

УДК 538.913

© 1990

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

А. А. Волков, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев, А. С. Ракитин

Развита феноменологическая модель, которая позволяет описать экспериментальные данные по частотной дисперсии функции диэлектрического отклика супериоников в широком диапазоне температур, включающем всю область суперионного состояния. В рамках предложенной модели получены значения микроскопических параметров, определяющих характер движения заряженных частиц, и произведен на основании этого сравнительный анализ механизмов проводимости в различных супериониках.

В изучении суперионной проводимости центральное место занимает проблема установления и адекватного описания температурно-частотного поведения функции диэлектрического отклика $\epsilon(\omega, T)$ суперионных проводников [1]. Решению этой задачи посвящено множество экспериментальных и теоретических работ, в которых шаг за шагом выявлялись особенности спектров $\epsilon(\omega, T)$, присущие суперионикам [1-8]. Своими исследованиями диэлектрических свойств супериоников на субмиллиметровых волнах мы также включились в это движение и дополнительно к уже имевшемуся экспериментальному материалу получили данные, позволившие, на наш взгляд, завершить построение панорамы $\epsilon(\omega, T)$ [9]. Главным итогом работы стал вывод об универсальности диэлектрического отклика супериоников на низких частотах, позволяющий абстрагироваться от свойств конкретных материалов и говорить о поведении $\epsilon(\omega, T)$ или проводимости $\sigma(\omega, T) = (-i/4\pi)\omega\epsilon(\omega)$ в обобщенном суперионике (рис. 1). Появление в веществе заметной статической проводимости σ_0 в таком представлении, как видно, является следствием широкомасштабного преобразования спектров: по мере увеличения температуры происходит перекачка потерь в спектре $\sigma(\omega)$ на низкие частоты, на ось ординат σ как бы набегает волна поглощения $\sigma(\omega)$, сколовшаяся с высокочастотного решеточного максимума (отклик так называемых поштычных колебаний). Достаточно ясен микроскопический механизм процесса — постепенное возрастание амплитуд движения ионов проводящей подсистемы и переход их из локализованных колебательных состояний в состояние диффузного движения.

В настоящей работе мы предлагаем феноменологическую модель, способную непрерывным образом описать экспериментально наблюдаемую трансформацию спектров $\sigma(\omega, T)$ и допускающую в отличие от ближайшего прототипа [8] ясную микроскопическую интерпретацию входящих в нее параметров.

Подобно тому, как это было сделано в работе [10] при анализе функции диэлектрического отклика непроводящих систем, используем в качестве исходного уравнение Онсагера [11], описывающее релаксацию системы из слабо неравновесного состояния [12]. Будем исходить из общей формы

$$(d/dt) \alpha = -\gamma^* A, \quad (1)$$

здесь γ^* — матрица кинетических коэффициентов; α — вектор состояния системы с компонентами x и p (координатой и импульсом); A — обобщенная сила, связанная с α соотношением [12]

$$A = \frac{1}{T} \frac{\partial R_{\min}}{\partial \alpha}, \quad (2)$$

где T — температура термостата ($k_B=1$); R_{\min} — минимальная работа, необходимая для перевода системы в неравновесное состояние

$$R_{\min} = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 [x - x_0]^2 \quad (3)$$

x_0 — мгновенное положение равновесия системы во внешнем электромагнитном поле $E(t)$

$$x_0 = eE(t)/(m\omega_0^2), \quad (4)$$

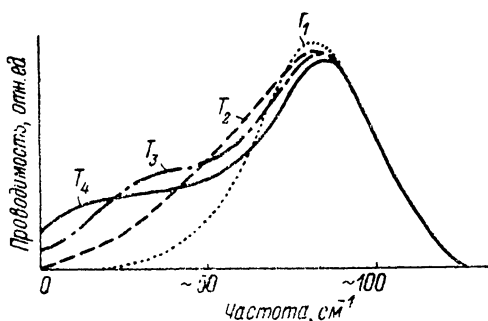
где m, e — масса и заряд носителей тока.

До сих пор на основании уравнения (1) исследовался динамический отклик систем с нулевой статической проводимостью [10], в которых равновесное состояние системы мыслилось в виде некоторой конфигурации неподвижных частиц ($x=\text{const}$). Описание различных типов движения осуществлялось путем задания соответствующего матричного элемента γ_{11}^* в матрице кинетических коэффициентов

$$\gamma^* = \begin{pmatrix} \gamma_{11}^* & -1 \\ 1 & m\gamma \end{pmatrix}.$$

Так, в частности, при $\gamma_{11}^*=0$ уравнения (1)–(4) описывают движение во внешнем поле гармонического осциллятора с собственной частотой ω_0 и затуханием γ .

Рис. 1. Изменение спектров динамической проводимости обобщенного суперионного проводника при изменении температуры. $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$.



Нам представляется возможным распространить метод Онсагера на случай проводящих материалов, включив в число рассматриваемых равновесных состояний, помимо $x=\text{const}$, состояние свободной частицы $\dot{x}=\text{const}$. При $\gamma_{11}^*=-1/(m\gamma)$, например, уравнения (1)–(4) приводят к классическому для проводящих материалов отклику типа Друде. В супериониках, как говорилось выше, статическая проводимость появляется в результате размытия в спектрах $\sigma(\omega)$ осцилляторного отклика. Таким образом, своей задачей мы могли бы считать нахождение вида γ_{11}^* , способного непрерывным образом описывать переход системы к предельным случаям $\gamma_{11}^*=0$ и $\gamma_{11}^*=1/(m\gamma)$. С этой целью обобщим уравнение Онсагера следующим образом:

$$\frac{d}{dt} \alpha = - \int_{-\infty}^t d\tau A(\tau) \gamma^*(t-\tau) \quad (5)$$

и зададим $\gamma^*(t)$ как

$$\gamma^*(t) = T \begin{pmatrix} -\exp(-t/\tau_R)/m\gamma\tau_R & -\delta(t) \\ \delta(t) & m\gamma\delta(t) \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Параметр τ_R в (6), очевидно, определяет характерное время локализации частиц. Уравнениям движения (5), (6) соответствуют потенциальная энергия V и диссипативная функция R , зависящие явно от времени

$$V(t) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 \left[x^2 - \frac{1}{\tau_R} \int_{-\infty}^t d\tau x^2(\tau) \exp\left(-\frac{t-\tau}{\tau_R}\right) \right], \quad (7)$$

$$R(t) = \frac{1}{2} m \left[\gamma \dot{x}^2 - \frac{\gamma'}{\tau_R} \int_{-\infty}^t d\tau \dot{x}^2(\tau) \exp\left(-\frac{t-\tau}{\tau_R}\right) \right], \quad (8)$$

где $\gamma' = \omega_0^2/\gamma$. Решение уравнений (5), (6) дает закон изменения со временем координаты x ($\dot{x} = p/m$) частицы, движущейся во внешнем электромагнитном поле $E = E_0 \exp(-i\omega t)$, в виде

$$x = x_1 \exp(-i\omega_1 t) + x_2 \exp(-i\omega_2 t) - \frac{ieE}{m\omega} \frac{1 - i\omega\tau_R}{\tau_R(\omega^2 - \omega_0^2) + i\omega(1 + \gamma\tau_R) + \gamma' - \gamma}, \quad (9)$$

где

$$\omega_{1,2} = -i \frac{1 + \gamma\tau_R}{2\tau_R} \pm \omega_0 \sqrt{1 - \frac{4\tau_R\gamma' + (1 - \gamma\tau_R)^2}{4\omega_0^2\tau_R^2}}, \quad (10)$$

$x_{1,2}$ — координаты, которые определяются начальными условиями задачи.

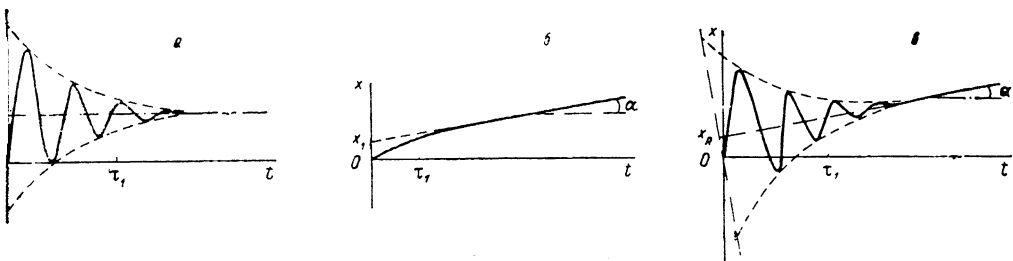


Рис. 2. График изменения под действием постоянного поля E_0 , включенного в момент $t=0$, координаты.

a — частицы в гармоническом потенциале, $x|_{t=0} = 0$, $x_\infty = eE_0/(m\omega_0^2)$, $\tau_1 = 2/\gamma$; b — друдевской частицы, $x|_{t=0} = 0$, $\text{tg } \alpha = eE_0/(m\gamma)$, $\tau_1 = 1/\gamma$; c — частицы в модели (5), (6), $x|_{t=0} = 0$, $x_\infty = eE_0\tau_R/(\gamma + \omega_0^2\tau_R - \gamma')$, $\text{tg } \alpha = eE_0/m(\gamma + \omega_0^2\tau_R - \gamma')$, $\tau_1^{-1} = \text{Im } \omega_{1,2}$.

Выясним характер движения частиц в нашей модели, сравнив (9) с соответствующим выражением $x(t)$ в модели Друде, описывающей динамику поведения во внешнем поле системы свободных независимых частиц $m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} = eE$, где γ — частота рассеяния на дефектах кристаллической решетки (постоянная термостата),

$$x_{Dr} = x_1 + x_2 \exp(-\gamma t) + i \frac{eE}{m\omega} \frac{1}{\gamma - i\omega}. \quad (11)$$

При $\omega=0$ движение под действием поля в (9) приобретает форму (11) $eE_0 t/(m\gamma)$ с γ , замещенным на $\gamma + \omega_0\tau_R - \gamma'$, свидетельствуя о том, что стационарный режим в (9) представляет собой диффузное движение. Новым свойством (9) по сравнению с (11) является колебательный закон выхода на установившееся движение $\dot{x} = \text{const}$ (рис. 2).

Исследуем теперь динамический отклик системы на внешнее поле. Для проводимости $\sigma(\omega) = ne\dot{x}(\omega)/E_0$, где n — концентрация частиц, имеем

$$\sigma = \frac{ne^2}{m} \frac{\gamma(1 - i\omega\tau_R)}{\gamma\tau_R(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\gamma(1 + \gamma\tau_R) + \gamma^2 - \omega_0^2}. \quad (12)$$

Проводимость в форме (12) удовлетворяет правилу сумм

$$\frac{m}{ne^2} \int_0^\infty d\omega \sigma'(\omega) = \frac{\pi}{2}, \quad \sigma = \sigma' + i\sigma''.$$

При $\tau_R=0$ выражение (12) приобретает форму отклика Друде

$$\sigma = \sigma_0 / (1 - i\omega\tau_{Dr}). \quad (13)$$

где $\sigma_0 = ne^2\tau_{Dr}/m$, $\tau_{Dr} = 1/(\gamma - \gamma')$.

Видно, что в нашей модели, помимо диссипации (γ), частицы имеют возможность приобретать энергию (γ') (см. также (8)). Таким образом, можно считать, что за время τ_R , в течение которого частица локализована, она со скоростью γ' получает энергию и в принципе становится способной преодолеть потенциальный барьер, т. е. диффундировать. Проинтегрировав по времени отрицательную часть $R(t)$ в (8), дающую скорость накопления частицей энергии, получим, что энергия, которую необходимо передать частице для ее делокализации, есть

$$V_0 = \tau_R \gamma' T. \quad (14)$$

В другом предельном случае $\tau_R \rightarrow \infty$ и выражение (11) преобразуется в отклик осциллятора

$$\sigma = -i \frac{ne^2}{m} \frac{\omega}{\omega_0^2 - i\omega\gamma - \omega^2}. \quad (15)$$

На рис. 3 в качестве иллюстрации приведены рассчитанные на основе (12) спектры $\sigma(\omega)$ для различных значений τ_R . Как видно, путем изменения одного параметра модель обеспечивает преобразование друдевского отклика в осцилляторный.

Не случайным, по нашему мнению, свойством выражения (12) является то, что при достаточно сильном затухании $\gamma > 2\omega_0$ оно сводится к разности двух друдевских релаксаторов

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{1 - i\omega\tau_1} - \frac{\sigma_2}{1 - i\omega\tau_2}, \quad (16)$$

где

$$\sigma_1 = \frac{ne^2}{m(\gamma_1 - \gamma_2)} \left(1 - \frac{\gamma_2}{\gamma - \gamma' + \tau_R \omega_0^2} \right), \quad \sigma_2 = \frac{ne^2}{m(\gamma_1 - \gamma_2)} \left(1 - \frac{\gamma_1}{\gamma - \gamma' + \tau_R \omega_0^2} \right),$$

$$\tau_{1,2} = \tau_{1,2}^{-1} = 2 \left[\gamma + 1/\tau_R \pm \{ (\gamma - 1/\tau_R)^2 - 4\gamma'(\gamma - 1/\tau_R) \}^{1/2} \right]^{-1}.$$

Принципиальное значение имеет сама возможность аналитически выразить $\sigma(\omega)$ в виде двух релаксационных форм. Второе слагаемое в (16) отражает факт существования в проводящей системе экранирования. На микроскопическом уровне это соответствует тому, что в системе кулоновски взаимодействующих подвижных частиц любое перемещение выделенной частицы с необходимостью сопровождается обратным по направлению током других частиц того же знака, стремящихся путем перераспределения восстановить флуктуационно нарушенную зарядовую плотность [13]. Динамические свойства такой системы определяются не только зарядом и инерцией одной частицы, как в друдевском случае ($\sigma_2=0$), но и свойствами экранирующего облака. Роль экранирования максимальна при $\omega=0$ и падает при увеличении частоты с характерным временем τ_2 . На низких частотах это определяет положительную дисперсию $\sigma(\omega)$.

Получим теперь микроскопические параметры движения заряженных частиц. Важным является вопрос о том, какая часть частиц, принадле-

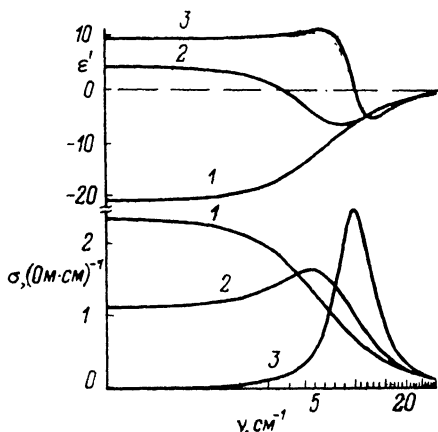


Рис. 3. Температурное преобразование спектров $\epsilon'(\nu)$ и $\sigma(\nu)$ ($\nu = \omega/2\pi c$) в рамках модели (12).

Время локализации $\tau_R = 0.17$ (1), 0.24 (2), 10^6 см (3), при $\omega_0 = 10$ см $^{-1}$, $\gamma = 6$ см $^{-1}$, $4\pi ne^2/m = 900$ см $^{-2}$.

к разности двух друдевских релаксаторов

жских подвижной системе, в данный момент времени деллокализована. Запишем уравнения баланса для локализованных N_l и деллокализованных N_d частиц

$$dN_d/dt = W_d N_l - W_l N_d, \quad dN_l/dt = -W_d N_l + W_l N_d, \quad (17)$$

где W_l , W_d — вероятности локализации и деллокализации частиц. Будем предполагать, что

$$W_l = 1 - \exp(-t/\tau_d), \quad W_d = 1 - \exp(-t/\tau_l), \quad (18)$$

τ_l (τ_d) — характерное время, в течение которого частица находится в локализованном (деллокализованном) состоянии. В равновесной системе $dN_d/dt = dN_l/dt = 0$ и, следовательно,

$$N_d/N_l = W_d/W_l.$$

Для мгновенных значений N_d и N_l , используя (18), получим

$$N_d/(N_d + N_l) = \tau_d/(\tau_d + \tau_l). \quad (19)$$

В нашей модели, очевидно $\tau_l = \tau_R$, а τ_d — это время, в течение которого частица преодолевает потенциальный барьер. Таким образом, τ_d является временем трансляционного движения, дающего вклад в статическую проводимость системы. Чтобы оценить τ_d , проследим его происхождение на примере гармонического осциллятора

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_0^2 x = 0.$$

В отсутствие затухания ($\gamma = 0$) частота собственных колебаний $\Omega = \omega_0$, а время движения частицы без диссипации энергии в течение одного периода τ_f равно самому периоду T_0

$$\tau_f = T_0 = 2\pi/\omega_0.$$

С появлением затухания $\gamma \neq 0$ период колебаний увеличивается

$$T = 2\pi/\sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2},$$

частота становится комплексной

$$\Omega = i\gamma/2 \pm \sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2},$$

но модуль Ω , что нам важно, остается неизменным $|\Omega| = \omega_0$. Тогда в первом приближении увеличение периода мы можем интерпретировать как появление одновременно с $\gamma \neq 0$ времени взаимодействия частицы с термостатом, дополнительного по отношению к τ_f , считая, что $\tau_f = 2\pi/\omega_0 = 2\pi/|\Omega|$.

В приложении к нашей модели (9) те же рассуждения дают τ_d как разность времен τ_f для двух типов движения при $\tau_R \rightarrow \infty$ и $0 \leq \tau_R < \infty$ (рис. 4)

$$\tau_d = \pi \left(\frac{1}{|\Omega|} - \frac{1}{|\omega_{1,2}|} \right) = \frac{\pi}{\omega_0} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (\gamma^2 - \omega_0^2)/(\gamma\tau_R\omega_0^2)}} \right]. \quad (20)$$

Из (19) и (20) следует, что в предельных случаях $\tau_R \rightarrow \infty$ и $\tau_R \rightarrow 0$ реализуются две возможности: 1) $\tau_d \rightarrow 0$ и $N_d \rightarrow 0$, т. е. все частицы локализованы и статическая проводимость равна нулю; 2) $\tau_d = \tau_f/2$ и $N_l = 0$, т. е. все частицы деллокализованы и движение носит чисто диффузный характер.

Экспериментально установлено, что температурная зависимость статической проводимости в суперниках хорошо описывается формулой аррениусовского типа

$$\sigma, T \propto \exp(-E_a/T), \quad (21)$$

где E_a — эффективная энергия активации. Следует отметить, что E_a , вообще говоря, не совпадает с энергией (14), которую необходимо передать

частице для ее делокализации. В нашей модели удается разделить в E_σ вклады E_τ и E_n , определяющие температурные зависимости подвижности и концентрации частиц. Статическая проводимость из (12) дается выражением

$$\sigma_0 = \frac{ne^2}{m} \frac{\gamma}{\omega_0^2 \gamma \tau_R + \gamma^2 - \omega_0^2}. \quad (22)$$

Для $\tau_R(T)$ в (22) предполагаем простую экспоненциальную зависимость

$$\tau_R \propto \exp(E_\tau/T) - 1 \quad (23)$$

исходя из того, что при $T \rightarrow \infty$ формула (22) описывает делокализованное состояние частицы ($\tau_R \rightarrow 0$), а в области температур $T \ll E_\tau$ приводит к известному закону $\omega_j \propto \exp(-E_\tau/T)$ для частоты прыжков $\omega_j = 1/\tau_R$

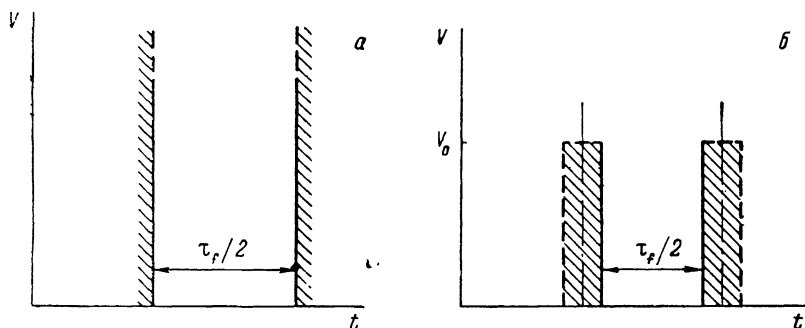


Рис. 4. Схема изменения динамического потенциала при уменьшении времени локализации частицы τ_R .

a — осциллятор, $\tau_R \rightarrow \infty$; б — модель (12), $0 < \tau_R < \infty$.

подвижной частицы в модели решеточного газа [1]. Из (21), (22) следует тогда, что $E_\sigma = E_\tau + E_n$. Отличие E_n от нуля означает существование температурной зависимости концентрации подвижных частиц $n(T) = n_0 \exp(-E_n/T)$, где n_0 — стехиометрическое значение концентрации.

Таким образом, n в нашей модели — феноменологический параметр, учитывающий ионы, движущиеся в потенциале (7), концентрация которых составляет лишь часть (n/n_0) от полного стехиометрического значения. Неучитываемые в рамках модели ионы локализованы в глубоких минимумах потенциала, существование которых проявляется в спектрах поглощения в виде высокочастотных осцилляторов, являющихся дополнительными по отношению к выражению (12).

Развитая модель была применена нами для анализа субмиллиметровых данных по AgI , $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{WO}_4$, RbAg_4I_5 и $\text{Na}-\beta, \beta''$ -алюминатам (ссылки в [9]). С ее использованием мы получили значения ω_0 , γ , τ_R и производных от них микроскопических параметров модели, физический смысл которых обсуждался выше. В тех случаях, когда это было возможно, мы использовали литературные данные других авторов по проводимости на нулевой частоте и высокочастотным ИК свойствам. С помощью последних, в частности, мы учитывали резонансный пик попыточных колебаний, маскирующий высокочастотный спад потерь в спектрах $\sigma(\omega)$. Спектры динамической проводимости типа изображенных на рис. 1 для каждого конкретного суперионика совместно с соответствующими спектрами $\epsilon(\omega)$ описывались нами аддитивной суммой $\sigma(\omega)$ в форме (12) и осцилляторного отклика. Пример подгонки модели под эксперимент, относящийся к керамике $\text{Na}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$, приведен на рис. 5. Окончательные результаты расчета микроскопических параметров представлены в табл. 1—3. Погрешности значений составляют от одной до нескольких единиц последнего знака.

Обращает на себя внимание тот факт (табл. 1), что частоты колебаний ионов в динамическом потенциале (7) лежат много ниже характерных фо-

нонных частот и практически одинаковы для различных супериоников. Однако характеры движения в этих веществах подвижных частиц существенно отличаются. Из данных по γ следует, что движение носителей в α -AgI и Na- β -Al₂O₃ более вязкое, чем α -RbAg₄I₅. В α -AgI характерные времена, в течение которых частица находится в локализованном и делокализованном состояниях, практически одинаковы. В α -RbAg₄I₅ и Na- β -Al₂O₃ они более чем на порядок отличаются друг от друга. Таким образом, по этим двум признакам движение в α -AgI является в большей степени жидкостноподобным.

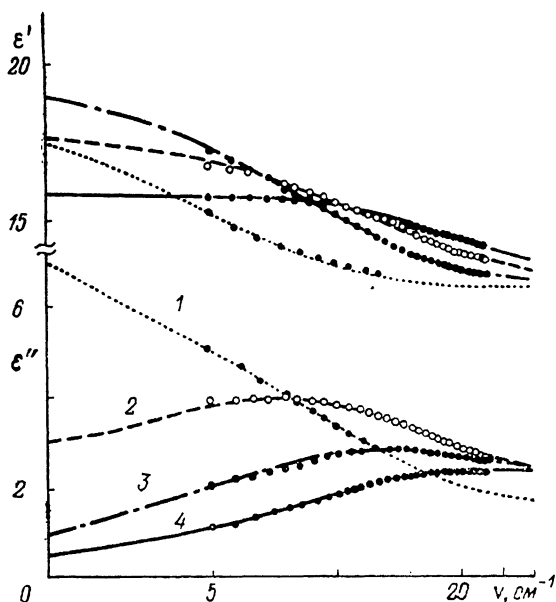


Рис. 5. Экспериментальные диэлектрические спектры керамики Na- β' -Al₂O₃ (точки), обработанные по формуле (12) (линии).

T , К: 1 — 570, 2 — 300, 3 — 150, 4 — 80.

В табл. 2 приведены значения подвижностей частиц в α -AgI и α -RbAg₄I₅ при температурах, таких, что отношения T к T плавления для них имеют близкие значения, т. е. когда эти вещества имеют близкие значения коэффициента жесткости для лабильной подрешетки.

В нашей модели мы разделяем подвижность на макроскопическую

$$\mu_1 = e/m (\gamma + \omega_0^2 \tau_R - \gamma') \quad (24)$$

и микроскопическую

$$\mu_2 = e/m (\gamma - \gamma'). \quad (25)$$

Таблица 1

Временные параметры движения подвижных частиц

	α -AgI		α -RbAg ₄ I ₅		Na- β -Al ₂ O ₃		
	T , К						
	427	523	630	230	300	300	630
ν_0 , см ⁻¹	9	11	9	10	11	10	7
γ , см ⁻¹	55	45	50	25	25	60	45
τ_R , пс	1.4	0.9	0.8	6	2.5	65	8
τ_d , пс	0.9	0.6	1.2	0.15	0.25	0.05	0.5

Примечание. ν_0 — частота попыточных колебаний ионов в ангармоническом потенциале (7), γ — характерная частота взаимодействия с термостатом. τ_R — время локализации, τ_d — время «полета».

Таблица 2

Макро (μ_1)- и микроскопические (μ_2) подвижности ионов Ag^+ в $\alpha\text{-AgI}$ и $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$

	$\alpha\text{-AgI}$	$\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$
	523 К	300 К
$\mu_1 \cdot 10^4, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	8	6
$\mu_2 \cdot 10^4, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	10	20

Как видно, микроскопическая подвижность характеризует движение лишь делокализованных частиц ($\tau_R=0$), а в макроскопическую дают вклад также и трансляционно-неподвижные частицы.

Из табл. 2 следует, что, хотя вследствие большего по сравнению с AgI времени локализации τ_R (а следовательно, и большей глубины потенциального рельефа (14)) макроскопическая подвижность в RbAg_4I_5 несколько ниже, подвижность делокализованных ионов в этом соединении в два раза превосходит значение μ_2 в AgI . При $T=427$ К полученное нами для AgI значение $\mu = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{см}^2 \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ практически совпадает с μ_1 , приведенным в [14]. Для RbAg_4I_5 наше значение $\mu_1 = 6.3 \cdot 10^{-4} \text{см}^2 \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T=300$ К в четыре раза превышает приведенное в [14]. Расхождение данных во втором случае вполне понятно с учетом того, что при расчете подвижности как $\mu_1 = \sigma_0/(ne)$ в [14] в качестве n бралось стехиометрическое значение концентрации ионов Ag^+ . В нашей же модели ионы, локализованные в минимумах потенциала, дополнительных по отношению к (7), из проводимости исключены.

Таблица 3

Концентрации и энергии активации подвижных ионов в различных суперионных проводниках

	$\alpha\text{-AgI}$			$\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$		$\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	
	427	523	630	230	300	300	650
	$n_{\text{ст}} \cdot 10^{-20}, \text{см}^{-3}$						
	157			113			
	$T, \text{К}$						
$n \cdot 10^{-20}, \text{см}^{-3}$	140	140	140	20	30	3.5	6.5
$n_d \cdot 10^{-20}, \text{см}^{-3}$	55	60	85	0.5	3	0.003	0.4
$E_{\tau}, \text{эВ}$		0.05			0.08		0.1
$E_n, \text{эВ}$		0			0.03		0.03
$E_{\sigma}, \text{эВ}$		0.05			0.11		0.13

Данные табл. 3 по концентрации частиц показывают, что в $\alpha\text{-AgI}$ делокализовано значительное число ионов Ag^+ , тогда как в $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ вклад в статическую проводимость дает лишь примерно 1 % от общего числа ионов серебра. Концентрация подвижных ионов в $\alpha\text{-AgI}$ практически не зависит от температуры и близка к своему стехиометрическому значению для этого соединения. Это означает, что в сложном движении, которое описывается уравнениями (5), (6), принимают участие практически все ионы Ag^+ . Таким образом, в спектрах $\alpha\text{-AgI}$ отсутствует осцилляционный пик, обусловленный попыточными колебаниями ионов серебра [9]. Значение энергии активации $E_{\tau} = 0.05$ эВ, полученное из (23), совпадает с данными статических измерений [15].

В $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$, как следует из табл. 3, концентрация ионов n в рамках нашей модели является температурно-зависимой, а значение энергии ак-

тивации $E_{\tau} = 0.08$ эВ несколько меньше статических данных по E_{σ} [15, 16]. Все говорит о том, что определенная часть ионов Ag^{+} в этом соединении локализована в глубоких потенциальных минимумах. При увеличении температуры термоактивация таких локализованных ионов должна приводить к росту концентрации n частиц, движущихся согласно уравнениям (5), (6). Значение энергии активации для статической проводимости, полученное с использованием выражения $E_{\sigma} = E_{\tau} + E_{\alpha}$, хорошо согласуется с литературными данными [15, 16].

Аналогичная ситуация имеет место и для $Na-\beta-Al_2O_3$, в котором $E_{\tau} = 0.1$ эВ, а с учетом $E_{\alpha} = 0.03$ эВ энергия активации для температурной зависимости проводимости $E_{\sigma} = 0.13$ эВ приближается к значениям E_{σ} , приводимым в [16].

Таким образом, нами развита феноменологическая модель, которая достаточно хорошо описывает экспериментальные данные по частотной дисперсии диэлектрического отклика супериоников в широком диапазоне температур, включающем всю область суперионного состояния. В рамках предложенной модели получены значения микроскопических параметров, определяющих характер движения заряженных частиц, и произведен на основании этого сравнительный анализ механизмов проводимости в различных супериониках.

В заключение отметим, что развитый в настоящей работе подход, основанный на модификации (5), (6) уравнения Онсагера, является весьма общим и позволяет изучить динамический отклик систем с сильным взаимодействием между носителями заряда, не описывающийся в рамках теории возмущений. Кроме того, с его помощью удастся проследить динамику процесса плавления или разупорядочения полной подсистемы, т. е. постепенное возрастание амплитуд колебаний ионов в узлах кристаллической решетки и переход их из локализованных состояний в состояние диффузного движения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Физика суперионных проводников / Под ред. М. Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. 315 с.
- [2] Rise M. J., Roth W. L. // J. Sol. St. Chem. 1972. V. 4. N 2. P. 294—310.
- [3] Huberman B. A., Sen P. N. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. N 23. P. 1379—1382.
- [4] Barker A. S., Ditzenberger J. A., Remeika J. P. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. N 10. P. 4254—4265.
- [5] Strom U. // Sol. St. Ionics. 1983. V. 8. N 4. P. 255—279.
- [6] Funke K. // Z. Phys. Chem. 1987. V. 154. P. 251—295.
- [7] Bruesch P., Buhner W., Smeets H. J. M. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 2. P. 970—981.
- [8] Zeller H. R., Beyeler H. U., Bruesch P., Pietronero L., Strassler S. // Electrochim. Acta. 1979. V. 24. N 7. P. 793—797.
- [9] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Мирзоянц Г. И., Прохоров А. М. // ДАН СССР. 1986. Т. 289. N 4. С. 846—850.
- [10] Takagi Y. // J. Phys. Soc. J. 1979. V. 47. N 2. P. 567—575.
- [11] Onsager L. // Phys. Rev. 1931. V. 37. N 4. P. 405—426.
- [12] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 583 с.
- [13] Дебай П. Избранные труды. Л.: Наука, 1987. 559 с.
- [14] Укше Е. А. // Тез. докл. VIII Всес. конф. по физической химии твердых электролитов. Л.: Наука, 1983. С. 3—5.
- [15] Allen P. C., Lazarus D. // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. N 4. P. 1913—1927.
- [16] Укше Е. А., Букув Н. Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 175 с.

Институт общей физики АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
6 марта 1989 г.