

МОДЕЛЬ РЕЗОНАНСНО ОСЦИЛЛИРУЮЩЕГО БАРЬЕРА И СУПЕРИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

М. Е. Компан

На примере суперионного проводника по катионам натрия $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ рассмотрено влияние тепловых колебаний ионов «жесткой» подрешетки на суперионный транспорт. Показано, что эти колебания могут являться причиной эффективной проводимости по ионам определенной массы.

Причины появления в твердых телах суперионной проводимости не могут считаться понятыми в достаточной мере. В частности, в большинстве случаев малая величина энергии активации — необходимое условие суперионной проводимости — принимается как результат баланса вкладов различных механизмов и причины этого не анализируются [1].

В работе [2] было высказано предположение о том, что существенное понижение энергии активации ионного транспорта может возникать при согласовании динамических параметров жесткой и подвижной подрешеток. Была развита модель для объяснения специфической зависимости энергии активации и предэкспоненциального фактора ионного транспорта в семействе суперионных материалов $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ от типа редкоземельного иона (RE), входящего в кристаллическую решетку. Из модели следовало, что в случае совпадения частот локальных колебаний подвижного иона в минимуме перед барьером и одного из ионов жесткой решетки вблизи барьера взаимодействие между модами колебаний приводит к появлению согласованного движения нового типа. Это движение характеризуется понижением энергии активации и одновременно понижением частоты «попыточных» колебаний подвижных катионов в потенциальном минимуме, что позволяло объяснить имевшийся экспериментальный материал по проводимости.

Важным следствием предложенной модели явилось то, что понижение активационного барьера должно происходить селективно — для подвижных ионов определенного сорта. Такая селективность суперионного транспорта по типу иона действительно реализуется в большинстве суперионных материалов, поэтому это следствие модели представляется весьма важным.

В данной работе рассмотрен другой вариант модели с резонансно осциллирующим барьером, которая предположительно также может соответствовать ситуации в $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$. Основное внимание уделяется рассмотрению условий, обеспечивающих резонансную зависимость характеристик ионного транспорта от масс ионов.

1. Модель

В известных моделях суперионной проводимости тепловые колебания ионов жесткой подрешетки не рассматриваются как существенный фактор. Предполагается, что достаточно быстрые, порядка 10^{-12} с, движения эффективно усредняются, не сказываясь на наблюдаемых эффектах. Между тем именно в том

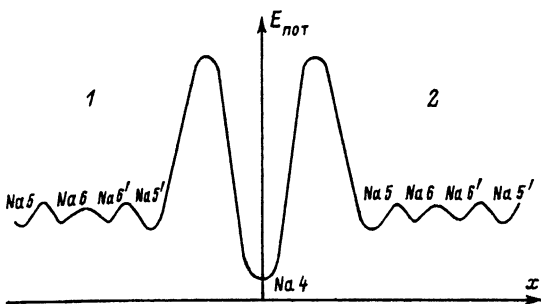


Рис. 1. Потенциальный профиль пути диффузии, соответствующий каналу диффузии в $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$. Отдельный глубоколежащий минимум соответствует кристаллографической позиции Na_4 , на слабо гофрированной области расположены позиции $\text{Na}_5 \text{Na}_6$.

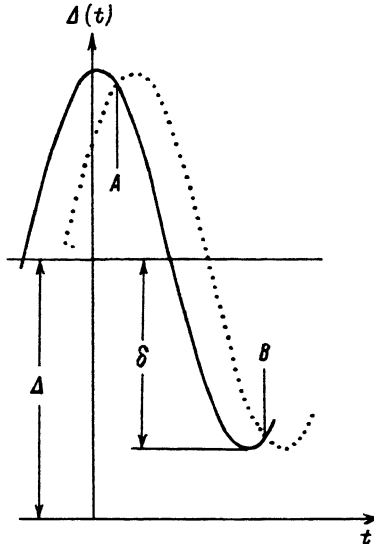


Рис. 2. Соотношение высот пары осциллирующих во времени потенциальных барьеров.

случае, когда носители заряда — ионы — и их движение носят в достаточной степени классический характер, локальные колебания решетки могут нетривиальным образом сказываться на характеристиках проводимости. Физическая причина такой особенности в том, что пространственная область в кристалле, отвечающая максимальному потенциалу (барьеру), имеет столь же малые размеры, что и диффундирующая частица. Потенциал области в момент прохода частицы оказывается функцией мгновенного положения окружающих ионов; отсюда возникает и зависимость вероятности преодоления потенциального барьера от характера локальных движений вблизи барьера.

Рассмотрим один из эффектов, который может возникать в системе с несколькими барьерами. Пусть мобильный ион движется в потенциальном рельефе типа изображенного на рис. 1. Потенциал на рисунке соответствует потенциалу для движения катионов Na^+ в суперионном проводнике $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$; ионная проводимость этого материала обеспечивается преимущественно движением катионов по одномерным каналам. Профиль потенциала рассчитан в [2] и представляет собой кривую с чередующимися участками двух типов — относительно пологими со слабой модуляцией рельефа (позиции Na_5 , Na_6 и эквивалентные им) и области с потенциальной ямой, отделенной высокими потенциальными барьерами (позиции типа Na_4).

Согласно существующим представлениям о процессах ионной проводимости, перенос иона из области 1 в область 2 должен происходить с промежуточной локализацией катиона в потенциальной яме. В данной работе предметом рассмотрения будет сквозной пролет частицы — носителя заряда — из 1 в 2 без промежуточной локализации. Такой процесс позволяет избежать захвата носителя в яме на длительное время и тем самым должен давать относительно большой парциальный вклад в проводимость даже при не слишком большой вероятности реализации этого процесса.

Мы будем предполагать, что в областях 1 и 2 с малой модуляцией потенциала частица термализована и движется свободно. Так как массы ионных носителей заряда велики (10^4 — 10^5 e. m.), носители будут рассматриваться как точечные

и условие преодоления потенциального барьера будет обычное $E_{\text{кин}} > \Delta$ (высоты потенциального барьера). Мы будем также считать, что «жесткая» подрешетка не успевает деформироваться вслед за перемещением подвижного катиона в масштабах времен порядка 10^{-12} с, или, другими словами, пренебрежем неупругими потерями энергии подвижной частицы за половину периода колебания частицы в яме. Высоты потенциальных барьеров на пути диффузии частицы обозначим Δ_1 и Δ_2 и будем считать, что высоты каждого из них осциллируют во времени на частоте ω вследствие колебаний соседей

$$\Delta_1 = \Delta + \delta \cos(\omega t), \quad \Delta_2 = \Delta + \delta \cos(\omega t + \varphi).$$

Здесь Δ — среднее значение высот барьеров, δ — амплитуда осцилляций, φ — фазовый сдвиг между осцилляциями барьеров.

Налетающая частица сможет преодолеть систему барьеров, если ее кинетическая энергия будет больше энергий каждого из барьеров в моменты пролета каждого из барьеров

$$E_{\text{кин}} > \Delta + \delta \cos(\omega t_1), \quad \Delta + \delta \cos(\omega t_1 + \varphi + \omega T), \quad (1)$$

t_1 — момент пролета частиц через первый барьер, T — время пролета частицы между барьерами.

Если, как было предположено выше, частица термализована до преодоления барьеров, то момент ее появления на системе барьеров случаен и средний эффективный барьер для диффузии частиц через систему барьеров определяется усреднением максимального из двух барьеров по моменту прихода частицы на барьер. Усредняемая функция (сдвинутые по времени барьеры) приведена на рис. 2. Из этого рисунка видно, что первый и второй барьеры поочередно во времени определяют возможность пролета иона.

Усредняя по t_1 выражение (1) на полупериоде между точками A и B ($0 < A < \pi/2$) и учитывая очевидную симметрию задачи относительно опережения или отставания частицы от оптимальной фазы пролета, получаем общее выражение для средней активационной энергии во всей области значений аргументов $-\pi < (\omega T + \varphi) < \pi$

$$\bar{\Delta} = + \frac{2\delta}{\pi} \sin \left| \frac{\omega T + \varphi}{2} \right|. \quad (2)$$

Учтем еще то обстоятельство, что в среднем по кристаллу фазовый сдвиг между колебаниями барьеров не должен зависеть от направления скачка частицы при диффузии. Следовательно, в таком материале диффундирующая частица с равной вероятностью встречает пары барьеров со сдвигом $\pm\varphi$. Усредняя полученное выше выражение по двум возможным знакам фазового сдвига, получим среднюю энергию активации $\bar{\Delta}_{\text{диф}}$ при диффузии ионов через систему связанных пар барьеров

$$\bar{\Delta}_{\text{диф}} = \Delta + \frac{\delta}{\pi} \left| \sin \frac{\omega T + \varphi}{2} \right| + \frac{\delta}{\pi} \left| \sin \frac{\omega T - \varphi}{2} \right|. \quad (3)$$

Исследуем полученное выражение. Прежде всего отметим, что добавка к активационной энергии из-за наличия суперпозиции барьеров никогда не бывает отрицательной. Минимальный барьер для сквозного движения соответствует случаю $(\omega T + \varphi) = 2M\pi$, $(\omega T - \varphi) = 2N\pi$, при этом случаи $T = 0$ и $N, M > 1$ необходимо исключить из рассмотрения как физически малореалистичные (рассмотрение в нашем случае перескока после многих колебаний в яме означало бы существенное

преобладание релаксацией энергии частицы). С учетом этого эффективный барьер диффузии будет равен среднему барьеру Δ в случае $\omega T = \pi$, $\varphi = \pi$. Это условие соответствует колебаниям барьеров в противофазе, когда подвижная частица преодолевает потенциальную яму за время, равное полупериоду колебаний барьеров. В этом случае даже частица с энергией $\Delta - \delta < E_{\text{кин}} < \Delta$, налетающая на первый барьер в фазе понижения, сможет преодолеть систему барьеров, так как второй барьер к моменту прихода частицы на него также опустится и пропустит частицу. Усреднение по моменту прилета частицы в случае $\varphi = \pi$ приводит к нулевой добавке к средней энергии активации.

Более того, именно случай $\omega T = \pi$, $\varphi = \pi$ является ответом на сформулированный в начале статьи вопрос о возможности эффекта резонансной ионной проводимости, т. е. к случаю, когда активационная энергия проводимости (диффузии) оказывается ниже для определенного сорта подвижных ионов. В полученном соотношении (3) массы частиц не содержатся в явном виде, но зависящими от этих масс величинами являются частота осцилляции барьера и время пролета частицы между барьерами. Первая из величин включает в себя зависимость от массы, поскольку предполагается, что высота барьера колеблется под влиянием колебаний окружающих ионов, а они могут рассматриваться как упругие осцилляторы. Эффектам, обусловленным зависимостью от масс ионов жесткой подрешетки, была посвящена работа [2]. Время пролета также в первом приближении может рассматриваться как полупериод колебания частицы в потенциальной яме. (Условие малости амплитуды для этого колебания в работе нигде не использовалось).

Существенно то, что для получения решения с резонансным понижением активационной энергии вообще не потребовалось никаких предположений ни о форме потенциального барьера, ни о характере взаимодействия частицы с окружением. Конкретная форма потенциального рельефа, использовавшаяся в задаче, соответствует проводимости в $\text{Na}_3\text{RESi}_4\text{O}_{12}$, но подход может быть обобщен для других систем со связанными барьерами.

Можно провести оценку эффективного понижения барьера в «удачной моде» по сравнению со средней энергией активации. Для используемого нами в качестве примера $\text{Na}_2\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ даже для достаточно удаленного иона из второй координационной сферы (3.5 Å) при комнатной температуре эффект составит порядка 50 мэВ. Заметим, что эта величина вполне сравнима с типичными значениями энергий активации суперионного транспорта (50—300 мэВ). Оценка динамического понижения средней активационной энергии требует информации о распределении энергий по фоновым модам в кристалле и об их взаимной фазировке, что представляется пока невозможным. Необходимо также учитывать, что полученная оценка относится к одному из элементарных актов диффузионной проводимости. Результирующее понижение энергии активации макроскопической проводимости будет зависеть от вклада данного механизма в суммарную проводимость. Поэтому полученные выше результаты следует рассматривать как доказательство возможности существования обсуждаемого механизма резонансной проводимости и верхнюю оценку величины эффекта.

2. Обсуждение результатов

В качестве одного из выводов, который может быть сделан на основании результатов данной работы, можно предложить объяснение роли анионов хлора в медном проводнике $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$. Как известно, этот суперионный материал был синтезирован как альтернатива серебряному проводнику RbAg_4I_5 . Было принято считать, что замещение иода на анион меньшего размера — хлор — компенсирует меньший радиус катиона меди по сравнению с серебром. Однако структурные исследования выявили, что позиции Cl-анионов окружают преимущественно катионы рубидия [3, 4] в то время как по существующим представлениям

каналами диффузии являются цепи из сопряженных плоскими гранями тетраэдров анионов иода. Тем самым структурные данные плохо согласовывались с моделью проводимости. Если на основе данной работы считать, что эффективная проводимость обеспечивается при согласовании частот решеточных колебаний, то замена анионов иода на более легкий хлор (даже в стороне от канала диффузии) будет компенсировать сдвиг частот (периодов) при переходе к более легкому катиону меди.

Следует подчеркнуть, что коренное отличие данной работы от модели в [5] состоит в том, что в строгом смысле слова подвижный ион не находится в резонансе с решеткой, а имеет место лишь совпадение временных параметров колебаний решетки и движений иона, так что подвижные ионы соответствующей скорости (массы) селективно пропускаются системой барьеров. В этом смысле настоящая модель содержит принципиальное отличие от модели в [2], так как там рассматривался резонанс колебаний параболической ямы и локализованного в ней носителя. Это отличие данной модели от предыдущей является и причиной того, что в данной работе не получено изменение предэкспоненциального фактора для коэффициента диффузии.

На существующем уровне знаний о природе суперионной проводимости, видимо, бессмысленно пытаться выявить предпочтительность модели в данной работе или в [2]. Общность подхода в обеих моделях состоит в учете «классичности» носителей заряда и зависимости вероятности надбарьерного перехода от высоты барьера в конкретный момент. Как результат, необходим учет фазы колебаний барьера и тем самым учет движений жесткой подрешетки. Этот аспект — возможную согласованность локальных движений подвижной и жесткой подрешеток — обычно опускают при рассмотрении ионного транспорта, уделяя основное внимание кулоновским корреляциям в подвижной подрешетке [5]. Между тем, как показывают сделанные оценки, этот эффект может быть достаточно велик и, кроме того, решеточные колебания могут быть причиной корреляций в подвижной подрешетке.

Автор особо признателен И. А. Меркулову за детальный критический разбор статьи [2], что и привело в итоге к данной работе.

Список литературы

- [1] Физика суперионных проводников / Под ред. М. Б. Саламона. Рига, 1982. 315 с.
- [2] Компан М. Е. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 79—83.
- [3] Пиппард А. Физика колебаний. М., 1990.
- [4] Geller S., Akridge J. R., Wilber S. A. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 10. P. 5396—5402.
- [5] Schommers W. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 2. P. 847—851.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
6 марта 1991 г.

В окончательной редакции
27 января 1992 г.