

УДК 539.2 : 621.315.61 : 612.029.62

АНОМАЛИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СУПЕРИОНИКАХ $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}$)

А. С. Орлюкас, В. Е. Зубкус, Р. А. Вайткус, А. П. Кеженис

Экспериментально исследованы температурные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости суперионных соединений $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ в микроволновых электрических полях. Температурное поведение диэлектрической проницаемости в области фазовых переходов объясняется в рамках микроскопической модели, учитывающей структурные особенности данных соединений.

Двойные фосфаты $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$ в зависимости от температуры T могут находиться в одной из трех кристаллических модификациях — α , β и γ [1–3]. В высокотемпературных β - и γ -фазах они являются суперионными проводниками с разупорядоченными катионными подрешетками. Ионные компоненты проводимости в этих фазах обусловлены переносом заряда ионами Na^+ [4, 5].

Изучению электропроводности соединений $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ посвящено большое количество работ, однако диэлектрические свойства данных материалов исследованы мало. Имеющиеся теоретические модельные представления [6, 7] также не позволяют описать наблюдаемое температурное поведение диэлектрической проницаемости в суперионных фазах этих соединений.

В данной работе представлены результаты измерений температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$) в микроволновых электрических полях. Предложена теоретическая модель, в рамках которой объясняется температурное поведение ε' в окрестности фазовых переходов (ФП) в керамических образцах $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Для определения $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ в микроволновых электрических полях применялся метод измерения комплексных коэффициентов отражения и пропускания основной волны, отраженной цилиндрическим образцом, расположенным в прямоугольном волноводе параллельно вектору электрического поля в режиме бегущих волн [8, 9].

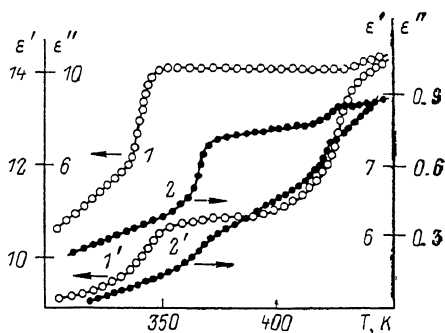
На рисунке представлены результаты измерений температурной зависимости ε' и ε'' соединений $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. В областях температур 335–348 К ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) и 430–440 К ($\beta \rightleftharpoons \gamma$) фазовых переходов в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, а в $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ в областях температур 363–368 К ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) и 416–422 К ($\beta \rightleftharpoons \gamma$) фазовых переходов имеют место аномалии ε' и ε'' .

В суперионных фазах исследуемых соединений закон Кюри–Вейсса не выполняется.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа [10, 11], в элементарной кристаллической ячейке $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ система упорядочивающихся ионов Na^+ в зависимости от характера заполнения распределена по полостям A , B_1 , B_2 , B_3 . В γ -фазе ($T > T_\gamma$) вероятность заполнения ионами Na^+ всех позиций одинакова и 18 ионов Na^+ статистически распределено по 24 позициям. Поэтому средняя заселенность подвижных ионов Na^+ в γ -фазе $c_\gamma = 3/4$. В промежуточной β -фазе ($T_\beta < T < T_\gamma$) 6 ионов Na^+

заполняет 6 полостей B_3 , а остальные 12 ионов Na^+ статистически распределяются по 18 эквивалентным позициям полостей A , B_1 , B_2 . Средняя заселенность ионами Na^+ позиций B_3 в β -фазе $c_{1\beta}=1$ и позиций A , B_1 , B_2 $c_{2\beta}=2/3$. Наконец, в α -фазе ($T < T_\beta$) полость A оказывается пустой, а $1/3$ полостей B (B_3) заселена атомами натрия, располагающимися почти в их центрах. В оставшихся $2/3$ полостей B_1 и B_2 атомы Na смещены из центров в сторону полостей A и α -фаза становится сегнетоэлектрической [12].

Введем числа заполнения $n_r^i=1$, если ионы Na^+ расположены в полости i с координатой r_i и $n_r^i=0$ в противоположном случае. Обозначим через ξ_r координату оптического фонона, обусловленного колебаниями ионов Na^+ во время их оседлой жизни в полости i . Потенциал $V(\xi_{r_i})$, в котором совершает колебания и перескоки ион Na^+ , выберем в обычном для структурных ФП виде [13]: $V(\xi_{r_i})=a/2 \cdot \xi_{r_i}^2 + v/4 \cdot \xi_{r_i}^4$. Полная поляризация P_s кристалла в суперионных фазах при внешнем электрическом поле $E \neq 0$ складывается из нескольких слагаемых. Основными среди них являются, по-видимому, два. Один из них — это вклад, возникающий в результате искажения сферической геометрии подвижного иона [7]. Другой вклад в P_s индуцируется электрическим полем E и связан с ко-



Температурные зависимости ϵ' (1, 2) и ϵ'' ($1'$, $2'$) соединений $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (1, $1'$) и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (2, $2'$), измеренные на частоте электрического поля $\nu=2.4 \cdot 10^{10}$ Гц.

лебаниями и перескоками ионов Na^+ в потенциале $V(\xi_{r_i})$, так что при $E \neq 0$ возникает среднее смещение $\langle \xi_{r_i} \rangle \neq 0$. Соответственно в диэлектрическую проницаемость ϵ' должны войти вклады от обоих слагаемых (вклад в ϵ' от искажений сферической геометрии подвижных ионов подробно изучен в [7]). Особенности кристаллического строения кристаллов $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ таковы [10, 11], что искажения сферической геометрии подвижных ионов Na^+ малы, поскольку площадь «кислородного» окна для этих миграторов является значительной [14]. Поэтому основной вклад в ϵ' здесь вносят процессы, связанные с колебаниями и миграцией ионов Na^+ . Гамильтониан такой системы запишем в виде

$$H = \sum_{\substack{i, j \\ r, r'}} V_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_r^i n_{r'}^j + \sum_{\substack{i, j, k \\ r, r', r''}} V_{ijk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') n_r^i n_{r'}^j n_{r''}^k + \sum_{i, r} V(\xi_{r_i}) n_r^i + \sum_{\substack{i, j \\ r, r'}} I_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \xi_{r_i} \xi_{r_j} n_r^i n_{r'}^j - E \sum_{i, r} Z_i \xi_{r_i} n_r^i - \sum_{i, r} \mu_i n_r^i \quad (4)$$

Индексы « i », « j » нумеруют тип полостей в элементарной кристаллической решетке $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$; μ_i — химические потенциалы; Z_i — эффективные заряды ионов Na^+ ; потенциалы V_{ij} и V_{ijk} описывают двойные и тройные взаимодействия между упорядочивающимися ионами Na^+ ; I_{ij} — фоновые взаимодействия между ионами. Средние значения $\langle n_r^i \rangle = c_i$ определяют заселенность ионов Na^+ в полостях i . В γ -фазе все позиции эквивалентны $i, j=1$. В α - и β -фазах имеются два типа полостей $i, j=1, 2$. Модель (1) при пренебрежении фоновыми степенями свободы переходит в модель «решеточной жидкости», широко используемой, например, при описании клатратов [15], адсорбции [16], водорода в металлах [17].

Будем исследовать термодинамические и электрические характеристики модели (1) в приближении молекулярного поля. Средние смещения $\langle \xi_{r_i} \rangle$ определяем из условия $\langle \partial H / \partial \xi_{r_i} \rangle = 0$. Для γ -фазы получаем уравнение

$$(a_\gamma + I c_\gamma) y_\gamma + A_\gamma b_\gamma y_\gamma = Z_\gamma E, \quad (2a)$$

здесь

$$c_\gamma = \langle n_r \rangle, \quad y_\gamma = \langle \xi_{r_i} \rangle, \quad I = \sum_{i,j} I_{ij}, \quad \langle \xi_{r_i}^3 \rangle \approx 3y_\gamma \langle \xi_{r_i}^2 \rangle \approx A_\gamma y_\gamma,$$

где $A_\gamma \approx A_0 T$, A_0 — константа.

В β -фазе имеем два уравнения

$$\begin{aligned} a_{1\beta} y_{1\beta} c_{1\beta} + I_{11} y_{1\beta} c_{1\beta}^2 + I_{12} y_{2\beta} c_{1\beta} c_{2\beta} + A_{1\beta} b_{1\beta} y_{1\beta} c_{1\beta} &= Z_{1\beta} c_{1\beta} E, \\ a_{2\beta} y_{2\beta} c_{2\beta} + I_{22} y_{2\beta} c_{2\beta}^2 + I_{12} y_{1\beta} c_{1\beta} c_{2\beta} + A_{2\beta} b_{2\beta} y_{2\beta} c_{2\beta} &= Z_{2\beta} c_{2\beta} E. \end{aligned} \quad (2б)$$

Здесь введены обозначения: $c_{1\beta} = \langle n_r^B \rangle$ — концентрация ионов в полости B_3 ; $c_{2\beta} = \langle n_r^A \rangle$ — заселенность ионов Na^+ в эквивалентных полостях A , B_1 , B_2 . Смысл остальных обозначений ясен из сравнения с (2а) и с учетом того, что индекс 1β относится к полости B_3 , а 2β — к эквивалентным полостям A . Аналогично записываются уравнения для определения средних $\langle \xi_{r_i} \rangle$ в α -фазе.

Чтобы найти выражения для ϵ' в каждой фазе, продифференцируем (2а), (2б) по полю E . В γ -фазе получаем

$$\epsilon'_\gamma = 4\pi Z_\gamma c_\gamma d y_\gamma / dE |_{E=0} = \frac{4\pi Z_\gamma^2 c_\gamma}{a_\gamma + A_\gamma b_\gamma + I c_\gamma}, \quad (3)$$

а в β -фазе

$$\epsilon'_\beta = 4\pi Z_{1\beta} c_{1\beta} d y_{1\beta} / dE |_{E=0} + 4\pi Z_{2\beta} c_{2\beta} d y_{2\beta} / dE |_{E=0}, \quad (4)$$

где $d y_{1,2\beta} / dE$ находится из уравнения (2б). Таким образом, характер поведения ϵ' (T) определяется в основном температурными зависимостями средних заселенностей $c_i(T)$.

Температуры ФП T_β и T_γ будем находить из условий равенства химических потенциалов μ_i и термодинамического потенциала $\Omega = -T \ln \text{Sp} \exp(-H/T)$. Так, при $E=0$ температура T_γ ФП из β - в γ -фазу определяется из уравнений

$$\begin{aligned} \mu_\gamma(c_\gamma, T_\gamma) &= \mu_{1\beta}(c_{1\beta}, c_{2\beta}, T_\gamma), \\ \mu_\gamma(c_\gamma, T_\gamma) &= \mu_{2\beta}(c_{1\beta}, c_{2\beta}, T_\gamma), \\ \Omega_\gamma(c_\gamma, T_\gamma) &= \Omega_\beta(c_{1\beta}, c_{2\beta}, T_\gamma). \end{aligned} \quad (5)$$

При $T > T_\gamma$ и $T_\beta < T < T_\gamma$ реализуются те значения c , при которых $\mu_{\beta, \gamma}$ минимальны. Число уравнений, аналогичных (5) и определяющих точку $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода, равно четырем, поскольку в α -фазе имеются две неэквивалентные полости с различными заселенностями ионов Na^+ . С помощью уравнений (2а, б)—(5) термодинамические функции перехода выражаются через энергетические параметры модели. Наблюдаемая последовательность ФП $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ реализуется в модели (1) только при учете ангармонических взаимодействий V_{ijk} .

При $T > T_\gamma$ $d c_\gamma(T) / dT < 0$. Поэтому в γ -фазе $\epsilon'_\gamma(T)$ с уменьшением T несколько уменьшается, испытывая в точке T_γ небольшой скачок вниз. В β -фазе $\epsilon'(T)$ зависит от поведения $c_{1\beta}(T)$, $c_{2\beta}(T)$. Соответственно возможны случаи, когда $\epsilon'(T) \approx \text{const}$ и $f = d\epsilon' / dT > 0$ в интервале $T_\beta < T < T_\gamma$. Первый случай отвечает кристаллам $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, второй — кристаллам $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. В α -фазе величина $f > 0$ практически при любых параметрах модели (1). Таким образом, в несуперионной фазе с уменьшением T происходит уменьшение ϵ' , что наблюдается в данных и ряде других кристаллов [18–20]. В суперионных фазах величина $f > 0$ или $f \approx 0$. Отметим, что в рамках моделей [6, 7], где основной вклад в ϵ' вносят эффекты искажения подвижных ионов, величина $f < 0$ в высокотемпературных суперионных фазах.

Обсудим поведение $\epsilon'(T)$ вблизи точки T_β . В α -фазе ионы Na^+ располагаются в $B_1, 2, 3$ полостях и среднее смещение $\langle \xi_{r_i}^{B_1} \rangle \neq 0$, $\langle \xi_{r_i}^{B_2} \rangle \neq 0$.

Поэтому в отличие от β -, γ -фаз здесь возможны два случая: а) $\varepsilon'(T_{\beta}-0) > \varepsilon'(T_{\beta}+0)$, б) $\varepsilon'(T_{\beta}-0) < \varepsilon'(T_{\beta}+0)$.

Случай «а» наблюдался авторами работы [21] в субмиллиметровом диапазоне волн начиная с $\nu \geq 2.7 \cdot 10^{11}$ Гц. Случай «б» получен в настоящей работе, где частота измерительного поля $\nu = 2.4 \cdot 10^{10}$ Гц.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Б. Калинин и Н. М. Плакиде за полезные обсуждения и замечания.

Л и т е р а т у р а

- [1] Стефанович С. Ю., Калинин В. Б. ФТТ, 1981, т. 23, № 11, с. 3509—3511.
- [2] Pintard-Screpel M., d'Yvoire F., Remy F. C. R. Acad. Sci., 1978, vol. 286, p. 381—386.
- [3] D'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Bretey E. C. R. Acad. Sci., 1980, vol. 290, N 10, p. 185—188.
- [4] Boehm L., Delbecq C. J., Hutchinson E., Susman S. Sol. St. Ion., 1981, vol. 5, p. 311—314.
- [5] D'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Bretey E., de la Rochere M. Sol. St. Ion., 1983, vol. 9/10, p. 851—858.
- [6] Лидоренко И. С., Зильберварг В. Е., Нагаев Э. Л. ЖЭТФ, 1980, т. 78, № 1, с. 180—188.
- [7] Урбонавичюс В. В., Шнейдер В. Е., Григас Й. П., Давидович Р. Л. ЖЭТФ, 1982, т. 83, № 1 (7), с. 275—283.
- [8] Григас Й. П., Шугуров В. К. Изв. вузов. Радиофизика, 1969, т. 12, № 2, с. 307—313.
- [9] Калесинскас В. А., Котов М. Н., Шугуров В. К. Изв. вузов. Радиофизика, 1982, т. 25, № 3, с. 363—364.
- [10] Ефремов В. А., Калинин В. Б. Кристаллография, 1978, т. 23, № 4, с. 703—708.
- [11] Калинин В. Б., Лазорак Б. И., Стефанович С. Ю. Кристаллография, 1983, т. 28, № 2, с. 264—270.
- [12] Оконенко С. А., Стефанович С. Ю., Калинин В. Б., Веневцев Ю. Н. ФТТ, 1978, т. 20, № 9, с. 2846—2848.
- [13] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мир, 1984. 407 с.
- [14] Атомян Л. О., Букун Н. Г., Коваленко В. И. и др. Электрохимия, 1983, т. 19, № 7, с. 932—936.
- [15] Schneider V. E., Tornau E. E., Vlasova A. A. Chem. Phys. Lett., 1982, vol. 93, p. 188—192.
- [16] Зубкус В. Е., Власова А. А., Купцов С. А. Поверхность, 1987, № 6, с. 31—36.
- [17] Вакс В. Г., Зейн Н. Е., Зиненко В. И., Орлов В. Г. ЖЭТФ, 1984, т. 81, № 6, с. 2030—2035.
- [18] Вайткус Р. А., Орлюкас А. С., Калинин В. Б. и др. ФТТ, 1985, т. 27, № 2, с. 551—552.
- [19] Вайткус Р. А., Кеженис А. П., Микученис В. Ф. и др. ФТТ, 1984, т. 26, № 9, с. 2871—2873.
- [20] Кеженис А. П., Орлюкас А. С., Печелюнайте А. К. и др. ФТТ, 1983, т. 25, № 6, с. 1850—1852.
- [21] Волков А. А., Калинин В. Б., Козлов Г. В., Мирзоянц Г. И. ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3257—3261.

Вильнюсский государственный
университет им. В. Капсукаса
Вильнюс

Поступило в Редакцию
21 декабря 1987 г.