

快离子导体物理

〔美〕M. B. 萨拉蒙 主编

科学出版社

内 容 简 介

快离子导体是固体物理学最新发展的一个分支。本书是第一部主要从微观角度描述快离子导体的专著。重点介绍了用扩展X射线吸收谱、光散射、中子散射、核磁共振等近代物理实验技术所揭示的快离子导体的物理性质及其理论解释；还对快离子导体的晶格气体模型，连续随机模型和相变理论模型作了较深入的专题论述。各章分别由活跃在这一领域的十几位专家撰写。

本书是从事这一领域研究的科技工作者的主要参考书，也可供从事固体物理学、化学、材料科学等研究领域的工作者和大专院校有关专业的广大师生参考。

Editor: M. B. Salamon

Physics of Superionic Conductors

Springer, 1979

快 离 子 导 体 物 理

〔美〕M. B. 萨拉蒙 主编

王 刚 刘长乐 译

陈立泉 校

责任编辑 陈咸亨

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984 年 8 月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1984 年 8 月第一次印刷 印张：10 1/4

印数：0001—4,700 字数：229,000

统一书号：13031·2646

本社书号：3640·13—3

定价：1.60 元

译校者的话

快离子导体，又称超离子导体或固体电解质。我们认为采用“快离子导体”一词比较合适，因此将书名译为《快离子导体物理》。

近年来对快离子导体已有了相当深入和广泛的研究。它以离子可在固体中快速准自由传输为其特征，是介于固态和液态之间的一个独立物态。此外，由于它在能源、冶金、环保以及电子学器件等方面可能有广泛的应用，因而引起了人们的极大兴趣。一门新的边缘学科——固体离子学，正在逐渐形成。

本书通过对快离子导体物理性质的实验和理论研究的探讨，首次尝试给出它的物理图象，同时也给出了未来研究的发展动向。书中对所涉及到的近代物理实验技术作了简明扼要的描述，对实验结果的介绍和理论分析也比较全面，它还相当深入地论述了各种用于快离子导体的理论。所以本书既是专题性的综述，又是普及性的介绍。为此，我们把它译成中文推荐给广大读者。

陈立泉全面负责本书的翻译组织工作，并最后审阅和校订了全书的译稿。王刚翻译了前言，一、二、三、六章，初校了四、五、七、八章，并承担了全书的定稿和清稿工作。刘长乐翻译了四、五、七、八章，初校了一、二、三章。在翻译过程中对原书中的印刷错误和笔误，凡已发现的都作了改正。由于水平和时间有限，译文中不当之处在所难免，望读者指正。

陆坤权同志对第二章译稿提出了不少宝贵意见，中国科

学院物理研究所固体离子学室的全体同志(特别是王连忠同志)对本书的翻译给予了多方面的支持和协助,借此机会表示我们的衷心感谢。

译校者

1982年10月

前 言

快离子导体是指离子电导率接近(或在有些情况下超过)熔盐和电解质溶液的一类固体材料。这就是说,它是物质的一个异常状态,其中有一些原子具有接近于液体的迁移率,而其它原子则保持其规则的结晶排列。这种液-固二象性,极大地吸引着凝聚态物理学家们的注意;加之研究无序固体发展了有效的新方法,以及快离子导体在技术应用上所具有的重要性,就使得这个古老的研究领域又蓬勃地发展起来。本书的目的就是综述快离子传导物理的研究现状,特别是着重叙述这些材料和其它固体所不同的那些方面。本书是为材料科学工作者而写的,我们希望它将促进对这些具有应用潜力的材料的进一步研究。

快离子相的一般特征,可以列举如下:离子电导率高;激活能低;晶体为敞形结构(open structure),这种敞形结构具有一种离子可以占据的相互连接的空位置网络。此外,正像我们在本书中将说明的,还应当加上重要的动态效应和集体效应:它没有清晰的光学晶格模,但存在着弥散的低能激发,与频率有关的电导率红外峰,异常的核磁共振前因子,相变,以及在两个容许位置之间发现运动离子的高度可能性。因此,这些材料的物理研究揭示出大量的新现象,从而说明可以把快离子导体看作是物质的一个独立相。在研究这些现象时,我们集中考虑几个“典型的”快离子导体,并不打算综述这些材料在化学和材料科学方面的大量文献。对此,我们希望本书各章所引的参考书和评论文章就足够用了。

本书的作者们目前都在积极从事快离子导体的研究，他们撰写的不是对这一领域的评论，而是阐述当前所理解到的程度。在很多情况下，给出了在此以前尚未发表的结果。从本书所提供的研究成果，可以对快离子相的本质构成一个更完整的图象。这些材料不仅是具有许多空位的固体，也不仅是流过刚性骨架 (rigid cage) 的液体。运动离子和骨架离子之间的相互作用是重要的，因为它破坏了固体的通常声子谱，且削弱了离子-离子间的强斥力。但我们对这些材料仍远未完全理解。如果本书能促进新的研究和有助于使研究集中到那些富有成果的方向上去，那么它的目的就达到了。

在汇编象这样一本书时，编者就向作者们提出了很高的要求：不仅要完成得及时，而且还要包括新的内容。对于这些要求，作者们都超出了编者的预料，而且完成得非常之快。我衷心感谢各位作者所给予的出色合作，特别要感谢 M. J. 德莱尼 (Delaney) (他当时在伊利诺斯)，当作者们完成每一章时，经常要请他来帮忙审阅和讨论。我也要感谢丛书编者 H. 洛特施 (Lotsch) 博士所给予的鼓励和出版本书时的多方面的有效处理。

M. B. 萨拉蒙

1978 年 12 月于伊利诺斯

目 录

第一章 引言 M. B. 萨拉蒙 (Salamon).....	1
参考文献.....	4
第二章 结构及其对快离子传导的影响: 扩展 X 射线吸收谱的研究 J. B. 博伊斯 (Boyce) 和 T. M. 海斯 (Hayes)	5
2.1 EXAFS 技术	7
2.1.1 理论	7
2.1.2 实验	10
2.1.3 数据处理和分析	12
2.1.4 与衍射研究的比较	17
2.2 快离子传导的结构考虑	20
2.2.1 一般考虑	21
2.2.2 对势	22
2.2.3 非简谐模型	23
2.2.4 可占体积模型和阳离子-阴离子关联	25
2.3 体心立方快离子导体 (AgI) 的 EXAFS 研究	26
2.3.1 早期的结构研究	27
2.3.2 EXAFS 研究	30
2.3.3 其它新近的结构研究	38
2.3.4 体心立方导体中快离子传导的结构模型	39
2.4 面心立方快离子导体(卤化亚铜)的 EXAFS 研究	42
2.4.1 CuI 的结构研究	43
2.4.2 CuI 的 EXAFS 和结构模型	44

2.4.3	CuBr	49
2.4.4	CuCl	50
2.4.5	讨论	52
2.5	本章摘要	52
	参考文献.....	53
第三章 用中子散射研究快离子导体 S. M. 夏皮罗		
	(Shapiro) 和 F. 赖迪杰 (Reidinger)	57
3.1	中子散射	58
3.1.1	散射函数	58
3.1.2	弹性散射	59
3.1.3	非弹性散射	62
3.2	结构研究	64
3.2.1	AgI.....	64
3.2.2	萤石	71
3.2.3	β 氧化铝	73
3.3	非弹性研究	76
3.3.1	AgI.....	78
3.3.2	RbAg ₄ I ₃	83
3.3.3	萤石	84
3.3.4	β 氧化铝	87
3.4	结论	94
	参考文献.....	94
第四章 晶格气体模型的静力学和动力学 H. U. 拜勒		
	(Beyeler), P. 布吕埃施 (Brüesch), L. 皮特罗内	
	罗 (Pietronero), W. R. 施奈德 (Schneider), S.	
	施特雷斯勒 (Strässler)	98
4.1	快离子导体晶格气体模型的一般理论	100
4.1.1	晶格气体模型的定义	100
4.1.2	晶格气体动力学的刘维处理	102
4.1.3	主方程近似	105

4.1.4	高频极限	107
4.1.5	推广到所有频率	110
4.2	扩展动力学理论	111
4.2.1	τ_{trap} 及其与孤立子模型的关系	111
4.2.2	低频电导率	115
4.3	应用于碘化银和碱硬锰矿	116
4.3.1	碘化银: 结构特性, 晶格气体表象	116
4.3.2	AgI 的无序熵	117
4.3.3	α -AgI 的动态特性	119
4.3.4	一维系统的集体激发: 碱硬锰矿	128
4.4	结论	131
	参考文献	137
第五章	快离子导体中的光散射 M. J. 德莱尼 (Delaney)	
	和 S. 尤肖达 (Ushioda)	140
5.1	喇曼散射	144
5.1.1	碘化银	144
5.1.2	$M^+Ag_4I_5$ ($M^+ = Rb^+, K^+, NH_4^+$)	151
5.1.3	卤化铜	154
5.1.4	β 氧化铝	157
5.1.5	萤石类的阴离子导体	160
5.2	低频喇曼和布里渊散射	162
5.2.1	理论论点	162
5.2.2	卤化银	165
5.2.3	其它的快离子导体	168
5.3	红外吸收与电导率随频率的变化	169
5.4	结论	171
	参考文献	172
第六章	快离子导体中的磁共振 P. M. 理查兹 (Richards)	
		177
6.1	快速扩散离子的核磁共振弛豫理论	181

6.1.1	普适关联函数和相互作用	181
6.1.2	由关联函数计算 T_1 和 T_2	187
6.1.3	比值 T_1/T_2	191
6.1.4	简单随机游动值	192
6.1.5	较低维数中的扩散	194
6.1.6	关联跳跃的影响	195
6.2	和实验比较	198
6.2.1	热激活	198
6.2.2	频率关联	201
6.2.3	前因子	204
6.2.4	顺磁杂质的耦合	209
6.3	电子顺磁共振	212
6.4	确定结构	216
6.5	提要 and 结论	216
	参考文献	219
第七章	离子导体中的相变 M. B. 萨拉蒙 (Salamon)...	222
7.1	相变的现代理论	224
7.1.1	朗道判据	227
7.1.2	重正化群	227
7.2	快离子导体中临界行为的模型	229
7.2.1	准化学模型	229
7.2.2	晶格气体模型	232
7.2.3	RbAg_4I_5 的序参量	235
7.3	物理性质的临界行为	239
7.3.1	比热	239
7.3.2	离子电导率	242
7.3.3	声学性质	245
7.3.4	其它性质	248
7.4	结论	250
	参考文献	251

第八章 连续随机模型 T. 盖泽尔 (Geisel)	254
8.1 快离子导体的模型	258
8.1.1 哈密顿量	258
8.1.2 根据微观考虑来进行模型的比较	260
8.1.3 关联函数	263
8.2 连续模型	264
8.2.1 朗之万方程	265
8.2.2 福克尔-普朗克方程和刘维量	266
8.2.3 连分数展开式	268
8.2.4 静态迁移率, 扩散常数, 直流电导率	270
8.2.5 动态迁移率, 交流电导率	273
8.2.6 近似解和相似模型	274
8.2.7 跳跃扩散的动态结构因子	279
8.2.8 摩擦很大时的动态结构因子	282
8.2.9 一般摩擦下的动态结构因子	284
8.2.10 光散射: 连续模型和连续区模型	288
8.2.11 微观基础	296
8.3 计算机模拟	299
8.4 运动离子之间的关联	303
参考文献	306
补充参考文献	312

第一章 引言

M. B. 萨拉蒙 (Salamon)

快离子导体是晶格的规则性受到较大破坏的异常固体。因此在讨论快离子导体时，固体物理学中的一些基本概念——声子、能带、布里渊区等，都必须作某种程度的修改或抛弃。最近，这些材料作为固体电解质在技术上得到的应用，促使要加强对快离子导体物理性质的研究，这是非晶态物理学总的发展的一部分。

从 1834 年法拉第的观测开始，在固态高离子电导率的基础唯象理论方面，已积累了大量数据^[1,2,3]。分析这些数据就会发现，快离子导体与其它离子晶体没有截然的界限，它们都显示出某些离子导电性。一般说来，在固相中的离子电导率类似于熔体 ($\sigma \geq 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)，而激活能很低 ($\sim 10^{-1} \text{eV}$)，这两者联合起来，就是快离子相的公认标志。本书中的证据还能够增加如下的标志：在喇曼散射中没有明显的特征；在远红外区存在一个与频率有关的电导率峰；沿着扩散通道，存在显著的运动离子密度，或者等价地说，存在一个跃迁时间，它与离子在格点或间隙位置上的停留时间相比，显然是不可忽视的。

在最近的几篇述评和会议文集^[1,2,3]中，已经详细讨论了高离子电导率的基本性质和唯象理论，因此这里就不重新叙述了。本书既不打算分类列举许多不断增加的快离子导体，也不打算讨论它们的技术应用。而我们的目的是，研究快离子相物理，它包括实验现象和在最少的未经证明的假设下再现

这些结果的模型计算。实验和理论上的研究，主要都集中在几个“典型的”快离子导体上，即 α 碘化银 (α -AgI)， α 碘化银铷 (α -RbAg₄I₅)， β 氧化铝，萤石类和卤化铜，以及再加上一些准一维材料。

在全书中，都假定读者对下面概述的固体中原子扩散的经典概念是熟悉的。它的最简单表述形式，是认为扩散离子以速率

$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta/k_B T) \quad (1.1)$$

通过高度为 Δ 的势垒(激活能)，这里 ν 被称为跳跃频率。试跳频率 ν_0 一般和声子频率相差不大，通常就取作离子在与其格点相关联的原胞中的振动频率。在快离子导体中，一种离子比其它种离子更易运动，并认为不易运动的那些离子构成“骨架”，而试跳频率就是量度运动离子在骨架中的振动。根据(1.1)式，由基本理论导出扩散常数

$$D = \nu a_0^2 = \nu_0 a_0^2 \exp(-\Delta/k_B T), \quad (1.2)$$

式中 a_0 是跳跃距离。借助爱因斯坦关系，就能由扩散常数计算出离子电导率

$$\sigma = ne^2 D/k_B T, \quad (1.3)$$

式中 n 是扩散离子的密度。扩散的更完整描述涉及到 N 体系统的 $3N$ 个简正坐标，用这些简正坐标就可写出晶格势^[1,4]。在这个模型中，系统的表示点在位形空间中以某一速率从一个势能极小值运动到下一个势能极小值，而跳跃频率可由此速率算出。在 $3N$ 维势面中，这些势能极小值由鞍点隔开，而表示点必须越过鞍点。在这个处理方法中，激活能量度势阱底到鞍点之间的势能差。

常常采用两个特征时间来作为离子电导的特征：平均停留时间 τ_{res} (或 τ_d)，实质上它就是 ν_0^{-1} ；跃迁时间 τ_{trans} (或 τ_f)，它量度在两个位置之间所耗费的时间。为了描述固体中的离

子扩散,通常采用跳跃扩散模型,此模型假定两个位置之间的跳跃是瞬时跳跃,即 $\tau_{\text{trans}} \ll \tau_{\text{res}}$. 以后会容易地看出,本书的主题就是论述用简单跳跃模型了解快离子导体是不恰当的. 换成几率来描述,瞬时跳跃的前提就意味着: 运动离子出现在格点或间隙位置上的几率,应当比出现在鞍点位置上的几率大得多.

在第二章, J. B. 博伊斯 (Boyce) 和 T. M. 海斯 (Hayes) 分析了一些快离子导体的扩展 X 射线吸收谱 (EXAFS), 并推断, 在每种情况下, 当允许运动离子以基本均匀的密度占据骨架离子半径以外的体积时, 其结果与得到的数据符合得最好. 第三章提供了此推断的更形象化的证明, S. M. 夏皮罗 (Shapiro) 和 F. 赖迪杰 (Reidinger) 采用傅里叶差值图来处理他们的中子衍射数据, 确证了运动离子出现在鞍点位置上的几率很高. 这就令人怀疑一般的跳跃扩散模型对快离子导体是否适用了. 存在相当大的鞍点密度(或等价地说, 在鞍点上停留的时间相当长), 已被确证不是孤立的情况, 而是快离子相的特征. 此外, 他们的中子非弹性散射结果显示出一个无色散的低能模, 它也表现为这些材料的特征.

在第四章, H. U. 拜勒 (Beyeler) 等人专门研究与频率有关的电导率, 以便构造一个比简单跳跃要好的模型. 他们致力于研究离子停留在格点上的暂短期间, 晶体不能到达平衡态的情况, 并以此来计算通常的多体扩散模型^[1,4]中的修正项. 通过对几个这种材料的电导率红外峰的分析, 可以看出必须要有这些附加项. 这样宽的、低频特性似乎是快离子相的特征. 在第五章, M. J. 德莱尼 (Delaney) 和 S. 尤肖达 (Ushioda) 给出了扼要的光学数据. 这一章中讨论的不存在明显的喇曼特性清楚地表明, 晶体的声子模、骨架以及运动离子的强耦合, 其结果是不出现任何明显的光学声子线. 在中

子非弹性散射(第三章)中,明显缺少与喇曼谱同样的那种结构,这似乎也是快离子相的一个基本特征。

核磁共振业已常常用于研究原子的迁移率。在第六章, P. M. 理查兹(Richards)研究了快离子导体的核磁共振结果,并得出有限维数经常对核磁共振性质起支配作用的结论。但核磁共振测量还没有给出什么明确的结果。看来其主要原因是,在不同的频率范围内有各种弛豫源的竞争效应。

相干运动离子效应的最有力证据,是来自有序转变,且大多数材料的快离子相是以此转变为界的。在第七章,萨拉蒙根据现代的临界现象理论,研究了相变的各种模型,并对实验结果作了评价。发现离子传导和短程有序之间有密切联系,并指出骨架晶格的畸变对离子-离子间相互作用的调节是决定性的。

在第八章, T. 盖泽尔(Geisel)认识到简单跳跃模型的失效,并提出连续扩散模型的解释。在此模型中,运动离子与骨架晶格的细致耦合是当作摩擦阻力来处理的。结果表明,用它们来解释光学和中子非弹性散射谱是很成功的。在摩擦很大的极限下,得到了与实验定性符合的结果。

参 考 文 献

- [1.1] W. van Gool (ed): *Fast Ion Transport. in Solids* (North-Holland, Amsterdam 1973)
- [1.2] J. Hladik: *Physics of Electrolytes* (Academic Press, London, New York 1972)
- [1.3] S. Geller (ed.): *Solid Electrolytes*, Top. Appl. Phys. Vol. 21 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1977)
- [1.4] C. P. Flynn: *Point Defects and Diffusion* (Oxford University Press, London 1972)

第二章 结构及其对快离子传导的影响

扩展 X 射线吸收谱的研究

J. B. 博伊斯 (Boyce) 和 T. M. 海斯 (Hayes)

快离子导体是指离子电导率与熔盐的相近,但仍处于固相的一类材料。正如在第七章所讨论的那样,从绝缘态到导电态的转变,可以在某一特定温度下突然发生,例如 AgI 的情况;或者这个转变是在一个大的温度范围内逐渐发生,例如 PbF₂ 的情况^[2.1]。但无论哪种情况都要涉及到材料中的某一个离子亚晶格的无序化。在低温下,所有离子都处在很确定的格点上,且具有很低的迁移率。当温度升高时,运动离子开始填充间隙位置。在快离子相,这些离子分布在大量可占据的位置上^[2.2]。因此,人们很自然地用运动亚晶格和不运动亚晶格来表示快离子相在结构上的特征^[2.3]。不运动离子构成一个复杂的结构,运动离子穿越它而运动。这种结构并不是刚性的,因为这些不运动离子在它们的格点附近的振动很大;然而,它们并不会离开这些位置,因此它们对离子电导率没有贡献。这些不动的离子的位置,确定了一些特征性的空位,运动离子在不同程度上占据这些空位,并通过这些空位而运动。例如在 AgI 中, I⁻ 离子构成体心立方晶格,而 Ag⁺ 离子处在四面体间隙中,且在其间运动,对八面体位置的占据可以忽略^[2.4,5]。

由于快离子导体的许多基本问题实质上都是结构上的问题,所以结构探测业已成为了解这些材料必不可少的步骤。

向快离子态的转变涉及到运动离子排列的无序化，因此这种转变必然具有结构特征。在快离子相本身，由质量和温度的基本考虑揭示了运动离子从一个位置飞行到另一个位置要耗费相当一部分时间^[2,4,6,7]。因此，结构研究不仅给出被占据位置的重要信息，而且也给出关于从一个位置到另一个位置的飞行路径方面的重要信息。于是，这些测量可以深入了解传导过程以及有序-无序转变。

本章讨论通过扩展 X 射线吸收谱 (EXAFS) 探测到的结构信息，以及这种信息与材料的高离子电导率之间的关系。扩展 X 射线吸收谱是由电子从深核心态到连续态光激发过程中吸收截面的振荡所形成的，它是光子能量的函数。这些振荡是终态电子效应，起因于出射波函数与它从近邻原子散射回来的那一小部分波函数之间的干涉。此干涉直接反映了背散射电子的净相移，它主要是与电子的动量 k 和移动距离的乘积成正比。受激原子和背散射原子的原子类别，对于干涉具有更细微的、但仍是重要的影响。因此，分析扩展 X 射线吸收谱，不仅可以得到受激原子最近邻的距离，而且也可以得到受激原子最近邻的类型和数目。

由于扩展 X 射线吸收谱仅起因于受激原子的近邻原子的散射，所以给出的测量只涉及单一衍射测量探测到的对关联函数的子集。这是一个重要的简化。在快离子导体的 X 射线和中子衍射研究中，复杂的衍射图既包含来自长程有序的布拉格峰(或德拜线)，也包含来自短程关联的类液体的漫散射图^[2,8,9]。这两种贡献常常分别由固定晶格和运动离子间的相互作用所支配。相反，扩展 X 射线吸收谱主要测量运动离子相对于不运动离子的对关联函数。因此，扩展 X 射线吸收谱技术特别适于测量传导离子的通道。

2.1 节讨论扩展 X 射线吸收谱技术，并将其与 X 射线和中