

ДИНАМИЧЕСКОЕ УСРЕДНЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ КАТИОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ В СУПЕРИОННОМ ПРОВОДНИКЕ



М.Е.Компан, Г.Б.Венус, О.В.Димитрова

В работе методом оптической спектроскопии впервые наблюдалось динамическое усреднение устойчивых конфигураций катионов проводимости Na^+ в суперионном проводнике. Результаты эксперимента рассматриваются как подтверждение возможности применения модели двухуровневой системы к суперионным проводникам.

Помимо уникальных и эффективных технических применений суперионные проводники привлекают внимание исследователей многообразием свойств, отражающим их двойственную природу, промежуточную между жидкостью и твердым телом ¹. Практически, любые классические объекты или идеи физики конденсированного состояния могут найти близкие аналогии или прямые приложения в том или ином явлении, связанным с суперионной проводимостью. В некоторых

случаях такие аналогии могут задавать достаточно плодотворные направления исследований.

Авторами работы ² предпринята попытка применить для анализа свойств суперионного проводника модель двухуровневой системы. Такой подход представляется перспективным, так как это понятие является достаточно универсальным и это позволило бы использовать результаты общего характера, полученные для двухуровневых систем, и для анализа процессов в суперионных проводниках. Основанием для подхода, развитого в ², явилось предположение о возможности выделения локальных структур (кластеров, типовых конфигураций подвижных ионов), которые могут находиться в двух возможных состояниях.

В данной работе в конкретном суперионном материале - монокристаллах $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ (RE - трехвалентный редкоземельный элемент) методами оптической спектроскопии удалось показать правильность представления о двухуровневой системе как элементарной структурной единице суперионного проводника; в том числе, впервые в материалах данного класса наблюдалось динамическое усреднение различных типов катионных конфигураций подвижной подрешетки.

Нами исследовалась люминесценция редкоземельных ионов Gd^{3+} , входящих в основную химическую формулу соединения. В этих кристаллах редкоземельные ионы занимают регулярные позиции в кристаллической решетке - в серединах правильных октаэдров кислородных лигандов 6O^{2-} . Катионы проводимости Na^+ вероятностным образом заполняют позиции в так называемых "каналах диффузии", асимметрично расположенных вблизи октаэдра. Это понижает результирующую симметрию редкоземельных ионов до C_1 , приводит к изменению положений подуровней излучающих состояний и делает эти ионы эффективными зондами для исследования подрешетки подвижных катионов.

Результаты работы ³ по спектроскопии ионов Gd^{3+} в исследуемых материалах дали основание заключить, что вопреки распространенному мнению о полном разупорядочении подрешетки катионов проводимости, при низких температурах преимущественно реализуются всего две локальные конфигурации размещения катионов по разрешенным позициям. Несколько упрощенно схемы расположения катионов показаны на рис.1. Отличие между двумя близкими по вероятности конфигурациями заключается в расположении одного из катионов, который может занимать либо так называемую позицию Na_6 , либо эквивалентную ей соседнюю Na_6' , отстоящую от нее на $0,85\text{\AA}$ и отделенную потенциальным барьером порядка 10 мэВ . Высота барьера оценена в одночастичном приближении из экспериментальных данных по средней плотности катионов Na^+ ⁷.

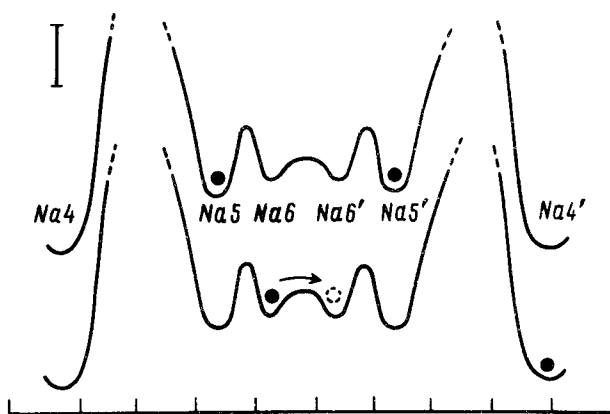


Рис. 1. Схематическое изображение конфигураций катионов, реализующихся во второй координационной сфере люминесцирующего иона-зонда Gd^{3+} . Масштаб делений по горизонтальной оси - 1\AA , вертикальный отрезок соответствует 10 мэВ

Таким образом, анализ спектральных данных указывает на возможность рассмотрения локальной катионной конфигурации как двухуровневой системы. Необходимо отметить, что тем самым в изучаемом объекте выявляются две связанные двухуровневые системы: первая, ионная, непосредственно связанная с подрешеткой подвижных ионов и процессами суперионной проводимости. Вторая - подсистема электронных уровней $4f$ оболочки ионов-зондов Gd^{3+} , в которой в условиях эксперимента при низких температурах наблюдаются оптические переходы только между нижним подуровнем ${}^6P_{7/2}$ и основным состоянием ${}^8S_{7/2}$. При этом непосредственно в эксперименте детектируются состояния электронной подсистемы, определяющиеся, в свою очередь, характером катионного окружения ионов Gd^{3+} , т.е. состоянием ионной подсистемы.

Подобная ситуация рассмотрена в ряде работ ^{4,5}, и мы будем использовать их результаты при интерпретации результатов наших наблюдений. В частности, одним из характерных свойств подобных систем является эффект динамического усреднения, когда в результате повышения температуры время жизни конфигурации катионов в определенном состоянии становится короче времени жизни электронной подсистемы в возбужденном состоянии. В исследуемом нами случае - люминесцирующем ионе Gd^{3+} в ионном проводнике это означает, что частота перескока катиона проводимости Na^+ между соседними позициями становится выше, чем разность частот наблюдаемых компонент дублета тонкой структуры. Эффект динамического усреднения должен наблюдаться вне зависимости от природы конкретной двухуровневой системы. Поэтому обнаружение его явилось бы подтверждением правильности применения модели двухуровневой системы в нашем случае.

Для этого была исследована температурная зависимость положений компонент тонкой структуры. Длина волны перестраиваемого лазера, возбуждающего люминесценцию, выбиралась так, чтобы с равной эффективностью возбуждались обе компоненты, отвечающие двум основным типам катионных конфигураций. Спектры люминесценции при неселективном возбуждении были изучены в ⁶.

Полученные данные приведены на рис.2. Из рисунка видно, что при низких температурах длинноволновая линия квартета ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ представляет собой дублет и эта особенность сохраняется до 120 - 125 К; при более высоких температурах в спектре наблюдается лишь одна линия. На том же рисунке приведены положения полуширины линий. Поскольку с коротковолновой стороны дублета присутствуют другие линии мультиплета, более однозначно значение полуширины определяется по длинноволновому краю. Из приведенных данных видно, что ширина линии при этом изменяется незначительно. Это дает основание утверждать, что наблюдаемое слияние линий не обусловлено тривиальным эффектом - уширением компонент тонкой структуры, а действительно связано с их сближением. Тенденция к этому четко просматривается на длинноволновой компоненте дублета в области 70 - 120 К.

Оценим температуру схлопывания дублета, исходя из модели динамического усреднения связанной пары двухуровневых систем. В соответствии с моделью следовало бы сравнить кинетику ионной подсистемы с временем жизни возбужденного состояния иона-зонда (аналогом T_2 в ЯМР или ЭПР). Однако непосредственные измерения времени спадания интенсивности свечения дают информацию об иной характеристике - времени жизни ансамбля (аналог T_1) возбужденных состояний. Однако, можно показать, что в качестве временного критерия, близкого к времени жизни возбужденного состояния, может быть взята разность частот между компонентами тонкой структуры.

Действительно, компоненты дублета отличаются, если за время жизни конфигурации окружения соответствующие осцилляторы излучают цуги с разным количеством колебаний, т.е. $|N_1 - N_2| > 1$. Число колебаний в цуге излучения легко записать через время жизни осциллятора T_ν и соответствующие частоты

осцилляторов f_1 и f_2 . В результате вышеприведенное неравенство приобретает вид

$$1/T_n > |f_1 - f_2|,$$

показывающий, при каком соотношении между временем жизни возбужденного состояния и разностью частот компонент дублет будет наблюдаться раздельно.

При низких температурах разность частот между компонентами дублета тонкой структуры - около $5 \cdot 10^{11}$ Гц. Для оценки частоты перескоков ионов между соседними минимумами Na6 и Na6' воспользуемся соотношением Аррениуса $\nu = \nu_0 \exp(-E_{акт}/kT)$. Частота ν_0 "попыточных" колебаний Na^+ катионов для позиции Na4 оценивалась нами в ⁷ по данным ⁸ пространственной плотности катионов проводимости. Значения кривизны потенциальной функции в потенциальных минимумах Na4 и Na6 близки, так что мы можем воспользоваться полученным в ⁷ значением $\nu = 6 \cdot 10^{11}$ Гц. (В опубликованном тексте ⁷ ошибочно напечатано $6 \cdot 10^{12}$ Гц). Отсюда сразу следует, что компоненты дублета должны наблюдаться раздельно при температурах меньше энергии активационного барьера, т.е. примерно, ниже 120 К.

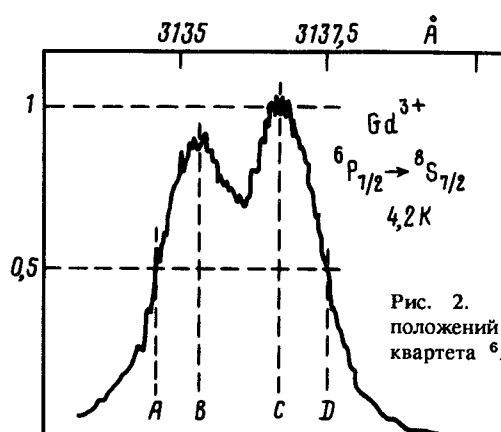
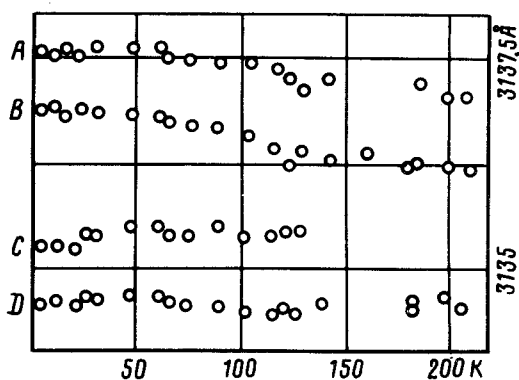


Рис. 2. Дублетная структура и температурная зависимость положений компонент тонкой структуры длинноволновой линии квартета ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$



К сожалению, столь хорошее совпадение величин наблюдаемых и полученных в оценках скорее всего является случайным. Прежде всего в суперионных проводниках "жесткая" подрешетка также изменяется с температурой; изменение потенциального профиля для движения катионов натрия в наших оценках не учитывалось. Кстати, представляется достаточно вероятным, что именно это обстоятельство является причиной резкого, в узком температурном интервале, схождения компонент дублета. Нами также не учитывались эффекты поляронного характера, которые должны были бы привести к увеличению энергии активации.

Эти обстоятельства отчасти оправдывают и использование для оценок соотношения Аррениуса при $kT \approx E$, так как при более низких температурах, в области существования дублета, энергия активации скорее всего выше (см. данные ⁸ для разных температур). Тем не менее, сделанные оценки, безусловно, подтверждают правильность предложенной интерпретации наблюдаемого эффекта.

Таким образом, в работе экспериментально наблюдалось исчезновение дублетной тонкой структуры в спектре люминесценции иона зонда практически без уширения линий. Это однозначно интерпретируется как проявление динамического усреднения между двумя реализующимися катионными конфигурациями за счет быстрых переходов одного из ионов в классическом двухъямном потенциале. Тем самым впервые удалось показать обоснованность применения модели двухуровневой системы к суперионному проводнику.

Авторы пользуются случаем поблагодарить Ю.М.Гальперина за обсуждение результатов и Б.П.Захарченко за внимание к работе.

Литература

1. Физика суперионных проводников, под ред. М.Б.Саламона. Рига, "Зинатне", 1982, 315.
2. *Mokur Mokur, Sujata Ghosh* J. Phys. France, 1989, 59, 431.
3. *Компан М.Е., Венус Г.Б.* ФТТ, 1990, 32, В.11.
4. *Гальперин Ю.М., Гуревич В.Л., Паршин Д.А.* ЖЭТФ, 1984, 87, 2178.
5. *Gauthier N., Walker M.B.* Can. J. Phys., 1976, 54, 9.
6. *Компан М.Е., Венус Г.Б., Димитрова О.В.* ФТТ, 1988, 30, 2454.
7. *Компан М.Е.* ФТТ, 1989, 31, 79.
8. *Пономарев В.И., Филипенко О.С., Чехлов А.Н., Атовмян Л.О.* Химическая физика, 1983, 21, 1603.