

УДК 538.9

LOW FREQUENCY CONDUCTIVITY IN SUPERIONIC CRYSTALS APPROACH OVERLAP UNSTABILITY ZONES.

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В ПРИБЛИЖЕНИИ ПЕРЕКРЫТЫХ ЗОН НЕУСТОЙЧИВОСТИ.

Reshetnyak Y.B. / Решетняк Ю.Б.

s.f.-m.s., as.prof. / к.ф.-м.н., доц.

ORCID: 0000-0001-5597-5532

National University of Pharmacy, Kharkiv, 53 Pushkinska str., 61002

Национальный фармацевтический университет, Харьков, ул. Пушкинская, 53, 61002

Аннотация. В предлагаемой статье анализируются механизмы низкочастотной проводимости σ в суперионных кристаллах (СИК). В приближении перекрытых зон неустойчивости (ЗН) рассмотрен механизм низкочастотной проводимости, связанный с рекомбинацией ионов, принадлежащим неустойчивым парам, с «чужими» вакансиями. Обсуждается роль точечных дефектов разных типов в ионном переносе.

Ключевые слова: суперионные проводники, фазовые переходы, точечные дефекты, ионная проводимость, зона неустойчивости, неустойчивые пары.

Вступление.

Анализ данных по температурной зависимости σ позволяет разбить СИК на две большие группы. В «хороших» СИК с высокими значениями $\sigma \sim 1$ (Ом·см)⁻¹ E_σ мала, составляет величину, близкую к 0,1 эВ и практически универсальна для большой группы соединений (AgI , Ag_2S , Ag_3SI , CuI и др.) [1].

К второй группе можно отнести СИК, для которых характерны относительно невысокие значения ионной проводимости при больших значениях E_σ . Например, в $\alpha - Ag_2HgI_4$ при $T = 333K$ $\sigma \approx 10^{-3}$ (Ом·см)⁻¹, а $E_\sigma = 0,47$ эВ [2]. В [3] было показано, что низкочастотная проводимость в СИК

второй группы хорошо описывается в модели неперекрытых ЗН и осуществляется френкелевскими дефектами, энергия образования которых существенно понижается за счет динамического экранирования компонентов пар Френкеля неустойчивыми парами (НП).

В настоящем исследовании предлагается механизм низкочастотной ионной проводимости СИК первой группы в модели неустойчивых пар (НП), представляющих собой короткоживущие решеточные дефекты междуузельный ион – вакансия, с которой он связан рождением [4].

Основной текст

Кроме обычных пар Френкеля, в которых ион и вакансия независимы друг от друга, в кристалле существуют также неустойчивые пары вакансия – атом в междуузлии, находящийся в зоне неустойчивости этой вакансии. В [5] разупорядочение решетки при суперионном фазовом переходе (СИ ФП) рассматривается как следствие взаимодействия термически активируемых неустойчивых пар, представляющих собой «мигающие» диполи. Для рассматриваемой группы СИК с высокой ионной проводимостью ЗН вакансий заведомо являются перекрытыми.

Случаю перекрытых ЗН соответствует относительная концентрация НП:

$$u > (8r_0^3 N)^{-1} \quad (1)$$

где N – количество узлов разупорядочивающейся подрешетки в единице объема, r_0 - радиус ЗН. Очевидно, что при этом существование классических пар Френкеля вакансия – атом в междуузлии является невозможным. В то же время, в таких условиях ионы, принадлежащие НП с расстоянием вакансии – междуузельный ион $r > \rho$, (где $\rho = \frac{1}{2}(uN)^{-\frac{1}{3}}$), могут рекомбинировать не со «своей», а с соседней вакансией, тем самым участвуя в объемном переносе заряда. В отсутствие внешнего электрического поля все направления движения таких ионов равновероятны, и суммарная плотность тока j равна нулю. При наличии внешнего электрического поля E число ионов в кристалле, дрейфующих вдоль поля, больше количества ионов, движущихся в противоположном направлении на величину:

$$\Delta n = u_0 N \left(\exp\left(\frac{q\rho E}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{q\rho E}{2kT}\right) \right), \quad (2)$$

где u_0 – относительная концентрация НП с размером $r > \rho$, q – заряд междуузельного иона. Двойка в знаменателе экспоненты появляется из-за того, что средняя проекция радиус-вектора НП на направление E равна половине его длины. Суммарная плотность тока может быть записана в виде:

$$j = qv\Delta n = 2qu_0Nv \operatorname{sh}\left(\frac{q\rho E}{2kT}\right), \quad (3)$$

где v – скорость подвижных ионов. Полагая, что v равна тепловой скорости, то есть $v = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ и считая внешнее поле малым ($q\rho E \ll kT$), имеем:

$$j = \frac{2\sqrt{3}q^2\rho u_0NE}{\sqrt{mkT}}, \quad (4)$$

Откуда проводимость, равная отношению j к E :

$$\sigma = \frac{2\sqrt{3}q^2\rho u_0N}{\sqrt{mkT}} \quad (5)$$

Воспользуемся результатами [6] для определения u_0 как функции концентрации НП u . Пусть $c(r)$ – функция распределения неустойчивых пар по их размерам r .

$$c(r) = Ar^2 \exp\left(\frac{R_0}{r}\right),$$

$$R_0 = \frac{q^2}{\varepsilon kT} \quad (6)$$

Нормировочную постоянную A найдем из условия:

$$\int_a^{r_0} c(r)dr = u \quad (7)$$

Откуда:

$$A = \frac{u}{R_0^3 \left(\Gamma\left(-3, -\frac{R_0}{a}\right) - \Gamma\left(-3, -\frac{R_0}{r_0}\right) \right)}, \quad (8)$$

где $\Gamma(s, x)$ – неполная гамма-функция. Концентрация НП, ионы которых могут участвовать в объемном переносе заряда, таким образом равна:

$$u_0 = \int_{\rho}^{r_0} c(r) dr = \frac{u(\Gamma(-3, -\frac{R_0}{\rho}) - \Gamma(-3, -\frac{R_0}{r_0}))}{\Gamma(-3, -\frac{R_0}{a}) - \Gamma(-3, -\frac{R_0}{r_0})} \quad (9)$$

Подставляя (9) в (5), получим выражение для проводимости в модели перекрытых зон неустойчивости:

$$\sigma = \frac{\sqrt{3}q^2(uN)^{2/3}}{\sqrt{mkT}} \cdot \frac{\Gamma(-3, -\frac{R_0}{\rho}) - \Gamma(-3, -\frac{R_0}{r_0})}{\Gamma(-3, -\frac{R_0}{a}) - \Gamma(-3, -\frac{R_0}{r_0})} \quad (10)$$

При $uN = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (решетка практически полностью разупорядочена, что осуществляется при сильных СИ ФП I рода), $T = 500\text{K}$, $m = 10^{-22}\text{г}$. имеем $\sigma \sim 2(\text{ом} \cdot \text{см})^{-1}$, то есть характерную величину проводимости многих СИК.

Заключение и выводы.

Проведенное рассмотрение позволяет уяснить причины очень малых энергий активации проводимости в высокопроводящих СИК (значения $E_{\sigma} = 0,05 - 0,1 \text{ эВ}$ наблюдаются, как правило в случаях, когда СИ ФП является «сильным» фазовым переходом I рода). Это происходит потому, что при почти полном разупорядочении подрешетки подвижных ионов концентрация неустойчивых дефектов становится очень слабой функцией температуры и с ростом T стремится к единице.

Таким образом, предположение о высокой концентрации в суперионном состоянии неустойчивых пар вакансия – ион в междоузлии позволяет интерпретировать основные особенности низкочастотной проводимости в СИК.

Литература:

1. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Суперионные проводники. – М. : Наука, 1992 . – 283 с.
2. Hull S. Superionics: crystal structures and conduction // Rep. Prog. Phys. – 2004. – v. 67. – p. 1233–1314.

3. Решетняк Ю.Б. Низкочастотная проводимость суперионных кристаллов в приближении неперекрываемых зон неустойчивости // Научные труды SWorld. - 2016.-Т.9.-Вып. 45-с.31-34. DOI: 10.21893/2410-6720-2016-45-1-173

4. Кошкин В.М., Забродский Ю.Р. Зона неустойчивости вакансии – атом в междоузлии // ФТТ. – 1974. – т. 16. - №11. – с. 3480-3483.

5. Решетняк Ю.Б. Модели фазовых переходов в суперионных кристаллах // Научные труды SWorld : международное периодическое научное издание. – Иваново : Научный мир, 2016. – Вып. 2(43). - Т. 7. –с. 21 - 29. - ISSN 2224-0187 (P). - ISSN 2410-6720 (O).

6. Кошкин В.М., Минков Б.И., Гальчинецкий Л.П., Кулик В.Н. Термодинамика неустойчивых пар вакансии – атом в междоузлии // ФТТ. – 1973. – т. 15. - №1. – с. 128-132.

References:

1. Gurevich Yu.Ya., Kharkats Yu.Ya. (1992). Superionnye provodniki [Superionic conductors], in Nauka [Science], p.283.

2. Hull S. (2004). Superionics: crystal structures and conduction in Rep. Prog. Phys., vol. 67., pp. 1233–1314.

3. Reshetnyak Yu.B. (2016) Nszkochastotnaya provodimost superionnykh kristallov v priblizhenii neperekrytykh zon neustoichivosti [Low frequency conductivity in superionic crystals approach not overlap instability zones] in Naučnye trudy SWorld [Scientific works SWorld], issue 45, vol.9, pp. 31-34. DOI: 10.21893/2410-6720-2016-45-1-173

4. Koshkin V.M., Zabrodskii Yu.R. (1974) Zona neustoichivosti vakantsiya – atom v mezhdouzlii [The instability zone vacancy - an atom in the internode] in Phizika tverdogo tela [Solid state physics], issue 11, vol.16, pp. 3480-3483.

5. Reshetnyak Yu.B. (2016) Modeli fazovykh perekhodov v superionnykh kristallakh [Phase transition models in superionic crystals] in Naučnye trudy SWorld [Scientific works SWorld], issue 2 (43), vol.7, pp. 21 - 29.

6. Koshkin V.M., Minkov B.I., Gal'chinetskii L.P., Kulik V.N. (1973) Termodinamika neustoichivykh par vakantsiya – atom v mezhdouzlii [Thermodynamics of unstable pairs vacancy - an atom in an internode] in Phizika tverdogo tela [Solid state physics], issue 1, vol.15, pp. 128-132.

Abstract. *The proposed article analyzes the mechanisms of low-frequency conductivity σ in superionic crystals. In the approximation of overlapped instability zones, the mechanism of low-frequency conductivity associated with the recombination of ions belonging to unstable pairs with “foreign” vacancies is considered. The role of point defects of various types in ion transfer is discussed.*

Key words: *superionic conductors, phase transitions, point defects, ionic conductivity, instability zone, unstable pairs.*

Статья отправлена: 18.05.2019 г.

© Решетняк Ю.Б.