Вестник Омского университета, 2002. №4. С. 26–28.
© Омский государственный университет
УДК 621.315.61.

К ВОПРОСУ ОБ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В $Na_3Sc_2(PO_4)_3$

А.С. Ногай†, К.Н. Югай‡

†*Акмолинский аграрный университет им. С. Сейфуллина*
г. Астана, пр. Победы, 116[1] ,
‡*Омский государственный университет, кафедра общей физики*
644077, Омск, пр. Мира, 55А

Получена 12 августа 2002 г.

The kinetics model of ionic and superionic conduction for $\alpha-, \beta-, \gamma - Na_3Sc_2(PO_4)_3$ are proposed. In dielectric a $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ to be place houping mechanism of conduction, but in superionics $\beta-, \gamma-$phases - houping and flying mechanisms of conduction are founded.

Природа суперионной проводимости (СИП) не выяснена, хотя изучены структурные, проводящие и диэлектрические параметры $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ [1-6].

Цель данной работы – разработка кинетической модели, отражающей ионную и СИП в $Na_3Sc_2(PO_4)_3$.

Ионная проводимость (σ) $\alpha - Na_3Sc_2(PO_4)_3$ возрастает на четыре порядка при переходе в суперионную γ-фазу и достигает значения $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-2}$(Ом см)$^{-1}$ при T= 570 K [4, 7]. Согласно качественной модели установленной в [7], потенциальные рельефы канала проводимости для $\alpha-, \beta-, \gamma$-фаз $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ могут быть представлены в виде профилей одномерных каналов проводимости (см. рисунок). Чередованиям полостей A и B типа кристаллического каркаса соответствуют чередования мелких A- и глубоких B-потенциальных ям. Потенциальный рельеф для $\alpha - Na_3Sc_2(PO_4)_3$, учитывающий сегнетоэлектрические свойства [2-7], приведен на рисунке (а). Из этого рисунка видно, что конденсация катионов проводимости на «дне» глубоких потенциальных B-ям создают условия для реализации прыжкового механизма проводимости.

В рамках полуклассической модели ионную проводимость в $\alpha - Na_3Sc_2(PO_4)_3$ можно представить как процесс миграции ионов натрия вдоль канала проводимости путем перескоков из полости в полость в результате попеременного поглащения и испускания фононов высокой энергии.

Столкновение иона натрия с фононами является неупругим, т. к. взаимодействует классическая частица с квантовомеханической квазичастицей. Ион натрия с импульсом $\mathbf{p}_1$ B и энергией ε_1 B, расположенный на «дне» потенциальной B-ямы, при поглощении фонона с импульсом $\boldsymbol{\kappa}$ и энергией ω совершает скачок из этой ямы и переходит в возбужденное состояние, затем испускает часть энергии $\omega_1 = \varepsilon''_{1B} - \varepsilon_{1A}$ и переходит в соседнюю A-яму так, как показано на рисунке (а). При этом изменение импульса $\mathbf{p}_{1B} \longrightarrow \mathbf{p}''_{1B}$ и энергии $\varepsilon_{1B} \longrightarrow \varepsilon''_{1B}$ взаимодействующего иона происходит в соответствии с законами сохранения импульса и энергии:

$$\mathbf{p}_{1B} + \boldsymbol{\kappa} = \mathbf{p}''_{1B} \qquad 2(\text{а})$$
$$\varepsilon_{1B} + \omega = \varepsilon''_{1B} \qquad 2(\text{б})$$
$$\mathbf{p}''_{1B} = \mathbf{p}_{1A} + \boldsymbol{\kappa}_1 \qquad 2'(\text{а})$$
$$\varepsilon''_{1B} = \varepsilon_{1A} + \omega_1 \qquad 2'(\text{б}),$$

где $\varepsilon_{1B} < 0; \omega > 0, \varepsilon_{1A} < 0; \omega_1 > 0; \varepsilon''_{1B} > 0$.

При взаимодействии иона в A-яме с фононами он поглощает энергию ω_1 и вылетает из этой ямы, приобретая импульс $\mathbf{p}''_{1A}$ и энергию ε''_{1A}, а при испускания этим ионом фонона он переходит в последующую B-яму так, как показано на рисунке (а). Изменение импульса и энергии мигрирующей частицы описаны так:

$$\mathbf{p}_{1A} + \boldsymbol{\kappa}_1 = \mathbf{p}''_{1A} \qquad 2"(\text{а})$$
$$\varepsilon_{1A} + \omega_1 = \varepsilon''_{1A} \qquad 2"(\text{б}),$$

где $\varepsilon_{1A} < 0; \omega_1 > 0; \varepsilon''_{1A} > 0$.

$$\mathbf{p}''_{1A} = \mathbf{p}_{1B} + \boldsymbol{\kappa} \qquad 3(\text{а})$$
$$\varepsilon''_{1A} = \varepsilon_{1B} + \omega \qquad 3(\text{б}),$$

где $\varepsilon''_{1A} > 0; \omega > 0; \varepsilon_{1B} < 0$.

Однако в рамках прыжковой проводимости невозможно объяснить аномально высокую ионную проводимость суперионных $\beta-$ и $\gamma-$ $Na_3Sc_2(PO_4)_3$.

В результате фазового перехода $\alpha \longrightarrow \beta$ [3, 7] снижается потенциальный рельеф канала проводимости для $\beta - Na_3Sc_2(PO_4)_3$, как изображено на рисунке (б). Согласно данным [2, 4, 6], три чет-

[1] e-mail: nogay@mail.kz

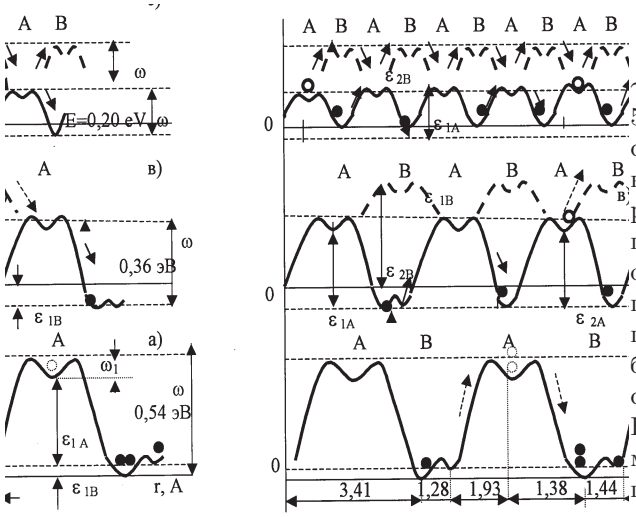


Рис. 1. Схематическое изображение одномерной модели потенциального рельефа канала проводимости $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ для следующих фаз: а) сегнетоэлектрической $\alpha - Na_3Sc_2(PO_4)_3$, в) суперионных $\beta - Na_3Sc_2(PO_4)_3$, и с) $\gamma - Na_3Sc_2(PO_4)_3$. Темными кружками обзначены ионы натрия заселяющие глубокие В-ямы, светлыми кружками - ионы натрия заселяющие мелкие А-ямы, а каналы для их прохождения пунктирными потенциальными барьерами

верти катионов натрия заселяют В-ямы и только одна четверть заполняют А-ямы. Наличие сверхструктурных искажений в $\beta - Na_3Sc_2(PO_4)_3$ [3, 5] отмечено на рисунке (б) существованием в отдельных В-ямах упорядоченных состояний катионов натрия. Катионы натрия в глубоких В-ямах, как и прежде, могут принять участие в прыжковой проводимости. Однако энергетический уровень мелких А-ям близок к нулю вследствие снятия моноклинных искажений, а вероятностное, энергетическое положение ионов в этих ямах можно считать положительным из-за тепловых флуктуационных процессов. Поэтому для катионов натрия, расположенных в мелких А-ямах, при поглощении фонона очевидна вероятность перехода в более высокоэнергетическую предполагаемую В-яму на рисунке (б). Также очевиден переход возбужденного катиона натрия из В-ямы в последующую А-яму при обратном процессе испускания фонона. Такой перенос носителя тока будем называть пролетным механизмом, а условия для его реализации можно записать следующим образом:

а) при поглощении ионом фонона

$$\mathbf{p}_{2A} + \boldsymbol{\kappa} = \mathbf{p}''_{2B} \qquad 4(\text{а})$$

$$\varepsilon_{2A} + \omega = \varepsilon''_{2B}, \qquad 4(\text{б})$$

где $\varepsilon_{2A} > 0; \omega > 0; \varepsilon''_{2B} > 0$;

б) при испускании ионом фонона

$$\mathbf{p}''_{2B} = \mathbf{p}_{2A} + \boldsymbol{\kappa} \qquad 5(\text{а})$$

$$\varepsilon''_{2B} = \varepsilon_{2A} + \omega, \qquad 5(\text{б})$$

где $\varepsilon_{2A} > 0; \omega > 0; \varepsilon''_{2B} > 0$.

Скачок проводимости при переходе $\beta \longrightarrow \gamma$ в $\gamma - Na_3Sc_2(PO_4)_3$ [7] можно связать, согласно [2, 5], полным снятием искажений кристаллической структуры, что соответствует очередному снижению потенциального барьера, как отражено на рисунке (в). При этом соотношение концентрации катионов натрия, заселяющих А- и В-ямы, остается таким же, как и в $\beta - Na_3Sc_2(PO_4)_3$, поэтому возможна реализация обоих механизмов проводимости. Однако действие этих механизмов будет эффективнее: прыжкового – вследствие снижения потенциального барьера между А и В-ямами, а пролетного – из-за снижения барьера между А- и воображаемыми В-ямами в канале проводимости.

Рассмотрим кинетическое уравнение, учитывающее дрейф ионов проводимости, их столкновение с фононами под воздействием электрического поля:

$$\delta n/\delta t + \mathbf{v}\,\delta n/\delta \mathbf{r} + e\mathbf{E}/m\delta n/\delta \mathbf{v} = I_{\text{ст.и-ф}}, \qquad (6)$$

где n – функция распределения ионов проводимости; $I_{\text{ст.и-ф}}$ – интеграл столкновений ион-фононных взаимодействий.

Из уравнения (6) видно, что условия достижения равновесного состояния зависят от интеграла столкновений. Для упрощенной характеристики интеграла столкновений введем время t, которое можно установить следующим выражением

$$= I_{\text{ст.и-ф}} = dn(\mathbf{r},\, \mathbf{v}, t)/dt = (n - n_0)/\tau. \qquad (7)$$

Если проинтегрировать выражение (7), можно определить функцию распределения ионов:

$$n(t) = n_0 exp(-t/\tau), \qquad (8)$$

где τ - время релаксации ионов.

Поскольку каждый механизм проводимости имеет свое характерное время релаксации, то для установления равновесного состояния интеграл столкновений должен содержать два слагаемых:

$$= I_{\text{ст.и-ф}} = (n - n_0)/\tau_1 + (n - n_0)/\tau_2, \qquad (9)$$

где τ_1 и τ_2 – времена релаксации прыжкового и пролетного механизма проводимости соответственно.

Из уравнения (7) и (9) следует, что связь времен релаксации для данного случая может быть записана следующим образом:

$$1/T = 1/t_1 + 1/t_2. \qquad (10)$$

При вычислении проводимости можно пренебречь фонон-фононными взаимодействиями и малыми величинами. В интеграле столкновений можно учесть взаимодействия между ионами через посредство фононов оператором $L_{1(\omega)}$, который отвечает за медленную диффузионную релаксацию по направлениям импульса. Элетропроводимость определяется решением уравнения, содержащего оператор $L_{1(\omega)}$, т. е. зависит от процессов релаксации по направлениям импульса

ионов:

$$eEv = \int L_1(\varphi)d\eta, \qquad (11)$$

где $\eta - \eta^{''} = \pm\omega$.

Следовательно, энергии фононов достаточно велики для того, чтобы перебросить ион из глубокой В-ямы через потенциальный барьер. В $\alpha - Na_3Sc_2(PO_4)_3$ приемлем только прыжковый механизм проводимости, поэтому, согласно (10), $\tau = \tau_1$.

При наличии внешнего поля $\mathbf{E}$ проводимость образца может быть представлена так:

$$\sigma = -e^2/m \int \tau v_x(\delta n/\delta v_x)d\mathbf{v}. \qquad (12)$$

Согласно [8] выражение (28) можно преобразовать к очень простому виду:

$$\sigma = ne^2\tau/m. \qquad (13)$$

Используя выражение (11), можно установить проводимость для α-, β-, γ-фаз $Na_3Sc_2(PO_4)_3$.

Согласно [7], проводимость для фазы $\alpha - Na_3Sc_2(PO_4)_3$ при T=290 K $\sigma = 2,6{\cdot}10^{-5}$(Ом см)$^{-1}$. Если число ионов натрия в 1 см^3 порядка 10^{22}, а величина заряда $4,8 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ, при массе 23 г, то, согласно (11), $\tau_1 = 2,6{\cdot}10^{-7}c$, что близко времени релаксации со значением $\tau = 8,5{\cdot}10{-}7c$, обнаруженным экспериментально [11].

Для $\beta-$ и $\gamma - Na_3Sc_2(PO_4)_3$ проводимость определяется обоими механизмами проводимости. В $\beta-$, γ-фазах принять участие в прыжковой проводимости могут $3/4$ катионов натрия, расположенных в В-ямах и лишь $1/4$ часть, заселяющих А-ямы, способны участвовать в пролетной проводимости. С учетом этих данных и выражений (7), (9), (10) τ может быть определено в виде

$$n/\tau = 3/4n/\tau_1 + 1/4n/\tau_2;$$

$$\tau = 4\tau_2\tau_1/(3\tau_2 + \tau_1). \qquad (14)$$

В этом случае проводимость может быть определена с помощью (11) и (14):

$$\sigma = ne^2\tau/m = 4ne^2\tau_2\tau_1/m(3\tau_2 + \tau_1). \qquad (15)$$

Согласно данным [7], для β-фазы при T=350 K $\sigma = 1,9 \cdot 10^{-3}$(Ом см)$^{-1}$, поэтому время релаксации, согласно (14), равно $\tau = 1,9 \cdot 10^{-5}c$. Это время близко по значению к $\tau = 1,7{\cdot}10^{-5}c$, установленному в (11). Времена релаксации для α- и β-фаз $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ различаются на два порядка. Причем в τ для $\beta{-}Na_3Sc_2(PO_4)_3$ входят времена релаксации прыжкового τ_1 и пролетного τ_2 механизмов проводимости. Определить долю τ_1 и τ_2 от времени релаксации τ можно исходя из формулы (14):

$$\tau_1 = 3\tau_2\tau/(4\tau_2 - \tau). \qquad (16)$$

Из (16) следует, что $\tau_2 > \tau/4, \tau_1 > 0$, тогда $\tau_1 \approx 3/4\tau = 1,45 \cdot 10^{-5}c$, а $\tau_2 \approx 1/4\tau = 0,45 \cdot 10^{-5}c/$

В суперионной $\gamma - Na_3Sc_2(PO_4)_3$ для катионов натрия существенно улучшаются условия для проявления прыжковой и пролетной проводимости. Поэтому при T=570 K $\sigma_\gamma = 2,5 \cdot 10^{-2}$(Ом см)$^{-1}$, а $\tau = 2,5 \cdot 10^{-3}c$.

Времена релаксации прыжкового и пролетного механизмов проводимости равны: $\tau_1 \approx (3/4)\tau = 1,87 \cdot 10^{-3}c$; $\tau_2 \approx (1/4)\tau = 0,625 \cdot 10^{-3}c$.

[1] *Ефремов В.А., Калинин В.Б.* // Кристаллография. 1978. Т. 28. Вып. 4. С. 703.

[2] *Лазоряк Б.И., Калинин В.Б., Стефанович С.Ю., Ефремов В.А.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 861.

[3] *Stefanovich S.Yu., Kalinin V.B., Nogai A.* // Ferroelectrics. 1983. V. 55. № 1 - 4. P. 325.

[4] *d' Yvoire M., Pintard-Screpel E., Bretey E., de la Rochere M.* // Solid State Ionics. 1983. 9 - 10. P. 831.

[5] *Ногай А.С., Дильъ А.Л., Зайнабидинов С.З.* // Матер. международ. симпозиума РК и стран СНГ / Каз. НТУ. Алматы, 1999. Ч. III. С. 106.

[6] *Калинин В.Б., Стефанович С.Ю., Ногай А.* // Неорганические материалы. 1983. 22. № 1. С. 107.

[7] *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с.

[8] *Ногай А.С., Кирчев Д.Г., Чайка М.Д.* // Вестник науки ААУ им. С. Сейфуллина. 2000. 11. № 9 - 10. С. 31.