

## ДИНАМИЧЕСКИЙ СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД В СУПЕРИОННОМ ПРОВОДНИКЕ $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$

М.Е.Компан, Г.Б.Венус, О.В.Димитрова

*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе АН СССР  
194021 Санкт-Петербург.*

Поступила в редакцию 20 ноября 1991 г.

Описаны эксперименты по флюоресцентной спектроскопии ионов-зондов  $\text{Eu}^{3+}$  в суперионном проводнике  $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$  в окрестности 400К. Результаты и их сравнение с имевшимися структурными данными позволяют заключить, что структурная перестройка материала вблизи 400К является "динамическим структурным переходом", относящимся по классификации фазовых переходов Ландау к промежуточному случаю - между первым и вторым родом.

1. В серии работ, суммированных в обзоре <sup>1</sup>, для исследования процессов в суперионных проводниках были применены методы лазерной спектроскопии люминесцирующих ионов-зондов. Зависимость характера расщепления уровней люминесцирующего иона  $\text{Gd}^{3+}$  от расположения и движения подвижных катионов обуславливала возможность получения информации о процессах в "расплавленной подрешетке" суперионного материала. В данной работе в монокристаллах  $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$  исследования проводятся с ионом-зондом  $\text{Eu}^{3+}$ . Более сложный, по сравнению с ионом  $\text{Gd}^{3+}$ , характер расположения уровней у этого иона обеспечивает в этом случае возможность получения существенно более детальной информации.

Предметом исследования в работе являются спектры люминесценции на переходе  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  в области температур 100 - 500К и процессы в подвижной подрешетке ионов проводимости в этом интервале. Именно в этой температурной области происходит трансформация кристалла-изолятора в материал с высокой ионной проводимостью (0,1 См/см), достаточной для технических применений <sup>2</sup>.

Объект исследования  $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$  не имеет выраженных точек фазовых переходов в суперионное состояние, что согласуется с низкой размерностью проводимости данного материала (совокупность слабо связанных одномерных каналов, пересекающих кристаллическую решетку в трех направлениях). Имеются данные, что на фоне почти не изменяющейся жесткой подрешетки в этой области температур происходят какие-то изменения в подвижной подрешетке <sup>3</sup>. Возможность исследовать процессы достижения суперионного состояния, не замаскированные сопутствующими изменениями жесткой подрешетки, и представляет основной интерес в настоящем случае.

Исследования проводились на монокристаллах  $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ , выращенных гидротермальным методом. Люминесценция наблюдалась с плоскости, сошлифованной перпендикулярно оптической оси кристалла, в 180-градусной геометрии. Экспериментальная техника описана в предыдущих работах. Возбуждение в описываемых экспериментах соответствовало энергии перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  иона европия.

2. Полученные в эксперименте положения спектральных линий люминесценции и их зависимости от температуры однозначно свидетельствуют о том, что в данной температурной области происходит, по крайней мере, частичная перестройка решетки суперионного материала. Несколько типичных спектров

приведено на рис. 1, а данные по положениям линий во всей температурной области - на рис.2. Прежде всего из кривых на рис. 1 видно, что смещение и слияние линий наблюдаются достаточно отчетливо, а не являются ложным эффектом - замытием в результате их уширения. Рис. 2 позволяет экстраполировать изменения положений отдельных линий и определить точку их слияния - вблизи 400К. На этом же рисунке пунктирной линией показано положение барицентра данного мультиплета; отсутствие изменений (заметного нефелоксетического сдвига) указывает на неизменность расстояний между люминесцирующим ионом-зондом и ближайшей координационной сферой кислородных лигандов. Этот факт подтверждает имеющиеся рентгеноструктурные данные об отсутствии структурных переходов в жесткой подрешетке.

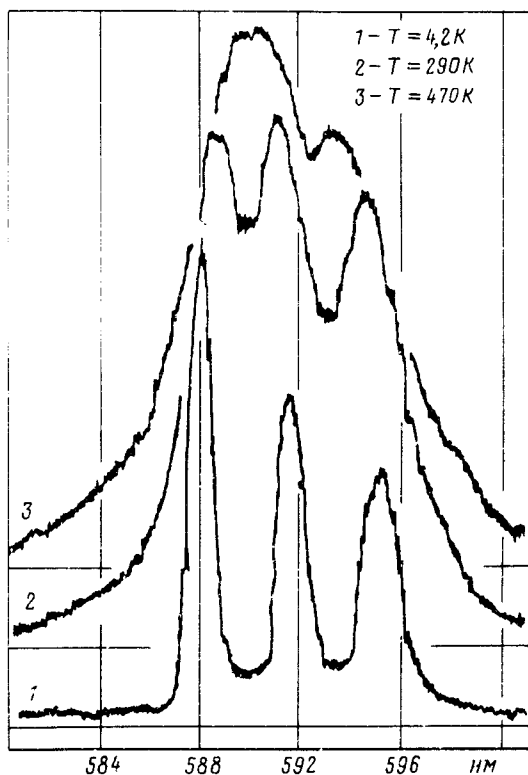


Рис. 1. Общий вид спектров люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$  при различных температурах

Изменение числа линий в мультиплете является прямым указанием на изменение симметрии узла решетки, в котором находится люминесцирующий ион-зонд  $\text{Eu}^{3+}$ . Поскольку первая координационная сфера близка к правильному октаэдру и практически не изменяется с температурой, причину наблюдающихся изменений симметрии необходимо приписать изменениям во второй координационной сфере. Именно в этой координационной сфере происходят изменения в заселенности, связанные с температурной активацией процессов ионной проводимости. Уменьшение числа линий в мультиплете при повышении температуры соответствует повышению симметрии узла. Очевидно, что подобные изменения можно ожидать как следствие достижения более однородного среднего распределения катионов в решетке из-за интенсивного их движения.

Дополнительные данные для определения типа симметрии были получены из анализа спектров люминесценции и на переходе  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Число линий в данном мультиплете при 200 - 300К равнялось 5, выше 500К наблюдалось 4 спектральные линии. В соответствии с известными симметричными свойствами

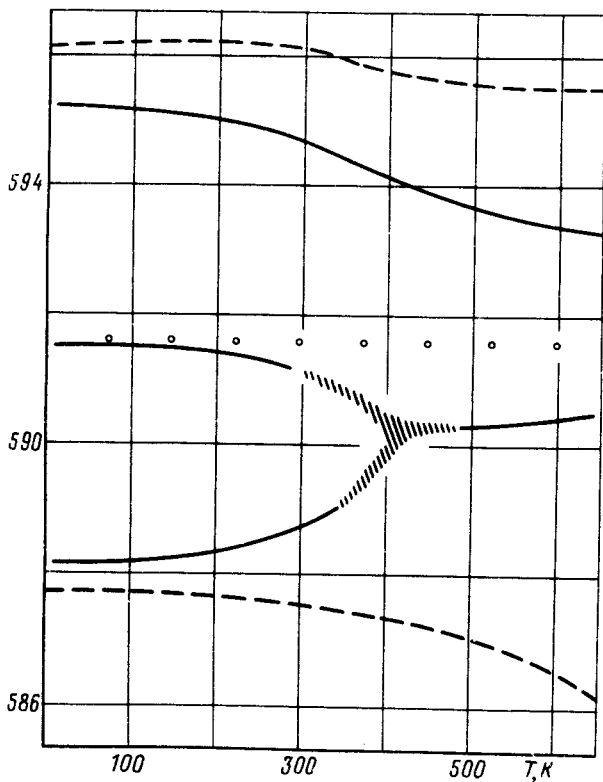


Рис. 2. Температурная зависимость положений линий в спектре (ось Y, длина волны в нм) в окрестности динамического структурного перехода

4f-оболочки иона  $\text{Eu}^{3+}$  это дает основание интерпретировать изменение симметрии узла как повышение от одной из более низких до тетрагональной. Более детально определить симметрию низкотемпературной фазы на основе имеющихся данных не позволяет характер расщепления уровней европия.

Некоторые заключения о природе перестройки решетки вблизи 400K могут быть сделаны при сравнительном анализе полученных результатов и результатов работы <sup>3</sup>. В обоих случаях величина, характеризующая отклонение от высокой симметрии (величина расщепления в нашем случае, интенсивность информативного рефлекса в <sup>3</sup>) спадает постепенно в интервале около 70K до точки перехода в высокую симметрию. Такая зависимость, при которой вещество в низкотемпературной окрестности точки перехода физически неотлично от высокотемпературной фазы, является, согласно теории Ландау <sup>4</sup>, характерным признаком перехода второго рода.

3. Однако приведенные соображения не учитывают всех особенностей настоящего случая и заключение о фазовом переходе второго рода явилось бы упрощением. В обоих методах - в данной работе и в работе <sup>3</sup> получаемая информация относится к усредненной плотности подвижных катионов; в <sup>3</sup> усреднение происходит по многим периодам решетки и за время эксперимента, в данной работе - по окрестности иона-зонда за время жизни возбужденного состояния.

В то же время мгновенное положение частиц в локальной окрестности люминесцирующих зондов не может дать сколько-нибудь высокосимметричной (отличной от C1) конфигурации ионов. Это однозначно определяется характером расположения позиций в решетке и малым счетным количеством 3 - 4 подвижных ионов, которые могли бы заполнять вторую координационную сферу RE-иона без существенного нарушения электронейтральности. Относительно высокие типы симметрии, следующие из данных по спектроскопии, являются следствием именно того, что ион-зонд регистрирует усредненное

распределение подвижных катионов.

Однако подвижные ионы являются достаточно тяжелыми, и поэтому в сильной степени соответствуют представлениям о классических частицах. Размытие средней плотности с образованием пространственно симметричных функций средней плотности в этом случае не может обуславливаться волновыми свойствами частиц, а является результатом интенсивного движения ионов проводимости. Фактически, это еще одно проявление так называемого "динамического усреднения". Отсюда следует, что пространственная перестройка решетки, которую в нашем случае в соответствии с данными структурных и спектральных методов удастся идентифицировать как переходы второго рода, есть в той же мере результат перехода к иным типам движений частиц. С неизбежностью переход к другим типам движения должен требовать дополнительного поглощения энергии системой. Другими словами - такой переход должен являться переходом первого рода и характеризоваться скрытой теплотой перехода.

В случае суперионных проводников, обсуждаемый переход является переходом от локальных движений к трансляционным, и именно это и обеспечивает возможность эффективного усреднения и получения достаточно симметричных средних функций распределения. Очевидно, что подобное изменение характера движения является микроскопическим аналогом плавления или возгонки (при сохранении "фона" жесткой подрешетки). Таким образом, по совокупности аргументов структурная перестройка в  $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$  должна быть отнесена к промежуточному случаю между фазовыми переходами первого и второго рода.

Для получения дополнительной информации о характере перестройки в решетке было проведено и измерение теплоемкости данного материала (керамические образцы) в диапазоне предполагаемого перехода 300 - 470К. Использовался сканирующий микрокалориметр DSC-111 "Cetaram". В указанной области температур на фоне общего увеличения теплоемкости при повышении температуры удалось наблюдать лишь слабую (порядка процента) немонотонность зависимости  $C(T)$  в области 350 - 420К. Следы процессов тепловыделения в данном диапазоне отсутствовали. Отсутствие заметных аномалий тепловых характеристик при отчетливом и сильном эффекте изменения локальной симметрии позиции RE-иона не дает дополнительной информации о характере перехода и лишь указывает на то, что перестройка затрагивает достаточно малую часть кристаллической решетки.

Следует отметить, что ситуация, рассмотренная в работе, не является исключением. Переходы, которые не удается четко идентифицировать, как переходы первого или второго рода, известны, и в частности факт "слабого" тепловыделения наблюдается в суперионных проводниках; даже применяется термин "слабый переход первого рода" <sup>5</sup>.

В целом для нашего случая приведенные данные и аргументация объясняют микроскопические причины появления подобных эффектов, которые нам представляется уместным называть "динамические структурные переходы".

Авторы благодарны Е.А.Укше за предоставление керамических образцов и А.А.Коссоу за проведение теплофизических измерений.

1. М.Е.Компан, Г.Б.Венус, Электрохимия, 1990, 26, 1484.

2. M. Z.A.Munchi, P.S.Nickolson, Sol. St. Ionics, 1990, 42, 42.

3. В.И.Пономарев, Письма в ЖТФ, 1984, 10, 345.

4. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статфизика. М.: Наука, 1964.

5. М.Б.Саламон. Фазовые переходы в суперионных проводниках. В сб. Физика суперионных проводников, Рига: Зинатне, 1984, с.224.