

非晶态快离子导体电导特性的 低频弛豫理论

丁 屹 吴昆裕 俞文海

(中国科学技术大学无线电电子学系) (中国科学技术大学物理系)

1986年8月25日收到

提 要

结合快离子导体玻璃的结构特点和倪嘉陵(Ngai)的低能激发、弛豫、耗散统一理论,依据非 Markov 方程探讨了快离子的输运特点,导出了非晶态快离子导体电导的频率-温度依赖关系。理论方法与现有快离子导体电导理论不同,结果表明与实验数据符合较好,理论能较好地描述低温下电导的色散现象。色散的程度与表征物质内部结构差异的参数——红外发散指数 n 有关。

一、引 言

快离子导体是具有很大理论和应用价值的一类特殊固体物质,因而愈来愈受到人们的重视。过去,人们主要研究晶态快离子导体。近年来,人们认识到非晶态快离子导体具有许多晶态快离子导体所不能比拟的特点^[1],因而陆续开展了许多关于非晶态快离子导体的研究工作,其中实验工作的比重较大。

根据一些实验资料^[2-6],可以知道非晶态快离子导体电导率的特性大致有以下几点:

(1) 高温下,电导率随频率的增大而增大,当频率增大到一定程度时,电导率趋于一恒定值。

(2) 低温下,当频率较低时,电导率保持不变;频率较高时,电导率随频率的增大而增大,且电导率与频率的关系可用一简单经验公式

$$\sigma = A + B\omega^n$$

描述,式中 A, B 是与温度有关的常数, n 为位于0与1之间的常数。

(3) 在较高温度时,电导率一般遵从 Arrhenius 关系,在低温时, $\log \sigma-1/T$ 曲线偏离直线关系,电导率出现色散现象。

目前,还没有合适的理论能解释上述电导率的频率-温度特性,一般只限于定性描述。

二、电导的低频弛豫理论

Ngai 的低能激发理论(亦称红外发散理论)^[7]认为,凝聚态物质中可以引起局部势场

突然变化的量子跃迁过程都激发体系中的某种关联态——低能激发；跃迁时间分布函数为

$$\phi(t) = [\tau_0 e^{n\gamma} (E_c t)^n]^{-1} \exp\{-[\tau_0 E_c e^{n\gamma} (1-n)]^{-1} (E_c t)^{1-n}\}, \quad (1)$$

式中 $\gamma = 0.577$ 为 Euler 常数, τ_0 为 Debye 弛豫时间, E_c 为关联态激发能的上方“切断”, n 为红外发散指数 ($0 \leq n < 1$).

我们把 Ngai 的低频激发、弛豫、耗散统一理论^[7]应用于非晶态快离子导体, 认为在外电场作用下, 快离子发生扩散迁徙, 这引起物质内部大量的关联态激发或退激发, 使得快离子输运过程的性质受到影响, 这种影响表现在关联态的激发与退激发总是以红外发散的形式来修改快离子的迁徙过程, 使其成为一个与“历史”有关的非 Markov 过程.

假设在 x 方向存在着电场 E , 则与一个非 Markov 过程相联系的一维广义方程^[8]为

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} &= \frac{a_0^2}{6} \int_0^t \phi(t-\tau) \frac{\partial^2 \rho(x, \tau)}{\partial x^2} d\tau \\ &\quad - 2a_0 b_0 \frac{\partial E(x, t)}{\partial x} \int_0^t \phi(t-\tau) \rho(x, \tau) d\tau, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 a_0 为步长; b_0 为一常数; $\rho(x, t)$ 为行走者在 $t = 0$ 时刻位于原点, 而在 $t > 0$ 时刻位于 x 附近 dx 内的几率; $\phi(t)$ 为弛豫函数, 它与跃迁时间分布函数 $\phi(t)$ 的关系为

$$\phi(t) = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{s\bar{\phi}(s)}{1 - \bar{\phi}(s)} \right]. \quad (3)$$

这里 $\bar{\phi}(s)$ 为 $\phi(s)$ 的拉普拉斯变换, \mathcal{L}^{-1} 表示拉普拉斯反变换.

对 (2) 式, 在存在电场情况下, 扩散部分可忽略不计, 此时 (2) 式改写为

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = -2a_0 b_0 \frac{\partial E(x, t)}{\partial x} \int_0^t \phi(t-\tau) \rho(x, \tau) d\tau. \quad (4)$$

假设变化外电场 $E = E_0 e^{i(\omega t - kx)}$, 并假设样品很小. 将 (4) 式等号两边同乘 x , 并对 x 积分, 则有

$$\begin{aligned} \frac{d\langle x(t) \rangle}{dt} &= -2ia_0 b_0 k E \int_0^t \phi(\tau) d\tau, \\ \mu(t) &= \frac{d}{dt} \langle x(t) \rangle / E \\ &= -2ia_0 b_0 \frac{\omega}{c} \int_0^t \phi(\tau) d\tau, \end{aligned} \quad (5)$$

式中 c 为电磁场在介质中传播速率, $\mu(t)$ 为迁移率.

$$\begin{aligned} \mu(\omega) &= \int_0^\infty \mu(t) e^{i\omega t} dt \\ &= - \int_0^\infty 2ia_0 b_0 \frac{\omega}{c} e^{i\omega t} dt \int_0^t \phi(\tau) d\tau \\ &= -2ia_0 b_0 \cdot \frac{\omega}{c} \int_0^\infty e^{i\omega t} dt \int_0^t \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{s\bar{\phi}(s)}{1 - \bar{\phi}(s)} \right] d\tau \\ &= -2ia_0 b_0 \cdot \frac{\omega}{c} \int_0^\infty e^{i\omega t} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{\bar{\phi}(s)}{1 - \bar{\phi}(s)} \right] dt \end{aligned}$$

$$= -2ia_0b_0 \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \frac{\phi(-i\omega)}{1 - \bar{\phi}(-i\omega)}, \quad (6)$$

$\bar{\phi}(t)$ 为 $\phi(t)$ 的拉普拉斯变换

$$\bar{\phi}(-i\omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \phi(t) dt. \quad (7)$$

将 $\phi(t)$ 分为实部和虚部, 令 $\bar{\phi}(-i\omega) = a + bi$, 代入 (6) 式后可得

$$\mu(\omega) = 2a_0b_0 \frac{\omega}{c} \left[\frac{b}{(1-a)^2 + b^2} + i \frac{a^2 + b^2 - a}{(1-a)^2 + b^2} \right]. \quad (8)$$

我们只讨论 (8) 式的实部. 电导率为

$$\sigma(\omega) = m(ze)^2 \mu(\omega) = 2m(ze)^2 a_0b_0 \frac{\omega}{c} \cdot \frac{b}{(1-a)^2 + b^2}, \quad (9)$$

式中 m 为样品中导电离子浓度, ze 为离子的电荷

将 (1) 式中的跃迁时间分布函数 $\phi(t)$ 代入 (7) 式, 并令

$$\tau_p = [(1-n)e^{n\tau} E_c^n \tau_0]^{1-n},$$

作变量代换 $x = \left(\frac{t}{\tau_p}\right)^{1-n}$, 则最后可得

$$\begin{aligned} \bar{\phi}(-i\omega) &= \int_0^{\infty} e^{-x} \cos(\omega\tau_p x^{1-n}) dx + i \int_0^{\infty} e^{-x} \sin(\omega\tau_p x^{1-n}) dx \\ &= a + bi. \end{aligned} \quad (10)$$

通过简单运算, 可得以下渐近式:

(1) 在 $\omega\tau_p \gg 1$ 情况下

$$a = (1-n) \cos[(1-n)\pi/2] \Gamma(1-n) \omega^{n-1} \tau_p^{n-1}, \quad (11)$$

$$b = (1-n) \sin[(1-n)\pi/2] \Gamma(1-n) \omega^{n-1} \tau_p^{n-1}. \quad (12)$$

(2) 在 $\omega\tau_p \ll 1$ 情况下

$$a = 1, \quad (13)$$

$$b = \Gamma\left(\frac{1}{1-n} + 1\right) \omega\tau_p, \quad (14)$$

其中 $\Gamma(x)$ 为伽玛函数.

由文献 [7], 有

$$\tau_p \propto \exp\left[\frac{E_A}{(1-n)kT}\right]. \quad (15)$$

三、讨 论

1. 首先讨论电导率 σ 的温度特性

由 (9), (11), (12) 和 (15) 式可得当温度 T 较小时 σ 的渐近式

$$\sigma(T) = 2m(ze)^2 a_0b \cdot \frac{A}{c} \omega^n \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (16)$$

式中 $A = (1-n) \sin[(1-n)\pi/2] \Gamma(1-n)$, (16) 式恰是本文引言中提到的经验公式

中的 $B\omega^n$ 项.

当温度 T 较高时,由 (9), (13) —(15) 式可得

$$\sigma(T) \propto \tau_p^{-1} = \exp \left[- \frac{E_A}{(1-n)kT} \right]. \quad (17)$$

(17) 式中的 σ 与频率无关, σ 与 T 之间满足 Arrhenius 关系, T 越小, σ 亦越小; 由 (16) 式可知, 当 T 小到一定程度时, 电导率 σ 与频率 ω 有关, 此时, $\log \sigma - 1/T$ 曲线偏离原来的直线关系, 而趋向于一条斜率较小的直线.

图 1, 图 2 分别给出快离子导体玻璃 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ 材料的离子电导率与温度的依赖关系, 图中实验数据分别取自于文献 [5] 和文献 [6], 图中实线是利用 (9) 和 (10) 式按最佳拟合计算出来的.

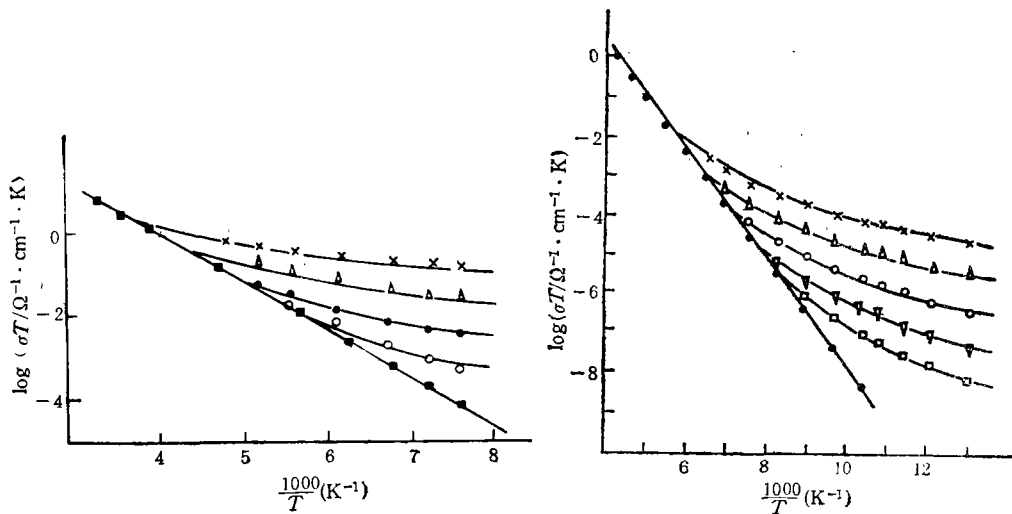


图 1 在 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 玻璃中, $\log \sigma T - 1000/T$ 关系 图 2 在 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ 非晶材料中, $\log \sigma T - 1000/T$ 关系
 曲线 \times 为 10MHz; \triangle 为 1MHz; \bullet 为 100kHz; \circ 为 10kHz; \square 为 0Hz
 系曲线 \times 为 10MHz; \triangle 为 1MHz; \circ 为 100kHz; ∇ 为 10kHz; \square 为 1kHz; \bullet 为 0Hz

由图 1, 图 2 可见, 理论和实验曲线符合很好, 但由文献 [6] 可知, 当温度更高时, $\log \sigma T - 1000/T$ 实验曲线偏离直线关系, 从而与理论预言不符, 其原因后面要讨论.

2. 电导率 σ 的频率特性

频率较低时,由 (9), (13) —(15) 式可推导出

$$\sigma(\omega) = \text{const}, \quad (18)$$

亦即 σ 不随 ω 的变化而改变.

当 ω 较大时,由 (9), (11), (12), (15) 式可得

$$\sigma(\omega) \propto \omega^n. \quad (19)$$

(19) 式表明电导率随频率的增大而增大.

图 3, 图 4 分别给出了非晶快离子导体 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ 材料的离子电导率与频率的依赖关系, 图中实验数据分别取自于文献 [5] 和文献 [6], 图中实线是利用

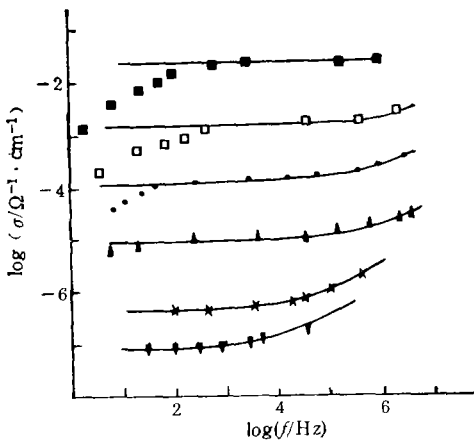


图3 在 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 玻璃中,不同温度下电导率与测试频率的关系曲线 ■ 为 294K; □ 为 273K; ○ 为 198K; ▲ 为 173K; × 为 143K; ▼ 为 123K

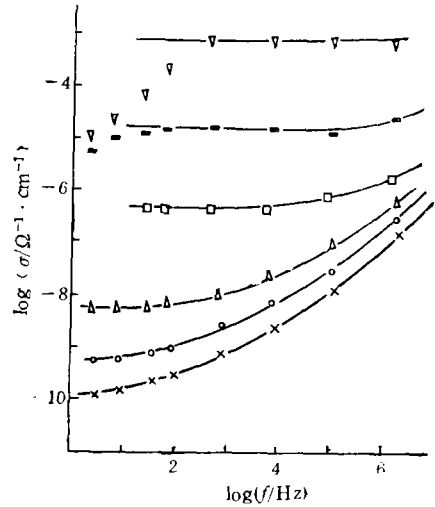


图4 在 $\text{Ag}_3\text{I}_4\text{WO}_4$ 玻璃中,不同温度下电导率与测试频率的关系曲线 ▽ 为 202K; ■ 为 169K; □ 为 133K; △ 为 112K; ● 为 103K; × 为 96K

(9) 和 (10) 式按最佳拟合计算出来的。

图 3, 图 4 表明,在低温下,理论预言的电导率与频率关系和实验基本一致;而在高温低频区,理论值大于实验值,并且温度越高,理论值与实验值的偏差越大;其主要原因可能就在于在高温下,样品的电导很大,此时样品与电极间的界面效应很重要,从而使得电导率的测量值小于实际值,但测量值随频率的增大而趋近实际值。

综上所述,依据红外发散理论和非 Markov 方程对快离子导体玻璃材料电导率的描述是相当成功的。理论所推导出的电导率与温度关系及低温下电导率与频率的关系与实验现象能较好符合,它成功地解释了较高温度下快离子导体玻璃的离子电导率满足 Arrhenius 关系及低温下电导率的色散现象;高温低频情况下离子电导率理论值与实验值的差别原因主要在于实验测量中界面效应的影。由于低能激发的红外发散的普适特性与具体材料的成分和结构无关,因而,不论是对碱金属离子硅酸盐玻璃还是对非晶银离子导体,都存在快离子的色散“迁移”现象,这表现在低温下离子电导率的频率色散上;物质的内部结构不同,关联态及其激发与退激发的情况就不同,从而红外发散指数 n 取值不同, n 决定了低温下电导的频率色散程序。

参 考 文 献

- [1] 俞文海, 物理, **10**(1981), 520.
- [2] C. A. Angell, *Sol. State Ionics*, **18 & 19**(1986), 72.
- [3] B. S. Rawal, R. K. Maccrone, *J. Non-Crystalline Solids*, **28**(1978), 347.
- [4] P. B. Macedo, C. T. Moynihan and R. Bose, *Phys. Chem. Glasses*, **13**(1972), 171.
- [5] B. V. R. Chowdari, R. Gopalakrishnan, *Sol. State Ionics*, **18 & 19**(1986), 483.
- [6] A. Magistris, G. Chiodelli, *Electrochimica Acta*, **26**(1981), 1241.
- [7] K. L. Ngai, *Comments on Solid State Phys.*, **9**(1979), 127; *ibid* **10**(1980), 141.
- [8] G. F. Leal Ferrina and L. E. Carrano de Almeida, *Phys. Rev.*, **B19**(1979), 6601.

**INTERPRETATION OF THE CONDUCTANCE OF
AMORPHOUS SUPERIONICS BASED ON THE
THEORY OF LOW-FREQUENCY
FLUCTUATION, DISSIPATION
AND RELAXATION**

DING YI WU KUN-YU

(Department of Radio and Electronic Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

YU WEN-HAI

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

Based on the characteristics of superionic glasses and a physical picture of unified theory of the low-frequency fluctuation, dissipation and relaxation phenomenon, the transport features of a non-Markovian process of conduct ions are explored. The theory predict that the frequency independent conductance follows a simple Arrhenius type dependence on temperature at high temperatures. The theory can also explain the frequency dispersion of the conductance at low temperatures, and the degree of the frequency dispersion depends on the infrared divergence exponent n .