

ОПИСАНИЕ БРЭГГОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ, РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И НЕЙТРОНОВ В КРИСТАЛЛАХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ¹

Е. Н. Треушников

УДК 548.73

© 1992

Сформулирована задача нахождения концентрации мобильных ионов n (r) в каналах структуры суперинных проводников применительно к дифракционным методам. Для решения этой задачи использовано распределение Больцмана. Подробно обсуждена проблема восстановления потенциальной энергии мобильных ионов из электронографических, рентгенографических и нейтронографических дифракционных данных. Рассмотрены вопросы уточнения структурных амплитуд отражений мобильных ионов.

Вестороннему исследованию свойств суперинных проводников (соединений, обладающих аномально высокой ионной проводимостью, которая обычно составляет $0.001-1$ ($\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$) уделяется значительное внимание (см., например, [2, 3]). Это обстоятельство, в частности, обусловлено перспективностью практического применения этих соединений в качестве проводников тока. Интенсивно ведутся также структурные и кристаллохимические исследования суперинных проводников с использованием дифракции рентгеновских лучей и нейтронов (см., например, [4, 5]). Однако физическая ситуация, реализуемая в суперинных проводниках, с точки зрения дифракции электронов, рентгеновских лучей и нейтронов существенным образом отличается от той, что существует в традиционно исследуемых методом структурного анализа кристаллах, где все атомы структуры колеблются около строго определенных равновесных положений. В суперинных проводниках мобильные ионы (т. е. ионы, обеспечивающие проводимость кристалла) практически непрерывно перемещаются внутри кристаллических каналов, образуемых остальными атомами соединения (см., например, [5]).² Так, по данным исследования тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей [6] и квазиупругого рассеяния нейтронов [7], время нахождения в кристаллографической позиции мобильных ионов имеет тот же порядок величины, что и время их перехода между двумя соседними позициями ($10^{-13}-10^{-12}$ с) (см. также [5]). Таким образом, для мобильных ионов существует определенная вероятность нахождения их не только в кристаллографических позициях, но и в промежутках между потенциальными минимумами.

Проводимые же до настоящего времени дифракционные исследования суперинных проводников основываются на традиционной кинематической теории дифракции. В рамках последней кристалл представляется как совокупность ато-

¹ Более полное и детальное изложение части этой работы, посвященное описанию брэгговского рассеяния рентгеновских лучей, приведено в [1].

² Частота скачков (перемещений) мобильных ионов из одной кристаллографической позиции в другую, конечно, зависит от температуры T . Может оказаться, что при некоторой (низкой) T частота скачков будет близка к нулю. Этот случай удовлетворяет традиционной кинематической теории дифракции и поэтому здесь не рассматривается.

мов, колеблющихся около равновесных положений r_j . В результате этого структурная амплитуда рассеяния рентгеновских лучей $F(\mathbf{H})$ (а также электронов и нейтронов) имеет вид (см., например, [8], с. 97)

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^N f_j(H) T_j(\mathbf{H}) \exp(i2\pi \mathbf{H} r_j), \quad (1)$$

где $f_j(H)$ — функция рассеяния (форм-фактор) j -го атома, $T_j(\mathbf{H})$ — его температурный фактор, \mathbf{H} — вектор обратной решетки, а суммирование идет по всем N атомам элементарной ячейки кристалла. Введение в качестве дополнительных уточняемых величин заселенностей кристаллографических позиций и ангармонических температурных параметров существенно усложняет исследование, но не меняет суть подхода (более подробно об этом см. в [1] и [8], тема 4, § 4).

Таким образом, используемая в настоящее время при исследовании суперионных проводников модель кристалла учитывает нахождение мобильных ионов в кристаллографических позициях с той или иной степенью их заселенности, но не описывает вероятность нахождения ионов в промежутках между потенциальными ямами. В связи с этим актуальной является задача описания дифракции электронов, рентгеновских лучей и нейтронов в суперионных проводниках с учетом непрерывного распределения мобильных ионов в каналах структуры.

Теоретическое рассмотрение

Будем считать, что суперионный кристалл состоит из мобильных ионов и «жесткой» подрешетки. Последняя содержит атомы (ионы) структуры, локализованные в положениях $r_{ж,j}$ (здесь и далее подстрочный индекс «ж» будет относиться к «жесткой» подрешетке) и совершающие тепловые колебания относительно этих положений. Дифракция электронов, рентгеновских лучей и нейтронов на ней может рассматриваться в рамках традиционной кинематической теории. Действительно, современные структурные исследования, выполненные на основе этой теории, дают физически правильную модель «жесткой» подрешетки с четко обозначенными каналами внутри структуры (см., например, [5, 9, 10]). Мобильные же ионы практически непрерывно движутся по каналам структуры в потенциальном периодическом поле. Ряд величин, относящихся к мобильным ионам, в дальнейшем будем обозначать подстрочным индексом «м».

Обычно конечной целью дифракционных методов является либо определение электронной плотности $\rho(r)$ (в рентгенографии), либо электростатического потенциала $\varphi(r)$ (в электронографии), либо ядерной рассеивающей способности (ядерной «плотности») $\rho_n(r)$ (в нейтронографии). В нашем же случае, когда мобильные ионы как целые движутся по каналам структуры, более естественно поставить вопрос об определении их концентрации $n(r)$. Такая постановка задачи удобна и тем, что позволяет воедино связать основные величины $n(r)$, $\varphi(r)$, $\rho(r)$ и $\rho_n(r)$ (подробно об этом см. ниже). Кроме того, априори ясно, что вопрос о концентрации $n(r)$ может возникнуть и в ряде других задач, например при исследовании поведения суперионных кристаллов в полях внешних воздействий. Естественно в этих случаях обратиться к статистическим методам. Их применение дает возможность сразу записать среднее число мобильных ионов $\langle \Delta N \rangle$, находящихся в объеме фазового пространства Δu , а именно $\langle \Delta N \rangle = f \Delta u$, где f — соответствующая функция распределения. Для дальнейшего учтем, что, во-первых, дифракционные методы дают информацию, не зависящую от импульсов частиц, и, во-вторых, для системы атомов (ионов) при температурах, близких

к комнатной, и обычных концентрациях, характерных для суперионных проводников, правомерно использовать классическую, а не квантовую статистику (см., например, [11], с. 134, а также соответствующие численные оценки в случае протонной проводимости в [1]). В результате приходим к распределению Больцмана, которое запишем в виде

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \exp \left[- \frac{q\varphi(\mathbf{r})}{kT} \right], \quad (2)$$

где $n(\mathbf{r})$ — концентрация мобильных ионов, q — их заряд, $\varphi(\mathbf{r})$ — электростатический потенциал поля в точке \mathbf{r} , k — постоянная Больцмана, а n_0 — постоянная нормировки. При записи (2) мы полагаем, что $\varphi(\mathbf{r}) \ll 0$, поэтому максимальные значения $n(\mathbf{r})$ соответствуют минимальным значениям потенциальной энергии $q\varphi(\mathbf{r})$, так как заряд мобильного иона обычно положителен.

Формулировка задачи в приведенном выше виде удобна также и тем, что потенциал $\varphi(\mathbf{r})$ в (2) может быть непосредственно вычислен по электронографическим дифракционным данным

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F_{\text{эл}}(\mathbf{H}) \exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}), \quad (3)$$

где $F_{\text{эл}}(\mathbf{H})$ — структурная амплитуда рассеяния электронов, соответствующая вектору обратной решетки \mathbf{H} , а V — объем элементарной ячейки кристалла. Запишем $\varphi(\mathbf{r})$ в виде $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_{\text{ж}}(\mathbf{r}) + \varphi_{\text{м}}(\mathbf{r})$, где $\varphi_{\text{ж}}(\mathbf{r})$ — потенциал, создаваемый ионами «жесткой» подрешетки (именно он, определяя геометрию каналов проводимости, влияет в этом смысле на распределение мобильных ионов); $\varphi_{\text{м}}(\mathbf{r})$ — потенциал, создаваемый ионами «мобильной» подрешетки. Аналогично и для структурной амплитуды $F_{\text{эл}}(\mathbf{H}) = F_{\text{эл, ж}}(\mathbf{H}) + F_{\text{эл, м}}(\mathbf{H})$.

Между электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$ и потенциалом $\varphi(\mathbf{r})$ в рамках теории Томаса—Ферми существует следующее соотношение ([12], с. 15):

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} C [\mu - V(\mathbf{r})]^{3/2}, & \mu \geq V(\mathbf{r}), \\ 0, & \mu < V(\mathbf{r}), \end{cases} \quad (4)$$

где для дальнейшего сокращения записи коэффициент C обозначает $8\pi \times (2m)^{3/2}/3h^3$ (h — постоянная Планка, m — масса электрона), $V(\mathbf{r}) = e\varphi(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия электрона в точке \mathbf{r} (e — абсолютная величина заряда электрона), а μ — химический потенциал. Из (4) следует, что так как в области каналов структуры $\rho_{\text{ж}}(\mathbf{r}) = 0$, то $e\varphi_{\text{ж}}$ должна быть постоянной; в свою очередь в области «жесткой» подрешетки $\rho_{\text{м}}(\mathbf{r}) = 0$ и $e\varphi_{\text{м}}$ также постоянна. Кроме того, очевидно, что в области «жесткой» подрешетки концентрация мобильных ионов $n(\mathbf{r}) = 0$. Поэтому выражение (2) удобно переписать в виде

$$n(\mathbf{r}) = n_{0\text{м}} \exp \left[- \frac{q\varphi_{\text{м}}(\mathbf{r})}{kT} \right], \quad (5)$$

где постоянная нормировки $n_{0\text{м}}$ отлична от нуля в области каналов структуры и равна нулю в области «жесткой» подрешетки. Постоянную $n_{0\text{м}}$ мы будем считать известной, поскольку ее можно, к примеру, включить, как это часто

делается в дифракционных методах, в число уточняемых параметров. Существенно, что значение n_{0m} не влияет на относительные величины концентраций.

Таким образом, вычисление искомых $n(r)$, согласно (5), сводится к нахождению распределения $\varphi_m(r)$. Последнее же может быть записано аналогично (3) с заменой $\varphi(r)$ на $\varphi_m(r)$ и $F_{эл}(H)$ на $F_{эл, м}(H)$. Так как $F_{эл, м} = |F_{эл}| \exp \times \times i\alpha_{эл} - F_{эл, ж}$, где $|F_{эл}|$ — известные экспериментальные значения модулей структурных амплитуд, $\alpha_{эл}$ — их фазы, а $F_{эл, ж}$ могут быть вычислены согласно (1), то (3) дает возможность осуществить нахождение $\varphi_m(r)$ традиционным в дифракционных исследованиях методом последовательных приближений ([13], ч. 5, гл. V). Процесс последовательных приближений в нашем случае можно записать следующим образом:

$$\varphi_m^{(k)}(r) = \frac{1}{V} \sum_H F_{эл, м}^{(k)}(H) \exp(-i2\pi Hr), \quad (6)$$

$$F_{эл, м}^{(k+1)}(H) = \int_V \varphi_m^{(k+1)}(r) \exp(i2\pi Hr) dV, \quad (7)$$

где $k = 1, 2, \dots$ — номер итерации. В качестве первого приближения при расчете $\varphi_m^{(1)}$ целесообразно использовать $F_{эл, м}^{(1)} = |F_{эл}| \exp i\alpha_{эл}^{(1)} - F_{эл, ж}^{(1)}$, где $F_{эл, ж}^{(1)}$ вычисляется, согласно (1), по известным $f_j^{(1)}$, $T_j^{(1)}$, f_j , а присваиваемые экспериментальным значениям $|F_{эл}|$ фазы $\alpha_{эл}^{(1)}$ на этом этапе совпадают с фазами $F_{эл, ж}^{(1)}$. Полученное распределение $\varphi_m^{(1)}$ не должно содержать пиков в области «жесткой» подрешетки. Исправив в соответствии с этим $\varphi_m^{(1)}$, получим $\varphi_m^{(2)}$, которое может служить основой для вычисления $F_{эл, м}^{(2)}$ и присвоения новых, уже не совпадающих с фазами $F_{эл, ж}^{(2)}$ значений $\alpha_{эл}^{(2)}$ экспериментальным данным $|F_{эл}|$. Полученные на конечной стадии последовательных приближений распределения $\varphi_m(r)$ не должны содержать пики в области «жесткой» подрешетки. Указанная процедура позволяет найти, согласно (5), интересующее нас распределение плотности мобильных ионов $n(r)$ в случае дифракции электронов.

При рентгеновских исследованиях в нашем распоряжении имеется экспериментальный набор модулей структурных амплитуд $|F(H)|$. Метод последовательных приближений целесообразно реализовать и в этом случае с заменой в (6)—(7) $\varphi_m^{(k)}$ на $\rho_m^{(k)}$, а $F_{эл, м}^{(k)}$ на $F_m^{(k)}$. Указанная выше процедура позволяет прийти к распределению $\rho_m(r)$, которое посредством (4) может быть трансформировано в $\varphi_m(r)$. Химический потенциал μ можно вычислить либо непосредственно (см., например, [1]), либо включить в процедуру уточнения кристаллической структуры.

При нейтронографических экспериментальных данных $|F_n(H)|$ указанный выше метод последовательных приближений позволяет прийти к фиксации ядерной рассеивающей способности $\rho_{н, м}(r)$. Потенциал же $\varphi(r)$ зависит как от плотности ядерного заряда $\rho_{яд}(r)$, так и от электронной плотности $\rho(r)$; Фурье-преобразование $\varphi(r)$ имеет вид (см., например, [1])

$$\varphi(r) = \frac{1}{\pi V} \sum_H \frac{F_{яд}(H) - F(H)}{|H|^2} \exp(-i2\pi Hr), \quad (8)$$

где $F_{яд}(H)$ — Фурье-коэффициенты функции $\rho_{яд}(r)$. При установлении связи между $F_{н, м}$ и $F_{яд, м}$ учтем, что f -«кривой» для рассеяния нейтронов является

форм-фактор b , а для $F_{\text{яд. м}}$ — заряд ядра Z . Поэтому для мобильных ионов одного сорта можно записать $F_{\text{яд. м}} = (Z/b) F_{\text{н. м}}$. Из (8) видно, что одних нейтронографических данных недостаточно для построения $\varphi(r)$, а следовательно, и $n(r)$. В этом случае приходится прибегать к приближениям. Одно из них — линеаризованный вариант соотношения (4), т. е.

$$\rho(r) = C\mu^{3/2} \left[1 - \frac{3}{2\mu} e\varphi(r) \right]. \quad (9)$$

Разлагая (9) в ряд Фурье и учитывая (8), имеем (при $H \neq 0$)

$$F_{\text{н. м}}(H) = \left(1 - \frac{2\pi |H|^2}{3C\mu^{1/2}} \right) \frac{b}{Z} F_M(H). \quad (10)$$

Соотношение (10) позволяет совершить переход к рентгеновским дифракционным данным $F_M(H)$ и после этого к $n(r)$ описанным выше способом. Отметим, что приближение в виде (9) не является необходимым в часто встречающемся случае протонной проводимости [2], так как электронная составляющая $F_M(H)$ в $\varphi_M(r)$ отсутствует (более подробное рассмотрение этого случая см. в [1]).

Заключение

Предложенные в настоящей работе формулы позволяют реализовать самоогласованный процесс определения концентрации мобильных ионов $n(r)$. Функция $n(r)$ является важной характеристикой суперионного проводника, с которой непосредственно связаны такие основные распределения, получаемые в дифракционных методах, как электростатический потенциал $\varphi(r)$, электронная плотность $\rho(r)$ и ядерная рассеивающая способность (ядерная «плотность») $\rho_{\text{н}}(r)$. Необходимость выполнения итерационного процесса связана с тем, что этот процесс лежит в основе дифракционных способов определения строения вещества, так как он необходим для последовательного уточнения фаз структурных амплитуд.

Существенно, что используемые в работе формулы для $\varphi_M^{(k)}(r)$, $\rho_M^{(s)}(r)$, $\rho_{\text{н. м}}^{(s)}(r)$ не зависят от той или иной конкретной модели кристалла и в этом смысле могут быть применены к любой системе зарядов, а не только к случаю суперионных проводников.

Отметим также, что предлагаемый способ получения $n(r)$ включает меньшее число уточняемых методом наименьших квадратов параметров, чем традиционный, за счет того, что величины $\Gamma_{m, j}$, $T_{m, j}$ не входят в приведенные выше соотношения. Это представляется существенным, так как необходимость уточнения чрезмерного количества параметров (что возможно особенно в рамках ангармонической модели) может привести к получению недостоверных результатов.

Полученная в работе функция $n(r)$ позволяет определить и пути движения мобильных ионов в кристалле, поскольку она связана с вероятностью нахождения частицы в объеме ΔV координатного пространства.

Для дальнейшего укажем два возможных пути получения более точных результатов в случае дифракции рентгеновских лучей. Первый из них состоит в корректировке соотношения (4) для $\rho(r)$ прежде всего посредством учета обменного члена, т. е. фактически в переходе от теории Томаса—Ферми к теории Томаса—Ферми—Дирака (более подробно см. [14]). Практическая реализация такого уточнения, очевидно, не вызовет трудностей. Второй путь —

решение уравнения Шредингера с использованием рентгеновских дифракционных данных. Этот вопрос был подробно рассмотрен в работе [15] на примере метода ортогонализированных плоских волн для случая кристаллической решетки. При этом распределение $\rho^{(k+1)}(r)$ может служить основой для построения кристаллического потенциала с последующим его уточнением.

Список литературы

- [1] Треушников Е. Н. // Деп. в ВИНТИ. 1986. № 4813-В86. 16 с.
- [2] Chandra Suresh. Superionic Solids. Principles and Applications, Amsterdam, 1981. 404 p.
- [3] Physics of Superionic Conductors / Ed. M. B. Salamon. Berlin: Springer-Verlag, 1979. 256 p.
- [4] Shapiro S. M., Reidinger F. // Physics of Superionic Conductors / Ed. M. B. Salamon. Berlin, 1979. P. 45—75.
- [5] Атовмян Л. О., Укше Е. А. // Физ. химия. Современные проблемы. Ежегодник. М., 1983. С. 92—116.
- [6] Boyce J. B., Hayes T. M., Stutius W., Mikkelsen J. C. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. N 23. P. 1362—1365.
- [7] Funke K. // Superionic Conductors / Ed. G. D. Mahan, W. R. Roth. New York, 1976. P. 183—199.
- [8] Асланов Л. А., Треушников Е. Н. Основы теории дифракции рентгеновских лучей. Рассмотрение в объеме, необходимом для изучения электронного строения монокристаллов. М., МГУ, 1985. 216 с.
- [9] Атовмян Л. О., Филипенко О. С., Пономарев В. И., Бакеев В. А., Леонова Л. С., Укше Е. А. // ДАН СССР. 1982. Т. 262. № 3. С. 638—641.
- [10] Максимов Б. А., Белов Н. В. // ДАН СССР. 1981. Т. 261. № 3. С. 623—627.
- [11] Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с.
- [12] Марч Н. // Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
- [13] Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М., 1960. 632 с.
- [14] Гамбош П. Статистическая теория атома и ее применение. М.: ИЛ, 1951. 450 с.
- [15] Треушников Е. Н., Асланов Л. А. // Деп. в ВИНТИ. 1983. № 557. 17 с.

Московский геологоразведочный институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило в Редакцию
1 ноября 1991 г.