

О ВЛИЯНИИ ЭФФЕКТОВ ДЕБАЕВСКОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ НА ДИНАМИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ СУПЕРИОНИКОВ

А.С. Раkitин, С.И. Яковленко

Показано, что наблюдавшийся экспериментально эффект возрастания динамической проводимости супериоников с ростом частоты зондирующего поля удовлетворительно интерпретируется на основе дебаевской теории экранировки ионов в жидком электролите.

При исследовании спектров суперионных проводников было обнаружено аномальное поведение динамической проводимости $\sigma(\nu)$, а именно — ее рост с повышением частоты ν в субмиллиметровой области ($\nu \sim 2 - 10 \text{ см}^{-1}$), лежащей гораздо ниже характерных фоновых частот ($\nu > 100 \text{ см}^{-1}$)/1, 2/. Этот эффект интерпретировали в /1, 2/ на основе предположения об аддитивном вкладе друдевского и дебаевского релаксаторов; модели релаксационных процессов рассматривались в работе /3/.

Мы полагаем, что проводимость супериоников в существенной мере может быть описана в рамках дебаевской теории жидких электролитов /4/. Тогда рост проводимости супериоников в субмиллиметровом диапазоне естественно связать с тем фактом, что с повышением частоты внешнего поля ионные облака не успевают подстраиваться под вынужденные колебания отдельных ионов. Поскольку трение отдельного иона о среду эффективно меньше, чем у иона вместе с дебаевской оболочкой, это приводит к уменьшению трения (соответственно — повышению проводимости) с ростом частоты.

Учет инерции ионов в дебаевской теории. В дебаевской теории дисперсии проводимости электролитов пренебрегалось временем набора ионом "аристотелевой" скорости, определяемой силой трения /4, с. 278/. Для того, чтобы учесть поглощение в высокочастотной области ($\nu > 100 \text{ см}^{-1}$) и получить функцию диэлектрического отклика, удовлетворяющую правилу сумм, учтем инерционный член в уравнении движения иона. Дальнейшее рассмотрение (аналогичное дебаевскому) приводит к следующему выражению для действительной части поперечной динамической проводимости:

$$\sigma(\nu) = \frac{\sigma_1}{1 + \delta y_1(\nu/\nu_\Theta)} \left[1 + \left[\frac{\nu/\nu_\tau - \delta [y_2(\nu/\nu_\Theta) - \nu_\Theta/\nu]}{1 + \delta y_1(\nu/\nu_\Theta)} \right]^2 \right]^{-1}. \quad (1)$$

Здесь $\sigma_1 = N_1 e_1^2 \tau_1 / m_1$ — друдевская проводимость; N_1 — концентрация, e_1 — заряд, m_1 — масса квазисвободных ионов; $\tau_1 = m_1/k$ — характерное время релаксации ионов за счет трения о среду (взаимодействия с термостатом); k — коэффициент трения; $\Theta = k r_D^2 / T = \epsilon_0 k / (4\pi N_1 e_1^2)$ — введенное Дебаем время релаксации ионного облака; $r_D = \sqrt{\epsilon_0 T / (4\pi N_1 e_1^2)}$ — дебаевский радиус; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная среды без учета квазисвободных ионов; $\nu_\tau = (2\pi\sigma\tau_1)^{-1}$, $\nu_\Theta = (2\pi\sigma\Theta)^{-1}$ — частоты (обратные длины волн), соответствующие характерным временам τ_1 и Θ , $\delta = e_1^2 / (3\epsilon_0 r_D T)$ характеризует перепад проводимости за счет релаксации ионных облаков; $\sigma_0 = \sigma_1 (1 - \delta/2)$ — проводимость по постоянному току; $y_1(x) = [(\sqrt{1+x^2} - 1)/2x^2]^{1/2}$, $y_2(x) = [(\sqrt{1+x^2} + 1)/2x^2]^{1/2}$, $y(x) = 2y_1(x)$ — безразмерные функции.

В пределе $\delta \ll 1$, $\nu_\Theta \ll \nu_\tau$ выражение (1) $\delta(\nu) = [\sigma_1 - (\sigma_1 - \sigma_0) y(\nu/\nu_\Theta)] / [1 + (\nu/\nu_\tau)^2]$ отличается от полученного Дебаем лишь вторым слагаемым в знаменателе.

Обратим внимание на то, что в поперечную проводимость (1) входит температура. В теории обычной плазмы это имеет место лишь при наличии пространственной дисперсии. Дебаевская теория существенно опирается на предположение о малости длины пробега по сравнению с дебаевским радиусом. Это справедливо для конденсированных сред, но, как правило, нарушается в ионизированных газах.

Сравнение с экспериментом. Зависимость $\sigma(\nu)$ характеризуется пологим подъемом при $\nu \sim \nu_0$ (рис. 1). Именно такой характер зависимости наблюдался в экспериментах /1, 2/, если исключить вклад решеточных колебаний. Величину τ_i можно оценить, используя формулу Стокса $k = 6\pi a\eta$. Полагая радиус иона $a \approx 10^{-8}$ см, массу $m_i \approx 10^{-22}$ г, коэффициент трения иона о среду $\eta \approx 10^{-2}$ г/см·с, получаем: $k \sim 10^{-9}$ г/с, $\tau_i \approx 3 \cdot 10^{-14}$ с, $\nu_\tau \sim 100$ см $^{-1}$. Эти частоты соответствуют фоновым возбуждениям и намного превосходят частоты ($2 - 10$ см $^{-1}$), при которых наблюдался однотипный для разных супериоников рост проводимости с частотой.

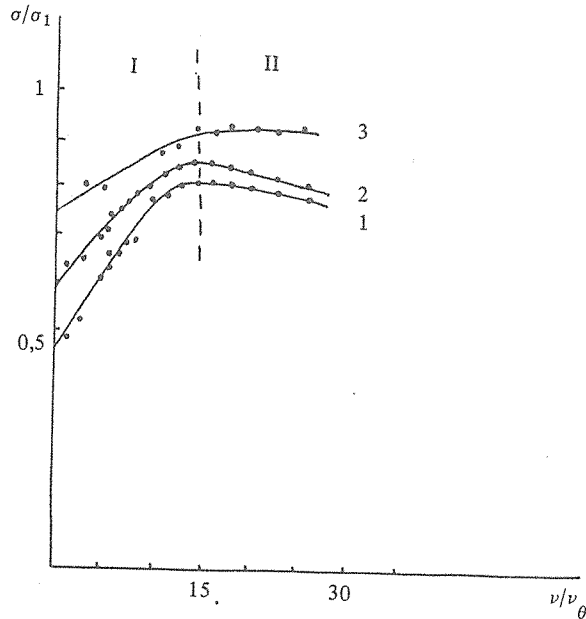


Рис. 1. Зависимость $\sigma(\nu)$ в α -AgI для температур $T = 427$ К (1), 523 К (2), 630 К (3). Сплошная кривая – результат расчета по формуле (1) с подгонными параметрами, приведенными в табл. 1, \circ – данные эксперимента /2/; I – дебаевская область дисперсии, в которой рост σ обусловлен эффектом экранирования, II – друдевский спад, обусловленный инерцией отдельных носителей заряда.

Т а б л и ц а 1

Микроскопические параметры среды, определенные по формуле (1) на основании экспериментальных данных о зависимости $\sigma(\nu, T)$ /1, 2/ для различных супериоников

Материал	T, К	ϵ_0	$k \cdot 10^9$, г/с	$N_i \cdot 10^{-20}$, см $^{-3}$
AgI	427	200	1,2	125
	523	210	1,2	130
	630	300	1,7	180
RbAg $_4$ I $_5$	300	105	2,4	47
Na- β -Al $_2$ O $_3$	300	28	0,7	1,3
	600	67	1,21	5,5
Na- β'' -Al $_2$ O $_3$	300	18	0,07	0,4
	420	49	2	13,5
	570	112	19,4	150

Формула (1) позволяет определить микроскопические характеристики среды ϵ_0 , k , N_1 , например, по наблюдаемым значениям σ_0 проводимости на нулевой частоте, перепаду проводимости $\sigma_1 - \sigma_0$ и частоте $\nu_{1/2}$, соответствующей половине подъема проводимости $\sigma(\nu_{1/2}) = \sigma_1 - (\sigma_1 - \sigma_0)/2$. Величины ϵ_0 , k , N_1 могут быть также получены путем их варьирования до таких значений, при которых зависимость (1) хорошо описывает экспериментальную кривую $\sigma(\nu)$. Результаты соответствующих расчетов представлены в табл. 1.

Результаты расчетов не противоречат обычным представлениям о характерных значениях этих параметров: значение ϵ_0 для кристаллов меняется в пределах от 4 до 300, а в кристаллах с дефектной структурой от 600 до 3000; из полученных значений k следуют обычные значения вязкости среды $\eta \sim 10^{-2}$ г/см·с.

Изложенные соображения основаны на предположении о том, что проводимость в супериониках определяется не прыжковым механизмом, а наличием достаточно большого числа квазисвободных ионов, динамика которых аналогична динамике ионов в жидких электролитах. В связи с этим можно ожидать, что при высоких температурах (приближающихся к температуре плавления одной из подрешеток) многие обычные кристаллы обнаружат свойства, характерные для суперионных проводников. В частности, должен наблюдаться обсуждавшийся выше рост проводимости с частотой.

Авторы благодарны С.П. Лебедеву за помощь при проведении численных расчетов, А.А. Волкову и Г.В. Козлову за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков А. А. и др. ФТТ, 27, 1874 (1985); 28, 2207 (1986).
2. Волков А. А. и др. ДАН СССР, 289, 846 (1986).
3. Funke K. Z. Phys. Chem., 154, 295 (1987).
4. Дебай П. Избранные научные труды. Л., Наука, 1987, с. 163.

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 9 марта 1989 г.