

УДК 541.13

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Гуревич Ю. Я., Иванов-Шиц А. К., Харкац Ю. И.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Изложены современные теоретические представления, описывающие свойства твердых электролитов — твердых тел, обладающих аномально высокой ионной проводимостью. Проанализированы различные механизмы разупорядочения одной из ионных подрешеток, схемы фазовых переходов в суперионное состояние и зависимость их характеристик от параметров кристалла, явления переноса заряда в твердых электролитах. Обсуждаются проблемы микроскопического описания ионного транспорта в твердых электролитах и теоретические основы экспериментальных методов, используемых для изучения свойств твердых электролитов.

I. Введение	1960
II. Особенности термодинамики твердых электролитов	1962
III. Поведение твердых электролитов во внешнем поле. Явления переноса	1971
IV. Основы микроскопического подхода. Физические методы исследования	1980

I. ВВЕДЕНИЕ

Твердые электролиты в последние годы все более привлекают к себе внимание как ученых — физиков, химиков материаловедов — так и технологов, инженеров, конструкторов [1—11]. Одна из важнейших черт, отличающих твердые электролиты, — аномально высокая ионная проводимость, реализующаяся уже при температурах, существенно более низких, чем их температура плавления. Так, например, если ионная проводимость «обычных» твердых тел при комнатной температуре не превышает 10^{-7} — 10^{-8} $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, то ионная проводимость «хороших» твердых электролитов при той же температуре составляет ~ 10 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что по порядку величины близко к проводимости расплавов и концентрированных растворов жидкых электролитов. Таким образом, речь идет о материалах, обладающих своеобразными «гибридными» свойствами — проводимостью жидкого расплава или раствора и механической прочностью и упругостью твердого тела.

С известной степенью условности твердые электролиты (называемые также «суперионными проводниками») можно разделить на несколько типов в соответствии с величиной ионной проводимости и особенностями строения.

К первому типу относятся кристаллы со структурным разупорядочением одной из подрешеток (cationной или anionной). К настоящему времени обнаружено и изучено значительное (исчисляющееся десятками) количество таких соединений, причем число их непрерывно возрастает [4, 7, 11]. Наиболее ярким представителем твердых электролитов этого типа является соединение RbAg_3I_5 , проводимость которого, осуществляемая разупорядоченными катионами Ag^+ , при комнатной температуре составляет ~ 25 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (для сравнения заметим, что эта величина более чем на 16 порядков превышает ионную проводимость поваренной соли при той же температуре).

Другой тип твердых электролитов представляют вещества, высокая

ионная проводимость которых обусловлена большой концентрацией примесных ионов, активирующих разупорядочение структуры. Например, если в решетку ZrO_2 вводится дополнительно CaO , то ионы Ca^{2+} встраиваются в подрешетку Zr^{4+} , а ионы O^{2-} достраивают кислородную решетку. Однако ввиду различия зарядов Ca^{2+} и Zr^{4+} в таком смешанном кристалле возникают кислородные вакансии, что и приводит к разупорядочению кислородной подрешетки. Описанные соединения называются примесными твердыми электролитами или твердыми электролитами с примесной разупорядоченностью. Примерами могут служить соединения вида $MO_2 - M' O$, где $M = Zr, Hf, Ce$; $M' = Ca, Sr, Ba$. Их ионная проводимость, осуществляемая ионами кислорода, составляет $\approx 1 \div 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при $1000 \div 1500^\circ$.

Наконец, к твердым электролитам иногда причисляют аморфные стеклообразные тела, обладающие заметной ионной проводимостью благодаря наличию электроактивных примесей [12, 13], а также ионообменные смолы.

Отличительная черта большинства твердых электролитов со структурным разупорядочением — существование определенной, характерной для каждого вещества критической температуры, при которой происходит скачкообразное изменение ионной проводимости в несколько раз или даже на несколько порядков. Именно при температуре выше критической кристалл находится в состоянии высокой ионной проводимости и является твердым электролитом. Другими словами, из известных к настоящему времени кристаллических соединений естественным образом выделяется достаточно широкий класс веществ, которые могут быть названы суперионными кристаллами. При температуре ниже критической (диэлектрическая фаза) эти вещества ведут себя как «обычные» кристаллы; при температуре выше критической они переходят в качественно новое состояние — суперионное (электролитическая фаза).

В противоположность суперионным кристаллам твердые электролиты с примесным разупорядочением обычно не обнаруживают резкого температурного скачка ионной проводимости, хотя благодаря фазовым переходам, сопровождающимся перераспределением примесей, иногда могут иметь место аномалии в температурной зависимости ионной проводимости.

Достаточно подробные и полные данные об особенностях структуры и ионной проводимости твердых электролитов обоих указанных выше типов приведены в [1—11]. Не останавливаясь на обсуждении этого круга вопросов, отметим лишь, что температуры, при которых твердые электролиты первого типа становятся эффективными ионными проводниками, обычно лежат заметно ниже соответствующих температур для твердых электролитов второго типа и зачастую даже ниже комнатной. Полный температурный интервал высокой ионной проводимости ($\geq 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), «покрываемый» всей совокупностью известных твердых электролитов (многие десятки соединений), составляет более полутора тысяч градусов; ряд примеров приведен на рис. 1.

Электронная проводимость твердых электролитов обычно значительно (на несколько порядков) меньше ионной, хотя в некоторых случаях она может играть важную роль. Вопросы теории электронной проводимости рассмотрены в [14—16] и ниже затрагиваться не будут.

Специфика проблематики твердых электролитов такова, что изучение ее оказалось «на стыке» физики конденсированного состояния, кристаллографии, химии твердого тела, электрохимии. Использование средств из экспериментального арсенала всех этих наук позволило к настоящему времени собрать обширный и разносторонний материал как

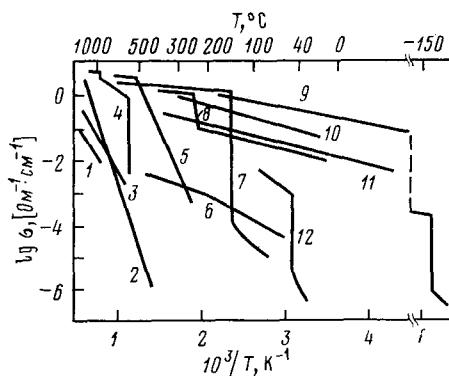


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости ряда твердых электролитов [5]: 1 — $\text{ThO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$, 2 — CaF_2 , 3 — $\text{ZrO}_2\text{—CaO}$, 4 — Li_2SO_4 , 5 — PbF_2 , 6 — CeF_3 , 7 — AgI , 8 — Ag_3SI , 9 — RbAg_4I_5 , 10 — $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$, 11 — $\text{Na — } \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 12 — Ag_2HgI_4

фактического, так и обобщающего характера. Целью данного обзора является, в основном, изложение ряда новых теоретических концепций, которые сложились к настоящему времени в области науки, занимающейся твердыми электролитами, а также основ теории физико-химических методов, используемых при их исследовании.

II. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Отличительная особенность твердых электролитов, которая в конечном счете обеспечивает их аномально высокую ионную проводимость, — разупорядочение (полное или частичное) одной из подрешеток кристалла. В суперионных кристаллах, например, этому разупорядочению соответствует статистическое распределение ионов одного сорта по междоузельным позициям, число которых в рассматриваемых соединениях обычно превышает число разупорядочивающихся ионов. При этом благодаря малости соответствующей энергии активации подвижность междоузельных ионов оказывается весьма велика. Другими словами, динамический эффект аномально высокой ионной проводимости по существу однозначно связан с термодинамическим эффектом разупорядочения. С некоторой долей условности можно ввести понятие о «ионной жидкости», пропитывающей жесткий кристаллический остов, образованный упорядоченными ионами, аналогично тому, как вводится понятие об электронной жидкости в металлах¹.

Важнейшая задача термодинамики твердых электролитов — объяснение и количественное описание явления скачкообразного разупорядочения («плавления») одной из подрешеток кристалла. Одновременно с сопровождающим это разупорядочение скачкообразным изменением ионной проводимости наблюдаются также аномалии в температурной зависимости ряда термодинамических и кинетических характеристик (см., например, [17—22]).

Скачкообразное изменение числа ионов в междоузельных позициях с высокой подвижностью представляет собой фазовый переход первого рода. Этот переход может быть обусловлен различными причинами, причем существенным здесь оказывается характер поведения подрешетки кристалла, сохраняющей его жесткость. В частности, может оказаться, что жесткая подрешетка либо остается неизменной при рассматриваемом фазовом переходе разупорядочения, либо претерпевает структурные изменения вторичного характера. Определяющая роль в этом слу-

¹ Например, в RbAg_4I_5 ионную жидкость образуют разупорядоченные ионы Ag^+ , а жесткую подрешетку — ионы Rb^+ и I^- ; в твердых электролитах с примесной разупорядоченностью эта «жидкость» в принципе может быть и вакансационной.

чае должна принадлежать коллективным взаимодействиям в системе дефектов в кристалле. Теория эффекта разупорядочения одной из подрешеток за счет указанных коллективных взаимодействий при неизменности другой подрешетки развивалась в целом ряде работ [23—32]. Вместе с тем существуют кристаллы, в которых перестройка жесткой подрешетки, происходящая одновременно с разупорядочением (полиморфный переход), играет, по-видимому, важную роль. Случай, когда взаимодействие в системе дефектов несущественно, так что разупорядочение индуцируется только перестройкой решетки, проанализирован в [33] (см. также [34]); ряд особенностей фазовых переходов разупорядочения в условиях, когда оба указанных фактора вносят сопоставимый термодинамический вклад в формирование переходов, рассмотрен в [35].

Одной из особенностей термодинамического поведения твердых электролитов является возможность образования доменных структур. Круг вопросов, связанных с возникновением доменов, исследован в работах [36—39].

1. Структурное разупорядочение, индуцированное перестройкой решетки

Наиболее просто в математическом отношении описывается случай структурного разупорядочения в отсутствие коллективных взаимодействий в системе дефектов, когда разупорядочение оказывается целиком связано с полиморфным переходом [33].

Традиционная трактовка полиморфных переходов в кристаллах базируется на представлениях о связи этих переходов с перестройкой колебательного (фононного) спектра твердого тела [40, 41]. Именно, считается, что по мере нагревания кристалла растет вклад в свободную энергию фононной подсистемы, так что при некоторой температуре $T_{cr}^{(p)}$ становится термодинамически выгодным переход всего кристалла в другую, более высокоэнергетическую модификацию при одновременном «сбрасывании» энергии решеточных колебаний.

Однако если полиморфный переход сопровождается существенным разупорядочением одной из подрешеток, то естественно полагать, что термодинамика перехода определяется именно процессом разупорядочения, а роль изменения фононного спектра невелика. Другими словами, полиморфные превращения, которые испытывает одна из подрешеток кристалла, могут обусловливаться разупорядочением другой его подрешетки.

Будем исходить из термодинамических соотношений, известных в теории обычных ионных кристаллов (см., например, [2, 3, 42]). Свободную энергию кристалла F можно представить в виде суммы

$$F = F^{(0)} + F^{(d)} \quad (1)$$

Здесь $F^{(0)}$ — свободная энергия идеального бездефектного кристалла, $F^{(d)}$ — свободная энергия, связанная с разупорядочением. Величина $F^{(d)}$ может быть представлена в виде:

$$F^{(d)} = w n - T \ln \left\{ \frac{N_2!}{(N_2 - n)! n!} \frac{N_1!}{(N_1 - n)! n!} \right\} - n T \ln \chi \quad (2)$$

Здесь N_1 и N_2 — соответственно число междуузлий и узлов в единице объема кристалла; n — число ионов в единице объема, перешедших из узлов в междуузлия (и образовавших тем самым дефекты Френкеля в кристалле); w — энергия образования одного дефекта²; T — абсолют-

² Для учета эффектов, связанных с изменением объема кристалла, вместо w следует использовать h — энталпию образования одного дефекта.

ная температура, измеряемая в энергетических единицах; χ — величина, связанная с энтропией образования одного дефекта; в простейшей модели $\chi = (\omega_2/\omega_1)^3$, где ω_1 и ω_2 — частоты колебаний разупорядочивающих ионов в междоузлиях и узлах. Термодинамически равновесное значение концентрации n определяется из условия минимума свободной энергии разупорядочения: $\partial F/\partial n = 0$ (величина $F^{(0)}$ от n не зависит). Дифференцирование уравнения (2) с учетом соотношения

$$\frac{d}{dz} \ln z! = \ln z, (z \gg 1)$$

приводит к следующему уравнению для определения n :

$$n^2/(N_2-n) (N_1-n) = \chi \exp(-\omega/T) \quad (3)$$

В предположении, что N_1 в несколько раз превышает N_2 (это условие обычно выполняется для большинства твердых электролитов), уравнение (3) может быть записано в упрощенном виде:

$$x^2/(1-x) = v \exp(-\omega/T) \quad (4)$$

где $v = \chi N_1/N_2$; $x = n/N_2$ — безразмерная концентрация ($0 \leq x \leq 1$), количественно характеризующая степень разупорядочения. Используя (4), выражение (2) для $F^{(d)}$ можно переписать в виде:

$$F^{(d)} = N_2 T [\ln(1-x) - x] \quad (5)$$

Из (3) и (4) следует, что функция $x(T)$ монотонно возрастает с ростом T от $x=0$ при $T=0$ до значения $x=x_\infty$, соответствующего формальному пределу $T=\infty$; величина x_∞ определяется, согласно (4), соотношением

$$x_\infty = -v/2 + (v^2/4 + v)^{1/2}.$$

Из соотношения (5) с учетом сказанного следует, что $F^{(d)}$ монотонно убывает с ростом T , причем $F^{(d)}=0$ при $T=0$ и $F^{(d)}$ является линейной функцией T при $T \gg \omega$.

Рассмотрим теперь две кристаллические модификации α и β . Каждой из них соотносится своя свободная энергия $F_\alpha(T)$ и $F_\beta(T)$. Термодинамически равновесному состоянию соответствует та модификация, которая имеет меньшую из двух свободных энергий. При изменении температуры происходит изменение величины $F_\alpha(T)$ и $F_\beta(T)$, причем в случае их равенства $F_\alpha = F_\beta$ между модификациями α и β осуществляется температурный фазовый переход. В результате этого перехода происходит перестройка решетки кристалла (полиморфный переход) и одновременно — скачкообразное изменение степени разупорядочения.

Условие $F_\alpha = F_\beta$ с учетом (1) можно записать в виде:

$$F_\beta^{(d)} - F_\alpha^{(d)} = N_2 \Delta \quad (6)$$

где, по определению, $N_2 \Delta = F_\alpha^{(0)} - F_\beta^{(0)}$; причем величина Δ в рассматриваемом случае приближенно не зависит от T и определяется разностью внутренних энергий α - и β -кристаллических модификаций. Возможные качественно различные случаи взаимного расположения кривых $F_\alpha(T)$ и $F_\beta(T)$, вытекающие из соотношений (5) и (6), представлены на рис. 2. Случай a соответствует отсутствию переходов — кристалл находится в α -модификации при всех температурах. В случае b в точке пересечения происходит переход из низкотемпературной α -модификации в высокотемпературную β -модификацию. Случай c соответствует реализации двух последовательных полиморфных переходов, протекающих по схеме $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ (биперход).

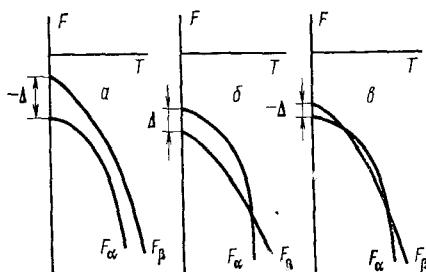


Рис. 2

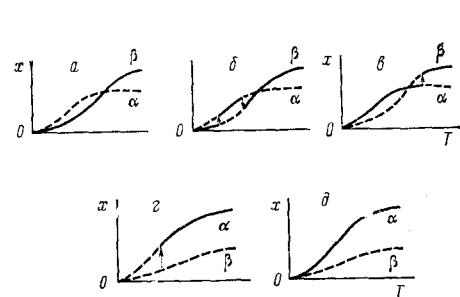


Рис. 3

Рис. 2. Схематический вид зависимостей свободной энергии F для α - и β -модификаций от температуры: a — переходы отсутствуют, b — реализуется единственный переход, δ — реализуются два перехода

Рис. 3. Возможные зависимости степени разупорядочения $x_{\alpha, \beta}$ от температуры и схемы фазовых переходов при различных соотношениях между параметрами Δ , $w_{\alpha} < w_{\beta}$, v_{α}, v_{β} [33]; сплошные кривые — реализующиеся режимы, стрелки — переходы между ними

Использование соотношений (4) — (7) приводит к системе трех уравнений, определяющих температуры фазовых полиморфных переходов $T_{tr}^{(p)}$ и концентрации x_{α} и x_{β} междуузельных ионов до и после перехода:

$$T_{tr}^{(p)} \{ \ln [(1 - x_{\beta})/(1 - x_{\alpha})] - (x_{\beta} - x_{\alpha}) \} = \Delta \quad (7)$$

$$x_{\alpha}^2/(1 - x_{\alpha}) = v_{\alpha} \exp (-w_{\alpha}/T_{tr}^{(p)})$$

$$x_{\beta}^2/(1 - x_{\beta}) = v_{\beta} \exp (-w_{\beta}/T_{tr}^{(p)}) \quad (8)$$

Теплота фазового перехода в пересчете на одну частицу с учетом (5) и (6) дается соотношением

$$Q_p = \Delta + w_{\alpha}x_{\alpha}(T_{tr}^{(p)}) - w_{\beta}x_{\beta}(T_{tr}^{(p)}) \quad (9)$$

а теплоемкость разупорядочения ΔC для α - и β -модификаций — соотношением:

$$(\Delta C)_{\alpha, \beta} = w_{\alpha, \beta}x_{\alpha, \beta}(1 - x_{\alpha, \beta})/T^2(2 - x_{\alpha, \beta}) \quad (10)$$

Подробный анализ условий реализации одиночных и двойных переходов (бипереходов) приведен в [33]; там же приводятся выражения для соответствующих температур переходов.

Результирующие зависимости степени разупорядочения x от температуры с учетом возможности реализации полиморфных переходов ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) могут иметь нетривиальный характер. Различные виды таких зависимостей представлены на рис. 3. Подчеркнем, что относительная степень разупорядочения, а потому и другие характеристики твердого электролита, могут при этом изменяться весьма значительно.

2. Структурное разупорядочение, индуцированное взаимодействием дефектов

Рассмотрим, каким образом коллективные взаимодействия между дефектами могут быть включены в общую схему термодинамического описания поведения кристалла. Междуузельные ионы и оставленные ими пустые узлы (вакансии) взаимодействуют как между собой, так и «перекрестно» друг с другом, причем полное число взаимодействующих пар в случае $n \gg 1$ пропорционально n^2 . В результате, если в отсутствие взаимодействия внутренняя энергия E системы n дефектов равна $E = w_n$, то

с учетом коллективных взаимодействий

$$E = \omega n - \frac{\lambda}{2} \frac{n^2}{N_2}$$

Здесь λ — феноменологическая константа, знак и величина которой определяется деталями межчастичных (возможно, непрямых) взаимодействий в ансамбле междуузельных ионов и вакансий. Случай $\lambda > 0$ соответствует эффективному притяжению, $\lambda < 0$ — эффективному отталкиванию.

Анализ различных конкретных взаимодействий, формирующих λ , выходит за рамки настоящего обзора. Укажем лишь, что к эффективному притяжению приводит, в частности, наряду с самосогласованным кулоновским взаимодействием [43], учет упругих деформаций в кристалле при образовании дефектов [44], а также перестройка его колебательного спектра во втором порядке теории возмущений [45].

Подставляя в (2) вместо ωn приведенные выражения для E , из условия $\partial F^{(4)} / \partial n = 0$ получим вместо (4) уравнение состояния в виде [27—29]:

$$x^2 / (1-x) = v \exp [-(\omega - \lambda x) / T] \quad (11)$$

Использованное при получении (11) приближение среднего поля эквивалентно известному приближению Брэгга — Вильямса в теории сплавов [46] или приближению Кюри—Вейсса в теории магнетизма [47]. По существу аналогичное приближение используется также при описании регулярных растворов, адсорбции при наличии взаимодействия между частицами [48, 49], свойств жидких кристаллов [50] и т. д.

Проанализируем теперь, следуя [27, 28], термодинамическое поведение системы: если $\lambda = 0$, то (11) совпадает с (4); при этом (а также при $\lambda < 0$) уравнение (11) имеет единственное решение (рис. 4). Однако, как видно из рис. 4, при достаточно больших положительных λ уравнение (11) имеет три корня $\{x_1 \leq x_2 \leq x_3\}$ в интервале $0 \leq x \leq 1$. Если уравнение состояния имеет единственный корень, то свободная энергия, рассматриваемая как функция x (при фиксированном значении T), имеет один минимум при значении x , отвечающем этому корню (рис. 5). В случае трех корней функция $F(x)$ имеет два минимума в точках x_1 и x_3 и один максимум в точке x_2 . Кристалл находится в том из двух (x_1 или x_3) состояний, которому отвечает абсолютный минимум $F(x)$; состояние x_2 отвечает максимуму $F(x)$ и потому неустойчиво.

При изменении T кривая $F(x)$ деформируется так, что при некоторых температурах значение $F(x_1(T))$ оказывается равным $F(x_3(T))$. Последнее означает, что в кристалле осуществляется фазовый переход первого рода, в результате которого величина x (степень разупорядочения) скачком изменяется от x_1 и x_3 (или от x_3 к x_1). Возникающие фазовые переходы можно качественно разделить на слабые и сильные [27]. Слабыми называются такие переходы, при которых скачкообразное изменение x невелико: $x_3 - x_1 \ll 1$; сильными — такие переходы, когда $x_1 \ll \ll 1$, а $x_3 = 1 - \epsilon$, причем $\epsilon \ll 1$. Из условия $F[x_1(T)] = F[x_3(T)]$ с учетом уравнения состояния (11) для соответствующих температур перехода получается

$$T_{tr}^{(\omega)} = (\omega - \lambda x_*) / \ln (v/v_*); \quad T_{tr}^{(s)} = (\omega - \lambda/2) / (1 + \ln v) \quad (12)$$

где $x_* = 2 - \sqrt{2}$, $v_* \equiv x_*^2 / (1 - x_*)$, численно $v_* = 2(\sqrt{2} - 1)$.

Полный анализ температурного поведения x при различных значениях параметров системы проведен в [28, 29]. Остановимся на общей характеристике полученных результатов (см. рис. 6).

Во-первых, возможно постепенное непрерывное разупорядочение исходной подрешетки по мере повышения T , как в обычном ионном кри-

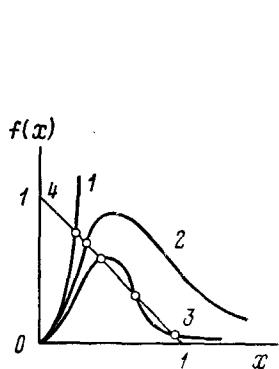


Рис. 4

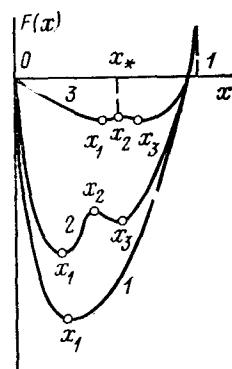


Рис. 5

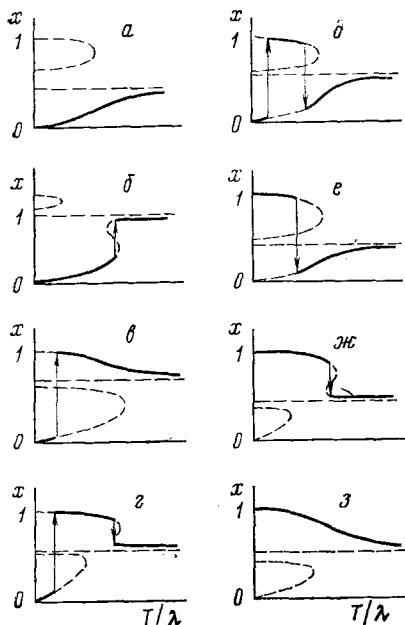


Рис. 6

сталле (рис. 6а), или близкое к непрерывному (рис. 6б); в последнем случае оно сопровождается относительно малым скачком x (слабый переход).

Во-вторых, возможен резкий скачок из состояния с малым x в состояние со значением $x \approx 1$ (рис. 6в). С дальнейшим ростом температуры кристалл остается в этом состоянии, причем величина x даже уменьшается (ср. рис. 6а и в). Физически уменьшение x с ростом T связано со следующим: состояние $x_3 > x_\infty$ осуществляется и поддерживается благодаря наличию достаточно сильного взаимодействия $\lambda > 0$. С ростом температуры взаимодействие эффективно «разбалтывается» (при $\lambda/T \rightarrow 0$ «газ дефектов» становится идеальным). Соответственно, в рассматриваемом состоянии (рис. 6в) с ростом T концентрация дефектов уменьшается, приближаясь к значению $x = x_\infty$ сверху.

Рис. 4. Схема графического решения уравнения (11) ($f(x) = x^2 \nu^{-1} \exp[-(w - \lambda x)/T]$) при $\lambda = 0$ (1), $0 < \lambda < w$ (2), $\lambda > w$ (3); 4 — прямая $(1-x)$

Рис. 5. Схематический вид зависимости F от x при различных x и T : 1 — одно решение уравнения состояния; 2, 3 — три решения $\{x_1, x_2, x_3\}$ уравнения состояния

Рис. 6. Схематический вид возможных решений уравнения состояния и переходов между решениями; сплошные кривые — реализующиеся режимы, стрелки — переходы между ними

В-третьих, в системе могут осуществляться два последовательных перехода (рис. 6г, д). В одном случае второй переход не выводит кристалл из суперионного состояния, в другом — в кристалле реализуются два генетически связанных фазовых перехода (биперход).

Наконец, в принципе возможно такое соотношение между параметрами системы ($\lambda > 2\omega$), что уже при $T=0$ кристалл находится в состоянии с $x \approx 1$ (рис. 6е, ж, з); при этом с ростом T величина x уменьшается. Отметим, что в частном случае $N_1 = N_2$ (см. [23]) двойные переходы отсутствуют, а температура единственного перехода в такой симметричной системе, независимо от величины скачка x , дается выражением

$$T_{tr}^{sym} = (\omega - \lambda/2)/\ln v$$

Случай, когда зависимость энергии коллективного взаимодействия от концентрации дефектов описывается произвольной монотонной функцией, рассмотрен в [51, 52], а случай более сложной энергетической структуры узельных и междуузельных позиций — в работах [31, 53]. В частности, при наличии примесей малой концентрации ($c_{imp} = N_{imp}/N_2 \ll \ll 1$), которые создают междуузельные позиции, обладающие иной энергетикой, температура сильного перехода, согласно [53], дается соотношением:

$$T_{tr}^{(s, imp)} = T_{tr}^{(s)} [1 + c_{imp}/(\ln v + 1)] \quad (13)$$

где $T_{tr}^{(s)}$ определяется уравнением (12).

Зависимость температуры перехода T_{tr} от давления P описывается уравнением Клапейрона — Клаузиуса: $dT_{tr}/dP = (V - V')/(S - S')$, где V, V', S, S' — удельные объемы и энтропии состояний, между которыми реализуется переход. Если переход сильный, то изменение удельного объема составляет $v_0 N_2$, где v_0 — «свободный объем» образования одного дефекта. Полагая, что вклад полиморфного превращения в термодинамику перехода несущественен и используя приведенные в данном разделе соотношения для $E(n)$ и $T_{tr}^{(s)}$, получим [54]:

$$\frac{dT_{tr}^{(s)}}{dP} = \frac{N_2 |v_0| T_{tr}^{(s)}}{\omega - \lambda/2} = \frac{N_2 |v_0|}{1 + \ln v} \quad (14)$$

Если частоты ω_1, ω_2 колебаний ионов в междуузельных позициях и узлах, от которых зависит параметр v (см. (2) и (4)), изменяются как функции давления сходным образом, то знаменатель (14) не зависит от P , и функция $T_{tr}^{(s)}(P)$ с учетом линейной зависимости v_0 от P может быть представлена в виде суммы линейного и квадратичного по P членов.

Сходная с рассмотренной в настоящем разделе модель использовалась в [55], а также в [32], где подробно проанализированы слабые переходы при частном значении параметра N_1/N_2 .

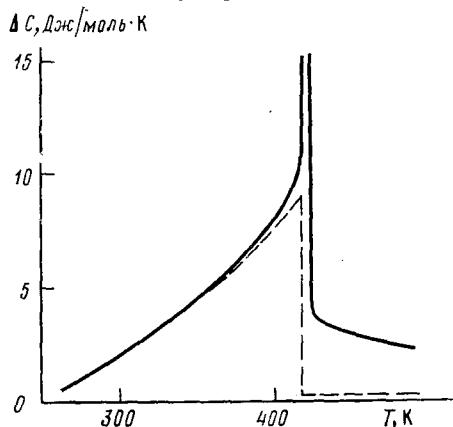
Попытки использовать идеи масштабной инвариантности (скэйлинга) [56, 57] в приложении к фазовым переходам в твердых электролитах предприняты в [58, 59].

В ряде работ экспериментально обнаружено существование пространственно-неоднородных областей (доменов) в монокристаллах твердых электролитов со структурным разупорядочением [36—39]. Теоретическое исследование возможности существования термодинамически устойчивых неоднородных состояний в твердых электролитах рассматривалось подробно в работах [39, 60].

3. Сопоставление термодинамической теории разупорядочения с экспериментом

Теоретические модели позволяют вычислять температуры переходов и теплоемкости разупорядочения ΔC , значения которых могут быть сопоставлены с экспериментом (при этом для нахождения избыточной теплоемкости, связанной с собственно разупорядочением, необходимо

Рис. 7. Сопоставление экспериментальных (сплошные линии) и теоретических (пунктир) кривых теплоемкости разупорядочения в Ag_2S [30]



проводить вычитание вклада теплоемкости бездефектного кристалла; обычно это делается путем выбора определенной модели для описания колебательного спектра [61]).

Первая попытка обработки экспериментальных данных [61] по теплоемкости суперионного кристалла RbAg_4I_5 в окрестности фазового перехода при $T_{tr}^{(8)} = 122$ К с помощью формул теории, учитывающей взаи-

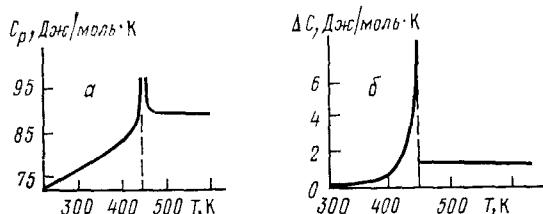


Рис. 8. Экспериментальная кривая полной теплоемкости C_p (а) и рассчитанная кривая теплоемкости разупорядочения ΔC (б) в AgI [34]

модействие в системе дефектов (см. предыдущий раздел), предпринята в [27]. Позднее в работе [30] аналогичная обработка проводилась для суперионных кристаллов AgI , RbAg_4I_5 , Ag_2S и других. В качестве примера на рис. 7 приведено сопоставление теоретической и экспериментальной кривых ΔC для Ag_2S . Как видно из рис. 7, удовлетворительное согласие имеется в низкотемпературных областях зависимости $\Delta C(T)$. Расхождения в области температур после фазового перехода связаны, по-видимому, с тем, что одновременно с разупорядочением осуществляется и не учитывавшийся при расчетах полиморфный переход [62]. Проведенное в [62] сопоставление данных по избыточной теплоемкости в RbAg_4I_5 с моделью полиморфного перехода, сопряженного с разупорядочением, позволило удовлетворительно описать ход $\Delta C(T)$ как при $T < T_{tr}$, так и при $T > T_{tr}$.

На рис. 8 [34] представлены результаты обработки данных по избыточной теплоемкости AgI , а на рис. 9 — для Ag_2Se . Указанная обработка проведена в рамках модели полиморфного перехода с использованием

формулы (10); видно хорошее согласие теории с экспериментом при разумном значении подгоночных параметров.

В работе [64] исследовались температурные аномалии ионной проводимости $\sigma(T)$ материала RbAg_4I_5 в окрестности фазового перехода при $T=209$ К, представляющего собой «слабый» переход. Обработка данных по скачку проводимости позволила найти значения термодинамических параметров $w=5,6 \cdot 10^{-2}$ эВ и $\lambda=9,6 \cdot 10^{-2}$ эВ, которые оказа-

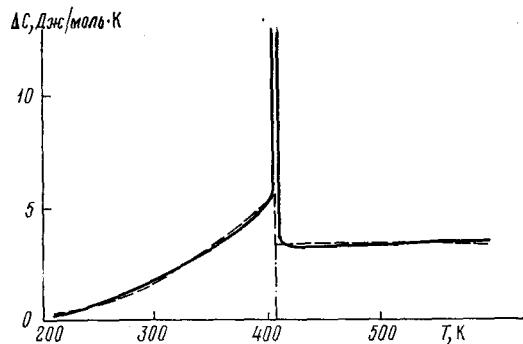


Рис. 9. Сопоставление экспериментальной (сплошные линии) и теоретической (пунктир) кривых теплоемкости разупорядочения для Ag_2Se [63]

лись близки к найденным ранее [27] путем обработки данных по теплоемкости того же соединения, но в другом температурном интервале ($w=6 \cdot 10^{-2}$ эВ, $\lambda=10^{-1}$ эВ).

Данные по ионной проводимости высокотемпературных твердых электролитов со структурой типа флюорита (CaF_2 , SrF_2 , SrCl_2), полученные в [65], сопоставлены с теоретическими моделями разупорядочения в работах [25, 32], где также установлено соответствие теории и эксперимента.

В [66] исследована зависимость ионной проводимости от температуры для кристаллов Na_2WO_4 . Обнаружено, что поведение $\sigma(T)$ может указывать на существование двух близко расположенных фазовых переходов первого рода, сопровождающихся увеличением, а затем уменьшением ионной проводимости. Такое поведение хорошо согласуется с представлениями о бипереходах (см. рис. 6д). Другое экспериментальное указание на возможность существования бипереходов получено в работе [67], где исследовалась температурная зависимость рамановского рассеяния в твердом электролите $\text{Ag}_{28}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$.

Результаты расчета влияния примесей на термодинамику разупорядочения позволяют качественно понять причины изменения температур фазовых переходов, обнаруженного при изучении изоморфных соединений, в частности в ряду RbAg_4I_5 , $\text{K}_y\text{Rb}_{4-y}\text{Ag}_4\text{I}_5$ и KAg_4I_5 . Рассматривая ионы K^+ как примесь, можно по формуле (13) рассчитать температуры переходов. Как видно из приводимых ниже данных, расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными:

Соединение	RbAg_4I_5	$\text{K}_{3/4}\text{Rb}_{1/4}\text{Ag}_4\text{I}_5$	KAg_4I_5
T_{tr} , К (опыт)	122	134	137
T_{tr} , К (расчет)	122	135,5	140

Эксперименты по изучению влияния давления P на температуры фазовых переходов T_{tr} в твердых электролитах проведены в [68]. Для соединения AgI функция $T_{tr}(P)$ хорошо описывается линейной зависимостью, соответствующей уменьшению объема кристалла на $\sim 5,6\%$ при переходе из низкотемпературной в высокотемпературную фазу.

В случае твердого электролита RbAg_4I_5 для описания зависимости $T_{tr}(P)$ необходимо учитывать члены, квадратичные по P . Отметим, что значения параметров, входящих в формулу (14), известные в настоящее время, еще недостаточно надежны.

III. ПОВЕДЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Трактовка явлений переноса может проводиться с помощью различных подходов: один из них — макроскопический — основывается на использовании феноменологических уравнений термодинамики необратимых процессов; другой — микроскопический — на построении конкретных микромоделей описываемого процесса. Первый подход требует значительно меньшей детализации, и свойства описываемой системы выражаются через вводимые в теорию феноменологические параметры. При современном состоянии развития представлений о кинетике процессов гомогенного и гетерогенного переноса заряда в твердых электролитах использование именно феноменологического описания представляется наиболее целесообразным, а зачастую и единственно возможным.

Электродиффузионные уравнения, с помощью которых обычно трактуются явления переноса в жидких электролитах и ионных кристаллах, по существу базируются именно на таком феноменологическом подходе. Эти же уравнения (как правило, в неизменном виде) переносятся и на случаи описания транспорта носителей тока в твердых электролитах [2—5]. Однако твердые электролиты обладают рядом специфических особенностей, не учитываемых при указанном стандартном описании. Именно на эти особенности, которые могут играть в ряде процессов важную роль, ниже обращается основное внимание.

Второй подход, который, в частности, должен связать феноменологически вводимые коэффициенты с деталями микроструктуры и динамическими характеристиками микропроцессов, находится сейчас пока в стадии становления. Некоторые аспекты методов исследования микропроцессов и полученных при этом результатов обсуждаются в следующей главе.

При относительно малых отклонениях от равновесия транспортные свойства системы тесно связаны с ее термодинамическими свойствами. В соответствии с этим в рамках феноменологического подхода потоки компонент (носителей заряда) пропорциональны градиентам их электрохимических потенциалов, которые, в свою очередь, могут быть найдены из выражения для свободной энергии системы F .

Для находящихся во внешнем электрическом поле твердых электролитов со структурным разупорядочением, используя уже обсуждавшиеся выше представления, можно записать:

$$F(n_1, n_2) = E_1 n_1 + E_2 (N_2 - n_2) + e\varphi(n_1 - n_2) - T \ln \left\{ \frac{N_1!}{(N_1 - n_1)! n_1!} \frac{N_2!}{(N_2 - n_2)! n_2!} \right\} \quad (15)$$

Здесь n_1 и n_2 — концентрации междуузельных ионов и вакансий; E_1 и E_2 — энергии внедрения иона в междуузлье и извлечения его из узла ($E_2 - E_1 \equiv w$); φ — потенциал электрического поля внутри кристалла; величины n_1 , n_2 и φ зависят, вообще говоря, от координат. В (15) для простоты опущены слагаемые, связанные с изменением колебательных частот при разупорядочении (вибрационные члены), а также предположено, что коллективные взаимодействия несущественны ($\lambda = 0$). Выражения для электрохимических потенциалов $\mu_{1,2} = \partial F / \partial n_{1,2}$ междуузельных

ионов и вакансий имеют вид:

$$\begin{aligned}\mu_1 &= E_1 + e\varphi + T \ln [n_1/(N_1 - n_1)] \\ \mu_2 &= -E_2 - e\varphi + T \ln [n_2/(N_2 - n_2)]\end{aligned}\quad (16)$$

Выражения (16) могут быть использованы для описания как равновесных свойств твердых электролитов в электрическом поле, так и явлений переноса.

1. Равновесные состояния в электрическом поле

Термодинамически равновесные распределения концентраций междуузельных ионов и вакансий n_1 и n_2 находятся с учетом условий постоянства химических потенциалов и «химического равновесия» $\mu_1 + \mu_2 = 0$. Из (16) следует:

$$n_1 = n_0 / [\gamma_1 + (1 - \gamma_1) \exp \psi]; \quad n_2 = n_0 / [\gamma_2 + (1 - \gamma_2) \exp (-\psi)] \quad (17)$$

Здесь $\psi \equiv e\varphi/T$, $\gamma_{1,2} \equiv n_0/N_{1,2}$, где n_0 — равновесная концентрация дефектов в отсутствие электрического поля, даваемая соотношением (3)³. В пределе при $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ соотношения (17) переходят в обычное распределение Больцмана: $n_{1,2} = n_0 \exp(\mp \psi)$. Однако в общем случае концентрации $n_{1,2}$ описываются распределениями фермиевского типа, причем в пределах $\psi \rightarrow \mp \infty$ концентрации n_1 и n_2 выходят на максимально возможные предельные значения N_1 и N_2 . Этот результат — проявление эффекта решеточного насыщения [69]: концентрации междуузельных ионов и вакансий ограничены сверху максимальными значениями, которые определяются конкретными свойствами кристалла. В простейшем случае эффект решеточного насыщения обусловливается чисто структурными ограничениями (конечностью числа доступных для ионов позиций в решетке кристалла). В более общем случае этот эффект определяется также межчастичными взаимодействиями, и концентрации $n_{1,2}$ ограничены некоторыми максимальными значениями $n_{1,2}^{\max}$ (вместо $N_{1,2}$), которые являются характерными параметрами кристалла.

Особый интерес представляет рассмотрение поведения $n_{1,2}$ и φ вблизи границы раздела с учетом того, что перераспределение заряженных частиц приводит к экранировке внешнего поля. В рамках приближения самосогласованного поля распределение потенциала описывается уравнением вида:

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon_0} e [n_1(\varphi) - n_2(\varphi)] \quad (18)$$

Здесь z — координата вдоль оси, перпендикулярной плоской границе раздела, ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла, $e > 0$ — заряд электрона. При подстановке в (18) больцмановских распределений для $n_{1,2}$ уравнение (18) переходит в известное самосогласованное уравнение теорий Гуи — Чэпмена и Дебая — Хюккеля [70]. Интегрированием (18) с учетом (17) находятся распределение электрического поля $-d\varphi/dz$ и интегральный заряд Q_e приповерхностного (диффузионного) слоя. Дифференцированием выражения для Q_e по потенциалу определяется дифференциальная емкость C [70] диффузного слоя:

$$-\frac{d\psi'}{dz} = \chi \operatorname{sgn}(\psi') \left[\frac{1}{\gamma_1} \ln \frac{n_0}{n_1} e^{-\psi'} + \frac{1}{\gamma_2} \ln \frac{n_0}{n_2} e^{\psi'} \right] \quad (19)$$

$$C = \frac{C_0}{2} \frac{\operatorname{sgn} \psi' [(n_1 - n_2)/n_0]}{\left[\gamma_1^{-1} \ln \frac{n_0}{n_1} e^{-\psi'} + \gamma_2^{-1} \ln \frac{n_0}{n_2} e^{\psi'} \right]^{1/2}} \quad (20)$$

³ При сохранении в (15) и (16) опущенных членов, связанных с энтропией образования отдельных дефектов, соотношения (17) не изменяются, и соответствующий частотный фактор χ входит только в уравнение для n_0 .

Здесь ψ' — значение потенциала ψ на границе диффузного слоя; $\kappa \equiv (8\pi e^2 n_0 / \epsilon_0 T)^{1/2}$, причем κ^{-1} — длина Гуи (Дебая); $C_0 \equiv \epsilon_0 \kappa / 4\pi$; $\text{sgn}(\psi') = 1$ при $\psi' > 0$ и $\text{sgn}(\psi') = -1$ при $\psi' < 0$; $n_{1,2}$ даются соотношениями (17) при $\psi = \psi'$.

При $\gamma_1 \rightarrow 0$ и $\gamma_2 \rightarrow 0$ из (20) получим $C = C_0 \text{ch}(\psi'/2)$, что соответствует емкости диффузной части двойного слоя в жидкких электролитах (см. рис. 10, кривая 1). В более общем случае в результате проявления эффекта решеточного насыщения зависимости $C(\psi)$ имеют два несимметрично расположенных максимума, причем вне максимумов (при $|\psi| \rightarrow$

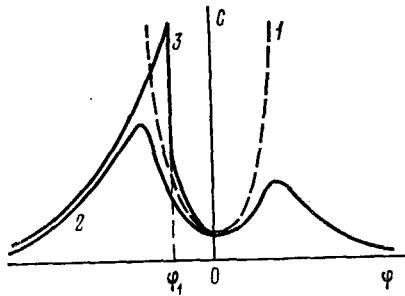


Рис. 10

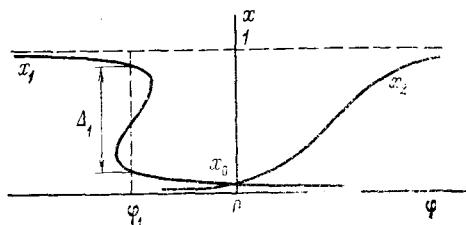


Рис. 11

Рис. 10. Зависимость емкости диффузного слоя от потенциала: 1 — $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$, 2 — $1 > \gamma_2 > \gamma_1 > 0$, 3 — $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 = \lambda_{12} = 0$, $1 > \gamma_2 > \gamma_1 > 0$

Рис. 11. Зависимости $x_1(\psi)$ и $x_2(\psi)$ при $\lambda_1 > 4T$, $\lambda_2 = \lambda_{12} = 0$

$\rightarrow \infty$) $C = C_0 / (\gamma_{1,2} |\psi|)^{1/2}$ [69] (см. рис. 10, кривая 2). Формула типа (20) для частного случая $\gamma_1 = \gamma_2$ получена в [71]. Унипольярной модели (в которой перераспределяются в поле заряды лишь одного знака) соответствует предел $\gamma_2 = 1$ (или $\gamma_1 = 1$) в (19), (20). Получающиеся в этой модели и следующие из общих соотношений (19), (20) зависимости приводятся также в [72].

Таким образом, емкость диффузной части двойного слоя в твердых электролитах благодаря эффекту решеточного насыщения существенным образом отличается от аналогичной емкости в системах с жидким электролитом. Укажем, что измеряемая непосредственно в эксперименте емкость определяется не только емкостью диффузного слоя. Поверхностный слой кристалла может обладать отличными от объемных свойствами (в частности, другой энергетикой образования дефектов). Влияние этого особого слоя на распределение объемного заряда в случае границы ионный кристалл — вакуум рассмотрено в [73] (см. также [3]).

При рассмотрении границы твердого электролита с металлом, кроме того, следует учитывать вклад, вносимый емкостью плотной части двойного слоя (слоя Гельмгольца), аналогичного существующему на границе жидкий электролит/металл [70]. Наличие слоя Гельмгольца, а также модельная детализация строения двух приповерхностных ионных слоев кристалла подробно рассматривается в [3]. Не останавливаясь здесь на получающихся выражениях для результирующей емкости, укажем лишь, что они оказываются достаточно сложными и зависящими от значительного числа параметров, определяемых из сопоставления с экспериментом.

Качественно новый специфический эффект, связанный с проявлением коллективных взаимодействий в кристалле, находящемся в электрическом поле, рассмотрен в [74]. Этот эффект заключается в возникновении индуцированного полем скачкообразного разупорядочения.

Его математическое описание может быть проведено следующим образом [74, 75]. Химические потенциалы $\mu_{1,2}$ с учетом коллективных взаимодействий вместо (16) даются соотношениями:

$$\begin{aligned}\mu_1 &= E_1 + e\varphi + T \ln n_1 / (N_1 - n_1) - T \ln Z_1 - \lambda_1 n_1 / N_2 - \lambda_{12} n_2 / N_2 \\ \mu_2 &= -E_2 - e\varphi + T \ln n_2 / (N_2 - n_2) + T \ln Z_2 - \lambda_2 n_2 / N_2 - \lambda_{12} n_1 / N_2\end{aligned}\quad (21)$$

Здесь λ_1 , λ_2 и λ_{12} соответственно описывают взаимодействия между собой междуузельных ионов, вакансий и междуузельных ионов и вакансий друг с другом (при этом $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_{12}$); $Z_{1,2}$ — колебательные статистические суммы ионов в междуузельных и узлах (при этом $\chi = Z_1/Z_2$). В результате из (21) получается система двух зацепляющихся уравнений для безразмерных концентраций $x_{1,2} = n_{1,2} / N_{1,2}$, которая зависит параметрически от φ и $x_0 = n_0 / N_2$, где n_0 — зависящее от разности $E_1 - E_2$ и отношения Z_1/Z_2 значение $n_1 = n_2$ в отсутствие электрического поля.

Решение указанной системы в определенном интервале значений φ оказывается неоднозначным, что приводит в конечном счете к возможности реализации фазовых переходов. Физическая причина их возникновения может быть пояснена следующим образом: поле перераспределяет заряженные частицы, повышая концентрацию частиц одного знака в приповерхностной области. Энергия коллективных взаимодействий в свою очередь зависит от концентрации каждого сорта частиц. Поскольку при достаточно большом вкладе коллективных взаимодействий происходит фазовый переход, поле, меняя концентрации взаимодействующих компонентов, может индуцировать фазовые переходы. В частности, в одном из наиболее простых случаев $\lambda_2 = \lambda_{12} = 0$, $\lambda_1 > 0$, $N_1 = N_2$ из (21) можно получить⁴:

$$\begin{aligned}\frac{x_1}{1 - x_1} &= \frac{x_0}{1 - x_0} \exp \left[\frac{\lambda_1 (x_1 - x_0) - e\varphi}{T} \right]; \\ \frac{x_2}{1 - x_2} &= \frac{x_0}{1 - x_0} \exp \left[\frac{e\varphi}{T} \right]\end{aligned}\quad (22)$$

Нетрудно видеть, что при $\lambda_1 > 4T$ зависимость $x_1(\varphi)$ имеет S-образный участок (см. рис. 11), откуда с необходимостью следует, что при изменении φ должен иметь место скачок x_1 . Для потенциала перехода φ_1 и величины Δ_1 -скачка значения x_1 при переходе получается [74]:

$$e\varphi_1 = -T \ln (1 - x_0) / x_0 + \lambda_1 (1/2 - x_0) \quad (23)$$

$$(1 + \Delta_1) / (1 - \Delta_1) = \exp (\lambda_1 \Delta_1 / T) \quad (24)$$

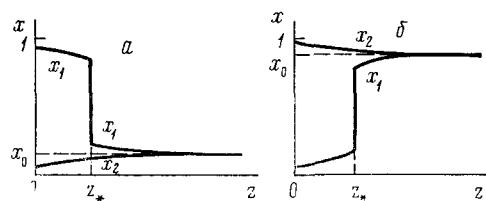
Другими словами, если потенциал φ меняется с координатой, то при координате, соответствующей значению $\varphi = \varphi_1$, происходит скачкообразное изменение концентрации x_1 на величину Δ_1 . Такого рода переходы могут приводить к аномальному распределению заряда в приповерхностной области. С помощью уравнения (18), используя решения (22), можно показать [74], что при достаточно больших потенциалах вблизи поверхности возникает аномальная область толщиной z_* со структурой, отличной от объемной (см. рис. 12); при этом в зависимости от значения x_0 может быть либо скачкообразное обогащение, либо скачкообразное обеднение приповерхностной области междуузельными ионами (в случае $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 > 0$ — вакансиями).

Описанный эффект возникновения приповерхностного слоя с аномальными свойствами, размерами которого можно управлять с помощью изменения прикладываемого потенциала, должен проявляться во всех физико-химических процессах, чувствительных к распределению.

⁴ Случай $\lambda_1 = \lambda_{12} = 0$, $\lambda_2 > 0$ рассматривается аналогично.

заряда вблизи границы раздела. В частности, если роль коллективных взаимодействий существенна, так что поле индуцирует фазовый переход, емкость диффузного слоя скачкообразно изменяется при значении потенциала, равном потенциалу перехода φ_1 (см. рис. 10, кривая 3). Указанный эффект может проявиться и при исследовании поверхностной ионной проводимости, оптических свойств поверхности, а также

Рис. 12. Распределение x_1 и x_2 в приповерхностной области при $\lambda_1 > 4T$, $\lambda_2 = \lambda_{12} = 0$; a — $x_0 \ll 1$, b — $x_0 \approx 1$



вольт-амперных характеристик границы раздела (см. ниже). Подчеркнем, что приповерхностное разупорядочение, индуцированное электрическим полем, может реализовываться даже при таких значениях параметров кристалла, когда температурные переходы отсутствуют.

Наряду с рассмотренным в [74] разупорядочением в приповерхностном слое кристалла, приложенное к кристаллу внешнее электрическое поле может индуцировать разупорядочение и соответственно скачок ионной проводимости в объеме кристалла. Теория индуцированного электрическим полем скачка объемной ионной проводимости была предложена в [76]. Первые экспериментальные данные по обнаружению и изучению этого эффекта описаны в [77].

2. Феноменологические уравнения переноса

Рассмотрим твердый электролит со структурным разупорядочением, в котором проводимость осуществляется междуузельными катионами и катионными вакансиями (обобщение на более сложные системы не представляет принципиальных затруднений). В соответствии с общими принципами термодинамики необратимых процессов для токов i компонент имеем [78, 79]:

$$i_{1,2} = \mp \frac{eD_{1,2}}{T} n_{1,2} (1 - n_{1,2}/n_{1,2}^{\max}) \nabla \mu_{1,2} \quad (25)$$

Здесь индексы 1, 2 относятся к междуузельным катионам и к вакансиям; $D_{1,2}$ — коэффициенты диффузии, связанные с подвижностями $u_{1,2}$ соотношением Нернста — Эйнштейна $eD_{1,2}/T = u_{1,2}$. Используя соотношения (16), получим:

$$i_{1,2} = \mp eD_{1,2} [\nabla n_{1,2} \mp eu_{1,2} n_{1,2} (1 - n_{1,2}/n_{1,2}^{\max}) \nabla \varphi] \quad (26)$$

В пределах при $n_{1,2} \ll n_{1,2}^{\max}$ (эффект решеточного насыщения отсутствует) соотношения (26) совпадают со стандартными выражениями для токов в системах с низкой концентрацией носителей. Учет решеточного насыщения приводит к модификации уравнений переноса [78, 79].

В отсутствие тока междуузельные ионы и вакансии находятся в состоянии термодинамического равновесия между собой⁵. При протекании тока равновесие, вообще говоря, нарушается. Соответственно в уравнения переноса необходимо включение членов, описывающих процессы генерации — рекомбинации (релаксации) носителей. С учетом сказанно-

⁵ Равновесные концентрации определяются при этом из условия $\mu_1 + \mu_2 = 0$ (см. (17)).

го, полная система уравнений для распределения трех величин — концентраций n_1, n_2 и потенциала $\psi \equiv e\varphi/T$ — имеет вид:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{dn_1}{dx} + n_1 \left(\frac{n_1^{\max}}{n_1^{\max} - n_1} \right)^{-1} \frac{d\psi}{dx} \right] + q(n_1, n_2, \psi) \quad (27)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{dn_2}{dx} - n_2 \left(\frac{n_2^{\max}}{n_2^{\max} - n_2} \right)^{-1} \frac{d\psi}{dx} \right] + q(n_1, n_2, \psi) \quad (28)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0 T} (n_1 - n_2) \quad (29)$$

Релаксационные процессы в системе описываются функцией $q(n_1, n_2, \psi)$. В частности, исходя из закона действующих масс, с учетом эффекта решеточного насыщения имеем:

$$q = -k_1 n_1 n_2 + k_2 (n_1^{\max} - n_1) (n_2^{\max} - n_2)$$

где $k_{1,2}$ — константы скоростей рекомбинации и генерации носителей. В стационарных условиях ($\partial n_{1,2}/\partial t = 0$) из (27) и (28) следует сохранение полного тока $i = i_1 + i_2$.

Приведенная система нелинейных уравнений весьма сложна и требует привлечения приближенных методов решения. Одним из таких методов, которые использовались для решения электродиффузионных задач в жидких электролитах, является метод пограничного слоя [80—83], опирающийся на существование в задаче малого параметра.

Размеры ячейки L обычно на много порядков превышают длину Гуи (Дебая) κ^{-1} , благодаря чему (как и в случае жидких электролитов) можно выделить область объемного заряда размера l порядка κ^{-1} и электронейтральную область (размера порядка L), причем отношение размеров этих областей $l/L \ll 1$.

В электронейтральной области $n_1 = n_2$, и система из трех уравнений (27) — (29) сводится к двум уравнениям (27), (28) для двух величин $n_1 = n_2$ и ψ . Напротив, в области объемного заряда можно ограничиться по существу анализом только уравнения (29), полагая, что распределения концентраций n_1 и n_2 в этой области не искажаются протекающими токами. Подробное рассмотрение этого круга вопросов проведено в [81]. Линеаризуя с учетом равенства $n_1 = n_2$ выражение для q , его можно представить в виде $q = (n_0 - n_1)/\tau$, где n_0 — равновесная концентрация, определяемая (3), а

$$\tau^{-1} = 2k_1 n_0 + k_2 [(n_1^{\max} - n_0) + (n_2^{\max} - n_0)]$$

— обратное время релаксации, не зависящее от $n_{1,2}$. Если ввести величину длины релаксации $l_r \equiv (D\tau)^{1/2}$, где D — меньшее из значений D_1 и D_2 , то в зависимости от соотношений между L, l_r и l могут реализоваться несколько случаев, отвечающих качественно различному поведению системы:

- 1) $l_r \ll l \ll 1$ — случай быстрой релаксации⁶;
- 2) $l \ll L \ll l_r$ — случай медленной релаксации;
- 3) $l \ll l_r \ll L$ — промежуточный случай.

Подчеркнем, что хотя выше для определенности предполагалось, что в процессах переноса и релаксации участвуют носители двух сортов, общая схема исследования, основанная на введении электронейтральной области и области объемного заряда, а также на учете эффектов генерации — рекомбинации, не претерпевает изменений. В более сложных

⁶ В этом случае l_r может отличаться от значения $(Dt)^{1/2}$

системах может протекать несколько релаксационных процессов, причем их роль в каждом конкретном случае требует специального анализа. Таким анализом, в частности, необходимо должны быть дополнены исследования переменноточных процессов в твердых электролитах. В теоретических работах этому до сих пор не уделялось достаточного внимания [2—5].

Из уравнений (30), (31) можно непосредственно получить выражения для предельного тока $i_{\text{пп}}$. Величина $i_{\text{пп}}$ в случае жидкых электролитов определяется в стационарном режиме при условиях, что ток переносится лишь одним сортом носителей (для определенности n_1), причем $n_1(L) = n_2(L) = n_0$, а на электроде $n_1(0) = 0$. При тех же условиях в случае твердых электролитов (в предположении $q = 0$) получается [78, 82, 83]:

$$i_{\text{пп}} = i_D [(\gamma_1 + \gamma_2)/\gamma_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) \ln(1 - \gamma_2)/\gamma_2^2] \quad (30)$$

Здесь $i_D \equiv eD_1 n_0/L$. В пределе $\gamma_{1,2} \rightarrow 0$ и (30) переходит в $i_{\text{пп}} = 2i_D$ — известное выражение для бинарного жидкого электролита [70]. В общем случае, как видно из (30), $i_{\text{пп}} > 2i_D$, т. е. эффект решеточного насыщения приводит к увеличению значения $i_{\text{пп}}$.

Отметим, что учет процессов релаксации в линейном приближении не меняет структуры выражения (30) для $i_{\text{пп}}$, приводя лишь к перенормировке значения i_D .

С явлениями переноса тесно связан эффект возникновения разности потенциалов $\Delta\Phi$ в разомкнутой цели под действием разности температур ΔT между электродами. Коэффициент термо-э. д. с. θ определяется как предел:

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta\Phi}{\Delta T} = \theta$$

В случае, если подвижными являются заряды лишь одного сорта, величина θ , как следует из общих соотношений термодинамики необратимых процессов, дается равенством

$$\nabla \tilde{\mu} = \theta \nabla T$$

где $\tilde{\mu}$ — электрохимический потенциал подвижных носителей. Величина $\theta = \theta_{\text{гом}} + \theta_{\text{гет}}$ складывается из гомогенной составляющей $\theta_{\text{гом}} = -Q/Te$, где Q — теплота переноса иона⁷, и гетерогенной составляющей $\theta_{\text{гет}}$, связанной с температурной зависимостью контактных разностей потенциалов на границах раздела. Если ток переносится однозарядными катионами и на границах раздела имеет место локальное равновесие, то составляющую $\theta_{\text{гет}}$ можно полагать не зависящей от T [84]; при этом имеем:

$$\theta = -Q/Te + \text{const}$$

Экспериментальное определение величины Q по наклону прямой в координатах (θ, T^{-1}) показывает, что значения Q близки к энергиям активации проводимостей соответствующих ионов. Этот вывод находится в соответствии с микроскопическими расчетами [85—87] (см. гл. IV).

Из результатов измерения величины θ можно извлечь значения термодинамических характеристик ω и λ кристалла, обсуждавшихся в гл. II. Найденные таким образом значения согласуются с полученными из обработки данных по измерению теплоемкости разупорядочения [63].

⁷ Составляющая $\theta_{\text{гом}}$ связывается с перекрестным коэффициентом $L_{12} = L_{21}$ в феноменологических уравнениях переноса термодинамики необратимых процессов.

3. Явления переноса через границу раздела

Теоретическое описание электродных процессов тесно связано с используемыми представлениями о характере разряда носителей тока на межфазной границе. В общем случае парциальные токи i_1 и i_2 на электроде зависят от концентраций n_1 и n_2 носителей в плоскости разряда, а также от потенциала электрода φ_0 и структуры приэлектродной области. Конкретный вид принимаемых при расчетах кинетических зависимостей $i_{1,2} = i_{1,2}(n_1, n_2, \varphi_0)$ определяется в значительной мере выбором микроскопической модели. Математические соотношения, описывающие электродный процесс, являются одновременно граничными условиями для феноменологических уравнений переноса.

Детальная теория явлений ионного разряда на межфазной границе, включающей твердый электролит, в настоящее время не разработана. Вместе с тем представляется естественным перенесение на рассматриваемые системы общего подхода теории замедленного разряда [70], развитой для границы жидккий электролит — металл. Однако соотношения этой теории должны быть несколько модифицированы. С учетом эффекта решеточного насыщения и участия в электродном процессе как междуузельных ионов (катионов), так и вакансий, уравнения замедленного разряда для значений токов i_1 и i_2 на границе раздела электрод — твердый электролит имеют вид:

$$i_1 = i_{10} \left[\frac{n_1^{\max} - n_1}{n_1^{\max} - n_1^e} \exp(\beta_1 \eta) - \frac{n_1}{n_1^e} \exp(-\alpha_1 \eta) \right] \quad (31)$$

$$i_2 = i_{20} \left[\frac{n_2}{n_2^e} \exp(\beta_2 \eta) - \frac{n_2^{\max} - n_2}{n_2^{\max} - n_2^e} \exp(-\alpha_2 \eta) \right] \quad (32)$$

Здесь i_{10} и i_{20} — токи обмена соответственно по междуузельным катионам и катионным вакансиям, η — перенапряжение, $\eta \equiv (\psi^0 - \psi_e^0) - (\psi' - \psi_e')$, где ψ^0 и ψ' — потенциалы (в единицах T/e) поверхности электрода и плоскости разряда ионов⁸; $n_{1,2}^e(\psi')$ — равновесные (т. е. при $\eta=0$ или $i_1=i_2=0$) значения поверхностных концентраций $n_{1,2}^e(\psi')$, входящих в (31) и (32); $\alpha_{1,2}$ и $\beta_{1,2}$ — числа переноса для катионов и вакансий ($\alpha_{1,2} + \beta_{1,2} = 1$). Наличие в (31) и (32) двух различных токов обмена, отдельно по ионам и по вакансиям, при общем значении η следует из принципа детального равновесия. Соотношения (31), (32) совместно с уравнениями (27) — (29) дают возможность находить поляризационные вольт-амперные кривые.

Если стационарные токи относительно невелики ($i_{1,2} < i_D$), то вне зависимости от релаксационных характеристик (соотношений между l , l_r и L), поляризационные кривые имеют одинаковый вид⁹, который определяется соотношениями (31), (32), причем входящие в них значения $n_{1,2}$ и $n_{1,2}^e$ даются выражением (17), а η находится с помощью (19) и равенства:

$$\psi^0 - \psi' = \frac{\epsilon_0 d}{\epsilon} \frac{d\psi}{dx}$$

(здесь d и ϵ — толщина и диэлектрическая проницаемость слоя Гельмгольца). Данное соотношение, используемое в теории двойного слоя [70], следует из условия непрерывности электрической индукции на границе раздела фаз. Анализ показывает следующее.

⁸ Эта плоскость обычно отождествляется с границей диффузного слоя (см. раздел III).

⁹ В пределе при $\tau \rightarrow 0$ они имеют рассматриваемый ниже вид и при токах $i > i_D$.

1. В области малых перенапряжений ($|\eta| \ll 1$) имеется омический участок $i = R^{-1}(\varphi^0 - \varphi_e^0)$, причем сопротивление реакции $R = T/e(i_{10} + i_{20})$ зависит от суммы токов обмена.

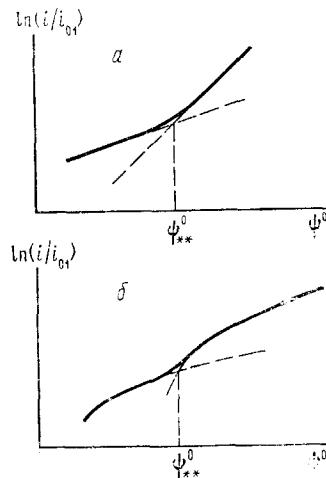


Рис. 13. Переходы между различными кинетическими режимами разряда: *a* — режим соответствует уравнению (33), *б* — (34)

2. В области «средних» перенапряжений имеет место известный закон Тафеля, который в области достаточно больших перенапряжений переходит в новый закон, обусловленный эффектом решеточного насыщения. В частности, если $i_{10} \gg i_{20}$ и $\psi^0 > 0$, то имеем соответственно [88]:

$$\ln i/i_{10} = \beta_1 \psi^0 + a, \quad \psi^0 < \psi_*^0 \quad (33)$$

$$\ln i/i_{10} = \beta_1 \delta (\psi^0/\gamma_2)^{1/2} + b, \quad \psi^0 > \psi_*^0 \quad (34)$$

Здесь a и b — не зависящие от ψ^0 константы, $\delta = \chi d \varepsilon_0 / \varepsilon$, а потенциал перехода ψ_*^0 между законами (33) и (34) дается соотношением

$$\psi_*^0 = \ln (\gamma_2)^{-1} + \delta \left(\frac{1}{\gamma_2} \ln 2 \right)^{1/2}$$

3. Возможен переход между различными режимами электрохимической реакции: с процесса разряда междуузельных ионов ($i_1 \gg i_2$) на процесс разряда ионных вакансий ($i_2 \gg i_1$) или обратно [82]. Переход может происходить как между зависимостями тафелевского типа (33), так и между зависимостями типа (34) (см. рис. 13). Потенциалы переходов между режимами ψ^0_{**} даются соответственно соотношениями ($\psi^0 > \psi^0_{**} > \psi_e^0 > 0$):

$$\psi^0_{**} = \psi_e^0 + (\beta_2 - \beta_1)^{-1} \ln (i_{10}/i_{20}) \quad (35)$$

$$(\psi^0_{**})^{1/2} = (\psi_e^0)^{1/2} + (\beta_2 - \beta_1)^{-1} \gamma_2^{1/2} \delta^{-1} \ln (i_{10}/i_{20}) \quad (36)$$

Если полный ток i в системе сравним с i_D , то в случае медленной релаксации поляризационные кривые имеют существенно иной вид. Метод расчета и некоторые частные случаи рассматриваются в [82].

На поляризационные кривые может оказывать влияние эффект индуцированных электрическим полем фазовых переходов в приповерхностном слое твердого электролита (см. гл. II). Как показано в [89], этот эффект должен приводить к скачку на вольт-амперной характеристике системы, причем потенциал и амплитуда скачка связываются с введенными выше параметрами, определяющими термодинамические и кинетические свойства кристалла.

Среди класса зависящих от времени решений уравнений переноса наиболее важными (для исследования электродных процессов и объемных свойств системы) являются решения, описывающие отклик на малое гармоническое возмущение. Возможность получения приближенного аналитического решения системы нелинейных уравнений в частных производных связана здесь с переходом к системе обыкновенных линейных уравнений благодаря малости амплитуды гармонического сигнала. Метод исследования, основанный на изучении связи между малыми гармоническими сигналами тока и напряжения, носит название метода импеданса. В приложении к электрохимическим системам метод импеданса детально изложен в [90]. В рамках данного метода электрохимической ячейке ставится в соответствии эквивалентная электрическая схема, каждый элемент которой связывается с определенным процессом в системе; при этом выбор эквивалентной схемы, вообще говоря, не является однозначным. Расчет импеданса ячеек с твердым электролитом при различных модельных предположениях проведен в большом числе работ (см., например, [91—94]).

IV. ОСНОВЫ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ПОДХОДА. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей главе обсуждаются два круга вопросов: 1) различные аспекты микроскопического описания процессов ионного транспорта в твердых электролитах, развитые в последние годы; 2) теоретические основы экспериментальных физических методов, используемых как для обоснования выбора микроскопических моделей, так и для численного определения характеристических параметров кристаллов.

Теория микропроцессов в твердых электролитах еще весьма далека по достигнутому уровню от состояния теории процессов переноса в традиционно исследуемых твердых телах. Этим отчасти обусловливается большое разнообразие различных, подчас взаимоисключающих модельных построений и подходов, развиваемых разными авторами. Используемые в настоящее время физические методы исследования микропроцессов в твердых электролитах также еще не исчерпывают как заключенных в них возможностей, так и всего широкого спектра экспериментальных возможностей физики конденсированных сред.

В соответствии с этим главное внимание уделяется лишь тем представлениям и методам, которые достаточно убедительно продемонстрировали свою плодотворность.

1. Микроскопические модели явлений переноса

Теоретические работы, в которых предпринимаются попытки микроскопической трактовки процессов переноса в суперионных кристаллах, можно условно разделить на несколько групп.

Значительное число работ посвящено расчету коэффициентов диффузии и подвижностей точечных дефектов (междоузельных ионов или вакансий), движущихся в поле заданного внешнего потенциала. В некоторых наиболее ранних моделях использовались представления о квазиволнистых ионах, сходные с представлениями Зоммерфельда — Друде — Лорентца о явлениях электронного переноса в металлах [95, 96]. В [97] рассматривается модель трансляционных термически активированных скачков с использованием соотношений теории абсолютных скоростей реакций. В расчетах указанного типа проводимость, в соответствии с экспериментальными данными, оказывается представимой в виде $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/T)$, где смысл величины σ_0 и энергии активации E_a различен в различных моделях. Величины E_a для большинства «хороших» твер-

дых электролитов невелики и относительно близки друг к другу ($\sim 0,1$ эВ); однако значения σ_0 имеют разброс на несколько порядков. Обсуждение различных причин этого явления (неприменимость простейших моделей к расчету частоты «попыток перескока» между потенциальными ямами, игнорирование кооперативных движений) проведено в [98—103].

Ряд работ посвящен микроскопическому расчету связи между коэффициентом диффузии и подвижностью ионов с учетом корреляционных эффектов, приводящих к нарушению соотношения Нернста — Эйнштейна [104—108].

Отдельную группу составляют работы, авторы которых, исходя из модельного гамильтониана [103, 109—114], аналитически рассчитывают свойства суперионного кристалла. В первых работах такого рода [99, 100] предложено использовать для описания коллективных взаимодействий междуузельных ионов в суперионном кристалле в точности тот же подход, что и для электронов в обычном ионном кристалле (поляронная модель). Такой подход дает возможность привлечь к проблеме хорошо разработанный математический аппарат теории поляронов. Представление о поляроне малого радиуса привлекалось при обсуждении эффекта Холла в твердых электролитах [115].

Модель решеточного газа [85, 86, 116], близкая к подходу [100], постулирует возможность введения частиц, которые описываются в формализме вторичного квантования антикоммутирующими операторами рождения и уничтожения; антикоммутации соответствует тот факт, что узел (или междуузелье) может быть либо свободен, либо занят лишь одной частицей. Гамильтониан, содержащий сумму по узлам решетки, включает слагаемые, описывающие взаимодействие с ближайшими соседями, перескоковые члены, а в некоторых работах — и взаимодействие с фононами. В [85] в такой модели для одномерного случая рассчитана теплота переноса иона Q , определяющая гомогенную часть коэффициента термо-э. д. с. (см. гл. III). Согласно [85], величина Q в области относительно низких температур совпадает с энергией активации проводимости E_a , как и в случае невзаимодействующих частиц; в работе [86] рассмотрена трехмерная задача и, кроме того, учтено взаимодействие подвижных ионов с фононами. Это взаимодействие обеспечивает некоторое различие между величинами Q и E_a ($Q < E_a$) за счет энергии образования полярона.

Еще в одной группе работ существенно используются машинные методы расчета. В первых работах такого типа [117—119] авторы, исходя из потенциалов межионного взаимодействия, рассчитывали «потенциальные рельефы» для подвижных ионов в кристалле и отсюда — энергии активации, кристаллографические направления наиболее высокой ионной проводимости и т. д. В ряде работ рассчитывалась энергетика как «мелких», так и «глубоких» уровней для ионов в конкретных кристаллах, их число и относительное пространственное расположение [120]. Такого рода данные помогают, в частности, понять, какая часть ионов принимает участие в явлениях переноса.

Наконец, в самое последнее время появились работы по теории твердых электролитов, выполненные методом молекулярной динамики — принципиально новым методом исследования систем многих частиц (см. [121]). Появление метода молекулярной динамики стало возможным благодаря высокому уровню развития вычислительной техники; основу его составляет математическое моделирование движения ансамбля частиц с заданным законом взаимодействия. Путем численного решения уравнений движения находятся динамические траектории частиц, а за-

тем, в рамках эргодической гипотезы, и средние от любых динамических переменных. Так, в [122] рассматривается ансамбль из большого числа ионов Ag^+ и I^- , заключенных в куб с периодическими граничными условиями. Задавая потенциалы взаимодействия, параметры которых подбираются исходя из известных ионных радиусов Ag^+ и I^- , кристаллической структуры $\alpha\text{-AgI}$, а также по данным рассеяния, проводится прямой расчет движения ионов Ag^+ . С помощью такого расчета коэффициент диффузии D ионов Ag^+ , например, находится непосредственно из его общего исходного определения

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle = 6Dt + \text{const}$$

где $\langle r^2(t) \rangle$ — среднее квадратичное смещение, вычисляемое методом молекулярной динамики¹⁰. Аналогичным образом вычисляются корреляционные функции скоростей и ионов: $\langle u(t)u(0) \rangle$; поведение этих функций для различных значений t характеризует частотную зависимость проводимости $\sigma(\omega)$. Таким образом, параметры кинетических процессов выражаются через исходные микропотенциалы взаимодействий ионов,ходимые из независимых данных.

Метод молекулярной динамики использован для изучения свойств твердых электролитов — AgI [123—127], CuI [125], CaF_2 [127, 128], SrCl_2 [129], $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [79]. Рассчитанные характеристики суперионных кристаллов — $\sigma(\omega)$, распределение плотности подвижных ионов, коэффициенты диффузии, смещение ионов жесткой подрешетки — согласуются с экспериментальными. Полученные результаты указывают также на необходимость существования фазовых переходов в некоторых твердых электролитах.

2. Взаимодействие с электромагнитным излучением

Проходящий через твердый электролит поток электромагнитного излучения в результате взаимодействия с отдельными частицами и коллективными возбуждениями в кристалле участвует в процессах как упругого, так и неупругого (т. е. сопровождающего изменением частоты) рассеяния. Наиболее тесно связаны с микрохарактеристиками кристалла процессы неупругого рассеяния¹¹.

Интенсивность I_R неупруго рассеянного излучения частоты ω , согласно флукутационно-диссипативной теореме [130], можно записать в виде:

$$I_R = A \epsilon'' / [1 - \exp(-\hbar\omega/T)] \quad (37)$$

Здесь $\epsilon''(\omega)$ — мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$; величина A пропорциональна квадрату матричного элемента соответствующего квантовомеханического перехода. Структура знаменателя в (37) обусловлена тем, что кванты электромагнитного поля подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна.

Зависящая от частоты проводимость $\sigma(\omega)$, описывающая, как и $\epsilon''(\omega)$, диссипативные процессы в системе, связана с ϵ'' соотношением:

$$4\pi\sigma(\omega)/\omega = \epsilon''(\omega) \quad (38)$$

Если частоты излучения таковы, что $\hbar\omega \ll T$, а величина A слабо зависит от ω , то согласно (37) и (38), $\sigma(\omega) \sim \omega^2 I_R$. Из последнего соотношения следует, что спектры неупругого рассеяния содержат непосредственно

¹⁰ Полученное значение $D = 2,15 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ близко к измеряемому экспериментально.

¹¹ Его называют также рассеянием Мандельштама — Рамана — Бриллюэна.

ную информацию о микроскопических деталях механизма проводимости. Кроме того, независимое определение функции $\epsilon''(\omega)$, например, по данным инфракрасного поглощения и отражения, также непосредственно связывается с частотным поведением проводимости $\sigma(\omega)$. Такого рода измерения с помощью хорошо известных в физике твердого тела методик и с использованием дисперсионных соотношений проведены для целого ряда суперионных кристаллов [131—161].

Величина $\epsilon(\omega)$ в одной из простейших моделей может быть найдена из рассмотрения колебаний гармонического осциллятора с затуханием, находящегося во внешнем электрическом поле E :

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} \omega_0^2 x = zeE/m \quad (39)$$

Здесь x , Ze и m — соответственно координата, заряд и масса (приведенная) колеблющегося иона; ω_0 — собственная частота его колебаний в решетке кристалла; γ — константа затухания (диссипации). Полагая, что $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ (здесь и ниже $i = \sqrt{-1}$ — мнимая единица), из (39) легко вычислить наведенный дипольный момент $p = exz$ и, следовательно, поляризуемость $\alpha(\omega)$ системы ($p = \alpha E$). Величина $\epsilon(\omega)$ находится затем по формуле $\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + 4\pi n \alpha$, где n — число рассеивающих излучение колеблющихся ионов в единице объема, а ϵ_∞ — значение $\epsilon(\omega)$ в пределе $\omega \rightarrow \infty$ (в еще более упрощенной модели $\epsilon_\infty = 1$). В результате для $\epsilon(\omega)$ получается:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + S \omega_0^2 / (\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma) \quad (40)$$

где S — безразмерная постоянная; согласно (39), $S = 4\pi z^2 \cdot e^2 n / m \omega_0^2$. Величина $\epsilon''(\omega)$, согласно (40), определяется выражением:

$$\epsilon''(\omega) = S \omega_0^2 \omega \gamma / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega \gamma)^2] \quad (41)$$

Соответствующие выражению (41) спектры поглощения должны иметь характерную колоколообразную форму (распределение Лорентца). Несмотря на простоту исходной модели, она оказывается достаточно эффективной вплоть до частот в инфракрасной области, и спектры неупругого рассеяния ряда твердых электролитов хорошо описываются соотношениями (37) и (41) [131, 133, 135].

Непосредственным обобщением выражения (40), используемым при описании свойств ионных кристаллов в инфракрасной области спектра, служит соотношение

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (42)$$

где S_j — безразмерная сила осцилляторов моды j , характеризующая вклад данной моды в статическую ($\omega = 0$) диэлектрическую проницаемость: $\sum_j S_j = \epsilon_\infty - \epsilon(0)$. Спектр поглощения, соответствующий выражению (42), представляет собой набор пиков типа описываемых соотношением (41), которые, вообще говоря, перекрываются между собою.

Специфика твердых электролитов связана с разупорядочением одной из подрешеток кристалла, что может проявляться в целом ряде эффектов, связанных с взаимодействием вещества с излучением: разные ионы из-за различия в окружении будут иметь различные собственные частоты колебаний; вследствие нарушения периодичности решетки будут нарушены правила отбора, что может привести к искажению спектров излучения.

В результате температурных фазовых переходов в твердых электролитах также могут существенно меняться вероятности оптического возбуждения различных частот. Математически это эквивалентно изменению величин S_j ; т. е. варьированию высот соответствующих пиков. При этом, если происходит изменение симметрии решетки кристалла, изменяются также правила отбора для оптических переходов, что приводит к исчезновению (или появлению) в спектре поглощения отдельных пиков. Указанные эффекты отчетливо наблюдаются в эксперименте [156, 162, 163].

В ряде работ с учетом специфики движения ионов в твердых электролитах предприняты попытки обобщения описанной модели ансамбля гармонических осцилляторов в несколько ином направлении. В частности, в [164] предложена модель осциллятора с «конечной памятью». Согласно этой модели, сила, действующая на ион в момент t , зависит от его скорости \dot{x} в предыдущие моменты. Математически это по существу сводится к замене в (39) слагаемого $\omega_0^2 x$ на $\omega_0^2 \int_{-\infty}^t M(t-t') \dot{x}(t') dt'$

где $M(t-t')$ — «функция памяти». Если выбрать эту функцию в виде

$$M(t-t') = \exp[-(t-t')/\tau_c]$$

где τ_c — время корреляции, то в случае гармонического сигнала ($\sim \exp(-i\omega t)$) приведенный интеграл вычисляется непосредственно, и окончательный ответ получается сразу путем замены в (40) величины ω_0^2 на $\omega_0^2 i\omega / (\omega - \tau_c^{-1})$. В этом случае проводимость определяется выражением:

$$\sigma(\omega) = \frac{z^2 e^2 n}{m} \frac{\tau_c^{-1} (\omega_0^2 - \omega^2 + \gamma \tau_c^{-1}) + \omega^2 (\tau_c^{-1} + \gamma)}{(\omega_0^2 - \omega^2 + \gamma \tau_c^{-1})^2 + \omega^2 (\tau_c^{-1} + \gamma)^2} \quad (43)$$

Вычисляемое далее с помощью соотношения (43) значение $\sigma(\omega)$ для $\alpha\text{-AgI}$ при соответствующем подборе параметров хорошо согласуется с экспериментом (для $\omega > 20 \text{ см}^{-1}$, см. рис. 14).

Физический смысл времени τ_c достаточно нагляден: при $\omega \ll \tau_c^{-1}$ роль электрического поля сводится в основном к инициированию диффузионного движения иона (член, пропорциональный ω_0^2 , мал); напротив, при $\omega \gg \tau_c^{-1}$ преобладающим является колебательный вид движения. Согласно [164], характерная частота τ_c^{-1} перехода между указанными режимами составляет $\approx 50 \text{ см}^{-1}$ ($\approx 1,5 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$). Это значение хорошо согласуется со значением, вытекающим из оценки $\tau_c^{-1} \approx (r_0^2/6D_1)^{-1}$, где r_0 — расстояние между потенциальными минимумами, D_1 — коэффициент диффузии междуузельных ионов.

Для объяснения наблюдаемой частотной зависимости проводимости $\sigma(\omega)$ в $\alpha\text{-AgI}$ в области относительно более низких частот ($\omega < 20 \text{ см}^{-1}$)¹², в [165, 166] проведен учет зависимости движения мигрирующего в переменном поле иона от поляризации жесткой подрешетки в рамках формализма, сходного с описанным выше. В [166] рассматривалась система из противоположно заряженных взаимодействующих ионов двух различных сортов; при этом считалось, что ионы одного сорта могут диффундировать, а другого — жестко закреплены. Решение соответствующей системы двух уравнений показывает, что в зависимости от частоты рассматриваемого процесса как бы меняется масса диффундирующих

¹² Необходимо отметить, однако, что по данным [154], для $\alpha\text{-AgI}$ в области частот от $8 \cdot 10^9$ до $4 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$ проводимость описывается простым соотношением типа Друде.

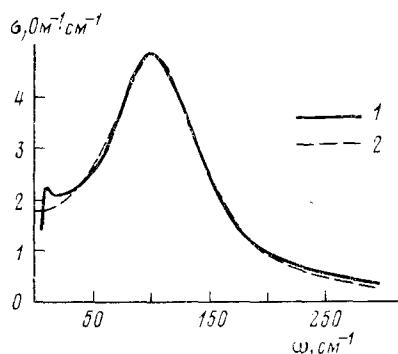


Рис. 14. Частотная зависимость проводимости $\sigma(\omega)$ для α -AgI при 453 К [164]; 1 — эксперимент, 2 — расчет по формуле (43)

ионов, поскольку поляризация среды (взаимодействие с другими ионами) либо «успевает», либо «не успевает» следовать за их движением [166]. Детальные микроскопические исследования таких явлений проведены в [79].

Корреляционные эффекты, обусловленные взаимодействием подвижных ионов друг с другом, обсуждаются в работах [167—177].

3. Рассеяние нейтронов

Метод рассеяния нейтронов занимает особое место в изучении свойств твердых электролитов. Длина волны тепловых нейтронов сравнима с межатомными расстояниями в кристалле. В то же время (в отличие от рентгеновских лучей той же длины волны) энергия таких нейтронов сопоставима с энергией фононов кристалла. Поэтому, изменения энергетический спектр рассеянных нейтронов, можно получить важную информацию о колебательном спектре твердого тела.

Рассеяние тепловых нейтронов кристаллом происходит одновременно на большом числе центров в решетке, что может приводить к интерференции рассеянных волн. Интерференционную часть рассеяния называют когерентным рассеянием. Вместе с тем различные центры могут рассеивать нейтроны независимо друг от друга, что приводит к некогерентному рассеянию.

Процессы рассеяния нейтронов системой многих взаимодействующих частиц непосредственно связаны с поведением пространственно-временной парной корреляционной функции $G(\mathbf{r}, t)$. Дифференциальное сечение рассеяния σ в пределах телесного угла $d\Omega$ и интервале энергий рассеянных нейтронов $dE = \hbar d\omega$ может быть записано в виде

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{a^2}{\hbar} \frac{k}{k_0} S(\mathbf{x}, \omega) \quad (44)$$

где $S(\mathbf{x}, \omega)$ — преобразование Фурье корреляционной функции $G(\mathbf{r}, t)$ (динамический структурный фактор); $\mathbf{x} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, где \mathbf{k}_0, \mathbf{k} — волновые векторы падающего и рассеянного нейтрона; частоты ω выражаются через изменение энергии $\hbar\omega = \hbar^2(k_0^2 - k^2)/2m$, где m — масса нейтрона; a — длина рассеяния.

При исследовании динамических свойств решетки кристалла наиболее интересными являются процессы неупругого когерентного рассеяния. При этом считается, что рассеяние происходит на ядрах, локализованных в узлах решетки, а зависимость смещения ядер от времени обусловлена колебаниями решетки. Корреляционная функция (для одиночнофононного рассеяния) строится с учетом законов сохранения энергии

и импульса

$$\hbar^2(k^2 - k_0^2)/2m = \hbar\omega_j(\mathbf{q}); \quad \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = 2\pi\mathbf{b} + \mathbf{q} \quad (45)$$

где \mathbf{q} — волновой вектор фона, \mathbf{b} — вектор обратной решетки, $\omega_j(\mathbf{q})$ — частота j -й ветви нормального колебания, к которому относится фона. Измеряя сечение однофононного рассеяния нейтронов, можно определить законы дисперсии $\omega = \omega_j(\mathbf{q})$, характеризующие фононный спектр кристалла.

Фононные спектры получены экспериментально для ряда твердых электролитов: AgI [178—181], Ag_3SI и Ag_3SBr [182], RbAg_4I_5 [180, 181]; BaF_2 [183—185], SrCl_2 [183—185], PbF_2 [185, 186], Li_2SO_4 [187]; LiAlSiO_4 [188], $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [189, 190]. Особое внимание уделялось исследованию изменения спектров при переходах суперионных кристаллов в разупорядоченную фазу [178, 179, 182, 191]. При изучении дисперсионных кривых для иодистого серебра при разных температурах найдено [178, 191], что при структурном фазовом $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе исчезает одна оптическая мода с малой энергией. Согласно [178], этот факт указывает на то, что перестройка жесткой анионной подрешетки иода при переходе в суперионное состояние требует относительно небольшой затраты энергии. Аналогичные результаты получены и для суперионных проводников Ag_3SI и Ag_3SBr [182].

С помощью рассеяния нейтронов изучалось также поведение ионов в разупорядоченных фазах суперионных кристаллов. В качестве примера остановимся на результатах изучения квазиупругого рассеяния холодных нейтронов в α -фазе AgI [96, 181]. Обработка экспериментальных данных проводилась в предположении, что рассеяние обусловлено лишь катионами серебра¹³. Микроскопическая модель, принятая в [96] для расчета корреляционной функции, состоит в следующем. Ионы участвуют в двух независимых видах движения: трансляционном и локальном. Трансляционное движение иона описывается с помощью перескокового механизма: частица находится в фиксированном положении некоторое время τ_0 , а затем в течение времени τ_1' осуществляется перескок на расстояние l_0 . Локальное движение иона рассматривается как хаотическое «броуновское» движение частицы в некоторых ограниченных областях локализации («пустотах») кристалла, обусловленных структурой подрешетки иода.

Наилучшее согласие рассчитанных и экспериментальных кривых получается при следующих значениях параметров: $\tau_0 = 7,5 \cdot 10^{-12}$ с, $\tau_1' = 16,5 \cdot 10^{-12}$ с, $l_0 = 5$ Å. Коэффициент диффузии катионов серебра D можно найти из соотношения $D = l_0^2/6(\tau_0 + \tau_1')$. Подставляя сюда найденные значения параметров, получим $D \approx 1,75 \cdot 10^{-9}$ м²/с, что находится в хорошем согласии с экспериментальной величиной $D_{\text{эксп}} \approx 2 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Детальные исследования спектров квазиупругого рассеяния нейтронов, проведенные на монокристаллах $\alpha\text{-AgI}$ [181], указывают на ярко выраженную анизотропию движения ионов Ag^+ ¹⁴.

В заключение этого раздела отметим, что кристаллическая структура разупорядоченных фаз суперионных кристаллов в последнее время интенсивно изучается не только с помощью квазиупругого рассеяния нейтронов, но и диффузного нейтронного и рентгеновского рассеяния, рентгеновской и нейтронной дифракций [192—211]. Так, например, методом дифракции нейтронов для $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ получено [197], что катионы

¹³ Сечение рассеяния иода мало по сравнению с сечением рассеяния серебра.

¹⁴ По данным [192], перескоки катионов осуществляются на среднее расстояние $l = 1,79$ Å, что находится в противоречии с приведенными выше результатами; этот вопрос анализируется в [193].

серебра не локализованы в определенных положениях, а ведут себя подобно «решеточной жидкости». Спектры неупругого рассеяния нейтронов в RbAg_4I_5 [103] обсуждаются в рамках модели, описывающей броуновское движение диффундирующих ионов Ag^+ в синусоидальном потенциальном поле.

4. Магнитный резонанс

В условиях ЯМР, представляющего для исследований суперионных кристаллов наибольший интерес [212, 213], система ядерных спинов взаимодействует с внешним магнитным полем H_0 ; кроме того, спины взаимодействуют между собой и с «решеткой».

Рассмотрим поведение интегрального магнитного момента \mathbf{M} большого числа спинов (магнитных моментов) при некоторой температуре T . Пусть внешнее поле H_0 направлено вдоль оси z . В общем случае компонента M_z вектора \mathbf{M} может отличаться от равновесного значения M_0 , отвечающего постоянному полю H_0 , в силу флуктуаций локального магнитного поля внутри кристалла. При этом приближение к состоянию равновесия благодаря взаимодействию системы спинов с решеткой кристалла (в частности, с фононами) происходит в соответствии с феноменологическим соотношением (уравнением Блоха) [214]:

$$\frac{dM_z}{dt} = -(M_z - M_0)/T_1 \quad (46)$$

Здесь T_1 — так называемое время спин-решеточной релаксации.

При рассмотрении процессов релаксации в твердых электролитах обычно полагают, что локальное магнитное поле обусловлено флуктуирующими магнитными полями подвижных ионов. Временные характеристики локального поля описываются в общем случае парной временной корреляционной функцией $G(t)$, которая обычно спадает по закону $\exp(-t/\tau_1)$, где τ_1 — время «рассасывания» временной корреляции. Поскольку при изменении температуры меняется характер флуктуаций, величина τ_1 зависит от температуры и может быть записана в виде $\tau_1 = \tau_{10} \exp(E_a^*/T)$, где E_a^* — некоторая энергия активации, а константа τ_{10} определяется формально как τ_1 при $T \rightarrow \infty$.

Время релаксации T_1 связано с τ_1 соотношением [214]:

$$\frac{1}{T_1} = B \frac{\tau_1}{1 + \omega_0^2 \tau_1^2} \quad (47)$$

Здесь $\omega_0 \equiv \gamma_s H_0$ — частота прецессии спина в магнитном поле H_0 (ларморская частота); B — не зависящая от ω_0 и τ_1 величина, пропорциональная напряженности локального магнитного поля.

Для целого ряда твердых электролитов [215—224] экспериментально исследована температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 в области как низких, так и относительно высоких температур. Определенные по этим данным с помощью соотношения (47) значения энергий активации E_a^* в низкотемпературных фазах некоторых суперионных кристаллов хорошо согласуются со значениями E_a , полученными из температурных измерений ионной проводимости:

Кристалл	PbF_2	LiAlSiO_4	CuI
E_a^* , эВ	0,7 [217]	0,8 [215]	0,5 [218]
E_a , эВ	0,7 [225]	0,7 [226]	0,6 [227]

Такое совпадение энергий активаций естественно объясняется, если принять, что процессы переноса в низкотемпературной области происходят путем перескоков отдельных ионов между различными позициями в кри-

сталле. При этом время τ_1 по существу совпадает со временем между такими перескоками. Полученное соответствие является весомым аргументом в пользу разумности исходных модельных предпосылок.

Измерения, проведенные при относительно более высоких температурах в разупорядоченных фазах (суперионном состоянии), показывают, что скорость релаксации T_1^{-1} с ростом температуры начинает экспоненциально уменьшаться [98, 219, 221]. Для случая $\omega_0\tau_1 \ll 1$ в предположении, что локальное поле (а потому и величина B) пропорционально концентрации подвижных частиц $n(T)$, из (47) можно получить:

$$T_1^{-1} \sim n(T) \tau_1(T) \quad (48)$$

С учетом соотношения (48) указанные экспериментальные результаты также естественно объясняются, если считать, что величина $n(T)$ не зависит (или слабо зависит) от температуры в соответствии с результатами, изложенными в гл. II. Таким образом, подтверждаются качественные представления о «расплавленном» состоянии одной из подрешеток твердого электролита [217, 218].

Метод ЯМР использовался для структурных исследований суперионных проводников: из анализа спектра ядер с квадрупольными моментами можно определить локальную симметрию и координацию ионов, которые участвуют в процессе переноса [228—233]. Этот метод оказывается удобным и при исследовании фазовых переходов, в частности в RbAg_4I_5 [234] или $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ [235].

Вместе с тем интерпретация некоторых результатов изучения ЯМР твердых электролитов в рамках модели независимого движения ионов наталкивается на ряд трудностей [215, 219—221]. Это обстоятельство свидетельствует о необходимости привлечения многочастичных представлений (в частности, учета корреляции ионов) для описания транспортных свойств суперионных кристаллов.

В ряде твердых электролитов (с введенными парамагнитными ионами) обнаружено [236—238] влияние эффекта разупорядочения одной из подрешеток на спектры ЭПР. Методом ЭПР проведены также исследования распределения примесных ионов в суперионных кристаллах [239—243].

* * *

Как следует из анализа результатов теоретических и экспериментальных исследований, в настоящее время достигнут существенный прогресс в понимании физической сущности специфических явлений, происходящих в твердых электролитах, хотя ряд важных и интересных задач еще ждет своего решения. Проблематика, связанная с явлением суперионной проводимости, отчетливо выделяется в последние годы в самостоятельный и достаточно обширный раздел науки.

Термодинамический аспект суперионной проводимости тесно связан с рядом других, достаточно хорошо изученных явлений в твердых телах, таких как разупорядочение в сплавах, твердых растворах, сегнетоэлектриках. Подчеркнем, что некоторые из обсуждавшихся выше теоретических результатов (в частности, возможность существования бипереходов и индуцирования полиморфных превращений кристаллических структур разупорядочением одной из подрешеток) непосредственно относятся к более широкому классу объектов.

Особый интерес — как в чисто научном, так и в прикладном отношении — может представить эффект скачкообразного изменения ионной проводимости, индуцированного внешним электрическим полем.

Явления ионного транспорта в твердых электролитах имеют свою специфику, ее изучение позволяет лучше понять процессы такого рода как в жидких электролитах, с одной стороны, так и в «обычных» ионных кристаллах — с другой. Интенсивно ведущиеся исследования структурных, термодинамических и кинетических характеристик твердых электролитов, безусловно, откроют возможности для более детального анализа особенностей поведения этих материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Superionic Conductors. Ed. Mahan G. D., Roth W. L. New York: Plenum Press, 1976.
2. Solid Electrolytes. Ed. Geller S., New York: Springer-Verlag, 1977.
3. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978.
4. Третьяков Ю. Д. Изв. АН СССР, сер. неорган. матер., 1979, т. 15, с. 1014.
5. Гуревич Ю. Я. Вестн. АН СССР, 1980, № 3, с. 92.
6. Physics of Superionic Conductors. Ed. Salamon M. B. New York: Springer-Verlag, 1979.
7. Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes. Ed. Vashishta P., Mundy J. N., Chenoy G. K. New York — Amsterdam — Oxford: North-Holland, 1979.
8. Solid Electrolytes. Ed. Hagenmuller P., van Gool W., New York: Acad. Press, 1978.
9. Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977.
10. Applications of Solid Electrolytes. Ed. Takahashi T., Kozawa A. New York: JEC Press, 1980.
11. III Int. Meeting on Solid Electrolytes. Extended Abstracts. Ed. Takahashi T., Tokyo, 1980.
12. Riande E. In: Physics of Electrolytes, v. 1, Ed. Hladik J., London — New York: Acad. Press, 1972, p. 401.
13. Minami T., Tanaka M. J. Solid State Chem., 1980, v. 32, p. 51.
14. Гуревич Ю. Я., Иванов-Шиц А. К. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 3.
15. Heyne L. См. [2], p. 169.
16. Heyne L. In: Electrode Processes in Solid State Ionics. Ed. Kleitz M., Dupuy I. Dordrecht (Holland): Reidel D. Publ. Co., 1976, p. 123.
17. Graham L. J., Chang R. J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 2433.
18. Lederman F. L., Salamon M. B., Peisel H. Solid State Communs, 1976, v. 19, p. 147.
19. Hibma T. Phys. Rev., 1977, v. 15, p. 5797.
20. Kostadinov I. Z. Phys. Letters, 1977, A, v. 64, p. 85.
21. van Alpen U., Bell M. F., Wichelhaus W. Mat. Res. Bull., 1979, v. 14, p. 1317.
22. Boilot J. P., Salanié J. P., Fesplanches G., Le Potier D. Ibid., 1979, v. 14, p. 1469.
23. Rice M. J., Strässler S., Toombs G. A. Phys. Rev. Letters, 1974, v. 32, p. 596.
24. Huberman B. A. Ibid., 1974, v. 32, p. 1000.
25. Белослудов В. Р., Ефремова Р. И., Матизен Э. В. Физ. тв. тела, 1974, т. 16, с. 1311.
26. Костарев А. И., Коваленко А. П. Физ. тв. тела, 1975, т. 17, с. 389.
27. Гуревич Ю. Я. Докл. АН СССР, 1975, т. 222, с. 143.
28. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Ж. экспер. теор. физики, 1977, т. 72, с. 1845.
29. Gurevich Yu. Ya., Kharkats Yu. I. J. Phys. Chem. Solids, 1978, v. 39, p. 751.
30. O'Reilly M. B. Phys. Stat. Sol. (a), 1978, v. 48, p. 489.
31. Иванов-Шиц А. К., Харкац Ю. И. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 751.
32. Чеботин В. Н., Цидильковский В. И. Там же, 1980, т. 16, с. 651.
33. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Физ. тв. тела, 1978, т. 20, стр. 1121.
34. Schmalziel H. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1980, B. 84, № 2, S. 120.
35. Гуревич Ю. Я., Резник Г. В., Харкац Ю. И. Физ. тв. тела, 1978, т. 20, с. 1661.
36. Van Gool W. J. Solid State Chem., 1973, v. 7, p. 55.
37. Van Gool W., Bottelberghs P. H. 1973, v. 7, p. 59.
38. Phillips J. C. Electrochim. Acta, 1977, v. 22, p. 709.
39. Kharkats Yu. I. Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 83, p. 313.
40. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография, т. 2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979, с. 272.
41. Базаров И. П., Геворкян Э. В., Котенок В. В. Статистическая теория полиморфных превращений. М.: Изд. МГУ, 1978.
42. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
43. Лиддъядр А. Ионная проводимость кристаллов. М.: ИЛ, 1962.
44. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978, с. 295, 299.

45. Гуревич Ю. Я. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 400.
46. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975.
47. Браут Р. Фазовые переходы. М.: Мир, 1967.
48. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
49. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 132.
50. Зельдович Я. Б. Ж. экспер. теор. физики, 1974, т. 67, с. 2357.
51. Харкац Ю. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 82.
52. Kharkats Yu. I. Phys. Stat. Soc. (b), 1978, v. 85, p. 371.
53. Гуревич Ю. Я., Иванов-Шиц А. К. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1593.
54. Харкац Ю. И. Там же, 1979, т. 15, с. 600.
55. Pietronero L., Strässler S. Z. Phys., 1979, B, 32, S. 339.
56. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978.
57. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.
58. Pardee V. J., Mahan G. D. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 2173.
59. Vargas R. A., Salamon M. B., Flynn C. P. Phys. Rev., 1977, B, v. 17, p. 269.
60. Харкац Ю. И. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 424.
61. Johnston W. V., Wiedersich H., Lindberg G. W. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 3739.
62. Харкац Ю. И. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 285.
63. Харкац Ю. И. Там же, в печати.
64. Borovkov V. S., Ivanov-Shits A. K. Electrochim. Acta, 1977, v. 22, p. 713.
65. Derrington C. E., Linder A., O'Keefe M. J. Solid State Chem., 1975, v. 15, p. 171.
66. Bottelberghs P. H. In: Fast Ion Transport in Solids. Ed. van Gool W., Amsterdam: North — Holland, 1973, p. 637.
67. Habbal F., Zvigrzds J. A., Scott J. F. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 4984.
68. Allen P. C., Lazarus D. Phys. Rev., 1978, B, v. 17, p. 1913.
69. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, с. 367.
70. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Нафта З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952.
71. Raleigh D. O. Phys. Stat. Sol. (a), 1971, v. 4, p. 215.
72. Воротынцев М. А., Корнишев А. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 631.
73. Лишин И. М., Гегузин Я. Е. Физ. тв. тела, 1965, т. 7, с. 62.
74. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 332.
75. Gurevich Yu. Ya., Kharkats Yu. I. Solid State Commun., 1980, v. 35, p. 1033.
76. Харкац Ю. И. Физ. тв. тела, 1981, т. 23, с. 2190.
77. Валюкенас В. И., Орлюкас А. Ф., Сакалас А. П., Миколайтис В. А. Там же, 1973, т. 21, с. 2449.
78. Гуревич Ю. Я. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1077.
79. Welch D. O., Dienes G. J. J. Phys. Chem. Sol., 1977, v. 38, p. 311.
80. Нафта А. Х. Методы возмущений. М.: Мир, 1976.
81. Черненко А. А. Электрохимия, 1971, т. 7, с. 1737.
82. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Там же, 1980, т. 16, с. 777.
83. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Там же, 1980, т. 16, с. 870.
84. Shahi K. Phys. Sta. Sol. (a), 1977, v. 41, p. 11.
85. Kobayashi M., Yamada Yu. J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 44, p. 259.
86. Girvin S. M. J. Solid State Chem., 1978, v. 25, p. 65.
87. Ihle D., Phys. stat. sol. (b), 1979, v. 91, p. K49.
88. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Электрохимия, 1976, т. 12, с. 1768.
89. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Там же, 1978, т. 14, с. 1133.
90. Графов Б. М., Укши Е. А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1974.
91. Armstrong R. D. In: Electrode Processes in Solid State Ionics. Ed. Kleitz M., Dupuy J. Dordrecht (Holland): D. Reidel Publ. Co., 1976, p. 261.
92. MacDonald J. R. Ibid., p. 149.
93. Jounsch A. K. J. Mat. Science, 1978, v. 13, p. 553.
94. Перфильев М. В., Иноземцев М. В. Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР 1976, вып. 23, с. 95.
95. Rice J. M., Roth W. L. J. Solid State Chem., 1972, v. 4, p. 294.
96. Eckold G., Funke K., Katus J., Lechner R. E. J. Phys. Chem. Solids, 1976, v. 37, p. 1097.
97. Armstrong R. D., Bullmer R. S., Dickinson J. J. Solid State Chem., 1973, v. 8, p. 219.
98. Huberman B. A., Boyce J. B. Solid State Commun., 1978, v. 25, p. 759.
99. Pardee W. J., Mahan G. D. J. Solid State Chem., 1975, v. 15, p. 310.
100. Mahan G. D. Phys. Rev., 1976, B, v. 14, p. 780.
101. Sato H., Kikuchi R. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 677.
102. Beyeler H. V., Bruesch P., Pietronero L., Schneider W. R., Strässler S., Zeller H. R. См. [6], p. 77.
103. Geisel T. См. [6], p. 201.
104. Yokota I. J. Phys. Soc. Japan, 1966, v. 21, p. 420.
105. Okazaki H. Ibid., 1967, v. 23, p. 355.

106. *Mundy J. N.* См. [7], п. 159.
107. *Kim K. K., Mundy J. N., Chen W. K.* *J. Phys. Chem. Solids*, 1979, в. 40, п. 743.
108. *Wolf D.* *Ibid.*, 1979, в. 40, п. 757.
109. *Fulde P., Pietronero L., Schneider W. R., Strässler S.* *Phys. Rev. Letters*, 1975, в. 35, п. 1776.
110. *Pietronero L., Strässler S.* *Z. Phys.*, 1979, B, B. 32, S. 339.
111. *Hayashi H., Kobayashi M., Yokota I.* *Solid State Commun.* 1979, в. 31, п. 847.
112. *Ishii J.* *Ibid.*, 1980, в. 33, п. 249.
113. *Dieterich M., Fulde P., Peschel I.* *Adv. Phys.*, 1980, в. 29, п. 527.
114. *Risken H., Vollmer H. D.* *Z. Phys.*, 1979, B, B. 33, S. 297.
115. *Kaneda T., Mizuki E.* *Phys. Rev. Letters*, 1972, в. 29, п. 937.
116. *Hinkelman H.* *Solid State Commun.*, 1977, в. 21, п. 975.
117. *Flygar W. H., Huggins R. A.* *J. Phys. Chem. Solids*, 1973, в. 34, п. 1199.
118. Алексовский В. Б., Данилов А. В., Карпов С. В., Звягин В. Ф. Докл. АН ССР, 1977, т. 233, с. 180.
119. *Ajayi O. B., Nagel L. E., Raistrick I. D., Huggins R. A.* *J. Phys. Chem. Solids*, 1976, в. 37, п. 167.
120. *Geller S.* См. [2], п. 41.
121. *Лагариков А. Н., Сергеев В. М.* Успехи физ. наук, 1978, т. 125, с. 409.
122. *Vashista P., Rahman A.* *Phys. Rev. Letters*, 1978, в. 40, п. 1337.
123. *Schommers W.* *Ibid.*, 1977, в. 38, п. 1536.
124. *Hiwatari Y., Ueda A.* *J. Phys. Soc. Japan*, 1980, в. 48, п. 766.
125. *Vashista P., Rahman A.* См. [11], п. 187.
126. *Schommers W.* См. [7], п. 625.
127. *Hiwatari Y., Ueda A.* См. [11], п. 202.
128. *Dixon M., Gillan B. J.* *J. Phys.* 1978, C, в. 11, п. L165.
129. *Gillan M. J., Dixon M. J.* *Phys.*, 1980, C, в. 13, п. 1901.
130. Рассеяние света в твердых телах. Ред. Кардона М. М.: Мир, 1979.
131. *Burns G., Dacol F. H., Shafer M. W.* *Phys. Rev.*, 1977, B, в. 16, п. 1416.
132. *Hanson R. C., Fieldly T. A., Hochheimer H. D.* *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1975, в. 70, п. 567.
133. *Chese L. L., Hao C. H., Mahan G. D.* *Solid State Commun.*, 1976, в. 18, п. 401.
134. *Burns G., Chandrasekhar G. V., Dacol F. H., Foster L. M.* *Ibid.*, 1977, в. 21, п. 1057.
135. *Allen S. J., Jr., Remeika J. P.* *Phys. Rev. Letters*, 1974, в. 33, п. 1478.
136. *Hayes W., Rushforth A. J., Ryan J. F., Elliot R. J., Kleppmann W. C.* *J. Phys. Chem.*, 1977, C, в. 10, п. 1111.
137. *Catton C. R. A., Comins J. D., Germano F. A., Harley B. T., Hayes W.* 1978, в. 11, п. 3197.
138. *Bruesch P., Bührer W., Perkins R. S.* *Ibid.*, 1977, в. 10, п. 4023.
139. *Funke K.* *Progr. Solid State Chem.*, 1976, в. 11, п. 345.
140. *Strom U., Taylor P. C., Bishop S. G., Reinecke T. L., Ngai K. L.* *Phys. Rev.*, 1976, B, в. 13, п. 3329.
141. *Barker A. S., Jr., Ditzenberger J. A., Remeika J. P.* *Ibid.*, 1976, в. 14, п. 386.
142. *Gallagher D. A., Klein M. V.* *J. Chem. Phys.*, 1978, в. 68, № 11, п. 4804.
143. *Chandrasekhar H. R., Burns C., Chandrasekhar G. V.* *Solid State Commun.*, 1978, в. 27, п. 829.
144. *Klein P. B., Shafer D. E., Strom U.* *Phys. Rev.*, 1978, B, в. 18, п. 4411.
145. *Allen S. J. Jr., Cooper A. S., De Rosa F., Remeika J. R., Vlasi S. K.* *Ibid.*, 1978, в. 17, п. 4031.
146. *Colomban Ph., Novak A.* *Solid State Commun.*, 1979, в. 32, п. 467.
147. *Hayes W., Holden L.* *J. Phys.*, 1980, C, в. 13, п. L321.
148. *Hayes W., Holden L., Hooper G. F.* *Ibid.*, 1980, в. 13, п. L317.
149. *Burns G., Chandrasekhar G. V., Dacol F. H., Foster L. M.* *Phys. Rev.*, 1980, B, в. 22, п. 1073.
150. *Hattori T., Nakate H., Imanishi T.* См. [11], п. 175.
151. *Richards P. M.* *Phys. Letters*, 1978, A, в. 69, п. 58.
152. *Holland U., Wahl J., König W.* *Z. Phys.*, 1979, B, B. 32, S. 375.
153. *Chandrasekhar H. R., Bhattacharya G., Migoni R., Bilz H.* *Phys. Rev.*, 1978, B, в. 17, п. 884.
154. *Gebhardt K. F., Soper P. D., Merski J., Balle T. J., Flygar W. H.* *J. Chem. Phys.*, 1980, в. 72, п. 272.
155. *Brüesch P., Bührer W., Smets H. J. M.* *Phys. Rev.*, 1980, B, в. 22, п. 970.
156. *Fontana A., Mariotto G., Fontana M. P.* *Ibid.*, 1980, в. 21, п. 1102.
157. *Gallagher D. A., Klein M. V.* *Ibid.*, 1979, в. 19, п. 4282.
158. *Salamon M. B., Huang C.-C.* *Ibid.*, 1979, в. 19, п. 494.
159. *Burns G., Alben R., Dacol F. H., Shafer M. W.* *Ibid.*, 1979, в. 20, п. 638.
160. *Wong T., Brodwin M., Skriver D. F., McOmber J. I.* См. [11], п. 73.
161. *Hayashi H., Mizoguchi N., Kobayashi M., Yokoto I.* См. [11], п. 196.

162. Burns G., Dacol F. H., Shafer M. W. Solid State Commun., 1976, v. 19, p. 287.
163. Burns G., Dacol F. H., Shafer M. W. Phys. Letters, 1976, A, v. 58, p. 229.
164. Brüesch P., Pietronero L., Strässler S., Zeller H. R. Electrochim. Acta, 1977, v. 22, p. 717.
165. Hinkelman H., Huberman B. A. Solid State Commun., 1976, v. 19, p. 365.
166. Brüesch P., Pietronero L., Strässler S., Zeller H. R. Phys. Rev., 1977, B, v. 15, p. 4631.
167. Remoissenet M. Solid State Commun., 1978, v. 27, p. 681.
168. Namanich R. J., Martin R. M., Mikkelsen Jr., J. C. Ibid., 1979, v. 32, p. 78.
169. Pietronero L., Strässler S. Ibid., 1978, v. 27, p. 1041.
170. Peschel I., Dietrich W. Z. Phys., 1978, B, B. 31, S. 195.
171. Shlesinger M. F. Solid State Commun., 1979, v. 32, p. 1207.
172. Geisel R. Phys. Rev., 1979, B, v. 20, p. 4294.
173. Hiwatari Y. Phys. Letters, 1980, A, v. 75, p. 426.
174. Vollmer H. D. Z. Phys., 1979, B, B. 33, S. 103.
175. Bishop A. T., Dietrich W., Peschel I. Ibid., 1979, B, 33, S. 187.
176. Zeyher R. Solid State Commun., 1980, v. 36, p. 33.
177. Munakata T., Tsurui A. Z. Phys., 1979, B, B. 34, S. 203.
178. Bührer W., Brüesch P. Solid State Commun., 1975, v. 16, p. 155.
179. Bührer W., Nichlow R. M., Brüesch P. Phys. Rev., 1978, B, v. 17, p. 3362.
180. Shapiro S. M., Semmingsen D., Salamon M. In: Proc. Int. Conf. on Lattice Dynamics, Ed. Balkanski M. Paris: Flammarion, 1978, p. 538.
181. Funke K. Cm. [11], p. 70.
182. Hoshino S., Sakuma T., Fujishita H., Takashige M. Cm. [11], p. 64.
183. Hayes N., Stoneham A. M. In: Crystals with Fluorite Structure. Ed. Hayes W. London: Oxford Univ. Press, 1974.
184. Thomas M. W. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 40, p. 111.
185. Dickens M. H., Hayes W., Smith C., Hutchings M. T., Lechner R. E. Phys. Letters, 1980, A, v. 80, p. 337.
186. Dickens M. H., Hayes W., Hutchings M. T., Kleplann W. G. J. Phys., 1979, C, v. 12, p. 17.
187. Nilsson L., Thomas J. O., Tofield B. C. Ibid., 1980, v. 13, p. 6441.
188. Press W., Reuker B., Schulz H., Böhm H. Phys. Rev., 1980, B, v. 21, p. 1250.
189. McWhan D. B., Shapiro S. M., Remeika J. P., Shirane G. J. Phys., 1975, C, v. 8, p. L487.
190. Brüesch B., Bührer W., Smeets H. J. M. Phys. Rev., 1980, B, v. 22, p. 970.
191. Shapiro S. M. Cm. [1], p. 261.
192. Cava R. J., Reidinger F., Wuensch B. J. Solid State Commun., 1977, v. 24, p. 411.
193. Shapiro S. M., Reidinger F. Cm. [6], p. 45.
194. Sakuma T. J. Phys., 1978, C, v. 11, p. L747.
195. Wright A. F., Fender B. E. Ibid., 1977, v. 10, p. 2261.
196. Thomas M. W. Phys. Letters, 1976, A, v. 40, p. 111.
197. Cava R. J., Reidinger F., Wuensch B. J. J. Solid State Chem., 1980, v. 31, p. 69.
198. Hayes T. M., Boyce J. B. J. Phys., 1980, C, v. 13, p. L731.
199. Catlow C. R. A. Comments Solid State Phys., 1980, v. 9, № 5, p. 157.
200. Spinolo G., Massarotti V. Z. Phys. Chem., 1980, B, 121, S. 7.
201. Magistris A., Chiodelli G., Schiraldi A. Ibid., 1979, B, 112, S. 251.
202. Hoshino S., Sakuma T., Fujii Y. J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 47, p. 1252.
203. Maximov B. A., Petrov I. V., Rabenau A., Schulz H. Solid State Ionics, в печати.
204. Stutius W., Boyce J. B., Mikkelsen Jr., J. C. Solid State Commun., 1979, v. 31, p. 539.
205. Boyce J. B., Huberman B. A. Phys. Reports, 1979, v. 51, № 4, p. 189.
206. Sakuma T., Hoshino S. J. Phys. Soc. Japan, 1980, v. 49, p. 678.
207. Watanabe T., Ishizuka H., Kuramoto J., Horie C. Ibid., 1980, v. 49, p. 299.
208. Tsuchiya Y., Tamaki S., Waseda X. J. Phys., 1980, C, v. 12, p. 5361.
209. Cooper M. J., Sakata M. Acta Crystallogr., 1979, A, v. 35, p. 989.
210. Boyce J. B., Hayes T. M., Mikkelsen Jr., J. C. Solid State Commun., 1980, v. 35, p. 237.
211. Boyce J. B., Hayes T. M., Mikkelsen Jr., J. C., Stutius W. Ibid., 1980, v. 33, p. 183.
212. Whittingham M. S., Silbernagel B. G. Cm. [8], p. 93.
213. Richards P. M. Cm. [6], p. 141.
214. Керрингтон А., Мак-Леичлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
215. Follstaedt D. M., Richards P. M. Phys. Rev. Letters, 1976, v. 37, p. 1571.
216. Weaver H. T., Biefeld R. M. Solid State Commun., 1976, v. 18, p. 39.
217. Boyce J. B., Mikkelsen Jr., J. C., O'Keefe M. Ibid., 1977, v. 21, p. 955.
218. Boyce J. B., Huberman B. A. Ibid., 1977, v. 21, p. 31.
219. Huberman B. A., Boyce J. B. Ibid., 1978, v. 25, p. 759.
220. Follstaedt D. M., Biefeld R. M. Phys. Rev., 1978, B, v. 18, p. 5928.

221. Walstedt R. E., Dupree R., Remeika J. P., Rodrigues A. *Ibid.* 1977, v. 15, p. 3442.
222. Ochandlich A. R., Story H. S., Farrington G. C. *Cм.* [11], p. 181.
223. Onoda Y., Yoshikado S., Watanabe M., Ohachi T., Fujiki Y., Taniguchi J. *Cм.* [11], p. 394.
224. Kanashiro T., Okamoto K., Kojima A., Ohno T., Akao F., Satoh M. *Cм.* [11], p. 391.
225. Bonne R. W., Schooman J. J. *Electrochem. Soc.*, 1977, v. 124, p. 28.
226. Alpen U., Rabenau A., Talat G. H. *Appl. Phys. Letters*, 1977, v. 30, p. 621.
227. Jow T., Wagner Jr., J. B. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, v. 125, p. 613.
228. Story H. S., Bailey W. C., Chung J., Roth W. L. *Cм.* [1], p. 317.
229. Differt K., Messer R. *J. Phys.*, 1980, v. 13, p. 717.
230. Brinkmann D., Freudenreich W., Ross J. *Solid State Commun.*, 1978, v. 28, p. 233.
231. Highe A., Vaughan R. W. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 4206.
232. Bjorkstam J. L., Ferloni P., Villa M. *Ibid.*, 1980, v. 73, p. 2932.
233. Dubin R. R., Story H. S., Powers R. W., Bailey W. C. *Mater. Res. Bull.*, 1979, v. 14, p. 185.
234. Brinkmann D., Freudenreich W., Arend H., Ross J. *Solid State Commun.*, 1978, v. 27, p. 133.
235. Li-Chuan C., Di-Sheng T., Guang-Can C., Rong-Jian X., Zi-Rong L. *Cм.* [11], p. 129.
236. Evora C., Jaccarino V. *Phys. Rev. Letters*, 1977, v. 39, p. 1554.
237. Title R. S., Chandrashekhar G. V. *Solid State Commun.*, 1976, v. 20, p. 405.
238. Kurtz S. R., Stapleton H. J. *Phys. Rev.*, 1980, B, v. 22, p. 2195.
239. Barklie R. C., O'Donnell K., Henderson B. J. *Phys.*, 1978, C, v. 11, p. 388.
240. O'Donnell K., Barklie R. C., Henderson B. *Ibid.*, 1978, v. 11, p. 3871.
241. Gourier D., Vivien D., Thery J., Livage J., Collongues R. *Phys. Stat. Sol(a)*, 1978, v. 45, p. 599.
242. Barklie R. C., O'Donnell K., Murtagh A. J. *Phys.*, 1977, C, v. 10, p. 4815.
243. Antoine J., Vivien D., Thery J., Collongues R., Livage J. *J. Solid State Chem.*, 1977, v. 21, p. 349.

Институт электрохимии
АН СССР, Москва