

Ионная и суперионная проводимость в NASICON-подобных структурах типа $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

© А.С. Ногай, Young Huh*, К.Н. Югай**,**

Казахский аграрный университет им. С. Сейфуллина,
473000 Астана, Казахстан

* Korea Electrotechnology Research Institute,
437-082 Seoul, Korea

** Омский государственный университет,
644077 Омск, Россия

E-mail: nogay@mail.kz, yuhuh@keri.re.kr, yugay klimenty@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 января 2004 г.
В окончательной редакции 7 июля 2004 г.)

Предложена модель ионной и суперионной проводимости, учитывающая структурные, кинетические параметры и проводящие свойства α -, β -, γ -фаз $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Кинетический подход к описанию электропроводности в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ позволяет установить, что ионная проводимость в диэлектрической α -фазе связана с локализацией и делокализацией ионов в достаточно глубоких потенциальных ямах, прыжки между которыми обусловлены взаимодействием с фононами, а суперионная проводимость в β - и γ -фазах отличается возрастанием роли делокализации ионов в этих ямах из-за уменьшения их глубины и одновременным уменьшением роли локализации, что приводит к появлению прелетного механизма проводимости у суперионников. Вклад каждого канала проводимости в общую проводимость учтен через время релаксации носителей заряда. Оценки времен релаксации близки к значениям, установленным по данным о проводящих и диэлектрических характеристиках α -, β -, γ -фаз $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$.

Суперионные проводники (СИП) уже нашли применение в качестве элементов обработки информации и источников энергии. Это стимулирует активное исследование физических свойств представителей СИП разных структурных типов с целью выявления природы суперионной проводимости [1,2].

В настоящее время накоплен огромный материал по изучению структурных параметров, проводящих и диэлектрических свойств СИП $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и его аналогов $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$, из семейства NASICON [3–11]. Тем не менее до сих пор нет ясного представления о природе суперионной проводимости в этом классе веществ. В связи с этим представляется актуальным поиск модели, отвечающей природе этого явления. Целью данной статьи является разработка кинетической модели, пригодной для описания проводимости (ионной и суперионной) в фосфатах с ромбоэдрической каркасной кристаллической структурой типа $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$.

Ионная проводимость диэлектрической фазы α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ возрастает на два порядка при фазовом переходе в β -суперионное состояние и увеличивается еще на два порядка при переходе в γ -суперионное состояние [4,9]. В результате двух обратимых фазовых переходов при $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 339 \text{ K}$ и $T_{\beta \rightarrow \gamma} = 439 \text{ K}$ проводимость этого соединения достигает рекордно высокого значения $2.5 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ при $T = 570 \text{ K}$. Проводящие свойства и структурные факторы фосфата натрия-скандия можно учесть с помощью энергетической модели, отражающей особенности заселения катионами-компенсаторами меньших А и крупных В полостей кристаллографического каркаса. Согласно [11], схематическое изображение потенциального рельефа

канала проводимости, установленного для ромбоэдрического кристаллографического каркаса $\{[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, может быть представлено для α -, β -, γ -фаз $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в виде профилей одномерных каналов проводимости. Отметим, что регулярным чередованиям полостей А и В типа кристаллографического каркаса соответствуют чередования мелких А и глубоких В потенциальных ям (рис. 1). Причем отмеченные в [4] сегнетоэлектрические свойства α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и низкую проводимость этой фазы можно связать, согласно [11], с моноклинными искажениями мобильного ромбоэдрического кристаллического каркаса $\{[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, приводящими к неравномерному заселению катионов натрия асимметричного двухминимумного потенциала в полости В. При этом подвижные катионы натрия, участвующие в образовании статистических натриевых диполей, могут быть также и носителями тока при наличии внешнего электрического поля. Наиболее подходящий потенциальный рельеф канала проводимости для α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, учитывающий данные [3–11] по изучению структуры и проводимости этого соединения, приведен на рис. 1, а. Из этого рисунка видно, что конденсация катионов проводимости на дне глубоких потенциальных ям и наличие высоких потенциальных барьеров в канале проводимости между полостями А и В кристаллографического каркаса создают типичные условия для реализации прыжкового механизма проводимости, как и в большинстве диэлектрических материалов.

В полукристаллической картине ионной проводимости, на которой основаны наши дальнейшие построения, движение ионов сопровождается их взаимодействием с фононами, причем оно приводит, в частности, к захвату

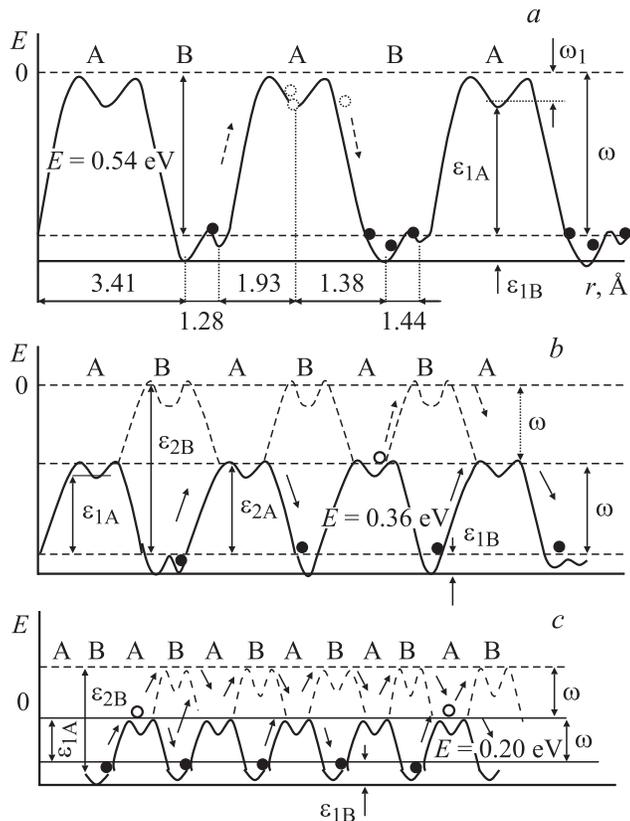


Рис. 1. Схематическое изображение одномерной модели потенциального рельефа канала проводимости $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ для различных фазовых состояний. *a* — сегнетоэлектрическая α -фаза, *b* — суперионная β -фаза, *c* — суперионная γ -фаза. Темными кружками обозначены ионы натрия, заселяющие глубокие ямы В и участвующие в прыжковой проводимости, светлыми кружками — ионы натрия, заселяющие мелкие ямы А и участвующие в пролетной проводимости. Каналы для осуществления прыжковой проводимости показаны сплошными линиями, а для реализации пролетной проводимости — штриховыми потенциальными барьерами. Стрелками обозначены траектории движения ионов проводимости.

ионов потенциальными ямами, а также к выбрасыванию их из этих ям. Глубина таких ям должна быть достаточно мала, чтобы поглощение ионом фонона тепловой энергии могло привести к выбросу иона из ямы. С этой точки зрения проводимость в $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ можно представить как процесс миграции ионов натрия вдоль канала проводимости с одновременным взаимодействием с фононами, приводящим к поглощению и излучению фононов ионами. Безусловно, не любое взаимодействие иона с фононом приводит к его захвату полостью или его выбросу из полости. Однако характерной особенностью проводимости в $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ являются именно эти процессы [10]. Будем называть эту проводимость прыжковой по аналогии с прыжковой проводимостью электронов в полупроводниках. Однако в случае электронов в качестве носителей тока в полупроводниках перескоки осуществляются путем туннелирования электронов из одного состояния в другое. Термин „прыж-

ковый механизм проводимости“ применяется как раз для описания перескоков электронов. В случае ионной проводимости вероятность туннелирования иона из одной ямы в другую очень мала и перескоки происходят по классическому сценарию: ион, локализованный в яме, поглощает фонон с энергией, не меньшей, чем глубина ямы, выскакивает из ямы и движется свободно до столкновения, в результате которого он излучает фонон и локализуется в какой-либо яме. Так что в нашем случае этот термин просто удобное обозначение определенного движения ионов.

Взаимодействие иона с фононом можно представить с помощью диаграммы, приведенной на рис. 2. Пусть ион натрия с импульсом \mathbf{p}_B и энергией ε_B , расположенный на дне потенциальной ямы В, совершает скачок из этой ямы в результате поглощения фонона с импульсом \mathbf{q} и энергией ω так, как показано на рис. 2, *a*. При этом изменение импульса $\mathbf{p}_B \rightarrow \mathbf{p}$ и энергии $\varepsilon_B \rightarrow \varepsilon_p$ взаимодействующего иона происходит в соответствии с законами сохранения импульса и энергии. При поглощении фонона с импульсом \mathbf{q} и энергией ω имеем

$$\mathbf{p}_B + \mathbf{q} = \mathbf{p}, \quad (1a)$$

$$\varepsilon_B + \omega = \varepsilon_p, \quad (1b)$$

где $\varepsilon_B < 0$, $\omega > 0$, $\varepsilon_p > 0$.

Для перехода иона с энергией ε_p и импульсом \mathbf{p} в яму В ему необходимо испустить часть энергии, и мы можем записать

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_B + \mathbf{q}, \quad (2a)$$

$$\varepsilon_p = \varepsilon_B + \omega, \quad (2b)$$

т. е. реализуется процесс, обратный описываемому выражениями (1a), (1b). Подобные (1a), (1b) и (2a), (2b) соотношения можно записать и для ям А. Можно предположить существование переходов между ямами А–А,

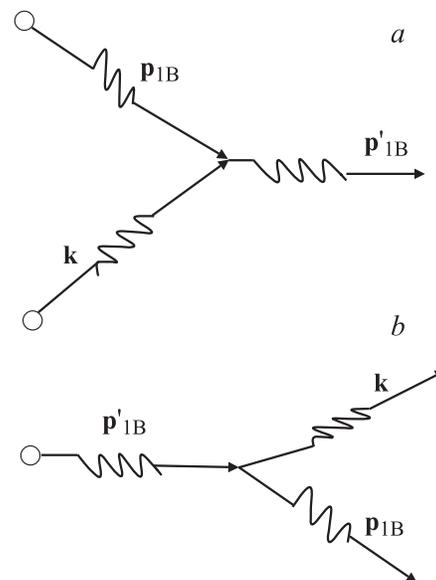


Рис. 2. Схемы рассеяния иона натрия на фононах. *a* — процесс поглощения фонона ионом, *b* — процесс испускания фонона ионом.

В–В и А–В. Однако следует учесть, что не любое взаимодействие с фононом будет представлять собой процесс (2а), (2б), в результате которого ион локализуется в яме А. В канале ям А между вылетом иона из ямы и локализацией его в другой яме может произойти много столкновений, пока одно из этих столкновений с фононом не совпадает с процессом (2а), (2б). Причем яма А, в которой локализуется ион, не обязательно будет соседней с ямой В, из которой этот ион вылетел. Таким образом, процессы локализации и делокализации иона в ямах А и В являются случайными. Для дальнейшего рассмотрения важно подчеркнуть, что между двумя последовательными локализациями в каналах ям А–А, В–В и А–В ион может испытать много столкновений с фононами. Следует также подчеркнуть, что ионы, участвующие в токовом движении, представляют собой невырожденный газ. Кроме того, заметим, что важно не то, между какими ямами совершает прыжки ион, а то, какое число ионов окажется в свободном состоянии в результате этих прыжков, инициированных фононами.

В суперионниках β - и γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в отличие от α -фазы механизм проводимости видоизменяется в результате структурных изменений при переходе из одной фазы в другую, обеспечивая аномально высокую проводимость. При фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$ моноклинные искажения кристаллического каркаса практически снимаются [3], что приводит к снижению потенциального рельефа канала проводимости для β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, уничтожению статистических натриевых диполей и более равномерному заселению катионов натрия по полостям А и В (так, как это показано на рис. 1, б). Согласно данным [4,6] три четверти катионов натрия заселяют ямы В и только одна четвертая часть заполняет ямы А. Факт существования сверхструктурных искажений в β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [3,5] отражен на рис. 1, б наличием в отдельных полостях В кристаллического каркаса упорядоченных состояний катионов натрия. Следует отметить, что катионы натрия, расположенные в глубоких ямах В, как и прежде, могут принять участие в прыжковой проводимости, причем снижение барьера облегчает этот процесс. Однако энергетический уровень мелких ям А близок к нулю вследствие снятия моноклинных искажений. В результате поглощения фонона вероятность перехода таких катионов в свободное состояние существенно возрастает. Кроме того, вследствие практического исчезновения ям А длина пролета между двумя последовательными локализациями в ямах В увеличивается, причем уменьшение глубины ям В сокращает очевидно, и время самой локализации. Таким образом, при наличии электрического поля в β -фазе возникает механизм проводимости, который можно назвать пролетным механизмом. Этого канала проводимости нет в α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. По всей вероятности, именно благодаря включению пролетного механизма проводимость этой фазы повышается почти на два порядка при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$.

Дальнейший скачок проводимости при переходе в γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [9] можно связать, согласно [5], с полным снятием моноклинных искажений кристаллической

структуры в результате фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$, что соответствует очередному снижению потенциального барьера, установлению регулярного рельефа канала проводимости и равномерному заселению всех катионов натрия по ямам А и В совместно с вакансиями, что отражено на рис. 1, с. При этом соотношение концентраций катионов натрия, заселяющих ямы А и В остается тем же, что и в β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. В этом случае, так же как и в случае β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, возможна реализация прыжкового (для ионов натрия, находящихся в ямах В) и пролетного (для ионов натрия, находящихся в ямах А) механизмов проводимости. При этом действие обоих механизмов проводимости в γ -фазе будет гораздо более эффективным: прыжкового — вследствие снижения потенциального барьера между ямами А и В и уничтожения упорядоченных состояний, а пролетного — из-за снижения глубины ям А.

Следовательно, в СИП данного типа проводимость связана как с прыжковым, так и с пролетным механизмом. Не исключено, что аналогичный механизм проводимости реализуется и в других СИП. В пользу этого заключения свидетельствуют данные, установленные в [1,2], где показано, что в α -AgI отношение времен пролета τ_f и „оседлой жизни“ иона серебра в потенциальной яме τ_s порядка единицы. Однако для установления вклада каждого механизма в общую суперионную проводимость необходимо проанализировать кинетические коэффициенты и параметры проводимости.

Перейдем от качественного анализа приведенного выше, к кинетическому описанию. Как известно, описание системы на основе кинетического уравнения возможно, когда система является стохастической. Рассматриваемая система ионов, безусловно, является стохастической, поскольку, во-первых, является многочастичной, а во-вторых, взаимодействует с тепловыми фононами, распределение которых подчиняется статистике Бозе–Эйнштейна. При наличии внешнего электрического поля очень часто средняя скорость направленного движения носителей заряда существенно меньше их средней тепловой скорости при разумном значении температуры. Однако это соотношение между направленной и тепловой скоростями не является обязательным требованием применимости стохастического подхода, но, если это соотношение выполняется, мы всегда имеем дело со стохастической системой. Что касается прыжкового механизма проводимости ионов, то, как уже отмечалось выше, здесь реализуется классический сценарий, когда ион попадает в яму не вследствие туннелирования, которое имеет место для электронов в полупроводниках, а в результате столкновения свободного иона с фононом.

Рассмотрим кинетическое уравнение, учитывающее дрейф ионов проводимости, их столкновение с фононами при наличии внешнего электрического поля \mathbf{E} ,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + e\mathbf{E} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = I_c(\mathbf{p}), \quad (3)$$

где $f \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ — функция распределения ионов проводимости, $I_c(\mathbf{p})$ — интеграл ион-фононных столк-

новений. При записи интеграла столкновений введем следующие упрощения.

а) Пренебрежем столкновениями ионов проводимости друг с другом, поскольку их плотность на два-три порядка меньше плотности ионов решетки.

б) Будем полагать, что поведение ионов проводимости подчиняется классической статистике, что, очевидно, оправдано, если иметь в виду их массу.

с) Рассмотрение взаимодействия ионов проводимости с остальными частицами кристаллической решетки будем вести в терминах взаимодействия ионов с фононами, подчиняющихся квантовой статистике.

Важно отметить, что пренебрежение столкновениями ионов проводимости друг с другом приводит, как показано далее, к линейному интегралу столкновений. Необходимо также отметить, что проводимость в данном случае определяется ионами, находящимися в свободном состоянии. Структура интеграла столкновений определяется балансом ионов проводимости в элементе фазового объема $d\mathbf{p}d\mathbf{r}$ вблизи точки (\mathbf{p}, \mathbf{r}) : 1) ионы попадают в этот объем из ям А и В при поглощении соответствующих фононов, а также при взаимодействии с фононами из других фазовых объемов; 2) ионы покидают этот объем при испускании фононов и попадают при этом в ямы А и В, а также уходят в другие фазовые объемы. На рис. 3 показана схема, иллюстрирующая этот баланс. Интеграл столкновений принимает вид

$$I_c(\mathbf{p}) = \sum_{q, p_A} [Z(\mathbf{p}_A, \mathbf{q}; \mathbf{p}) N_A n(\mathbf{q}) \delta(\varepsilon_A + \omega - \varepsilon_p) - W(\mathbf{p}; \mathbf{p}_A, \mathbf{q}) f(\mathbf{p}) \delta(\varepsilon_p - \varepsilon_A - \omega)] + \sum_{q, p_B} [Z(\mathbf{p}_B, \mathbf{q}; \mathbf{p}) N_B n(\mathbf{q}) \delta(\varepsilon_B + \omega - \varepsilon_p) - W(\mathbf{p}; \mathbf{p}_B, \mathbf{q}) f(\mathbf{p}) \delta(\varepsilon_p - \varepsilon_B - \omega)] + \sum_q \left[\int d\mathbf{p}' Z(\mathbf{p}', \mathbf{q}; \mathbf{p}) n(\mathbf{q}) f(\mathbf{p}') \delta(\varepsilon_{p'} + \omega - \varepsilon_p) - \int d\mathbf{p}' W(\mathbf{p}; \mathbf{p}', \mathbf{q}) f(\mathbf{p}') \delta(\varepsilon_p - \varepsilon_{p'} - \omega) \right], \quad (4)$$

где $Z(\mathbf{p}_A, \mathbf{q}; \mathbf{p})$, $Z(\mathbf{p}_B, \mathbf{q}; \mathbf{p})$ и $Z(\mathbf{p}', \mathbf{q}; \mathbf{p})$ — коэффициенты, пропорциональные вероятностям перехода в элемент фазового объема $d\mathbf{p}d\mathbf{r}$ вблизи точки (\mathbf{p}, \mathbf{r}) при поглощении ионом в яме А с импульсом \mathbf{p}_A и энергией ε_A фонона с импульсом \mathbf{q} и энергией ω , поглощении ионом в яме В с импульсом \mathbf{p}_B и энергией ε_B фонона с импульсом \mathbf{q} и энергией ω , поглощении свободным ионом с импульсом \mathbf{p}' и энергией $\varepsilon_{p'}$ фонона с импульсом \mathbf{q} и энергией ω соответственно; $W(\mathbf{p}; \mathbf{p}_A, \mathbf{q})$, $W(\mathbf{p}; \mathbf{p}_B, \mathbf{q})$ и $W(\mathbf{p}; \mathbf{p}', \mathbf{q})$ — вероятности ухода из элемента фазового объема $d\mathbf{p}d\mathbf{r}$ вблизи точки (\mathbf{p}, \mathbf{r}) при излучении фонона с импульсом \mathbf{q} и энергией ω и попадании иона с импульсом \mathbf{p}_A и энергией ε_A в яму А, попадании иона с импульсом \mathbf{p}_B и энергией ε_B в яму В и переходе в свободное состояние с импульсом \mathbf{p}' и энергией $\varepsilon_{p'}$

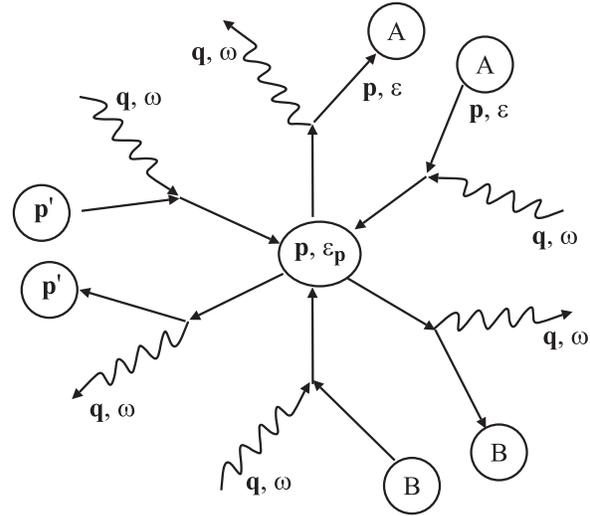


Рис. 3. Схема баланса ионов в фазовом объеме $d\mathbf{p}d\mathbf{r}$.

соответственно; N_A и N_B — число ям А и В в единице объема, $n(\mathbf{q})$ — функция распределения фононов, которую будем рассматривать как равновесную, полагая токовое движение ионов слабым возмущением системы. В выражении (4) δ -функции означают сохранение энергии в соответствующих процессах взаимодействия. Здесь и далее для простоты будем рассматривать стационарный и пространственно однородный случай.

В интеграле столкновений (4) первое, третье и пятое слагаемые определяют процессы прихода ионов в элемент фазового объема $d\mathbf{p}d\mathbf{r}$ вблизи точки (\mathbf{p}, \mathbf{r}) из ям А, В или из другого элемента фазового объема соответственно в результате поглощения фонона; второе, четвертое и шестое слагаемые определяют процессы ухода ионов из выделенного элемента фазового объема в ямы А и В или другой элемент фазового объема соответственно в результате излучения ионом фонона. Характерной особенностью интеграла столкновений (4) является, как видно, его линейность относительно функции распределения ионов $f(p)$. Это связано с возможностью пренебрежения непосредственным взаимодействием ионов проводимости друг с другом. Взаимодействие ионов проводимости друг с другом происходит через взаимодействие их с фононами.

Объединив в (4) слагаемые, не зависящие и пропорциональные $f(p)$, запишем интеграл столкновений в виде

$$I_c(\mathbf{p}) = \sum_q [Q_q - R_q f(\mathbf{p})], \quad (5)$$

где

$$Q_q = \sum_{p_A} Z(\mathbf{p}_A, \mathbf{q}; \mathbf{p}) N_A n(\mathbf{q}) \delta(\varepsilon_A + \omega - \varepsilon_p) + \sum_{p_B} Z(\mathbf{p}_B, \mathbf{q}; \mathbf{p}) N_B n(\mathbf{q}) \delta(\varepsilon_B + \omega - \varepsilon_p) + \int d\mathbf{p}' Z(\mathbf{p}', \mathbf{q}; \mathbf{p}) n(\mathbf{q}) f(\mathbf{p}') \delta(\varepsilon_{p'} + \omega - \varepsilon_p), \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
R_{\mathbf{q}} = & \sum_{\mathbf{p}_A} W(\mathbf{p}; \mathbf{p}_A, \mathbf{q}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_A - \omega) \\
& + \sum_{\mathbf{p}_B} W(\mathbf{p}; \mathbf{p}_B, \mathbf{q}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_B - \omega) \\
& + \int d\mathbf{p}' W(\mathbf{p}; \mathbf{p}', \mathbf{q}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}'} - \omega). \quad (7)
\end{aligned}$$

В состоянии равновесия интеграл столкновений равен нулю

$$I_c(\mathbf{p}) = 0. \quad (8)$$

Отсюда сразу получаем

$$Q_{\mathbf{q}} = f_0(\mathbf{p}) R_{\mathbf{q}}. \quad (9)$$

Подставив (9) в интеграл столкновений (5), получим

$$I_c(\mathbf{p}) = -\frac{f(\mathbf{p}) - f_0(\mathbf{p})}{\tau}, \quad (10)$$

где

$$\tau = \left(\sum_{\mathbf{q}} R_{\mathbf{q}} \right)^{-1} \quad (11)$$

имеет смысл времени релаксации импульса. Таким образом, принятое приближение для интеграла столкновений (4) — пренебрежение столкновениями ионов проводимости друг с другом — по существу представляет собой приближение времени релаксации (τ -приближение).

В пространственно однородном случае при наличии однородного электрического поля в τ -приближении плотность тока j определяется величиной $f_1(\mathbf{p}) = f(\mathbf{p}) - f_0(\mathbf{p})$ (см., например, [12]), причем

$$f_1(\mathbf{p}) = eE\tau \frac{\partial f_0(\mathbf{p})}{\partial p_x}, \quad (12)$$

а $j_x = \sigma E$ с проводимостью σ , равной (предполагается, что электрическое поле E направлено вдоль x)

$$\sigma = \frac{n_i e^2 \tau}{m_i}, \quad (13)$$

где n_i и m_i — концентрация ионов и масса иона проводимости. Здесь τ описывается формулой (11). Поскольку проводимость определяется временем релаксации и концентрацией ионов проводимости, рассмотрим более детально структуру выражения (11) и процессы, приводящие к изменению n_i . Введем обозначения

$$\frac{1}{\tau_A} = \sum_{\mathbf{p}_A} W(\mathbf{p}; \mathbf{p}_A, \mathbf{q}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_A - \omega), \quad (14)$$

$$\frac{1}{\tau_B} = \sum_{\mathbf{p}_B} W(\mathbf{p}; \mathbf{p}_B, \mathbf{q}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_B - \omega), \quad (15)$$

$$\frac{1}{\tau_{p'}} = \int d\mathbf{p}' W(\mathbf{p}; \mathbf{p}', \mathbf{q}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}'} - \omega). \quad (16)$$

Величины τ_A , τ_B и $\tau_{p'}$, очевидно, имеют смысл соответствующих времен релаксации при условии наличия,

например, только канала ям А и отсутствия двух других и т.д. Тогда общее время релаксации τ определяется, как легко видеть, следующим образом:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_{p'}} \quad (17a)$$

или

$$\tau = \frac{\tau_A \tau_B \tau_{p'}}{\tau_A \tau_B + \tau_A \tau_{p'} + \tau_B \tau_{p'}}. \quad (17b)$$

Отсюда следует, что суммарное время релаксации определяется самым малым из трех времен τ_A , τ_B и $\tau_{p'}$. Легко понять, что для всех трех фаз (α -, β -, γ -фаз) $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ существует иерархия времен релаксации $\tau_{p'} < \tau_A < \tau_B$. В случае α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, когда ямы А и В достаточно глубокие, суммарное время релаксации τ определяется временем $\tau_{p'}$. Однако величина концентрации n_i определяется только каналами проводимости, связанными с ямами А и В. Уравнение для концентрации ионов проводимости n_i имеет вид

$$\frac{dn_i}{dt} = k_A N_A n_q - K_A n_i + k_B N_B n_q - K_B n_i, \quad (18)$$

где k_A , k_B , K_A и K_B — соответствующие коэффициенты скорости процессов выхода иона из ямы А и В при поглощении фонона и локализации иона в яме А и В при излучении фонона. Эти коэффициенты скоростей процессов определяются соответствующими вероятностями процессов Z и W .

$$k_A = \frac{1}{n_i} \sum_{\mathbf{p}_A, \mathbf{q}} \int d\mathbf{p} Z(\mathbf{p}_A, \mathbf{q}; \mathbf{p}) n(\mathbf{q}) \delta(\varepsilon_A + \omega - \varepsilon_{\mathbf{p}}),$$

$$K_A = \frac{1}{n_i} \sum_{\mathbf{p}_A, \mathbf{q}} \int d\mathbf{p} W(\mathbf{p}; \mathbf{p}_A, \mathbf{q}) f(\mathbf{p}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_A - \omega).$$

Аналогично выглядят выражения для k_B и K_B . Стационарное решение уравнения (18) имеет вид

$$n_{i0} = \frac{k_A N_A + k_B N_B}{K_A + K_B}. \quad (19)$$

Далее для проводимости σ (13) будем вместо n_i иметь в виду это стационарное значение n_{i0} (19). Согласно [9], проводимость α -фазы при $T = 290$ К составляет $\sigma_{\alpha} = 2.6 \cdot 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $n_{i0} \approx 10^{22} \text{cm}^{-3}$, и для времени релаксации этой фазы получаем оценку

$$\tau = \frac{\sigma_{\alpha} m}{n_{i0} e^2} = 2.6 \cdot 10^{-7} \text{ s}, \quad (20)$$

что близко к значению $\tau = 8.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, обнаруженному экспериментально из диэлектрических характеристик ($tg \delta(\lg \omega)$) и приведенному в [13]. Время, определяемое (20), близко к $\tau_{p'}$.

Согласно данным [9], для β -фазы при $T = 350 \text{ K}$ $\sigma_\beta = 1.9 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, поэтому время релаксации τ равно

$$\tau = \frac{\sigma_\beta m}{n_{i0} e^2} = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}. \quad (21)$$

Это время релаксации близко к значению $\tau = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, установленному в [13] из диэлектрических характеристик. Отсюда следует, что времена релаксации для α - и β -фаз $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ различаются на два порядка. Это может быть объяснено тем, что в β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ канал локализации ионов, связанный с ямами А, становится менее существенным, при этом глубина ям В также уменьшается. Следовательно, релаксационные процессы, обусловленные взаимодействием в \mathbf{p}' -канале, установились.

В случае β -фазы они определяются более медленными процессами, связанными с ямами А и В. При этом время релаксации τ_β будет определяться следующим образом:

$$\frac{1}{\tau_\beta} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B}. \quad (22)$$

Поскольку очевидна иерархия между τ_A и τ_B ($\tau_A < \tau_B$), оценка (21) дает τ_A . С точки зрения механизма проводимости в случае β -фазы $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ можно говорить о включении пролетного механизма, обусловленного существенным уменьшением глубины ям А.

По сравнению с β -фазой в суперионной фазе γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ глубина ям А и В становится еще меньше, локализация катионов натрия в ямах А несущественна и релаксационный процесс, связанный с каналом ям В, происходит на фоне достижения равновесия по двум другим каналам. При $T = 570 \text{ K}$ $\sigma_\gamma = 2.5 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, а время релаксации равно

$$\tau = \frac{\sigma_\gamma m}{n_{i0} e^2} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}. \quad (23)$$

По всей видимости это время релаксации — τ_B . В γ -фазе $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ эффективность пролетного механизма проводимости еще более увеличивается.

Очевидно, что аналогичный механизм проводимости имеет место в фосфатах натрия-железа и натрия-хрома, близких по составу, свойствам и структуре к $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$.

Список литературы

- [1] Физика суперионных проводников/ Под ред. М.Б. Саламона. Зинантне, Рига. (1982).
- [2] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионные проводники. Наука, М. (1992).
- [3] Б.И. Лазорьяк, В.Б. Калинин, С.Ю. Стафанович, В.А. Ефремов. ДАН СССР **250**, 4, 861 (1980).
- [4] S.Yu. Stefanovich, V.B. Kalinin, A. Nogai. Ferroelectrics **55**, 1–4, 325 (1983).
- [5] M. de la Rochere, F. d'Yvoire, G. Collin, R. Comes, J.P. Boilot. Solid State Ionics **9–10**, 825 (1983).

- [6] M. d'Yvoire, E. Pintard-Screpel, E. Bretey, M. de la Rochere. Solid State Ionics **9–10**, 831 (1983).
- [7] E.P. Haritonova, V.I. Voronkova, V.K. Yanovdkii, S.Yu. Stefanovich, A.V. Mosunov. Ferroelectrics **221**, 1, 73 (1999).
- [8] Т.Ю. Лосевская, Е.П. Харитоновна, В.И. Воронкова, В.К. Яновский, С.Ю. Стефанович, Н.И. Сорокина, В.И. Симонов. Кристаллография **44**, 1, 95 (1999).
- [9] А.С. Ногай. Вестн. Омск. ун-та **2**, 19 (2001).
- [10] А.С. Ногай, К.Н. Югай. Вестн. Омск. ун-та **4**, 26 (2002).
- [11] В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович, А. Ногай. Неорган. материалы **22**, 1, 107 (1986).
- [12] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М. (1978).
- [13] А.С. Ногай, Д.Г. Кирчев, М.Д. Чайка. Вестн. науки ААУ им. С. Сейфуллина **11**, 5, 313 (2000).