



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.

c.f.-m.s., as.prof. / к.ф.-м.н., доц.

ORCID: 0000-0001-5597-5532

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

Національний фармацевтичний університет, Харків, ул. Пушкінська, 53, 61002

Аннотация. В предлагаемой статье анализируются механизмы низкочастотной проводимости 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*, *Ag₂S*, *Ag₃SJ*, *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 непокрытых 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 междоузельный 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 междоузлии, 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 вакансии – атом в междоузлии является невозможным. В то же время, в таких условиях ионы, принадлежащие НП с расстоянием вакансии – междоузельный 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 междоузельного 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:

$$j = qv\Delta n = 2qu_0 Nv \operatorname{sh}\left(\frac{q\rho E}{2kT}\right), \quad (3)$$

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:

$$j = \frac{2\sqrt{3}q^2 \rho u_0 N E}{\sqrt{mkT}}, \quad (4)$$

Откуда проводимость, равная отношению j к E :

$$\sigma = \frac{2\sqrt{3}q^2 \rho u_0 N}{\sqrt{mkT}} \quad (5)$$

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:

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

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

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

При $uN = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (решетка практически полностью разупорядочена, что осуществляется при сильных СИ ФП I рода), $T = 500\text{К}$, $m = 10^{-22}\text{г}$. 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'chinetskiy 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.