

А. К. ИВАНОВ-ШИЦ, В. С. БОРОВКОВ

**К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 8 VIII 1975)

В самое последнее время возрос интерес к изучению проблем, связанных с фазовыми переходами кристаллических твердых электролитов в состоянии с аномально высокой ионной проводимостью (близкой к их проводимости в расплавленном состоянии). Такие работы носят как теоретический⁽¹⁻³⁾, так и экспериментальный характер⁽⁴⁻⁶⁾. Большинство экспериментальных исследований выполнено для соединений RbAg_4J_5 , обладающего наибольшей ионной проводимостью при комнатной температуре ($\approx 0,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Можно считать установленным⁽⁷⁾, что твердый электролит RbAg_4J_5 имеет две низкотемпературные фазы с аномально высокой ионной проводимостью. При первом фазовом переходе ($T_1 = 118^\circ \text{ K}$) величина ионной проводимости σ испытывает скачок примерно на два порядка, в то время как переход при $T_2 = 208^\circ \text{ K}$ не сопровождается, по данным⁽⁷⁾, скачком проводимости, а происходит лишь нарушение непрерывности $d \log \sigma / d(T^{-1})$; этот переход стали относить к переходам второго рода⁽⁸⁾. При этих температурах наблюдаются аномалии и в теплоемкости, причем фазовый переход при T_2 имеет черты перехода λ типа⁽⁴⁾. Однако поведение σ в районе перехода, происходящего при T_2 , специально не исследовалось. Между тем эта область температур представляет наибольший интерес, поскольку особые физические свойства RbAg_4J_5 ^(4-6, 8, 9) невозможно понять вне связи с указанным фазовым переходом.

В нашей работе была сделана попытка точного измерения проводимости твердого электролита RbAg_4J_5 в окрестности фазового перехода с температурой T_2 . Измерения проводились как на поликристаллических образцах, полученных обычной методикой⁽⁷⁾, так и на монокристаллах RbAg_4J_5 , выращенных из раствора солей AgJ и RbJ в ацетоне⁽¹⁰⁾. Для получения надежного контакта электрод — электролит использовались электроды из сусального серебра⁽¹¹⁾. Применение такого типа контактов и измерение сопротивления образцов на переменном токе с частотой 100 кГц позволяет измерять практически истинную проводимость твердого электролита (точность измерений 3—5%). Измерения проводились в вакуумном термостате с точностью стабилизации температуры $0,03^\circ \text{ K}$. Равновесное состояние образцов, достигаемое изотермической выдержкой, контролировалось путем измерения сопротивления в зависимости от времени выдержки. Для достижения равновесия в образце в области T_2 требовалось 1—2 часа.

На рис. 1 показано изменение проводимости RbAg_4J_5 (в относительных единицах) в зависимости от величины обратной температуры для различных образцов. Из графиков следует, что при фазовом переходе проводимость монокристаллического RbAg_4J_5 испытывает скачок ($\approx 12\%$); этот переход является обратимым, и при экспериментах не было обнаружено гистерезиса в окрестности фазового перехода для температурного интервала менее $0,3^\circ \text{ K}$. Для поликристаллических образцов нет ярко выраженного скачка проводимости, однако кривая проводимости испытывает два излома, т. е. происходит «размытие» фазового перехода. Из рис. 1 видно, что

энергия активации до и после перехода различна, что отмечалось и в более ранних работах (7).

Подробная интерпретация этого фазового перехода довольно затруднительна, так как до настоящего времени не определена кристаллическая структура RbAg_4J_5 ниже T_2 . Выше T_2 структура RbAg_4J_5 является кубической, но при температуре фазового перехода T_2 становится, по-видимому, не кубической (8). Скачок в величине проводимости может быть связан с дополнительной разупорядоченностью катионов серебра, появлением дополнительных «свободных» мест в структуре; в этом случае переход может описываться в рамках модели, предложенной в работе (4) и имеет формальные признаки перехода «слабого» типа. При перестройке кристаллической решетки может измениться положение энергетических уровней и энергия взаимодействия ионов, что приведет к скачкообразному изменению числа носителей, а следовательно, и проводимости при T_2 . Однако количественное сравнение теории и эксперимента на данном этапе затруднительно из-за недостаточного понимания механизма проводимости твердых электролитов. Кроме того, поскольку при T_2 кристаллическая структура RbAg_4J_5 может претерпевать изменения (9), появляется необходимость более тщательного измерения проводимости по всем кристаллографическим направлениям, так как возможен эффект анизотропии. И, наконец, нельзя отбрасывать возможного влияния на проводимость доменов, которые наблюдались при температурах ниже T_2 (9). Все это указывает на то, что фазовый переход при T_2 в твердом электролите RbAg_4J_5 имеет более сложную природу, чем это представлялось до настоящего времени.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Ю. Я. Гуревичу за ценные замечания, высказанные при обсуждении работы.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Я. Гуревич, ДАН, т. 222, № 1, 143 (1975). ² M. J. Rice, S. Strässler, G. A. Toombs, Phys. Rev. Lett., v. 32, № 11, 596 (1974). ³ B. A. Huberman, Phys. Rev. Lett., v. 32, № 18, 1000 (1974). ⁴ W. V. Johnston, H. Wiedersich, G. W. Lindberg, J. Chem. Phys., v. 51, № 9, 3739 (1969). ⁵ M. Nagao, T. Kaneda, Phys. Rev. B, v. 11, № 8, 2711 (1975). ⁶ L. J. Graham, R. Chang, J. Appl. Phys., v. 46, № 6, 2433 (1975). ⁷ B. B. Owens, G. R. Argue, Science, v. 157, 308 (1967). ⁸ W. J. Pardee, G. D. Mahan, J. Chem. Phys., v. 61, № 5, 2173 (1974). ⁹ S. Geller, Science, v. 157, 310 (1967). ¹⁰ А. В. Мищенко, А. К. Иванов-Шуц и др., Электрохимия, т. 11, № 2, 333 (1975). ¹¹ А. К. Иванов-Шуц, В. С. Боровков, Электрохимия, т. 11, № 9, 1451 (1975).

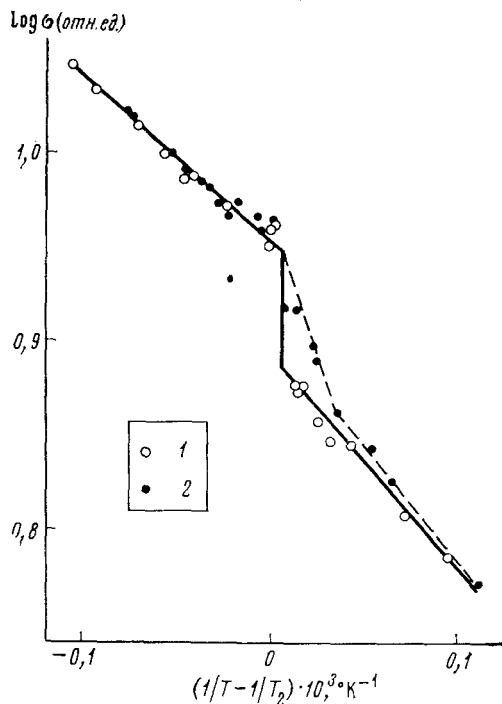


Рис. 1. Зависимость величины проводимости твердого электролита RbAg_4J_5 от обратной температуры для монокристаллического (1) и поликристаллического (2) образцов