из одиночных линий, ширина которых определяется межъядерными взаимодействиями. Одной из причин отсутствия в спектрах явно выраженных сателлитов (см. рис. 1), появление которых в спектрах ЯМР <sup>7</sup>Li связано с квадрупольными эффектами первого порядка (переходы  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ) [ 29 ], может являться широкое распределение по величине и симметрии тензора ГЭП (градиента электрического поля) в позициях ионов лития в исследуемых стеклах. В области температур 150—250 К ширина одиноч-

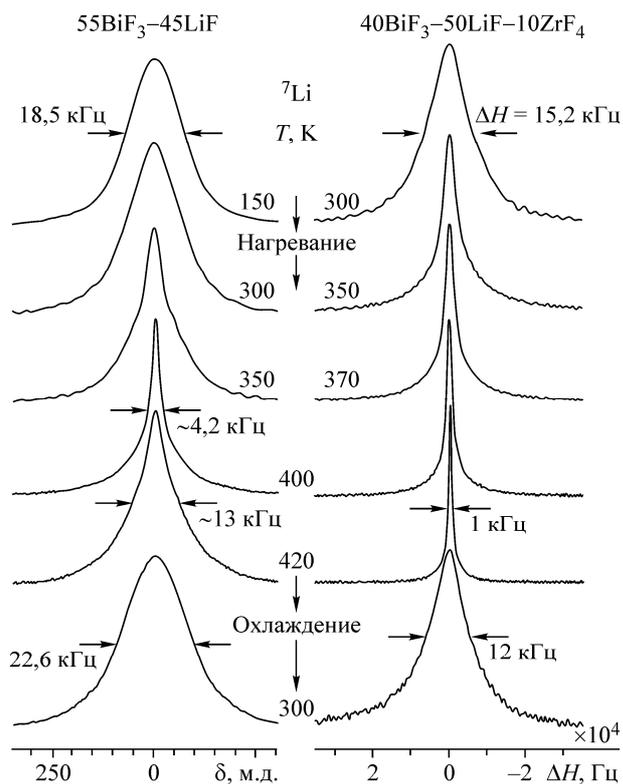


Рис. 1. Температурная зависимость формы спектров ЯМР  ${}^7\text{Li}$  для стекол  $55\text{BiF}_3\text{—}45\text{LiF}$  и  $40\text{BiF}_3\text{—}50\text{LiF—}10\text{ZrF}_4$

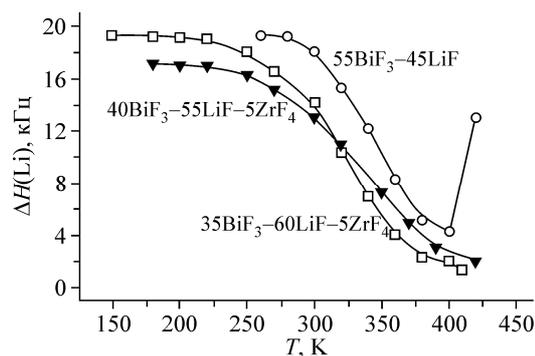


Рис. 2. Температурные зависимости ширины спектров ЯМР  ${}^7\text{Li}$  некоторых стекол

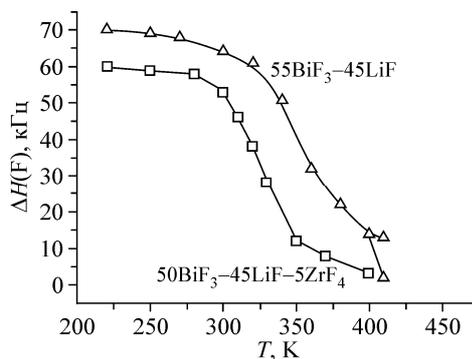


Рис. 3. Температурные зависимости ширины спектров ЯМР  ${}^{19}\text{F}$  некоторых стекол

ной симметричной линии практически остается постоянной и за счет относительно широкого основания ее форма хорошо описывается функцией Лоренца. Регистрируемые величины  $\Delta H$  ( $\approx 25\text{—}16,5$  кГц) в спектрах ЯМР в области температур  $200\text{—}300$  К свидетельствуют о жесткости литиевых позиций в структуре исследуемых стекол. В диапазоне температур  $250\text{—}310$  К (в зависимости от состава стекла) начинается сужение спектра ЯМР  ${}^7\text{Li}$  (см. рис. 1, 2), который выше  $310$  К трансформируется в двухкомпонентный спектр с появлением новой сравнительно узкой компоненты. Наблюдаемые изменения в спектре ЯМР обусловлены развитием подвижности в литиевой подрешетке ( $E_a \approx 38,7\text{—}46,5$  кДж/моль) — появлением высокоподвижных ионов лития, количество которых растет до определенной температуры и зависит от состава стекла.

а) **Стекло  $55\text{BiF}_3\text{—}45\text{LiF}$ .** Спектр ЯМР  ${}^7\text{Li}$  этого стекла трансформируется выше  $330$  К в двухкомпонентную линию, соотношение интегральных интенсивностей между которыми определяется температурой (см. рис. 1). При  $340$  К ширина узкой компоненты равна  $\approx 5$  кГц, и занимает она примерно  $20\%$  площади спектра. При повышении температуры до  $400$  К спектр ЯМР сужается до  $4,2$  кГц (см. рис. 2), а ширина узкой компоненты, площадь которой увеличивается до  $35\%$ , уменьшается до  $\approx 2,6$  кГц. Учитывая отсутствие диффузии ионов фтора при этих температурах (ширина спектра ЯМР  ${}^{19}\text{F}$  более  $14$  кГц), появление узкой компоненты в спектре ЯМР  ${}^7\text{Li}$  стекла можно связать с развитием диффузии в литиевой подрешетке стекла  $55\text{BiF}_3\text{—}45\text{LiF}$ . С повышением температуры до  $420$  К происходит резкое уширение спектра ЯМР  ${}^7\text{Li}$  до  $\approx 13$  кГц (см. рис. 2) и уменьшение площади узкой компоненты до  $14\%$ . С учетом данных РФА это свидетельствует о начале кристаллизации стекла  $55\text{BiF}_3\text{—}45\text{LiF}$  с образованием фаз, в которых снижено количество диффундирующих ионов лития.

б) **Стекло  $50\text{BiF}_3\text{—}45\text{LiF—}5\text{ZrF}_4$ .** В области температур  $200\text{—}300$  К спектр ЯМР  ${}^7\text{Li}$  стекла  $50\text{BiF}_3\text{—}45\text{LiF—}5\text{ZrF}_4$  представлен одиночной симметричной линией с шириной  $\Delta H \approx 25\text{—}23,6$  кГц. Регистрация выше  $330$  К "узкой" компоненты в спектрах ЯМР этого стекла свидетельствует о появлении локальной подвижности (диффузии) в литиевой подрешетке стекла

( $E_a \approx 51$  кДж/моль). Число высокоподвижных ионов лития растет по мере увеличения температуры и при максимально возможной температуре в эксперименте (420 К) до 35 % ионов лития участвуют в диффузии. При этой температуре симуляция спектра ЯМР  $^7\text{Li}$  этого стекла позволяет с точностью до 1,5 % представить спектр в виде двух компонент с соотношением площадей  $\sim 35:65$  и шириной линий  $\approx 2,7$  и  $18,5$  кГц, что свидетельствует о динамической неоднородности литиевой подрешетки.

в) **Стекло  $40\text{BiF}_3\text{—}50\text{LiF—}10\text{ZrF}_4$ .** Ниже 250 К спектр ЯМР  $^7\text{Li}$  этого стекла отвечает "жесткой" решетке. Сужение спектра начинается выше этой температуры и связано с появлением локальной подвижности в литиевой подрешетке, о чем свидетельствует регистрация в спектре ЯМР выше 290 К узкой компоненты. При 295 К соотношение интенсивностей широкой ( $\approx 14,5$  кГц) и узкой ( $\approx 3,6$  кГц) компонент равно  $\sim 97,5:2,5$ . В диапазоне температур 295—370 К спектр сужается до 3,3 кГц (см. рис. 1), а число мобильных ионов лития увеличивается примерно до 30 %. С повышением температуры до 420 К общая ширина спектра уменьшается до 1 кГц. Компьютерная симуляция спектра ЯМР показывает, что при 420 К на долю узкой компоненты, отвечающей высокоподвижным ионам лития, приходится около 60 % общей площади спектра.

## 2. ДАННЫЕ ЯМР $^{19}\text{F}$

Зависимости ширины спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  от температуры для двух исследованных стекол в системе  $\text{BiF}_3\text{—LiF—}x\text{ZrF}_4$  ( $0 \leq x \leq 10$  мол. %) представлены на рис. 3. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  рассматриваемых висмутфтороцирконатных стекол (ВФЦС) в области температур 200—300 К представлены одиночными слегка асимметричными линиями, ширина которых лежит в диапазоне от  $\approx 90$  до 53 кГц, что может свидетельствовать о жесткости позиций ионов фтора (в терминах ЯМР [29]) в структуре стекла.

а) **Стекло  $55\text{BiF}_3\text{—}45\text{LiF}$ .** Регистрация в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  бинарного стекла выше 330 К узкой компоненты с ХС незначительно отличающимся от химического сдвига основной линии (109 м.д. при 250—320 К) связана с появлением локальной подвижности во фторидной подрешетке стекла ( $E_a \approx 49,5$  кДж/моль). При 340 К число подвижных ионов фтора не превышает 2,5 % от общего числа ионов во фторидной подрешетке. С повышением температуры до 400 К интенсивность узкой компоненты растет, и спектр ЯМР можно разложить на две компоненты: узкую ( $\Delta H \approx 11$  кГц;  $\delta = 100$  м.д.) и широкую ( $\Delta H \approx 54$  кГц) с разницей между химическими сдвигами не более 3 м.д. Учитывая ширину этих компонент можно утверждать, что во фторидной подрешетке этого стекла в диапазоне температур 380—410 К присутствуют как локальные движения (реориентации) фторсодержащих группировок, так и "неподвижные" ионы фтора. Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению линии с ХС = 135 м.д., интенсивность которой растет, а линии с ХС = 100 м.д. резко падает по мере увеличения температуры. Выше 430 К в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  остаются две линии: слабо асимметричная интенсивная линия с  $\delta = 135$  м.д. ( $\Delta H \approx 3$  кГц,  $S_2(\text{F}) < 0,1 \text{ Гс}^2$ ) и широкая линия слабой пиковой интенсивности ( $\Delta H > 70$  кГц) в сильном поле с ХС =  $-140 \pm 20$  м.д. Отношение интенсивностей этих линий равно 1:0,35. Учитывая, что процесс кристаллизации этого стекла начинается выше 410 К, можно предположить образование нескольких кристаллических фаз, одна из которых доминирует в составе образца выше 440 К и в которой основным видом ионной подвижности является диффузия ионов фтора. По данным РФА параметры такой фазы близки к параметрам соединения  $\text{BiO}_{0,1}\text{F}_{2,8}$ , которое, как известно [30, 31], характеризуется высокой подвижностью ионов фтора и высокой проводимостью.

б) **Стекло  $50\text{BiF}_3\text{—}45\text{LiF—}5\text{ZrF}_4$ .** Ширина и химический сдвиг слабо асимметричного спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  стекла  $50\text{BiF}_3\text{—}45\text{LiF—}5\text{ZrF}_4$  незначительно изменяются в области температур 220—300 К:  $\Delta H$  от 60,4 до 53,7 кГц (см. рис. 3), химический сдвиг от 120 до 124 м.д. Заметная трансформация спектра ЯМР выше 310 К (рис. 4) связана со смещением основной линии в слабое поле (ХС = 135 м.д.), его сужением до  $\approx 39,7$  кГц и регистрацией в виде плеча слабой линии с химическим сдвигом 87 м.д. Разложение спектра на компоненты показывает, что при 320 К отношение интегральных интенсивностей узкой лоренцевой линии ( $\Delta H \approx 21,5$  кГц) и

широкой гауссовой линии ( $\Delta H \approx 64,2$  кГц) составляет  $\approx 40:60$ . При 370 К спектр ЯМР аппроксимируется линиями разной ширины и интенсивности. Наиболее интенсивная линия шириной  $\approx 7$  кГц и ХС = 135 м.д. занимает 56 % общей площади спектра. Дальнейшее увеличение температуры приводит к кардинальному изменению формы спектра ЯМР, связанному с начальными процессами кристаллизации стекла ( $T_{кр} \approx 426$  К). Происходит сужение обеих линий, изменение соотношения их площадей и появление новой широкой линии с относительно слабой пиковой интенсивностью в сильном поле с химическим сдвигом — 5 м.д. (см. рис. 4). При 440 К на долю основной узкой компоненты ( $\Delta H \approx 2,2$  кГц;  $S_2(F) < 0,5$  Гс<sup>2</sup>;  $\delta \approx 133$  м.д.) приходится около 75 % общей площади спектра, а сам спектр состоит, по меньшей мере, из трех линий (см. рис. 4). Наблюдаемые значения ширины и второго момента компоненты с наибольшей интегральной интенсивностью в спектре ЯМР свидетельствуют о доминирующей роли диффузии во фторидной подрешетке этой кристаллической фазы. При охлаждении образца 480 К  $\rightarrow$  300 К форма спектра ЯМР <sup>19</sup>F отличается от исходной при 300 К, что свидетельствует о происшедшей кристаллизации стекла. Теперь образец согласно данным РФА представляет собой смесь нескольких кристаллических фаз.

в) **Стекло 40BiF<sub>3</sub>—50LiF—10ZrF<sub>4</sub>.** Спектр ЯМР <sup>19</sup>F стекла 40BiF<sub>3</sub>—50LiF—10ZrF<sub>4</sub> при изменении температуры от 150 К до 250 К практически не меняется и состоит из двух компонент с ХС = 160 и 33±2 м.д. (см. рис. 4). С повышением температуры до 370 К трансформация спектра связана с появлением при 300 К компоненты с  $\delta = 137$  м.д. ( $\approx 2,5$  % от общей площади спектра), интенсивность которой растет, а ширина уменьшается по мере повышения температуры ( $\Delta H \approx 2$  кГц при 450 К). Компьютерная симуляция показывает, что при 430 К спектр состоит из трех компонент: двух с шириной 38±2 кГц и одной лоренцевой линии с  $\Delta H \approx 2$  кГц с ХС = 137 м.д., занимающей  $\approx 25$  % площади спектра. Учитывая ширину и второй момент ( $S_2(F) \leq 0,15$  Гс<sup>2</sup>) этой компоненты, можно утверждать, что она принадлежит ионам фтора, участвующим в диффузии. При этом большая часть фторидной подрешетки остается неподвижной. Характерно, что при охлаждении образца (450 К  $\rightarrow$  300 К) параметры спектра ЯМР <sup>19</sup>F (форма, химические сдвиги и ширина) отличаются от таковых для спектра ЯМР исходного стекла, что свидетельствует о кристаллизации стекла в области температур 420—450 К.

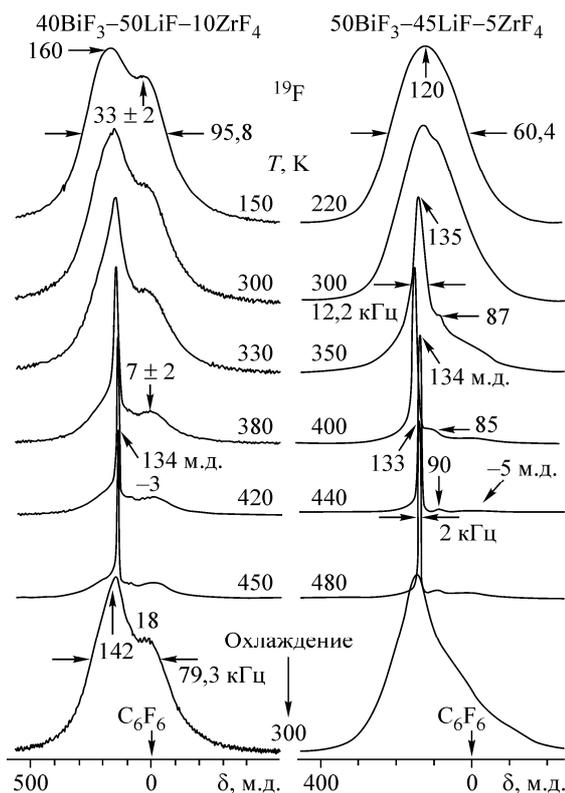


Рис. 4. Трансформация спектров ЯМР <sup>19</sup>F стекол 50BiF<sub>3</sub>—45LiF—5ZrF<sub>4</sub> и 40BiF<sub>3</sub>—50LiF—10ZrF<sub>4</sub> при вариациях температуры

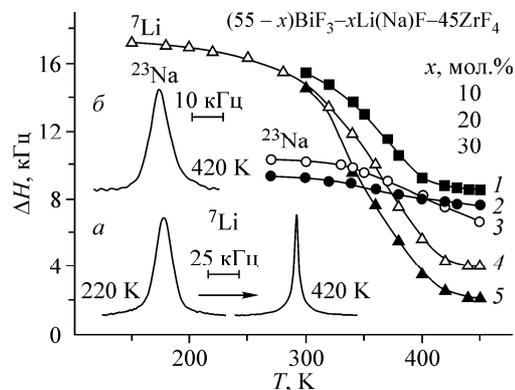


Рис. 5. Температурные зависимости ширины  $\Delta H$  спектров ЯМР <sup>7</sup>Li и <sup>23</sup>Na стекол  $(55-x)\text{BiF}_3-x\text{Li(Na)F}-45\text{ZrF}_4$  (1, 4, 5) и  $(55-x)\text{BiF}_3-x\text{NaF}-45\text{ZrF}_4$  (2, 3);  $x = 10$  (1, 2), 20 (3, 4) и 30 (5). Вставки: спектры ЯМР <sup>7</sup>Li стекла 35BiF<sub>3</sub>—20LiF—45ZrF<sub>4</sub> (а) и <sup>23</sup>Na стекла 35BiF<sub>3</sub>—20NaF—45ZrF<sub>4</sub> (б)

Резюмируя результаты ЯМР исследований стекол в системах  $\text{BiF}_3\text{—LiF—}x\text{ZrF}_4$  ( $0 \leq x \leq 10$  мол. %), можно сказать, что характер ионных движений практически не зависит от состава стекла. В бинарном стекле  $55\text{BiF}_3\text{—}45\text{LiF}$  при 410 К наблюдается диффузия части ионов лития (до 35 % от их общего числа) и локальные движения (реориентации) части фторсодержащих группировок, формирующих сетку стекла. С повышением температуры начинается образование кристаллических фаз (данные РФА), в одной из которых доминирующим видом ионной подвижности выше 440 К является диффузия ионов фтора. Аналогичные процессы происходят в стеклах, образующихся в тройной системе  $\text{BiF}_3\text{—LiF—ZrF}_4$ .

Введение в бинарную систему  $\text{BiF}_3\text{—LiF}$  небольшого количества  $\text{ZrF}_4$  (менее 15 мол. %) несколько повышает температуру, при которой начинается кристаллизация стекла. Следствием этого является увеличение числа высокоподвижных ионов лития при данной температуре в образцах с одинаковой концентрацией  $\text{ZrF}_4$  (5 мол. %) и бóльшим содержанием фторида лития. Во фторидной подрешетке исследованных стекол до температур, при которых начинается кристаллизация стекла, наблюдаются преимущественно локальные движения — реориентации фторсодержащих группировок, формирующих сетку стекла.

## II. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЯМР СТЕКОЛ В СИСТЕМАХ $\text{BiF}_3\text{—MF—}y\text{ZrF}_4$ ( $M = \text{Li, Na, K, Cs; } y \geq 15$ мол. %)

Характер трансформации спектров ЯМР исследуемых стекол при вариациях температуры хотя и не отличается большим разнообразием, но тем не менее имеет свою специфику, которая определяется составом образца и в значительной мере зависит от температуры и природы щелочного катиона. Поэтому разумно рассматривать динамику ионных движений для каждого ряда стекол.

### а) СТЕКЛА СОСТАВА $y\text{BiF}_3\text{—}30\text{LiF—}(70\text{—}y)\text{ZrF}_4$ ( $15 \leq y \leq 45$ )

**Данные ЯМР  $^{19}\text{F}$ .** При равной концентрации ионов лития в стеклах динамические характеристики фторидной подсистемы определяются содержанием в стекле фторидов  $\text{ZrF}_4$  и  $\text{BiF}_3$ . Чем выше концентрация  $\text{ZrF}_4$  в ВФЦС, тем при более высоких температурах начинается переход фторсодержащих группировок от жесткой решетки к локальным движениям и тем меньше доля подвижных ионов фтора  $F^m$  в этих стеклах при одинаковых температурах. Увеличение числа подвижных ионов фтора в ВФЦС с  $y > 15$  в составе стекла можно объяснить ростом количества катионов  $\text{Bi}^{3+}$  с высокими поляризующими свойствами, что, как известно [32], способствует развитию ионной подвижности в твердом теле.

**Данные ЯМР  $^7\text{Li}$ .** Соотношение между концентрациями фторидов циркония и висмута практически не сказывается на характере трансформации спектров ЯМР  $^7\text{Li}$  этих ВФЦС при изменении температуры. В области 290 К → 430 К происходит сужение спектра (независимо от величины  $y$ ) от 14—14,5 до 2,4—2,0 кГц и изменение формы узкой компоненты от гауссовой (ниже 320 К) до лоренцевой (выше 400 К), что связано с переходом ионов лития от жесткой решетки к диффузии. Такое поведение формы линии несколько отличается от рассмотренного выше для стекол с  $y \leq 10$ , где наблюдается разделение спектра ЯМР  $^7\text{Li}$  на узкую и широкую компоненты. Наблюдаемое простое сужение спектра свидетельствует о динамической однородности литиевой подрешетки ВФЦС, в которой все резонирующие ядра характеризуются одним временем корреляции [1, 29].

### б) ВИСМУТФТОРОЦИРКОНАТНЫЕ СТЕКЛА $(55\text{—}x)\text{BiF}_3\text{—}x\text{MF—}45\text{ZrF}_4$ ( $M = \text{Li, Na; } 10 \leq x \leq 30$ )

Подробный анализ данных ЯМР для стекол таких составов приведен в нашей работе [26], и поэтому мы рассмотрим лишь основные полученные результаты.

**Данные ЯМР  $^{19}\text{F}$ .** При одинаковой концентрации ионов циркония в стеклах динамика фторидной подсистемы определяется содержанием в стекле фторидов висмута и щелочного металла. С увеличением в составе стекла количества  $\text{BiF}_3$  энергия активации локальных движений фторсодержащих группировок ВФЦС, содержащих как фторид лития, так и фторид натрия, уменьшается. При этом число подвижных ионов фтора в таких стеклах при данной температуре

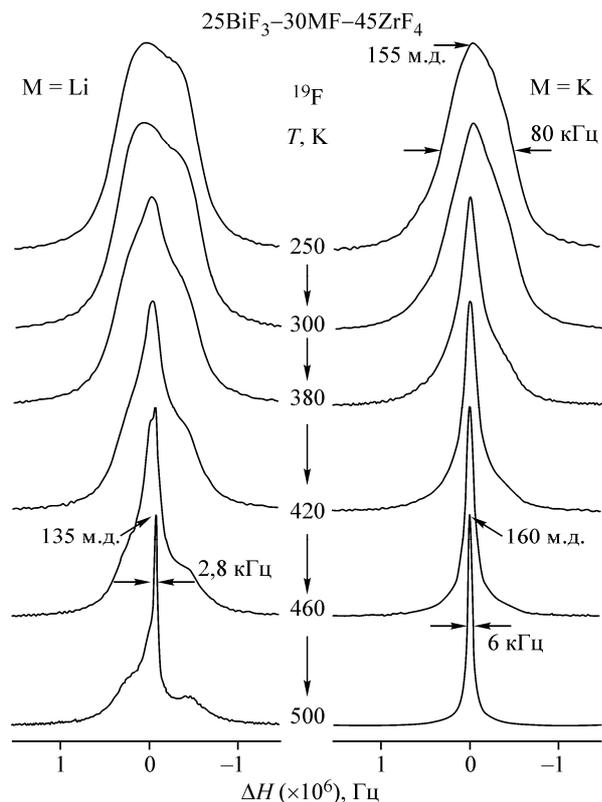


Рис. 6. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  ВФЦС  $25\text{BiF}_3\text{—}30\text{MF—}45\text{ZrF}_4$  и  $25\text{BiF}_3\text{—}30\text{KF—}45\text{ZrF}_4$  при разных температурах

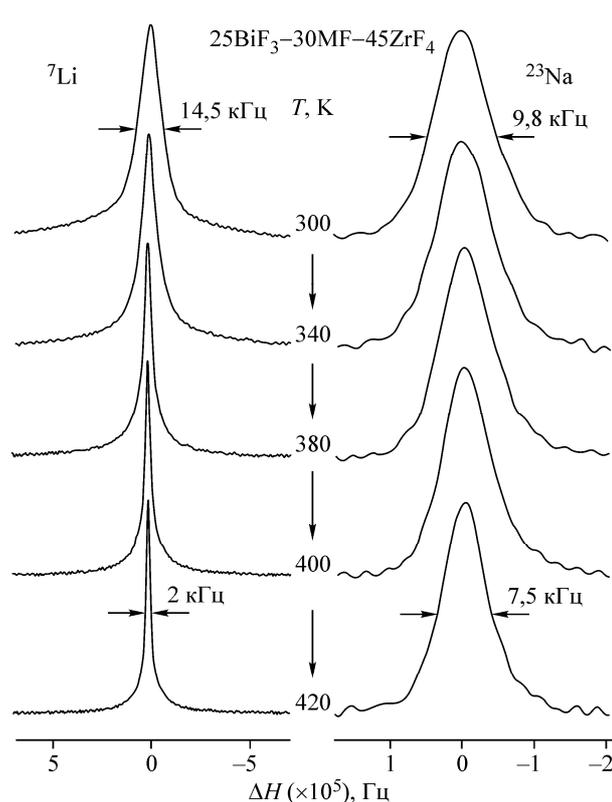


Рис. 7. Температурная зависимость формы спектров ЯМР  $^7\text{Li}$  и  $^{23}\text{Na}$  для стекол  $25\text{BiF}_3\text{—}30\text{MF—}45\text{ZrF}_4$

больше, чем в стеклах с меньшим содержанием  $\text{BiF}_3$ . Учитывая высокую поляризуемость катиона  $\text{Bi}^{3+}$ , можно утверждать, что наблюдаемое увеличение числа мобильных ионов фтора связано с увеличением концентрации ионов висмута в стекле.

**Данные ЯМР  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ .** Согласно полученным данным в области температур 290—420 К ширина резонансной линии  $^{23}\text{Na}$  практически остается неизменной, тогда как с увеличением температуры наблюдается сужение линии в спектре ЯМР  $^7\text{Li}$ , ширина которой определяется концентрацией фторида висмута. Из анализа температурных зависимостей ширины  $\Delta H$  резонансных линий  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$  (рис. 5) следует, что увеличение концентрации в стекле  $\text{BiF}_3$  (до 45 мол. %) несколько ограничивает возможность появления диффундирующих ионов лития и практически не влияет на динамическое состояние ионов натрия. Независимо от состава стекла в системе  $\text{ZrF}_4\text{—}\text{BiF}_3\text{—}\text{NaF}$  в натриевой подрешетке рассматриваемых ВФЦС отсутствует диффузия во всем исследованном интервале температур.

#### в) СТЕКЛА СОСТАВА $25\text{BiF}_3\text{—}30\text{MF—}45\text{ZrF}_4$ ( $M = \text{Li, Na, K}$ )

Как известно [1], природа катиона стабилизирующей добавки (в данном случае фторидов щелочных катионов) является одним из основных факторов, определяющих характер ионных движений в стекольных материалах. Это хорошо видно из сравнения данных ЯМР  $^{19}\text{F}$  для стекол одинакового состава  $25\text{BiF}_3\text{—}30\text{MF—}45\text{ZrF}_4$ . Динамика ионной подвижности в стеклах данного состава рассмотрена нами в работе [26], и поэтому в этом разделе мы приведем анализ только основных результатов исследований этих стекол.

**Данные ЯМР  $^{19}\text{F}$ .** Анализ температурных зависимостей формы и второго момента спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  стекол состава  $25\text{BiF}_3\text{—}30\text{MF—}45\text{ZrF}_4$  показывает, что фторидная подрешетка остается "жесткой" (в терминах ЯМР) до температур 280—300 К ( $\text{K} \rightarrow \text{Li}$ ). Появление в спектре ЯМР узкой компоненты (рис. 6) свидетельствует о возникновении локальных движений

фторсодержащих группировок в области температур 330—260 К (Li → K). Учитывая форму линии, значения второго момента и ширину компонент в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$ , можно полагать, что локальные движения (наряду с жесткой решеткой) остаются основным видом движений ионов во фторидной подрешетке для стекол с любым щелочным катионом в области температур 300—440 К. При этом число мобильных ионов фтора при 420 К (оценка площадей компонент спектра ЯМР), которым отвечают узкие линии в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  с шириной  $\Delta H \sim 19,2 \div 11,5$  кГц (Li → K), выше в калиевом стекле (~35 %) по сравнению с литиевым образцом ( $\leq 10$  %). Даже при нагревании литиевого стекла до температуры его размягчения (~460 К) полного перехода от жесткой решетки к локальным движениям не происходит. При 500 К спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  литиевого ВФЦС состоит из нескольких линий разной ширины (от 30 до 2,5 кГц) и интенсивности, отвечающих неподвижным, мобильным и диффундирующим ионам (группировкам) фтора (см. рис. 6). Причем число диффундирующих ионов  $\text{F}^-$  не превышает 20 % от общего числа ионов фтора.

С повышением температуры до 500 К спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  стекла  $25\text{BiF}_3\text{—}30\text{KF—}45\text{ZrF}_4$  трансформируется в практически симметричную лоренцевую линию с  $\Delta H \approx 6$  кГц и  $S_2 \leq 0,35$  Гс<sup>2</sup>, что указывает на доминирующую роль диффузии ионов во фторидной подрешетке (см. рис. 6). Похожие изменения формы спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  наблюдаются и для стекла  $25\text{BiF}_3\text{—}30\text{NaF—}45\text{ZrF}_4$ , но переход от асимметричной линии к сравнительно симметричной ( $\Delta H \approx 11,5$  кГц) происходит при температурах выше 480 К (т.е. в области  $T_g$ ). Число мобильных ионов в этом стекле составляет 70—75 % при 490 К. Относительно большая ширина линии (~11 кГц при 490 К) затрудняет сделать однозначный выбор в пользу той или иной модели движения во фторидной подрешетке натриевого стекла. Учитывая данные, полученные для литий и калий ВФЦС, можно предположить, что наряду с локальными движениями в натриевом стекле выше 480 К появляется и диффузия ионов фтора. В пользу этого предположения могут служить данные электрофизических измерений, согласно которым удельная проводимость этого стекла больше  $10^{-5}$  См/см выше 450 К.

**Данные ЯМР  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ .** В области температур 300—420 К наблюдается существенное сужение резонансной линии  $^7\text{Li}$  (до ~2 кГц, рис. 7), которое, учитывая отсутствие диффузии ионов фтора при этих температурах, можно связать с развитием диффузионных процессов в катионной подрешетке стекла  $25\text{BiF}_3\text{—}30\text{LiF—}45\text{ZrF}_4$ . Подтверждением сказанному может служить изменение формы линии от гауссовой (при температурах ниже 320 К) до практически лоренцевой. Более того, при использовании методики спиновой развязки по фтору [29], позволяющей устранить дипольные взаимодействия Li—F, ширина резонансной линии  $^7\text{Li}$  при 300 К уменьшается лишь с 14,5 до 8,6 кГц. Следовательно, сужение линии до ~2 кГц при изменении температуры от 300 до 420 К связано с появлением диффузии в литиевой подрешетке, которые усредняют практически все межъядерные взаимодействия Li— $\text{M}^{n+}$  и Li—F в стекле.

Спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$  ( $I = 3/2$ ) исследуемых стекол состоят из широкой бесструктурной линии (отсутствие сателлитов связано со структурным беспорядком в стекольных материалах, приводящим к усреднению тензора ГЭП на резонирующих ядрах  $^{23}\text{Na}$ ), ширина которой определяется межъядерными взаимодействиями  $\text{Na}^+\text{—Na}^+$  и  $\text{Na}^+\text{—F}^-$ . При изменении температуры (300—420 К) наблюдается лишь некоторое сужение резонансной линии от ~9,8 до 7,5 кГц (см. рис. 7), которое может быть вызвано частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий между ядрами натрия и фтора вследствие появления локальных движений во фторидной подсистеме. Данные ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{23}\text{Na}$  позволяют предположить, что диффузии в катионной подрешетке этого стекла не наблюдается во всем исследованном интервале температур. Что касается возможного участия в ионном транспорте ионов калия в стекле  $25\text{BiF}_3\text{—}30\text{KF—}45\text{ZrF}_4$ , то, учитывая литературные данные [33, 34], можно предположить, что вероятность этого процесса невелика.

#### г) СТЕКЛА СОСТАВА $35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF—}45\text{ZrF}_4$ (M = Li, Na, K, Cs)

Определенный интерес вызывает анализ спектров ЯМР стекол одинакового состава, но с большим набором разных щелочных катионов, поскольку на их примере можно найти корреля-

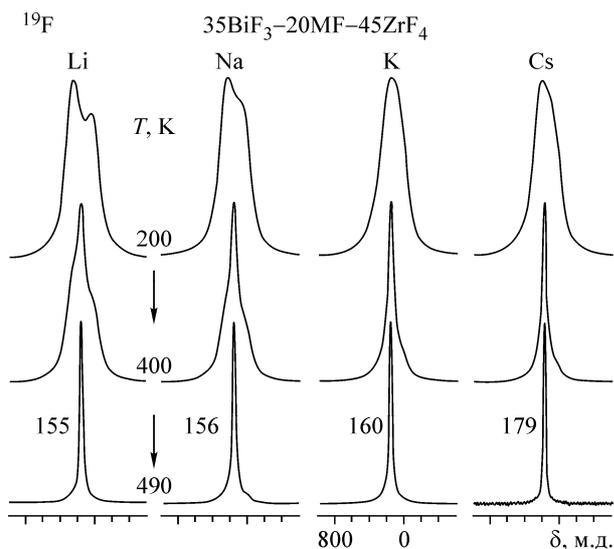


Рис. 8. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  висмутфтороцирконатных стекол  $35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF—}45\text{ZrF}_4$  при разных температурах

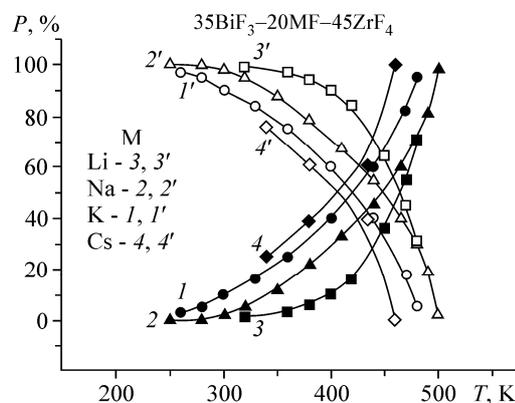


Рис. 9. Температурные зависимости концентраций ( $P$ , %) подвижных (1, 2, 3, 4) и неподвижных (1', 2', 3', 4') ионов фтора в стеклах  $35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF—}45\text{ZrF}_4$

ции между составом и динамикой ионных движений в зависимости от природы щелочного катиона. Частично результаты такого анализа рассмотрены в работах [ 35, 36 ].

**Данные ЯМР  $^{19}\text{F}$ .** Наблюдаемая трансформация формы спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  стекол  $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF}$  при изменении температуры (рис. 8) обусловлена переходом фторсодержащих группировок от одного вида движения к другому. При температурах ниже 250 К спектры ЯМР стекол с разными щелочными катионами состоят как минимум из двух линий, что указывает на структурную неэквивалентность резонирующих ядер. Дополнительный вклад в форму спектра при низких температурах вносит (по данным анализа вторых моментов в магнитных полях 21,14 и  $\sim 70,5$  кГс) и анизотропия химического сдвига [ 1, 28, 29 ]. Форма линии и характер температурной зависимости  $S_2(\text{F})$  спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  рассматриваемых ВФЦС ниже 250 К указывают на отсутствие во фторидной подсистеме ионных движений с частотами выше  $10^4$  Гц. Последние появляются в диапазоне температур 270—320 К (в зависимости от состава стекла), на что указывает регистрация в спектрах узкой компоненты с химическим сдвигом  $\approx 155\text{—}180$  м.д. (см. рис. 8).

Анализ температурных зависимостей формы линии и ширины спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  показывает, что чем больше размер катиона  $\text{M}^+$  ( $\text{Li}\rightarrow\text{Na}\rightarrow\text{K}\rightarrow\text{Cs}$ ), тем ниже энергия активации  $E_a$  локальных (диффузионных) движений во фторидной подсистеме и тем большее количество ионов фтора при данной температуре участвует в этих движениях. С повышением температуры число высокоподвижных ионов фтора растет, и при одинаковой температуре их количество в ВФЦС определяется природой щелочного катиона: чем больше его размер, тем выше концентрация высокоподвижных ионов в стекле (рис. 9). Выше 470—490 К (вне зависимости от состава стекла) спектр ЯМР трансформируется в практически одиночную симметричную лоренцевую линию (см. рис. 8), ширина которой зависит от природы щелочного катиона. Поскольку ширина линии связана с частотой перескоков  $\nu_c$  иона из одной позиции в другую [ 29 ], то чем уже линия, тем интенсивнее идет процесс обмена между ионами в разных структурных позициях. Учитывая форму линии, относительно небольшую величину второго момента и высокую удельную проводимость в этих стеклах при температуре выше 470 К [ 36 ], можно считать, что доминирующим видом ионной подвижности во фторидной подрешетке исследованных стекол при такой температуре является трансляционная диффузия ионов фтора.

**Данные ЯМР  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ .** В области температур 300—420 К наблюдается сужение резонансной линии  $^7\text{Li}$  до  $\sim 4,3$  кГц (см. рис. 5), которое, учитывая отсутствие диффузии ионов фтора

при этих температурах, можно объяснить развитием диффузии в катионной подрешетке стекла, что подтверждается данными, полученными при использовании методики спиновой развязки по фтору [ 29 ]. В общем случае сужение линии начинается, когда частота прыжков ионов лития  $\nu_c$  становится соизмеримой с шириной линии для жесткой решетки. С повышением температуры  $\nu_c$  растет, а  $\Delta H$  уменьшается. Выше 400 К ширина спектров ЯМР  ${}^7\text{Li}$  стекол  $(55-y)\text{BiF}_3-y\text{LiF}-45\text{ZrF}_4$  определяется концентрацией фторида лития: чем больше  $y$ , тем меньше  $\Delta H$  (см. рис. 5). В области температур 420—430 К  $\Delta H$   ${}^7\text{Li}$  изменяется незначительно. Для оценки времени корреляции  $\tau_c$  диффузии ионов лития можно использовать выражение Бломбергера—Перселла—Паунда [ 37 ], которое связывает частоту прыжков  $\nu_c$  и ширину линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$ :

$$\nu_c = \alpha \Delta H_{1/2} / \{ \text{tg}[(\pi/2)(\Delta H_{1/2}/\Delta H_{\text{жр}})^2] \},$$

где  $\Delta H_{1/2}$  (Гц) — ширина линии при конкретной температуре;  $\Delta H_{\text{жр}}$  — ширина линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  для жесткой решетки (в Гц);  $\alpha$  — постоянная, зависящая от формы линии. В нашем случае она равна  $\sim 1$ , так как резонансная линия при низких температурах описывается гауссовой функцией [ 38—40 ]. Подставляя экспериментальные значения ширины линии при 200 и 430 К, получим  $\nu_c \approx 4,1 \times 10^4$  Гц и, следовательно, время  $\tau_c = 1/\nu_c \approx 2,45 \times 10^{-5}$  с.

Результаты ЯМР  ${}^7\text{Li}$  исследований при высоких температурах свидетельствуют о высокой мобильности ионов  $\text{Li}^+$  во всех структурных позициях решетки стекла с  $y = 20$ . Это заключение согласуется с литературными данными по диффузии ионов лития во фтороцирконатных стеклах различного состава, содержащих более 20 мол. %  $\text{LiF}$  [ 4, 38—40 ].

Как и в спектрах ЯМР ВФЦС, содержащих 30 и 10 мол. %  $\text{NaF}$  [ 26 ], наблюдаемое сужение гауссовой линии (от  $\sim 10,2$  до 6,8 кГц, см. рис. 5) в области температур 300—450 К, вызвано частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий между ядрами натрия и фтора вследствие появления локальных движений во фторидной подсистеме. При записи спектра ЯМР  ${}^{23}\text{Na}$  этого стекла при 420 К с использованием методики спиновой развязки по фтору ширина резонансной линии  $\Delta H$  уменьшается до 5,8 кГц. Данные ЯМР  ${}^{19}\text{F}$  и  ${}^{23}\text{Na}$  позволяют предположить, что существование диффузии в катионной подрешетке этого стекла маловероятно во всем исследованном интервале температур, что вполне согласуется с выводами других авторов об отсутствии этого вида движений во многих фтороцирконатных стеклах, содержащих  $\text{NaF}$  [ 4, 41, 42 ]. Что касается участия в диффузии ионов калия и цезия в стеклах  $35\text{BiF}_3-20\text{K}(\text{Cs})\text{F}-45\text{ZrF}_4$ , то с учетом данных [ 33 ] можно предположить, что вероятность этого процесса незначительна.

Необходимо отметить, что приведенные выше заключения о характере ионных движений в литиевых и натриевых подрешетках ВФЦС вполне согласуются с выводами других авторов о возможности диффузии катионов лития и отсутствии таковой в натриевой подрешетке во многих фтороцирконатных стеклах различного состава. Влияние фторидов щелочных металлов на ионную подвижность и проводимость во фтороцирконатных стеклах рассмотрено, например, в работах [ 4, 33, 34, 38, 39, 41—46 ].

По данным ЯМР  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{19}\text{F}$  при малых концентрациях  $\text{LiF}$  основной вклад в ионную проводимость стекол в системах  $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{ThF}_4-\text{LiF}$  дают ионы  $\text{F}^-$  и  $\text{Li}^+$ , тогда как при большом содержании фторида лития в стекле ее величина определяется преимущественно подвижностью ионов лития [ 40, 45 ]. В стеклах  $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{LaF}_3-\text{MF}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) ионный транспорт осуществляется ионами лития и фтора [ 42 ]. При отношениях  $\text{Li}/\text{F} < 0,07$  транспортные свойства определяются в основном подвижностью фтор-ионов и частично — ионами  $\text{Li}^+$ . При большом содержании фторида лития в стекле перенос заряда зависит преимущественно только от скорости движения катионов лития, а при введении в состав стекла фторида натрия проводимость монотонно убывает по мере повышения его концентрации.

Во фтороцирконатных стеклах  $x\text{MF}-(95-x)\text{ZrF}_4-5\text{LaF}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) тип носителей заряда определяется природой щелочного катиона  $\text{M}$  [ 34, 35, 39 ]. При  $x \geq 30$  проводимость в литиевых стеклах осуществляется только за счет подвижности ионов  $\text{Li}^+$ , а при меньших значениях в переносе заряда принимают участие и ионы фтора. В случае стекол, содержащих фторид натрия, главенствующую роль в ионном транспорте играют ионы фтора. При переходе к стеклам, содержащим фториды калия, рубидия и цезия, происходит изменение механиз-

ма проводимости (переход между стеклами с NaF и KF): электропроводность осуществляется только за счет ионов фтора.

В стеклах ZBLAN с разным содержанием фторида натрия ионная подвижность существует только во фторидной подрешетке, хотя и наблюдается некоторое сужение ( $\sigma \sim 11,5$  до  $8,5$  кГц) резонансной линии в спектрах ЯМР  $^{23}\text{Na}$  этого стекла в области температур 290—480 К [4]. В спектрах ЯМР  $^{23}\text{Na}$  стекол в системе  $\text{ZrF}_4\text{—BaF}_2\text{—LaF}_3\text{—NaF}$  регистрируется только центральная компонента, ширина которой остается неизменной в области температур 200—400 К [42]. По данным [33], ионная проводимость в стеклах  $(95-x)\text{ZrF}_4\text{—}5\text{LaF}_3\text{—}x\text{NaF}$  может осуществляться за счет частичной диффузии ионов Na при  $x > 30$ , но при этом ее вклад в общую ионную проводимость весьма незначителен по сравнению с вкладом диффузии ионов  $\text{F}^-$ . Замена в стеклах в системе  $\text{ZrF}_4\text{—BaF}_2\text{—YF}_3$  дифторида бария на NaF приводит к уменьшению проводимости, что обусловлено "связыванием" части ионов фтора, осуществляющих ионный транспорт, ионами натрия [43].

Анализ спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  стекол состава  $\text{ZrF}_4\text{—BaF}_2$ , содержащих фториды лития, натрия и цезия, проведен с целью определения влияния этих фторидов на диффузионную подвижность ионов фтора при изменении температуры [46]. К числу факторов, определяющих характер ионных движений для различных композиций стекла, относятся температура, количество концевых атомов фтора в структуре стекла, размеры катионов и их поляризуемость. Наиболее низкая температура перехода ионов фтора к диффузии наблюдается в стеклах, содержащих фторид цезия. Результаты этого исследования показывают, что диффузионная подвижность ионов фтора превалирует во всех изученных стеклах, за исключением стекол с высокими концентрациями фторидов лития и натрия.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая результаты проведенного анализа оригинальных [26, 35, 36, 47, 48] и литературных данных о роли щелочных фторидов на ионную подвижность во фтороцирконатных стеклах, можно сказать, что характер ионных движений в стеклах в системах  $\text{BiF}_3\text{—MF—}y\text{ZrF}_4$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K, Cs}$ ;  $0 \leq y \leq 55$  мол. %) определяется несколькими факторами. Энергия активации ионных движений во фторидной подсистеме в этих стеклах в первую очередь зависит от природы и концентрации щелочного катиона  $\text{M}^+$ . Чем больше размер катиона  $\text{M}$  ( $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Cs}$ ), тем меньше, при прочих равных условиях, энергия активации локальных движений во фторидной подрешетке и тем большее количество высококомобильных ионов фтора (их группировок) при данной температуре участвует в этих движениях. В частности, наиболее низкая  $E_a$  этих движений характерна для стекла с более высоким значением температуры размягчения ( $464 \rightarrow 487 \rightarrow 492 \rightarrow 501,5$  К для стекол  $35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF—}45\text{ZrF}_4$  и  $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Cs}$ ). Наблюдаемая тенденция, вероятнее всего, объясняется возрастающим эффектом "разрыхления" решетки (сетки) стекла (с увеличением размера катиона), в результате чего динамические процессы во фторидной подсистеме протекают при более низких температурах. В то же время энергия активации локальных движений фторсодержащих группировок растет, если увеличивается концентрация фторидов натрия (лития), и уменьшается при увеличении концентрации в стекле фторидов калия и цезия. Такое смещение температурного диапазона в первом случае обусловлено "связыванием" части анионов ионами натрия [5, 43, 49] (лития), хотя сами ионы лития могут участвовать в диффузии, а во втором — разрыхлением решетки стекла.

Таким образом, наблюдаемые изменения в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  висмутфтороцирконатных стекол с добавками фторидов щелочных металлов при вариациях температур от 150 до 500 К вызваны переходом фторсодержащих группировок от жесткой решетки к диффузии через промежуточный этап, связанный с реализацией локальных движений. Учитывая, что структура фтороцирконатных стекол с  $y > 30$ , как правило, образована полиэдрами циркония  $\text{ZrF}_n$  ( $n = 7, 8$ ), связанными между собой в слои или цепи [1, 36, 50—53], можно предположить, что наиболее вероятной формой локальных движений в стеклах являются реориентации фторсодержащих группировок циркония, образующих сетку стекла. Однако при низких концентрациях  $\text{ZrF}_4$ , например в стекле  $50\text{BiF}_3\text{—}45\text{LiF—}5\text{ZrF}_4$ , присутствие полиэдров  $\text{BiF}_m$  в сетке ВФЦС, несо-

мненно, имеет место, что следует из анализа колебательных и ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектров [ 53 ]. Поэтому в стеклах с концентрацией тетрафторида циркония менее 15 мол. % не исключены реориентации и полиэдров висмута. Неожиданным можно считать тот факт, что наиболее интенсивная диффузия ионов фтора развивается в стеклах с более высоким  $T_g$ , и даже при этой температуре число диффундирующих ионов фтора, например в стеклах  $35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF—}45\text{ZrF}_4$ , определяется свойствами щелочного катиона. При этом диффузия в катионной подрешетке наблюдается только в литиевом стекле. Ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$  занимают относительно жесткие позиции в структуре ВФЦС. Данные ИК, КР и ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектроскопии для стекол  $35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF—}45\text{ZrF}_4$  указывают на близость структурных мотивов стекол данного состава. Базовая модель этих стекол имеет цепочечную структуру, построенную в основном из полиэдров  $\text{ZrF}_8$ , объединенных в цепи преимущественно вершинами и реже ребрами.

И в заключение отметим, учитывая данные электрофизических измерений [ 35, 53 ], можно предположить, что рассматриваемые стекла могут быть использованы в качестве важного компонента при получении фторсодержащих материалов с высокой ионной проводимостью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). – Владивосток: Дальнаука, 2004.
2. Сорокин Н.И. // Успехи химии. – 2001. – **70**. – С. 901 – 908.
3. Сорокин Н.И. // Электрохимия. – 2004. – **40**. – С. 644 – 653.
4. Estalji S., Kuechler R., Kanert O. et al. // J. Physique IV. – 1992. – **2**, C2. – P. 159 – 163.
5. Kahnt H. // J. Non-Cryst. Solids. – 1996. – **203**. – P. 225 – 231.
6. Réau J.M., Poulain M. // Mater. Chem. Phys. – 1989. – **23**. – P. 189 – 209.
7. Trnovcova V., Zakalyukin R.M., Sorokin N.I. et al. // Mater. Sci. Forum. – 2005. – **480-481**. – P. 299 – 304.
8. Ghosh S., Ghosh A. // Phys. Rev. – 2002. – **B 66**. – P. 132204.
9. Aniya M. // Solid State Ion. – 2000. – **136-137**. – P. 1085 – 1089.
10. Евстропьев К.К., Петровский Г.Т. // Докл. АН СССР. – 1978. – **241**. – С. 1334 – 1336.
11. Ravaine D., Perera G., Poulain M. // Solid State Ion. – 1983. – **9-10**. – P. 631 – 638.
12. Eckert H. // Progress in NMR spectroscopy. – 1992. – **24**. – P. 159 – 293.
13. Martin S.W. // Mater. Chem. Phys. – 1989. – **23**. – P. 225 – 265.
14. Bray P.J., Hintenlang D.E., Mulkern R.V. et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 1983. – **56**. – P. 27 – 32.
15. Бузник В.М. // Физ. и хим. стекла. – 2000. – **26**. – С. 3 – 29.
16. Merkulov E.B., Goncharuk V.K., Logoveev N.A. et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2005. – **351**. – P. 3607 – 3609.
17. Кавун В.Я., Сорокин Н.И., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. // Неорган. материалы. – 2001. – **36**. – С. 1008 – 1010.
18. Меркулов Е.Б., Логовеев Н.А., Гончарук В.К., Ярошенко Р.М. // Физ. и хим. стекла. – 2007. – **33**. – С. 149 – 154.
19. Игнатьева Л.Н., Меркулов Е.Б., Стремоусова Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**. – С. 1744 – 1748.
20. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К., Игнатьева Л.Н. // Физ. и хим. стекла. – 2000. – **26**. – С. 414 – 419.
21. Shafer M.W., Chandrashekhara G.V. // Solid State Ion. – 1981. – **5**. – P. 629 – 632.
22. Berastegui P., Hull S. // Solid State Ion. – 2002. – **154-155**. – P. 605 – 608.
23. Matar S., Réau J.M., Lucat C. et al. // Mater. Res. Bull. – 1980. – **15**. – P. 1295 – 1301.
24. El Omari Malika, Hafidi E., El Omari Mohamed et al. // Mater. Lett. – 2002. – **53**. – P. 138 – 144.
25. Kavun V.Ya., Uvarov N.F., Ulihin A.S. et al. // Solid State Ion. – 2012. – **225**. – P. 645 – 648.
26. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Логовеев Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 2008. – **53**. – С. 467 – 473.
27. Saad M., Poulain M. // Mat. Sci. Forum. – 1997. – **19-20**. – P. 11 – 15.
28. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. – М.: Атомиздат, 1978.
29. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. – М.: Наука, 1986.
30. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Электрохимия. – 2011. – **47**. – С. 118 – 120.
31. Лившиц А.И., Бузник В.М., Борзенкова М.П., Калинин Ф.В. // Неорган. материалы. – 1986. – **22**. – С. 1009 – 1012.
32. Иванов-Шуц А.К., Муринов И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. Том 2. – СПб: Изд-во СПб. ун-та, 2010.

33. Kawamoto Y., Kanno R., Ichimura C. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1990. – **124**. – P. 271 – 274.
34. Kawamoto Y., Kanno R., Fujiwara J. // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1991. – **10**. – P. 804 – 806.
35. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Синебрюхов С.Л. и др. // *Неорганические материалы*. – 2009. – **45**, № 3. – С. 358 – 365.
36. Кавун В.Я., Войт Е.И., Синебрюхов С.Л. и др. // *Журн. структур. химии*. – 2011. – **52**, № 6. – С. 1140 – 1142.
37. Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V. // *Phys. Rev.* – 1948. – **73**, N 7. – P. 679 – 712.
38. Bobe J.M., Réau J.M., Senegas J., Poulain M. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1997. – **209**, N 2. – P. 122 – 136.
39. Kawamoto Y., Fujiwara J., Ichimura C. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1989. – **111**, N 2-3. – P. 245 – 251.
40. Senegas J., Réau J.M., Aomi H. et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1986. – **85**, N 3. – P. 315 – 334.
41. Bobe J.M., Réau J.M., Senegas J., Poulain M. // *Solid State Ion.* – 1995. – **82**, N 1. – P. 39 – 52.
42. Réau J.M., Senegas J., Rojo J.M. et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1990. – **116**, N 2-3. – P. 175–178.
43. Sural M., Ghosh A. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2001. – **291**, N 1. – P. 127 – 131.
44. Hasz W.C., Moynihan C.T. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1992. – **140**, N 1-3. – P. 285.
45. Reau J.M., Kahnt H., Poulain M. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1990. – **119**. – P. 347 – 350.
46. Uhlherr A., MacFarlane D.R. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1992. – **140**. – P. 134 – 140.
47. Kavun V., Merkulov E., Kharchenko V. et al. // *Abstracts 18<sup>th</sup> Intern. Symp. Non Oxide and New Optical Glasses*. ISNOG 2012. Saint – Malo, France, 2012.
48. Кавун В.Я., Войт Е.И., Шаврук Е.А. и др. // *Вестник ДВО РАН*. – 2012. – № 5. – С. 50 – 58.
49. Uvarov N.F., Hairtdinov E.F., Réau J.M. et al. // *Solid State Ion.* – 1994. – **74**, № 3-4. – P. 195 – 204.
50. Войт Е.И., Войт А.В., Сергиенко В.И. // *Физ. и хим. стекла*. – 2001. – **27**. – С. 298 – 311.
51. *Fluoride Glass Fiber Optics* / eds I.D. Aggarwal, Lu Grant. – Boston: Acad. Press Inc., 1991.
52. Youngman R.E., and Sen S. // *Solid State NMR*. – 2005. – **27**. – P. 77 – 89.
53. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Войт Е.И. и др. // *Журн. структур. химии*. – 2010. – **51**. – С. 896 – 902.