

**ПОПРАВКИ НА КОНЕЧНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА
К КОЭФФИЦИЕНТУ ДИФФУЗИИ ПРОТОНОВ В ОКСИДАХ ТИПА
ЦЕРАТОВ СТРОНЦИЯ И РУТИЛА**

© А. Н. Езин, А. Л. Самгин, 2013

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, anesin@ihite.uran.ru

Применяемая при анализе коэффициента диффузии $D = D_0 \exp(-U_0/kT)$ ионов в твердом электролите (ТЭ) теория абсолютных скоростей реакций (ART) является хорошим приближением лишь в случае $\gamma/\omega_* \ll 1$ и $\Delta \gg 1$, когда

$$D_0 = D_0(\gamma/\omega_*, \delta/kT) \rightarrow D_0^{(art)} = d^2 \nu_0 \quad (1)$$

(U_0 - высота барьера, γ - трение, ω_* - барьерная частота, $\Delta = \delta/kT$, $\delta = const$ - параметр энергетических потерь иона в цикле колебаний, $\nu_0 = \omega/2\pi$ - частота его колебаний на дне ямы, d - длина прыжка), означаящему, что внутриямная динамика не учитывается (см., например, [1] и приведенные там ссылки). Для протонпроводящих оксидов иногда можно положить $\gamma/\omega_* \ll 1$ и $\Delta = \Delta_0 \ll 1$, что дает

$$D_0(\gamma/\omega_*, \delta, T) \approx \Delta_0 D_0^{(art)}(\Delta_0). \quad (2)$$

Однако для более значительных Δ такой простой формулы получить не удастся.

Интерпретация механизма протонной проводимости в АВО₃ оксидах как «структурной диффузии» может рассматриваться [2] как модель [3] поляронного типа, что указывает на роль взаимодействия протонов с колебаниями решетки. Наиболее общим подходом для вычисления скорости ухода τ^{-1} иона из ямы при любых Δ является подход на основе формулировки проблемы Крамерса (ПК) через интегральное уравнение Винера-Хопфа [1, 4]. В отличие от описания кинетики переноса тяжелых ионов через уравнение Фоккера-Планка для ПК [5], для легких ионов мы предложили использовать модификацию такого подхода в форме дискретного уравнения Винера-Хопфа для ПК [1]. Таким путем можно найти связь D_0 с распределением $f = f(\varepsilon)$ ионов по их энергии ε в решетке. Но расчеты с $\delta \neq const$ требуют больших компьютерных ресурсов. Другой подход к D_0 в ТЭ с $\delta(\varepsilon) \neq const$ использует методы теории возмущений [6]. Поправки к τ^{-1} за счет $\delta(\varepsilon)$ в ПК означают поправки на конечность потенциального барьера (finite-barrier corrections, FBC), поскольку они отражают [7] замедление частицы у его вершины. Для ожидаемых в ряде ТЭ значений $\Delta_0 \sim \gamma/\omega(U_0/kT)$ функция $A_0 = \Delta_0$ в соотношении (2) должна быть заменена на выражение [4]

$$A_0(\Delta) = \exp \left\{ \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln(1-g(\Delta, \lambda)) d\lambda}{\lambda^2 + \frac{1}{4}} \right\} \quad (3)$$

с функцией $g(\Delta, \lambda) = \exp[-\Delta(\lambda^2 + 1/4)]$. В итоге с учетом FBC ток обмена ионов равен

$$i_0 = \bar{P}^{(FBC)} i_0^{(art)}, \quad (4)$$

где $\bar{P}^{(FBC)}$ - усредненная вероятность захвата иона в потенциальную яму с учетом FBC. Фактор $\bar{P}^{(FBC)}$ можно выразить через функции Мельникова [1, 7] $A_1(\Delta)$ и $B_1(\Delta)$:

$$\bar{P}^{(FBC)} = A(\gamma/\omega, kT/U_0) \approx A_0(\Delta) - \frac{kT}{U_0} \frac{U_0}{\omega S} \left[A_1(\Delta) \ln \frac{U_0}{kT} + B_1(\Delta) \right], \quad (5)$$

где S - функция действия для траектории иона. На рис. 1 приведены зависимости, иллюстрирующие вклад FBC в ТЭ в случае типичной [7] формы ангармонического потенциала с кубической нелинейностью. Для оксидов с $\Delta_0 \leq 0,1$ с учетом (5) имеем

$$i_0 \approx [\Delta_0 - 1,63 \Delta_0^{3/2}] [1 - 0,12 \Phi^2(\Delta_0)] i_0^{(art)}, \quad (6)$$

где член в первой скобке следует из аппроксимации интеграла в (3) и

$$\Phi(\Delta) = \Delta \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\Delta, \lambda)}{1-g(\Delta, \lambda)} \cdot \frac{d\lambda}{2\pi}.$$

Оценим порядок эффектов FBC в протонпроводящих оксидах типа цератов стронция или рутила, в которых U_0 составляет [2, 8] несколько десятых долей эВ. В главном логарифмическом приближении [7], как это следует из (5), он равен $(kT/U_0) \ln(U_0/kT)$, что дает для $U_0 = 0,5$ эВ и $kT = 0,04$ эВ значение, примерно равное 0,2. Следовательно, для $T = 600-900$ К вклад FBC может составить 10–20 %. С учетом возрастающей точности эксперимента поправки на конечность барьера в ТЭ могут представлять интерес для постановки специальных опытов.

Частично работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-03-00423-а).

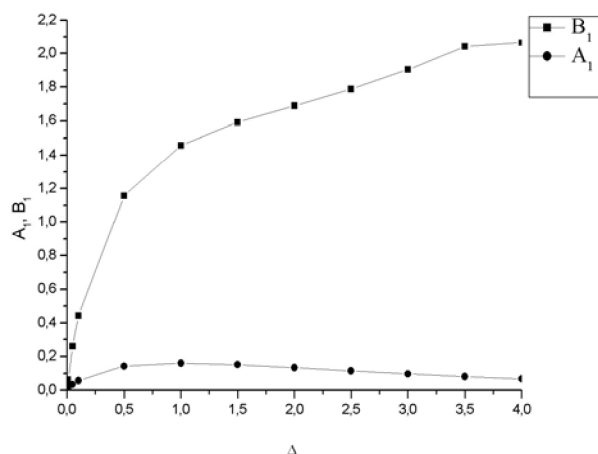


Рис. 1. Вклад поправок на конечность барьера

Список литературы

1. Ezin A.N., Samgin A.L. // *Phys. Rev. E*. 2010. V. 82. P. 056703-1–056703-15.
2. Kreuer K.D. Mechanisms of proton conduction in perovskite-type oxides. // *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells* (T. Ishihara, ed.). Dordrecht: Springer, 2009. P. 261–272.
3. Samgin A.L. // *Solid State Ionics*. 2000. V. 136–137. P. 291–295.
4. Mel'nikov V.I., Meshkov S.V. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 85. P. 1018–1027.
5. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. *Суперионные проводники*. М.: Наука, 1992. 288 с.
6. Samgin A.L., Ezin A.N. // *Ionics*. 2012. V. 18. P. 791–795.
7. Melnikov V.I. // *Phys. Rev. E*. 1993.- V. 48. P. 3271–3284.
8. Johnson O.W., Paek S.-H., DeFord J.W. // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. P. 1026–1033.