

УДК 534.242

РЕЗОНАНС ЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ И СУПЕРИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$

М. Е. Компан

Для объяснения большой совокупности экспериментальных данных по суперионной проводимости в семействе материалов $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ предлагается модель, учитывающая согласованность динамических параметров жесткой и «расплавленной» подрешеток. Основываясь на самых общих свойствах колебательных систем, модель позволяет объяснить согласованное изменение показателя экспоненты и предэкспоненциального множителя, часто встречающегося в системах с диффузионным характером движения и носящее общее название «компенсационного закона».

При исследовании семейства суперионных редкоземельно-натриевых силикатов с общей формулой $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ была выявлена нетривиальная зависимость параметров суперионной проводимости от типа редкоземельного иона (RE), включенного в кристаллическую решетку. Было обнару-

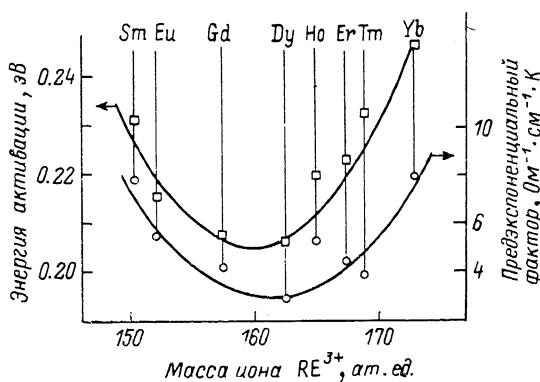


Рис. 1. Энергия активации и предэкспоненциальный фактор ионной проводимости материалов суперионного семейства $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$.

График построен по материалам работы [1].

жено, что определяемые из экспериментальных данных по обычному для диффузионной проводимости σ закону Аррениуса $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_{\text{акт}}/kT)$ энергия активации $E_{\text{акт}}$ и предэкспоненциальный фактор σ_0 ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}$) немонотонно зависят от номера редкоземельного элемента, входящего в соединение. При этом энергия активации проводимости имеет минимум вблизи середины ряда лантаноидов, уменьшаясь по сравнению со своим значением на краях примерно на 15%; предэкспоненциальный фактор σ_0 также минимален вблизи середины ряда, где он в ~ 2 раза меньше, чем для веществ с редкоземельными ионами начала и конца ряда лантаноидов [1] (рис. 1).

Обнаруженная зависимость представляет исключительный интерес, так как относится к наименее понятному до сих пор аспекту природы суперионного состояния — к вопросу о взаимном соответствии жесткой

решетки и подвижных ионов в суперионных проводниках. Общеизвестно, что носителем заряда должен быть катион малого размера с внешней оболочкой благородного газа, а число позиций в кристаллической решетке для таких катионов должно существенно превышать число самих катионов. В ряде работ, например [2, 3], предложены полумпирические критерии оценки возможности возникновения суперионной проводимости в конкретных веществах. Тем не менее, поскольку суперионные проводники, как правило, уникальны даже среди родственных им веществ, материалов для обобщений явно недостаточно и предлагаемые критерии оказывались малоприменимыми за пределами того класса веществ, на примере которого они сформулированы. В случае $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ суперионная проводимость наблюдалась в большом ряде изоструктурных соединений, и это давало основание надеяться выявить систематические закономерности и их причины.

Рентгеноструктурными исследованиями было показано, что в этих веществах редкоземельные ионы в решетке заключены в правильные кислородные октаэдры. Сами октаэдры расположены в непосредственной близости от критических точек на путях диффузии катионов Na^+ — точек расположения максимальных потенциальных барьеров. Однако корреляции между структурными параметрами данного семейства и обсуждаемыми зависимостями обнаружено не было [1, 4]. Было сделано предположение, что эти зависимости есть результат какого-то отличия в характере связи электронных оболочек различных ионов RE^{3+} . Как возможное следствие, проводимость в этом случае должна была бы зависеть от состояния $4f$ -оболочки и, в частности, от освещения. Эксперименты, проведенные нами на высоком уровне чувствительности, этого эффекта не обнаружили. Ряд результатов наших оптических и магнитных экспериментов [5] также может быть интерпретирован как свидетельство отсутствия влияния электронной $4f$ -оболочки на ионную проводимость в веществе. Собственно механизм влияния глубоко заэкранированной (в том числе и октаэдром кислородных лигандов) электронной оболочки редкоземельного иона на суперионную проводимость в любом случае оставался бы непонятным.

В основе предлагаемого в данной работе объяснения лежит обычный механизм диффузионной проводимости, при котором вероятность перескока ν из ямы в яму предполагается пропорциональной $\nu \sim \nu_0 \exp \times \times (-E_{\text{арт}}/kT)$, где ν_0 — предэкспоненциальный фактор порядка частоты колебаний частицы в яме, $E_{\text{арт}}$ — активационный барьер или высота стенок ямы. Мы покажем, что обсуждаемая зависимость может быть естественным образом связана с взаимодействием локальных колебаний жесткой и «расплавленной» подрешеток. Поскольку кристаллическая решетка соединений $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ достаточно сложна (18 формульных единиц в элементарной ячейке), мы будем рассматривать упрощенную модель, предполагая, однако, достаточно близкое ее соответствие с характером перескоков катионов Na^+ в критической точке пути диффузии (из так называемой позиции $\text{Na}4$ через максимальный потенциальный барьер).

Пусть катион проводимости и ион жесткой решетки совершают малые гармонические колебания относительно их положений равновесия и пусть существует взаимодействие между осцилляторами. Гамильтониан системы двух осцилляторов запишется как

$$H = \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_y^2}{2m_y} + \frac{K_x X^2}{2} + \frac{K_y Y^2}{2} + UXY. \quad (1)$$

Здесь X , Y — координаты первого и второго иона соответственно относительно положений равновесия; M_x , M_y — массы ионов; K_x , K_y — силовые константы в соответствующих параболических ямах. Последний член в выражении (1) описывает взаимодействие между колеблющимися ионами вне зависимости от его конкретной природы. Из теории колебаний известно, что взаимодействие между осцилляторами ($V \neq 0$) приводит к тому, что величины

$$\omega_{0x} = \sqrt{K_x/m_x}, \quad \omega_{0y} = \sqrt{K_y/m_y}$$

уже не будут являться собственными частотами системы. Для случая (1) частоты малых нормальных колебаний системы определяются выражением

$$\omega_{12}^2 = \frac{\omega_{0x}^2 + \omega_{0y}^2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_{0x}^2 - \omega_{0y}^2)^2 + \frac{U^2}{m_x m_y}}, \quad (2)$$

для случая слабого взаимодействия достаточно далеко от резонанса ответ может быть представлен в виде

$$\omega_{12}^2 = \begin{cases} \omega_{0x}^2 + U^2/2 (\omega_{0x}^2 - \omega_{0y}^2) m_x m_y, \\ \omega_{0y}^2 - U^2/2 (\omega_{0x}^2 - \omega_{0y}^2) m_x m_y. \end{cases} \quad (3)$$

Полученные формулы описывают известное явление «антипересечения уровней». Физический смысл решения (2) наиболее прост в случае резонанса ($\omega_{0x} = \omega_{0y}$). При этом формулы (2) предельно упрощаются

$$\omega_{\text{рез}}^2 = \omega_0^2 \pm U/2 \sqrt{m_x m_y}. \quad (4)$$

Легко проверить, что в этом случае новыми типами колебаний являются синфазное и противофазное колебания ионов. Из (2)–(4) видно, что частота одного из типов колебаний вне зависимости от конкретной природы взаимодействия (и знака константы) будет меньше исходной.

Для анализа влияния взаимодействия осцилляторов на энергию активации диффузии необходимо перейти к рассмотрению потенциальной энергии подвижных катионов в кристалле (одночастичных потенциальных функций $\varphi_{\text{Na}^+}(X)$). Учтем найденное изменение собственных частот и введем поправку к эффективному коэффициенту жесткости потенциальной ямы для подвижного катиона. Поскольку в нашем случае редкоземельный катион не находится в первой координационной сфере для Na^+ , а отделен от него слоем кислородных лигандов, учет взаимодействия на уровне поправок является обоснованным. Как видно из рис. 2, уменьшение частоты колебаний неразрывно связано с понижением потенциала на периферии ямы. Разность одночастичных потенциалов исходной и модифицированной ям в некоторой точке $x = X_0$ на периферии ямы с учетом (3) запишется

$$\Delta\varphi_{\text{Na}^+} = (\omega_1^2 - \omega_{0x}^2) \frac{m_x X_0^2}{2} = \frac{U^2 X_0^2}{2m_y (\omega_{0x}^2 - \omega_{0y}^2)}. \quad (5)$$

Как следует из полученной формулы, это понижение имеет резонансный характер. Представляется очевидным, что взаимодействие не может быть ограничено параболической частью потенциальной ямы и, следовательно, понижение потенциала на периферии ямы будет отслеживаться некоторым понижением и в области барьера. Однако, поскольку выражение (5) соответствует гармоническому приближению, им нельзя пользоваться для получения величины понижения активационного барьера. Поэтому для оценки этой величины найдем изменение потенциала катионов Na^+ в позиции Na4 при смещении катиона RE^{3+} от равновесия на величину порядка амплитуды тепловых колебаний. Считая, что взаимодействие двух катионов имеет преимущественно кулоновский характер, воспользовавшись результатами [6] для типичной амплитуды тепловых колебаний $l = 0.01 \text{ \AA}$, и считая расстояние $\text{RE}^{3+} - \text{Na4} = 3.7 \text{ \AA}$ [7], получим

$$\Delta E_{\text{акт}} \simeq \frac{d\varphi_{\text{кул}}}{dr} l \simeq 30 \text{ мэВ},$$

что хорошо согласуется с наблюдавшимся значением понижения энергии активации по ряду лантаноидов (экспер. $E_{\text{акт}} = 40 \div 50 \text{ мэВ}$; рис. 1). Сравнение этой величины с энергией активации проводимости, например, иодида серебра (50 мэВ) указывает, что обсуждаемый механизм может играть существенную роль в феномене суперионной проводимости.

Таким образом, учет взаимодействия локальных осцилляторов приводит к появлению нового типа движения, характеризующегося уменьшением частоты колебаний иона-носителя заряда в потенциальной яме и понижением потенциальных барьеров на краях ямы. Дополнительно следует подчеркнуть, что речь не идет о стационарном понижении барьера. Эффект состоит в появлении согласованного с движением катиона Na^+ смещения одного из катионов жесткой решетки, приводящего к понижению барьера в моменты приближения подвижного катиона или, другими словами, к резонансно осциллирующему барьеру. Помимо значительного понижения

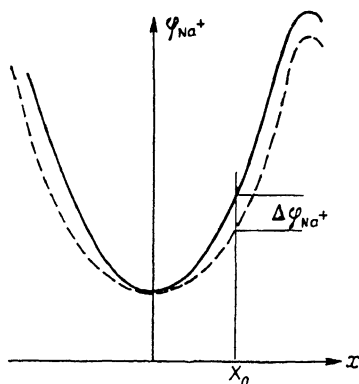


Рис. 2. Связь уменьшения частоты локальных колебаний и уменьшения энергии осциллирующей частицы на периферии параболической ямы.

энергии активации, модель резонансно осциллирующего барьера обладает еще одной существенной положительной особенностью. Понижение энергии активации происходит лишь для определенного сорта носителей, так как собственная частота их колебаний в минимумах потенциала зависит от их массы. Критическая зависимость ионного транспорта от типа подвижного катиона известна для многих суперионных проводников, однако общего объяснения этому явлению до сих пор не предлагалось.

Из полученных формул следует, что эффект имеет резонансный характер, возрастая при совпадении частот осцилляторов. При этом в каждом конкретном веществе суперионного семейства $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ собственные частоты колебаний предполагаются фиксированными. Поскольку систематических зависимостей структурных параметров обнаружено не было, естественно считать, что силовые константы в параболических потенциальных ямах не изменяются. Тем самым частоту колебаний подвижного иона Na^+ в различных материалах семейства $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ можно считать постоянной. Собственные частоты колебаний редкоземельных ионов, наоборот, должны систематически изменяться просто в силу изменения их массы. Попадание резонанса частот на середину ряда лантаноидов при этом представляется случайным; такое предположение должно быть обосновано.

Решеточные колебания в этом материале не изучались. Тем не менее оценку собственных частот колебаний катионов проводимости Na^+ (в потенциальной яме перед барьером) можно получить из карт электронной плотности подвижных ионов [7]. Результаты расчета потенциального рельефа $\varphi_{\text{Na}^+}(X)$ вдоль канала диффузии приведены на рис. 3. Константа

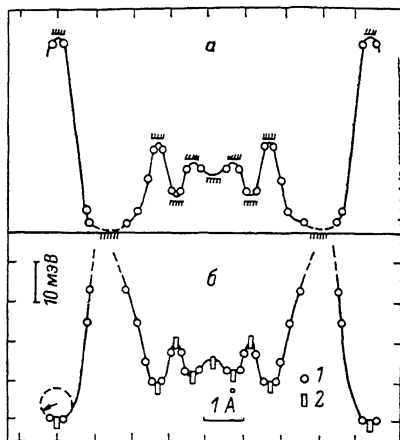


Рис. 3. Распределение плотности подвижных катионов вдоль пути диффузии в кристалле (по данным работы [7]) при 110 К (а) и рассчитанная в предположении больцмановского характера распределения катионов функция потенциальной энергии φ_{Na^+} подвижных катионов вдоль пути диффузии (б).

1 — расчетные точки; 2 — точки в экстремуме потенциала, для которых в исходных данных по плотности значение при расчете округлялось до 1/2 дискретного отсчета. Максимальные потенциальные барьеры не определены, так как плотность катионов в этой точке близка к 0.

жесткости в минимуме потенциала, соответствующем позиции $\text{Na}4$, оценена по радиусу кривизны ямы и приводит к собственной частоте колебаний порядка $5-10 \cdot 10^{12}$ Гц. Частоты колебаний редкоземельного иона в кислородном октаэдре в силу жесткости кислородно-редкоземельного октаэдра как фрагмента кристаллических решеток могут быть соотнесены с частотами соответствующих колебаний в других материалах. По данным [6], частоты колебаний с эффективным смещением редкоземельного иона лежат в области $200-600 \text{ см}^{-1}$ ($6-18 \cdot 10^{12}$ Гц). Учитывая, что число активных мод в этом диапазоне 5-6, вероятность близкого совпадения частот одной из мод колебаний RE^{3+} с частотой колебаний подвижного катиона весьма высока. Прямым подтверждением могла бы стать проверка зависимостей для $E_{\text{акт}}$ и σ_0 , аналогичных рис. 1, при замене исходного катиона проводимости катионом другой массы. При этом, если кристаллическая структура не испытывает существенных изменений, в соответствии с изменением массы носителя должен наблюдаться сдвиг зависимостей по номеру редкоземельного иона.

Необходимо отметить, что коррелированные изменения показателя экспоненты и предэкспоненциального множителя известны в целом ряде случаев, где имеется активационный перенос тяжелых частиц, в том числе в биологии, химии. Подобное поведение носит название «компенсационного закона» и обосновывается в термодинамической теории [8]. Модель, предложенная в настоящей работе, обеспечивает выполнение компенсационного закона, основываясь лишь на самых общих свойствах колебательных систем. Это позволяет надеяться, что данный механизм понижения барьеров широко распространен в различных системах с ионным транспортом.

Автор считает своим долгом поблагодарить Б. П. Захарченко за постоянное внимание к работе и поддержку.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Atovmjan L. O., Filipenko O. S., Ponomarev V. I., Leonova L. S., Ukshe E. A. // Sol. St. Ionics. 1984. V. 14. N 2. P. 137-142.
- [2] Andreoni W., Phillips J. C. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 12. P. 6456-6473.
- [3] Ogorelec Z. // Phys. St. Sol. B. 1982. V. 112. N 2. P. 621-625.
- [4] Атавмян Д. О., Филипенко О. С., Пономарев В. И. и др. // ДАН СССР. 1981. Т. 261. № 4. С. 871-877.
- [5] Компан М. Е., Венус Г. Б., Димитрова О. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2454-2458.
- [6] Поротников Н. В., Кондратов О. Н., Петров К. И. // Журн. неорг. хим. 1978. Т. 23. № 4. С. 892-898.
- [7] Пономарев В. И., Филипенко О. С., Чехлов А. Н., Атовмян Л. О. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 12. С. 1603-1610.
- [8] Рогинский С. З., Хаит Ю. Л. // ДАН СССР. 1963. Т. 153. № 1. С. 147-150.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
11 мая 1989 г.