

УДК 538.935

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ  
НА ОСНОВЕ Na-(β-β'')-ГЛИНОЗЁМА**

© 2010 А.А. Пушкин<sup>1</sup>, Ю.Н. Маловицкий<sup>1</sup>, В.С. Римкевич<sup>1</sup>, С.В. Барышников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

<sup>2</sup> Благовещенский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 15.02.2010

Экспериментально обнаружен скачок электронной проводимости на её температурной зависимости в области низких температур в Na-(β-β'')-глинозёме как чистом, так и легированном иттрием, медью, висмутом или свинцом. Отмечено, что этот эффект наблюдается в той же температурной области, что и суперионный переход, наблюдавшийся ранее другими авторами в Na-β-глинозёме. Обнаруженный нами скачок электронной проводимости проанализирован нами в рамках вибронной концепции. Ключевые слова: скачок электронной проводимости, фазовый переход, вибронная концепция.

В работе [1] приведён график температурной зависимости проводимости, на котором наблюдается скачок проводимости на два порядка в области низких температур. Фазовый переход объяснён в модели кулоновского взаимодействия дефектов. В данной работе мы объясняем этот фазовый переход при помощи вибронной теории.

В работе для решения вопроса о суперионных переходах проводились измерения электронной проводимости на постоянном токе при низкой температуре (рис. 1). Измерения проводились на поликристаллических образцах полиалюминатов натрия с различным содержанием иттрия, меди, свинца или висмута (до 10ат.%), приготовленных по методике [2].

На всех образцах наблюдалось резкое увеличение проводимости при повышении температуры в области (240±20)К, т.е. наблюдался фазовый переход.

Общая теория, описывающая фазовые переходы в суперионное состояние в твёрдых электролитах развивается в работе [1].

*Пушкин Александр Андреевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории наукоемких технологий переработки минерального сырья. E-mail: pushkin@ascnet.ru.*

*Маловицкий Юрий Николаевич, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории наукоемких технологий переработки минерального сырья. E-mail: alsislab@mail.ru.*

*Римкевич Вячеслав Сергеевич, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией наукоемких технологий переработки минерального сырья. E-mail: vrimk@yandex.ru*

*Барышников Сергей Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры информатики и методики преподавания информатики. E-mail: sobar2003@list.ru*

Как следует из графика в работе [1], при температуре 130 – 200 К в Na-β-глинозёме наблюдается увеличение проводимости примерно в 200 раз. Это свидетельствует о наличии фазового перехода, который является сильным по терминологии [1]. Используя параметры перехода, а также уравнения развитой авторами [1] для твёрдых электролитов теории, составим следующую систему уравнений [3], описывающую фазовый переход в Na-β-глинозёме

$$\begin{cases} \ln \sigma_3 - \ln \sigma_1 = ((wx_1 - \lambda x_1^2 / 2) - \\ - (wx_3 - \lambda x_3^2 / 2)) / kT_{tr} = 5,3 \\ x_1 = \sqrt{\nu} \exp(-w / 2kT_{tr}) \\ x_3 = 1 - \nu \cdot \exp(-(w - \lambda) / kT_{tr}) \\ \lambda = (2w - 2kT_{tr}) - 2kT_{tr} \ln \nu \end{cases} \quad (1)$$

Получаем систему четырёх уравнений с пятью неизвестными: w, x<sub>1</sub>, x<sub>3</sub>, λ, ν, которые представляют собой, соответственно, энергию образования дефектов, относительные концентрации дефектов ниже и выше перехода по температуре, константу, характеризующую кулоновское взаимодействие дефектов и параметр, характеризующий изменение частоты колебаний иона при его выходе в междоузлие. Число 5,3 в правой части первого уравнения (1) – величина скачка проводимости в масштабе рисунка. Вообще говоря, система 4 уравнений с 5 неизвестными не имеет однозначного решения, и поэтому она требует тщательного исследования областей допустимых значений параметров. Во-первых, очевидно, что относительные концентрации де-

фектов  $x_1$  и  $x_3$  должны принимать значения от 0 до 1. Далее, эффективное кулоновское притяжение, необходимое для осуществления перехода, может возникнуть только при  $\lambda > 0$ . Второе – четвертое уравнения получены в приближении  $1 < v < 10$ . Энергия образования дефекта  $w$  снизу ограничена уровнем тепловых колебаний  $kT_{tr} = 0,014 \text{ эВ}$ , а сверху величиной энергии образования дефекта для обычных кристаллов. Следовательно, энергия образования дефекта принимает значения  $0,014 < w < 1 \text{ эВ}$ .

Из системы уравнений (1) получаем следующее уравнение относительно параметров  $w$  и  $v$ :

$$\ln(\sqrt{v} \cdot \exp(-\frac{w}{0,028}) - 1 + \frac{0,135}{v} \cdot \exp(\frac{w}{0,014})) + (w - 0,014(1 + \ln v)) \times \\ \times (1 - v \cdot \exp(-\frac{w}{0,014}) - \frac{0,027}{v} \cdot \exp(\frac{w}{0,014}) + \frac{0,018}{v^2} \cdot \exp(\frac{w}{0,007})) - 0,074 = 0 \quad (2)$$

Обозначим правую часть уравнения (3) через  $y$ . Получим уравнение  $y = f(w, v)$ , которое представляет собой поверхность в координатах  $(w, v, y)$ . Решения уравнения (3) представляют собой кривые, которые получаются при пересечении поверхностей  $y = f(w, v)$  с плоскостью  $y = 0$ . Для решения этого уравнения будем использовать компьютерную программу Mathcad 2000.

Для того, чтобы сузить область допустимых значений  $w$ , будем рассекать эту поверхность плоскостями  $w = \text{const}$ . Сечения поверхности плоскостями представляют собой кривые второго порядка в координатах  $(v, y)$ . Такие кривые изображены на рис. 2. Решениями системы являются точки их пересечения с прямой  $y = 0$ . Из рис. 2 видно, что математические решения уравнения (3) существуют в диапазонах  $0,014 < w < 0,017$  и  $0,032 < w < 0,064$ . В области  $w > 0,064 \text{ эВ}$  решений системы вообще не существует.

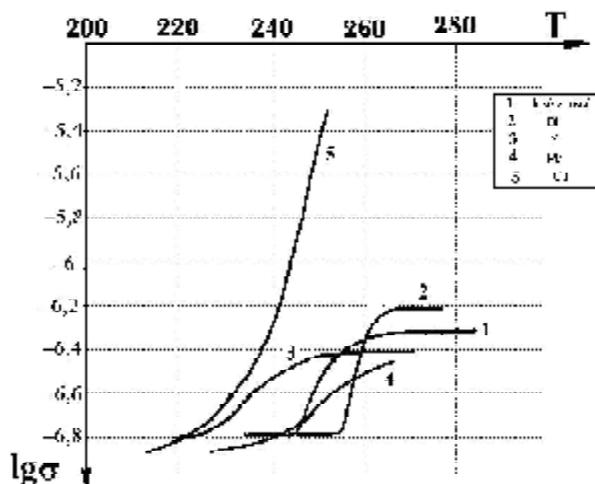


Рис. 1. Зависимость сопротивления от температуры для образцов Na-b-глинозёма, легированном иттрием, висутомом, медью, свинцом и чистого

Решения уравнения (3), соответствующие сечениям, показанным на рис. 2, т.е. значения параметра  $v$ , соответствующие выбранным  $w$ , приведены на рис. 3. Из этого рисунка видно, что значения параметра  $n$  попадают в область его допустимых значений только при малых  $w$ .

Для проверки области существования эффективного кулоновского притяжения между дефектами рассчитываем значения  $\lambda$ . Положительные значения  $\lambda$ , как видно из рис. 4, получаются для всех значений  $w$  в указанных диапазонах:  $0,014 < w < 0,017$  и  $0,032 < w < 0,064$ . При этом  $\lambda$  принимает значения от 0,034 до 0,054. Проводим расчёт остальных параметров перехода. На рис. 5 приведены значения параметра  $x_3$ . Из рис. 5 очевидно, что в области допустимых значений  $w$  положительных значений параметра  $x_3$ , т.е. попадающих в область его допустимых значений, не существует. Следовательно, не существует имеющих физический смысл решений системы уравнений (3), и, следовательно, фазовые переходы в суперионное состояние в этой модели маловероятны.

Теоретически нами показано, что в модели кулоновского взаимодействия между дефектами фазовые переходы описать нельзя. Следовательно, они возникают по другой причине. На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости проводимости от температуры при низких температурах. На всех образцах наблюдаются скачки проводимости при температуре  $(240 \pm 20) \text{ К}$ , которые свидетельствуют о наличии фазовых переходов в данных материалах. Мы предлагаем попытку описания фазовых переходов при помощи вибронной теории. Обратим внимание, что кривые на рис. 1 разбиваются на две группы, которые можно условно представить как d-элементы (образцы, легированные иттрием и ме-

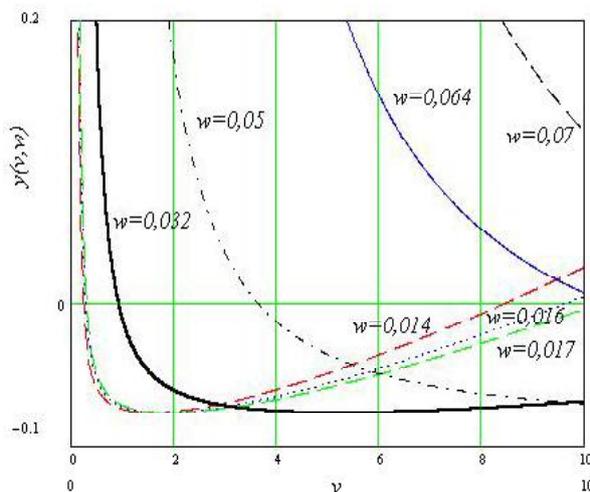


Рис. 2. Сечения поверхности  $y = f(w, v)$  поверхностями  $w = \text{const}$

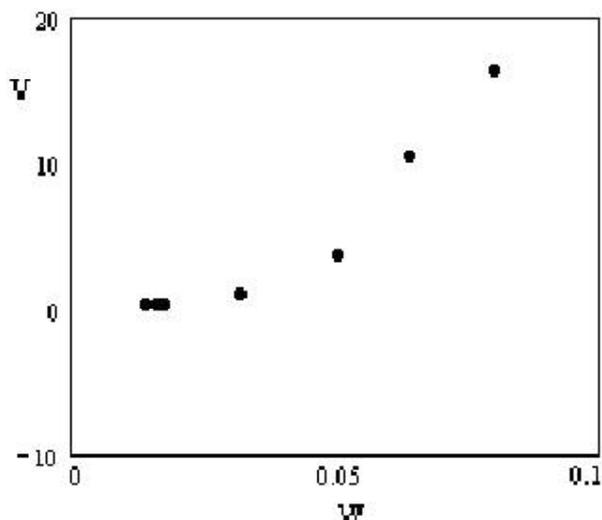


Рис. 3. Решения уравнения  $y(\nu, \omega)=0$  при выбранных на рис. 2 значениях  $\omega=const$

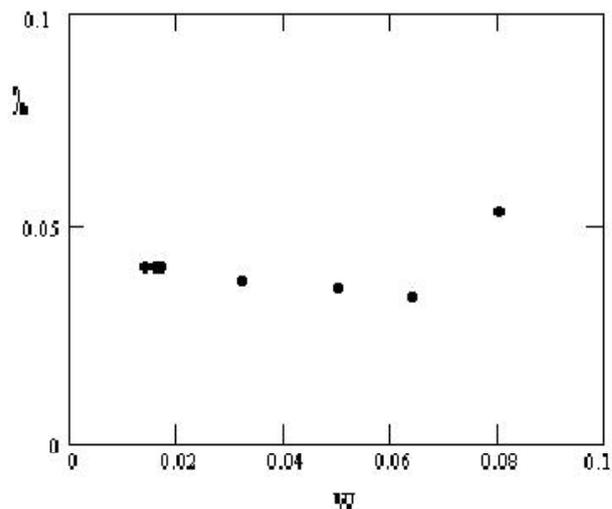


Рис. 4. Значения эффективного параметра  $\lambda$  для выбранных на рис. 2 значений  $\omega=const$

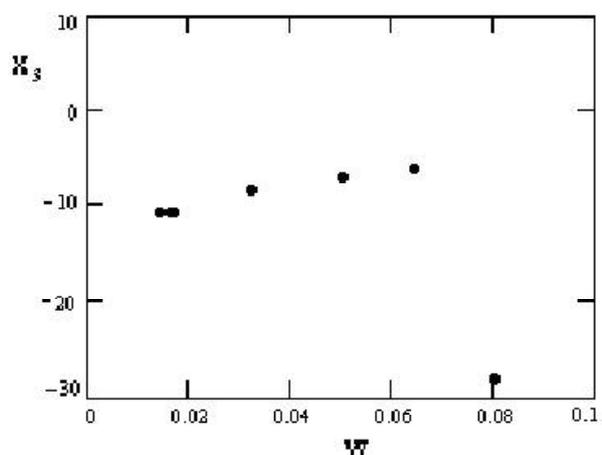


Рис. 5. Значения параметра  $x_3$  для выбранных на рис. 2 значений параметра  $\omega=const$ .

дью) и р-элементы (Na-β-глинозём, чистый и легированный висмутом и свинцом).

Кривые, относящиеся к группе d-элементов, имеют переход при температуре 230К, что соответствует  $175\text{ см}^{-1}$ . Так, например, в случае Na(Y)-(β-β'')-глинозёма эта величина хорошо согласуется с переходом между двумя  $t_{2g}$  – подуровнями иттрия – верхним и нижним  $(98 + 77)\text{ см}^{-1}$  [4]. Тогда получается, что этот переход может быть описан по  $(T - t_{2g})$  задаче эффекта Яна – Теллера для октаэдрического фрагмента элементарной ячейки с ионом иттрия в центре. Неустойчивость системы при легировании иттрием проверяется, исходя из оценочных значений силовых констант FT и КТ. Силовая константа КТ рассчитывается, исходя из частоты колебаний иона иттрия по ИК – спектру, а вибронная константа FT, исходя из значений силовой константы [5]. При расчёте данные ИК-спектра возьмём из [6] и положим смещение иона кислорода равным 1А. Тогда величина

на  $(FT)^2/(KT) \approx 0,035\text{ эВ}$ , что существенно больше, чем расстояние между подуровнями  $100\text{ см}^{-1} \approx 0,012\text{ эВ}$ . Таким образом, неустойчивость системы Na(Y)-(β-β'')-глинозёма показана.

Обратимся к Na-(β-β'')-глинозёму, легированному медью. Поскольку известно, что для меди активным является электронный E-терм, то переход в системе, элементарная ячейка которой содержит октаэдр с медью в качестве центрального иона должен описываться по  $(E - e)$  – задаче эффекта Яна – Теллера. Различие температур перехода в системах, содержащих октаэдры с иттрием и медью в качестве центральных ионов, считаем связанной с различной величиной расщепления вырожденных уровней  $t_{2g}$ -иттрия и  $e_g$ -меди.

К сожалению, не удалось рассчитать вибронные константы и применить критерий устойчивости к Na-(β-β'')-глинозёму, легированному другими элементами. Однако, считаем необходимым высказать свои соображения относительно Na-(β-β'')-глинозёмов, чистого и легированного висмутом и свинцом. Системы, включающие октаэдры с р-элементами в качестве центрального иона, испытывают фазовый переход при температуре 250 К, что соответствует  $185\text{ см}^{-1}$  и, по-видимому, этот переход может быть описан в соответствии с  $(s+p - t_{1u})$  задачей псевдоэффекта Яна - Теллера. Смещение температуры фазового перехода мы считаем связанным с различным расстоянием между псевдовырожденными уровнями.

Таким образом, в работе обнаружен отклик электронной подсистемы, выражающийся в скачке электронной проводимости, на фазовый переход в Na-β-глинозёме, как чистом, так и легированном медью, иттрием, свинцом и висмутом. Этот фазовый переход мы связываем с кооперативным эффектом Яна – Теллера в одних соеди-

нениях и псевдоэффектом Яна – Теллера в других. Зависимость температуры фазового перехода от вида центрального иона октаэдрического фрагмента мы связываем с различной величиной расщепления вырожденных уровней в эффекте Яна – Теллера или расстояния между близкими подуровнями в псевдоэффекте Яна – Теллера.

Работа была выполнена при частичной поддержке гранта 06.05.ПИА 02-032 ДВО РАН.

В заключение мы считаем своим приятным долгом поблагодарить А.В. Куликовского за полезное обсуждение и помощь в выборе метода решения системы уравнений, проф. В.Е. Карасёва, проф. Н.Г. Галкина, проф. Ю.Т. Левицкого за плодотворные дискуссии. Мы также признательны Р.А. Климанову, А.Н. Гончару и А.С. Истомину за помощь в подготовке образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац, Суперионные проводники. М.: Наука, 1992. 288 с.
2. Ю.Т. Левицкий, Ю.Н. Маловицкий, А.А. Пушкин. Электронная электропроводность в системе  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  // Неорганические материалы. 2003. №9. С. 971 – 973.
3. Пушкин А.А. Фазовые переходы в суперионное состояние в Na-β-глинозёме // Дальневосточный вестник высшей школы. 2001. Вып.1. С. 52 – 56.
4. Ю.Н. Маловицкий, А.А. Пушкин, Ю.Т. Левицкий. Электронные процессы в газовых сенсорах на основе Na-(β-β'')-глинозёмов // Вестник ДВО РАН. 2005. №6. С. 22-26.
5. Б.И. Берсукер. Эффект Яна Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987. 344 с.
6. Ю.Т. Левицкий, Ю. Н. Маловицкий, А.А. Пушкин. Исследование структуры Na(Y)-β- и Na-β-глинозёмов методом ИК-спектроскопии // Перспективные материалы, 2003. №4. С. 93-95.

## PHASE TRANSITIONS IN SOLID ELECTROLYTES ON THE BASE OF Na-(β-β'')-ALUMINA

© 2010 A.A. Pushkin<sup>1</sup>, Yu.N. Malovitsky<sup>1</sup>, V.S. Rimkevich<sup>1</sup>, S.V. Baryshnikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Geology and Nature Management of FEB RAS, Blagoveschensk

<sup>2</sup> Blagoveschensk State Pedagogical University

It was observed the grate advance of temperature dependency electron conductivity in the range of low temperatures in pure Na-(β-β'')-alumina, and in one doped by yttrium, copper, bismuth and lead. It is marked, that this phenomenon is observed in the same temperature range that the superionic transition observed in Na-(β-β'')-alumina earlier by other authors. The grate advance of electron conductivity observed by us is analysed by us in the framework of a vibration conception.

Key words: jump in the electronic conductivity. phase transition, vibration conception

---

*Alexandr Pushkin, candidate of physico-mathematical science, senior researcher of laboratory of mineral raw materials high technology. E-mail: pushkin@ascnet.ru.*

*Yury Malovitsky, Candidate of Physico-Mathematical Science, Leading Researcher of Laboratory of Mineral Raw Materials High Technology. E-mail: alsislab@mail.ru.*

*Vyacheslav Rimkevich, Candidate of Geological-Mineralogical Science, Head of Laboratory of Mineral Raw Materials High Technology. E-mail: vrimk@yandex.ru.*

*Sergey Baryshnikov, Doctor of Physico-Mathematical Science, Professor at the Theoretical Physics And Computer Engineering Department. E-mail: svbar2003@list.ru*