



УДК 538.9

**THERMODYNAMICS OF THE SUPERIONIC PHASE TRANSITION IN A  
NON-STOICHIOMETRIC CRYSTAL.****ТЕРМОДИНАМИКА СУПЕРИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В  
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛЕ.**

Reshetnyak Y.B. / Решетняк Ю.Б.

с.ф.-м.с., ас.проф. / 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 анализируется влияние нестехиометрии на температуру суперионного фазового перехода в модели, основанной на предположении о наличии корреляции в расположении междоузельного иона и вакансии, с которой он связан рождением. Нестехиометрические вакансии считаются незаряженными и учитываются только через соответствующее изменение энтропии кристалла. Показано, что нестехиометрия повышает температуру фазового перехода в суперионное состояние.

**Ключевые слова:** суперионные проводники, фазовые переходы, точечные дефекты, ионная проводимость, стехиометрия, вакансии

**Вступление.**

Основным свойством суперионных (СИ) кристаллов (СИК) является высокая ионная проводимость  $\sigma$  в твердой фазе, которая может достигать значений, характерных для расплавов ионных кристаллов и даже превосходить их. Такой эффект обусловлен разупорядочением одной из подрешеток кристалла (чаще катионной) при сохранении регулярного расположения атомов в других подрешетках. Причиной возникновения высокой ионной проводимости является резкое увеличение степени дефектности (вплоть до полного разупорядочения) одной из подрешеток кристалла, как правило, в результате фазового перехода (ФП) I или II рода.

В предлагаемой работе рассматривается термодинамика нестехиометрического СИК в предположении, что разупорядочение решетки является результатом взаимодействия термически активируемых неустойчивых пар вакансии – атом в междоузлии, представляющих собой «мигающие» диполи с временем жизни  $\tau \sim 10^{-11}$  секунды. [4, 5].

**Основной текст**

Пусть в единице объема кристалла находится  $N$  узлов разупорядочивающейся подрешетки. Будем полагать, что единственным типом решеточных дефектов являются неустойчивые пары (НП) [4, 5]. Термодинамика суперионного фазового перехода (ФП) в модели НП описана, например, в [1]. Пусть концентрация нестехиометрических вакансий в рассматриваемой подрешетке суперионного кристалла равна  $\delta N$ . В первом приближении их можно считать незаряженными и не вносящими вклада в



энергию кристалла. Выражение для конфигурационной энтропии  $\Delta S$ , связанной с возникновением в такой подрешетке противоположно направленных НП с концентрацией  $N_1$  и  $N_2$ , приобретает вид:

$$\Delta S = k * \ln \frac{N! f^{N_1+N_2}}{(N-\delta N - N_1 - N_2)! (\delta N)! N_1! N_2!} \quad (1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $2f$  - число междоузлий в зоне неустойчивости (ЗН) [4, 5]. В приближении среднего поля и с учетом формулы Стирлинга изменение свободной энергии кристалла, приходящееся на один узел рассматриваемой подрешетки, равно:

$$\Delta F = (x_1 + x_2) \bar{E}_n - \varphi (x_1 - x_2)^2 + kT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + (1 - x_1 - x_2 - \delta) \ln(1 - x_1 - x_2 - \delta) - (x_1 + x_2) \ln f) \quad (2)$$

где  $x_1, x_2$  – относительные концентрации НП с противоположной ориентацией,  $\varphi = \frac{1}{8} \mu q^2 \bar{r}^2 N$ ,  $\mu$  – фактор Лоренца,  $q$  – заряд междоузельного иона,  $\bar{r}$  – среднее расстояние ион – вакансия в НП,  $\bar{E}_n$  – средняя энергия образования НП [4, 5],  $T$  - температура. Минимизируя (2) по  $x_1$  и  $x_2$ , получим:

$$\begin{cases} \bar{E}_n - 2\varphi(x_1 - x_2) + kT \ln \frac{x_1}{f(1 - x_1 - x_2 - \delta)} = 0 \\ \bar{E}_n + 2\varphi(x_1 - x_2) + kT \ln \frac{x_2}{f(1 - x_1 - x_2 - \delta)} = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Перейдем в (3) к переменным  $u = (x_1 + x_2)$  и  $z = (x_1 - x_2)/(x_1 + x_2)$ :

$$\begin{cases} u = \frac{2f(1-\delta)\exp(-\beta)}{\sqrt{1-z^2} + 2f\exp(-\beta)} \\ \ln \frac{1+z}{1-z} = \frac{4\gamma\beta f(1-\delta)z\exp(-\beta)}{\sqrt{1-z^2} + 2f\exp(-\beta)} \end{cases} \quad (4)$$

где  $\beta = \bar{E}_n/kT$ ,  $\gamma = 2\varphi/\bar{E}_n$ . Ясно, что  $u$  - общая концентрация неустойчивых пар дефектов, а  $z$  – относительная разность концентраций НП, междоузельные атомы которых вылетают в противоположных направлениях, является параметром порядка дефектной подсистемы СИК. Легко видеть, что общая концентрация НП  $u$  уменьшается, по сравнению со стехиометрическим СИК



[2], в  $(1 - \delta)^{-1}$  раз. Проведем исследование (4) по аналогии с [2, 3]. Рассмотрим сначала случай, когда фазовому переходу II рода кристалла в суперионное состояние, сопровождающемуся возникновением порядка в направлении рождения НП ( $z \neq 0$ ), сопутствует еще один, высокотемпературный ФП II рода, связанный с обращением  $z$  в ноль при сохранении высокой концентрации НП. Оба ФП II рода осуществляются при условии:

$$\frac{1 + 2f \exp(-\beta)}{2f\beta(1 - \delta)\exp(-\beta)} = \gamma \quad (5)$$

Из (5) следует, что нестехиометрия приводит к повышению температуры СИ ФП II рода  $T_{c1}$  и снижению  $T_{c2}$  высокотемпературного фазового перехода. Таким образом, сужается температурный интервал с  $z \neq 0$ .

В случае СИ ФП I рода получим зависимость  $T_{c1}$  от  $\delta$  из условия  $\Delta F = 0$ . Будем также считать, что переход является «сильным», то есть  $u = 1 - \delta, z = 1, \delta \ll 1$ :

$$T_{c1} = \frac{\bar{E}_n(1 - \delta) - \varphi(1 - 2\delta)}{k(\delta + (1 - \delta)\ln f)} \quad (6)$$

Разложим правую часть (6) с сохранением линейного по  $\delta$  слагаемого:

$$T_{c1} = T_{c1}^s + \frac{1}{k} \left( \frac{\varphi - \bar{E}_n}{(\ln f)^2} + \frac{\varphi}{\ln f} \right) \delta \quad (7)$$

где  $T_{c1}^s$  - температура фазового перехода стехиометрического кристалла. Из (7) следует, что нестехиометрия повышает температуру СИ ФП.

Таким образом, в обоих рассмотренных случаях нестехиометрия сужает температурную область, в которой существует порядок в направлении возникновения неустойчивых пар и сдвигает СИ ФП в сторону более высоких температур.

#### **Заключение и выводы.**

На основе изложенного можно сделать вывод о существовании группы кристаллов, которые, будучи стехиометрическими, при некоторой температуре испытывают фазовый переход в суперионное состояние, исчезающий при наличии в этих кристаллах нестехиометрии в подрешетке подвижных ионов. Разупорядочение этой подрешетки в последнем случае, хотя и происходит постепенно с ростом температуры, однако при достаточно высоких  $T$  может быть весьма существенным. Достижимые при этом высокие значения проводимости  $\sigma$  позволяют отнести рассматриваемую группу кристаллов к СИК.



Наличие нестехиометрии является неотъемлемым свойством определённых соединений, которые практически невозможно получить с  $\delta = 0$ . Поэтому существует принципиальная трудность в наблюдении изменения фазовой диаграммы в зависимости от  $\delta$ . Однако, в ряде соединений с большой концентрацией вакансий в подрешётках мобильных ионов ( $\beta$  – алюминаты [6] и др.) ионная проводимость с повышением температуры достигает высоких значений без фазового перехода. При исследовании монокристалла селенида меди нестехиометрического состава показано, что структурный переход в суперионное состояние в интервале температур 180-250 К представляет собой размытый фазовый переход I рода [7, 8]. Указанные факты косвенно подтверждают предложенную модель.

#### Литература:

1. 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 - 25.
2. Забродский Ю.Р., Решетняк Ю.Б., Кошкин В.М. Термодинамика суперионного перехода в модели неустойчивых пар // ФТТ. – 1990. – т. 32. – №1. – с. 69-76.
3. Забродский Ю.Р., Кошкин В.М., Решетняк Ю.Б. Сегнетоэлектрическое упорядочение динамических диполей в суперионных кристаллах // Изв. АН СССР Сер. Физ. – 1990. – т. 54. - №6. – с. 1207-1211.
4. Koshkin V.M., Galchinetskii L.P., Kulik V.N., Ulmanis U.A. Unstable equilibrium and radiation defects in solids // Sol. St. Com. – 1973. – v. 13. - №1. – p. 1-
5. Кошкин В.М., Забродский Ю.Р. Зона неустойчивости вакансии – атом в междоузлии // ФТТ. – 1974. – т. 16. - №11. – с. 3480-3483.
6. Hull S. Superionics: crystal structures and conduction // Rep. Prog. Phys. – 2004. – v. 67. – p. 1233–1314.
7. Биккулова Н.Н., Якшибаев Р.А., Сагдаткиреева М.Б., Асылгужина Г.Н. Суперионная проводимость в твердых растворах халькогенидов меди и серебра // Известия РАН, серия физическая.- 2003. - т.67. - № 7. - с. 915-917.
8. Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Асылгужина Г.Н. Фазовые превращения монокристалла  $Cu_{1.8}Se$  // Известия РАН, серия физическая. - 2004.- т.68.- № 10.- с. 1522-1524.

**Abstract.** In this paper, the influence of nonstoichiometry on the temperature of the superionic phase transition is analyzed. A model based on the assumption of a correlation in the location of the interstitial ion and the vacancy with which it is associated with production was considered. Non-stoichiometric vacancies are assumed to be uncharged and are taken into account only through a corresponding change in the entropy of the crystal. It is shown that non-stoichiometry raises the temperature of the phase transition to the superionic state. Nonstoichiometry narrows the temperature region in which there is an order in the direction of the formation of unstable pairs.

**Key words:** superionic conductors, phase transitions, point defects, ionic conductivity, stoichiometry, vacancy.

**References:**

1. Reshetnyak Y.B. Models of phase transitions in superionic crystals // Scientific works SWorld. - 2016. – issue 2(43). - vol. 7. – pp. 21 - 25.
2. Zabrodski Y.R., Reshetnyak Y.B., Koshkin V.M. Thermodynamics of the superionic transition in the model of unstable pairs // Solid State Physics. – 1990. – vol. 32. – №1. – pp. 69-76.
3. Zabrodski Y.R., Koshkin V.M., Reshetnyak Y.B. Ferroelectric ordering of dynamic dipoles in superionic crystals // Proceedings of the USSR Academy of Sciences, Series Physics.– 1990. – vol. 54. - №6. – pp. 1207-1211.
4. Koshkin V.M., Galchinetskii L.P., Kulik V.N., Ulmanis U.A. Unstable equilibrium and radiation defects in solids // Sol. St. Com. – 1973. – v. 13. - №1. – p. 1-
5. Koshkin V.M., Zabrodski Y.R. Zone of instability vacancy - atom in internodes // Solid State Physics. – 1974. – vol. 16. - №11. – pp. 3480-3483.
6. Hull S. Superionics: crystal structures and conduction // Rep. Prog. Phys. – 2004. – vol. 67. – pp. 1233–1314.
7. Bickulova N.N., Yakshsbaev R.A., Sagdatkireeva M.B., Asylguzhina G.N. Superionic conductivity in solid solutions of copper and silver chalcogenides // Proceedings of the Russia Academy of Sciences, Series Physics.- 2003.- vol.67.- № 7. pp. 915-917.
8. Bickulova N.N., Danilkin S.A., Asylguzhina G.N. Phase transformations of the single crystal  $Cu_{1.8}Se$  // Proceedings of the Russia Academy of Sciences, Series Physics.- 2004.- vol.68.- № 10.- pp. 1522-1524.

Статья отправлена: 10.03.2018 г.

© Решетняк Ю.Б.