

УДК 539.219.3;538.931—405

© 1991

БАРОТОКИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ С ДИФфуЗИОННЫМ МЕХАНИЗМОМ ПРОВОДИМОСТИ

Д. В. Алексеев

Рассматривается возбуждение ионного тока в кристаллах временными вариациями неоднородного давления. Показано, что изменение давления приводит к баротокку, естественно разделяющемуся на две составляющие — быстро- и медленнорелаксирующую — с характерными временами $\tau_s \sim \varepsilon/\nu$ и $\tau_D \sim a^2/\nu$ соответственно. Установлено, что отношение амплитуд быстро- и медленнорелаксирующей составляющих тока определяется отношением времен релаксации τ_s/τ_D и различно для кристаллов, разупорядоченных по Шоттки и по Френкелю. В качестве примеров баротоков вычислен отклик на внезапное и периодическое изменения неоднородного давления. Обсуждается дополнительное поглощение продольного звука, обусловленное возбуждением баротока.

При обсуждении электропроводности ионных кристаллов обычно пренебрегают поправками, обусловленными давлением, ввиду их малости. Однако в ряде случаев, например при распространении ударных волн [1] или вблизи сильно искривленных поверхностей пор [2], эффекты давления могут оказаться не только существенными, но и определяющими.

Поскольку концентрация носителей при наличии неоднородного давления P также неоднородна (см., например, [3]),

$$n(x) \propto \exp\left(-\frac{\omega P(x)}{k_B T}\right)$$

(дилатационный параметр $\omega > 0$ для междоузельного атома и $\omega < 0$ для вакансии), переход системы из начального равновесного состояния с заданным профилем давления в другое равновесное состояние должен сопровождаться током, обуславливающим пространственное перераспределение носителей. В настоящей работе предпринимается попытка вычисления этого переходного тока, называемого ниже баротокком.

1. Термодинамическое рассмотрение баротока

Рассмотрим модельную систему, проводимость которой обусловлена диффузией носителей заряда $+q$ и $-q$ с коэффициентами диффузии D_+ и D_- соответственно. Вводя электрохимические потенциалы $\zeta_{\pm} = \mu_{\pm} \pm q\varphi$ и считая концентрацию носителей достаточно малой, чтобы можно было пренебречь их рассеянием друг на друге, плотность тока найдем как сумму вкладов, обусловленных переносом носителей разных знаков [4]

$$\mathbf{j} = \sigma_- \text{grad}(\zeta_-/q) - \sigma_+ \text{grad}(\zeta_+/q),$$

где кинетические коэффициенты

$$\sigma_{\pm} = (q^2 n_{\pm} D_{\pm})/k_B T$$

— вклады в проводимость системы, даваемые носителями разных знаков.

Считая для простоты температуры постоянной и разлагая химические потенциалы μ_{\pm} по градиентам концентрации и давления

$$\nabla \mu_{\pm} = \left(\frac{\partial \mu_{\pm}}{\partial n_{\pm}} \right)_{P, T} \nabla n_{\pm} + \left(\frac{\partial \mu_{\pm}}{\partial P} \right)_{T, n_{\pm}} \nabla P$$

и учитывая термодинамические соотношения

$$\left(\frac{\partial \mu_{\pm}}{\partial n_{\pm}} \right)_{P, T} = \frac{k_B T}{n_{\pm}}, \quad \left(\frac{\partial \mu_{\pm}}{\partial P} \right)_{T, n_{\pm}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\pm}} \right)_{P, T} = \omega_{\pm}$$

(ω_{\pm} — дилатационные параметры), представим плотность тока в виде

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} + q (D_- \nabla n_- - D_+ \nabla n_+) + q (D_- k_P^{(-)} - D_+ k_P^{(+)}) \frac{\nabla P}{P}, \quad (1)$$

где стандартным образом [5] введены бародиффузионные отношения

$$k_P^{(\pm)} = \left\{ P \left(\frac{\partial \mu_{\pm}}{\partial P} \right)_{T, n_{\pm}} \right\} / \left(\frac{\partial \mu_{\pm}}{\partial n_{\pm}} \right)_{P, T} = \frac{P n_{\pm} \omega_{\pm}}{k_B T},$$

использована связь коэффициентов диффузии с кинетическими коэффициентами

$$D_{\pm} = \frac{\sigma_{\pm}}{q^2} \left(\frac{\partial \mu_{\pm}}{\partial n_{\pm}} \right)_{P, T}$$

и введена полная проводимость $\sigma = \sigma_+ + \sigma_-$.

Из выражения (1) видно, что неоднородное давление приводит к дополнительному току, обусловленному бародиффузией

$$\mathbf{j}_P = \kappa_P \nabla P,$$

где бароэлектрическая постоянная

$$\kappa_P = \{ q (n_- \omega_- D_- - n_+ \omega_+ D_+) \} / k_B T$$

определяется характеристиками носителей (концентрациями, коэффициентами диффузии, дилатационными параметрами) и существенно зависит от механизма обеспечения электронейтральности решетки (разупорядочение по Шоттки или по Френкелю). Так, полагая для простоты, что $|\omega_+| = |\omega_-| = \omega$ и что решетка не содержит заряженных примесей $n_+ = n_- = n$, и вводя обозначения

$$D_{\pm} = (1 \pm \beta) D, \quad \beta = \frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-},$$

для случая разупорядоченности по Френкелю получим

$$\kappa_P^F = - \frac{2qn\omega D}{k_B T}$$

(полагаем, что положительный заряд имеет междоузельный атом), а для случая разупорядоченности по Шоттки

$$\kappa_P^S = \beta \frac{2qn\omega D}{k_B T} = -\beta \kappa_P^F,$$

т. е. в последнем случае бароэлектрическая постоянная отлична от нуля только при различии коэффициентов диффузии носителей $\beta \neq 0$.

2. Вычисление баротока в случае внезапного изменения давления

Для вычисления плотности тока в выражении (1) необходимо учитывать электрическое поле, обусловленное локальным нарушением электронейтральности и описываемое потенциалом, удовлетворяющим уравнению Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi \frac{q}{\varepsilon} \{n_+(\mathbf{x}) - n_-(\mathbf{x})\}. \quad (2)$$

Полагая, что число носителей сохраняется, для вычисления плотности тока воспользуемся обобщением известных уравнений амбиполярной диффузии [6] на случай учета описанных выше вкладов, обусловленных неоднородным давлением

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_+}{\partial t} &= D_+ \operatorname{div} \left\{ \nabla n_+ + \frac{qn_+}{k_B T} \nabla \varphi + z_+ \nabla P \right\}, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} &= D_- \operatorname{div} \left\{ \nabla n_- - \frac{qn_-}{k_B T} \nabla \varphi + z_- \nabla P \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $z_{\pm} = n_{\pm} \omega_{\pm} / k_B T$.

Решая систему уравнений (2), (3) при заданных начальных и граничных условиях и подставляя полученные решения в (1), получим плотность тока в конкретном случае. Для определенности рассмотрим эволюцию начального однородного состояния при внезапном приложении неоднородного давления и пренебрегая для простоты граничными эффектами. Уравнения (2), (3) будем решать в линейном приближении $n_{\pm} \simeq n_{\pm 0} \simeq n$, $\delta n_{\pm} / n_{\pm} \ll 1$ [6], т. е. будем считать состояние системы слабонеоднородным. Вводя переменные

$$N(\mathbf{x}) = n_+(\mathbf{x}) + n_-(\mathbf{x}), \quad \delta N(\mathbf{x}) = n_+(\mathbf{x}) - n_-(\mathbf{x})$$

и переходя к пространственным Фурье-компонентам, переищем систему (2), (3) для случая разупорядоченности по Шоттки в виде

$$\begin{aligned} \dot{N}_{\mathbf{k}} &= -Dk^2 N_{\mathbf{k}} - \beta (Dk^2 + \gamma) \delta N_{\mathbf{k}} + \kappa k^2 P_{\mathbf{k}} \Theta(t), \\ \delta \dot{N}_{\mathbf{k}} &= -\beta Dk^2 N_{\mathbf{k}} - (Dk^2 + \gamma) \delta N_{\mathbf{k}} + \beta \kappa k^2 P_{\mathbf{k}} \Theta(t), \\ E_{\mathbf{k}} &= -\frac{i\kappa\gamma}{k^2\sigma} \delta N_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для перехода к случаю разупорядоченности по Френкелю в первых двух уравнениях (4) необходимо переставить последние слагаемые $\kappa k^2 P_{\mathbf{k}} \Theta \leftrightarrow \beta \kappa k^2 P_{\mathbf{k}} \Theta$ и изменить их знак. В (4) введены обозначения

$$\gamma = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon}, \quad \sigma = \frac{2q^2 n D}{k_B T}, \quad \kappa = \frac{2\omega n D}{k_B T} = \frac{\sigma\omega}{q^2}$$

и для простоты положено $|\omega_+| = |\omega_-| = \omega$. Θ -функция описывает внезапное приложение давления в момент времени $t=0$. Условие однородности начального электронейтрального состояния дополняет систему (4) начальными условиями

$$\delta N_{\mathbf{k}}(0) = 0, \quad N_{\mathbf{k}}(0) = 2n\delta(\mathbf{k}), \quad (5)$$

$\delta(\mathbf{k})$ — дельта-функция Дирака.

Из (4) видно, что стационарный режим $\dot{N}_{\mathbf{k}}^e = \delta \dot{N}_{\mathbf{k}}^e = 0$ соответствует избыточной концентрации вакансий в зоне повышенного давления в случае разупорядоченности по Шоттки

$$\begin{aligned} \delta N_{\mathbf{k}}^e &= 0, \quad N_{\mathbf{k}}^e = \kappa P_{\mathbf{k}} / D, \\ n_+(\mathbf{x}) &= n_-(\mathbf{x}) \simeq n + \{\kappa P(\mathbf{x})\} / 2D \end{aligned} \quad (6)$$

и зоне локализованного неоднородностью давления пространственного заряда в случае разупорядоченности по Френкелю

$$\begin{aligned} N_{\mathbf{k}}^e &= 0, \quad \delta N_{\mathbf{k}}^e = -\frac{\kappa k^2 P_{\mathbf{k}}}{Dk^2 + \gamma}, \\ q\delta N(\mathbf{x}) &\simeq \Delta P(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (7)$$

Решение (4) с начальными условиями (5) имеет вид

$$N_k(t) = 2n\delta(k) - \frac{\alpha k^2 P_k}{\Delta \lambda_k} \left\{ \left(1 + \frac{\lambda_k^{(-)}}{Dk^2} \right) e^{\lambda_k^{(+)} t} - \left(1 + \frac{\lambda_k^{(+)}}{Dk^2} \right) e^{\lambda_k^{(-)} t} \right\},$$

$$\delta N_k(t) = - \frac{\beta \alpha k^2 P_k}{\Delta \lambda_k} \{ e^{\lambda_k^{(+)} t} - e^{\lambda_k^{(-)} t} \} \quad (8)$$

в случае разупорядоченности по Шоттки и

$$N_k(t) = 2n\delta(k) + \frac{\beta \alpha k^2 P_k}{\Delta \lambda_k} \{ e^{\lambda_k^{(+)} t} - e^{\lambda_k^{(-)} t} \},$$

$$\delta N_k(t) = - \frac{\alpha k^2 P_k}{Dk^2 + \gamma} + \frac{\alpha k^2 P_k}{\Delta \lambda_k} \times$$

$$\times \left\{ \left(1 + \frac{\lambda_k^{(-)}}{Dk^2 + \gamma} \right) e^{\lambda_k^{(+)} t} - \left(1 + \frac{\lambda_k^{(+)}}{Dk^2 + \gamma} \right) e^{\lambda_k^{(-)} t} \right\} \quad (9)$$

в случае разупорядоченности по Френкелю. Здесь

$$\lambda_k^{(\pm)} = -Dk^2 - \frac{\gamma}{2} \pm \frac{\gamma}{2} \sqrt{1 + 4\beta^2 \frac{Dk^2}{\gamma} \left(\frac{Dk^2}{\gamma} + 1 \right)},$$

$$\Delta \lambda_k = \lambda_k^{(-)} - \lambda_k^{(+)}. \quad (10)$$

С учетом того, что $\lambda_k^{(\pm)} < 0$, из (8), (9) следует, что стационарные режимы (6), (7) являются устойчивыми. Поскольку в длинноволновом пределе $\lambda_k^{(+)} \simeq -(1 - \beta^2) Dk^2$, $\lambda_k^{(-)} \simeq -\gamma$, моду, связанную с $\lambda_k^{(-)}$, будем называть релаксационной (R), а моду, связанную с $\lambda_k^{(+)}$, — диффузионной (D).

При помощи решений (8), (9) баротокки вычисляются, согласно (1), по формуле

$$j_k^{(S)} = -ikq \left\{ \frac{Dk^2 + \gamma}{k^2} \delta N_k + \beta (DN_k - \alpha P_k) \right\} \quad (11)$$

в случае разупорядоченности по Шоттки и по формуле

$$j_k^{(F)} = -ikq \left\{ \frac{Dk^2 + \gamma}{k^2} \delta N_k + \beta DN_k + \alpha P_k \right\} \quad (12)$$

в случае разупорядоченности по Френкелю.

Окончательно представим баротокки в виде

$$j_k^{(S)} = j_k^{(S, D)} + j_k^{(S, R)}, \quad (13)$$

где

$$j_k^{(S, D)} = ikq \alpha \beta P_k \frac{\lambda_k^{(+)}}{\Delta \lambda_k} e^{\lambda_k^{(+)} t}, \quad (14a)$$

$$j_k^{(S, R)} = -ikq \alpha \beta P_k \frac{\lambda_k^{(-)}}{\Delta \lambda_k} e^{\lambda_k^{(-)} t}, \quad (14b)$$

$$j_k^{(F, D)} = -ikq \alpha P_k \frac{\lambda_k^{(+)} + (1 - \beta^2) Dk^2}{\Delta \lambda_k} e^{\lambda_k^{(+)} t}, \quad (15a)$$

$$j_k^{(F, R)} = ikq \alpha P_k \frac{\lambda_k^{(-)} + (1 - \beta^2) Dk^2}{\Delta \lambda_k} e^{\lambda_k^{(-)} t}. \quad (15b)$$

Из (14), (15) видно, что как в случае разупорядоченности по Шоттки, так и в случае разупорядоченности по Френкелю в силу свойства δ -функции $k\delta(k) = 0$ неоднородность давления $P_k \neq P\delta(k)$ является необходимым условием возбуждения баротокки, который представляется в виде суммы двух составляющих. Одна из них $j^{(R)}$ характеризуется временем релаксации $\tau_r \sim \varepsilon/4\pi\sigma$, а другая $j^{(D)}$ — временем диффузионной релаксации: $\tau_b \sim a^2/D$ (a — характерный размер неоднородности). В случае равенства

коэффициентов диффузии носителей ($\beta = 0$) при разупорядоченности по Шоттки бароток отсутствует полностью, а при разупорядоченности по Френкелю присутствует только релаксационная составляющая баротока. Кроме того, отношение амплитуд различных составляющих баротока зависит от типа разупорядоченности

$$\begin{aligned} |j_{\mathbf{k}}^{(S, D)}| / |j_{\mathbf{k}}^{(S, N)}| &= (1 - \beta^2) \frac{Dk^2}{\gamma} \sim \frac{\tau_{\sigma}}{\tau_D}, \\ |j_{\mathbf{k}}^{(F, D)}| / |j_{\mathbf{k}}^{(F, N)}| &= \beta^2 (1 - \beta^2) \left\{ \frac{Dk^2}{\gamma} \right\}^2 \sim \left(\frac{\tau_{\sigma}}{\tau_D} \right)^2, \end{aligned} \quad (16)$$

различны временные зависимости баротоков при больших временах, что можно получить из (14а), (15а) обратным преобразованием Фурье, полагая, например,

$$\begin{aligned} P_{\mathbf{k}} &\propto \exp(-a^2 k^2), \\ |j_{\mathbf{k}}^{(S)}(t)| &\propto (t/\tau_D)^{-(d+3)/2}, \\ |j_{\mathbf{k}}^{(F)}(t)| &\propto (t/\tau_D)^{-(d+5)/2}, \end{aligned} \quad (17)$$

где d — пространственная размерность системы.

Отметим, что из (16) следует обращение в нуль диффузионной составляющей баротока, когда перенос заряда осуществляется только одним типом носителей $|\beta| = 1$.

3. Баротокки при периодическом изменении давления и поглощение продольного звука

Вычисление баротоков в этом случае проводится аналогично приведенному выше, после замены в (4) внезапного воздействия $P_{\mathbf{k}} \Theta(t)$ на периодическое $P_{\mathbf{k}} \exp(-i\Omega t)$. При этом выражение для баротока будет представлять собой сумму двух вкладов: установившегося баротока, определяемого вынуждающей «силой»; затухающего баротока, определяемого начальным состоянием системы (факт, хорошо известный из теории колебаний [7]). Не приводя общих выражений ввиду их громоздкости, выпишем формулы для установившихся баротоков в случае разупорядоченности по Шоттки

$$j_{\mathbf{k}\Omega}^{(S)} = \frac{-ikq\alpha\beta\Omega^2 P_{\mathbf{k}} e^{-i\Omega t}}{(i\Omega + \lambda_{\mathbf{k}}^{(+)}) (i\Omega + \lambda_{\mathbf{k}}^{(-)})} \quad (18)$$

и в случае разупорядоченности по Френкелю

$$j_{\mathbf{k}\Omega}^{(F)} = \frac{ikq\alpha [\Omega^2 + i\Omega (1 - \beta^2) Dk^2] e^{-i\Omega t}}{(i\Omega + \lambda_{\mathbf{k}}^{(+)}) (i\Omega + \lambda_{\mathbf{k}}^{(-)})} P_{\mathbf{k}}. \quad (19)$$

В частности, выражения (18), (19) справедливы и для случая, когда изменение давления обусловлено распространением продольной звуковой волны (тогда $\Omega = kc_l$). Поскольку наличие тока приводит к возрастанию энтропии за счет выделения джоулева тепла [4]

$$\delta \dot{S} = \int dv \frac{|j|^2}{\sigma T}$$

и, следовательно, к диссипации механической энергии [5, 8]

$$\delta \dot{E}_M = -T \delta \dot{S},$$

возбуждение баротока должно приводить к дополнительному поглощению продольного звука. Определяя коэффициент поглощения стандартным образом [5, 8]

$$\gamma_j = \frac{\delta \dot{E}_M}{\langle c_l \bar{E}_M \rangle}$$

(где черта обозначает усреднение по времени), используя явный вид баротоков (18), (19) и выражение для энергии продольной волны [8], получаем

$$\gamma_j^{(F)} = \frac{q^2 x^2 K^2}{\rho \sigma c_i^2} \frac{\Omega^6 \{1 + (1 - \beta^2) (D\Omega/c_i^2)^2\}}{[\Omega^2 + (\lambda_k^{(-)})^2] [\Omega^2 + (\lambda_k^{(+)})^2]},$$

$$\gamma_j^{(s)} = \gamma_j^{(F)} \frac{\beta^2}{1 + (1 - \beta^2) (D\Omega/c_i^2)^2}$$

(K — модуль всестороннего сжатия). Поскольку для звуковой волны

$$\lambda_k^{(*)} \simeq -(1 - \beta^2) \Omega (D\Omega/c_i^2)$$

и параметр $D\Omega/c_i^2 \ll 1$ даже на гиперзвуковых частотах, коэффициент поглощения

$$\gamma_j^{(F)} \simeq \frac{q^2 x^2 K^2 \Omega^2}{\rho \sigma c_i^2} \frac{\Omega^2 \tau_\sigma^2}{1 + \Omega^2 \tau_\sigma^2}, \quad (20)$$

$$\gamma_j^{(s)} = \beta^2 \gamma_j^{(F)}, \quad (21)$$

где

$$\tau_\sigma = \frac{2\tau_\sigma}{1 + 2u + \sqrt{1 + 4\beta^2 u(u+1)}},$$

$$u = \Omega \tau_\sigma \frac{D\Omega}{c_i^2}. \quad (22)$$

Из (22) видно, что частотная зависимость τ_σ проявляется на частотах $\Omega^2 \geq c_i^2/D\tau_\sigma$, которые лежат в гиперзвуковом диапазоне и выше. На ультразвуковых частотах можно представить (20) в виде

$$\gamma_j^{(F)} \simeq \frac{K^2 q^2 x^2 \Omega^2}{\rho \sigma c_i^2} \frac{\Omega^2 \tau_\sigma^2}{1 + \Omega^2 \tau_\sigma^2}, \quad (23)$$

откуда следует, что на низких частотах ($\Omega \tau_\sigma \ll 1$) $\gamma \propto \Omega^4$, а на высоких частотах ($\Omega \tau_\sigma \gg 1$) $\gamma \propto \Omega^2$.

Сравним высокочастотный коэффициент поглощения с ахизеровским [6]

$$\gamma_A = \frac{9K^2 x^2 x_T T}{\rho C_V^2 c_i^2} \Omega^2.$$

Учитывая связь $x = \sigma \omega / q^2$, получим

$$\frac{\gamma_j^{(F)}}{\gamma_A} \approx \frac{C_V \omega^2}{x_T T \alpha^2 q^2} \sigma, \quad (24)$$

что для типичных значений входящих в (24) термодинамических параметров: $\alpha \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\omega \sim 10^{-29} \text{ м}^3$, $x_T \sim 1 \text{ Дж/К} \cdot \text{м} \cdot \text{с}$, $C_V \sim 10^6 \div 10^7 \text{ Дж/К} \cdot \text{м}^3$ при $T \sim 400 \text{ К}$ дает

$$\gamma_j^{(F)}/\gamma_A \sim (10^2 \div 10^3) \times \sigma \text{ [Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}\text{]},$$

т. е. отношение γ_j/γ_A , пренебрежимо малое для обычных ионных кристаллов, может стать аномально большим для суперионных проводников ($\sigma \geq 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [9]).¹

Итак, рассмотрение показывает, что в твердых телах, проводимость которых обусловлена диффузией заряженных дефектов, ответственное за «восходящую диффузию» дилатационное взаимодействие дефектов с полем упругих напряжений приводит при достаточно общих условиях (возмущения неоднородного давления) к возбуждению баротоков, конкретный вид

¹ Однако выражение (20) непосредственно к суперионным проводникам не применимо ввиду пренебрежения коллективным взаимодействием ионов проводимости.

которых существенно зависит от механизма обеспечения электронейтральности решетки. Используемые при этом упрощающие предположения не являются принципиальными и могут быть при необходимости сняты.

Список литературы

- [1] Минеев В. Н., Иванов А. Г. // УФН. 1976. Т. 119. № 1. С. 75—109; Минеев В. Н., Тюняев Ю. Н., Иванов А. Г. и др. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. № 4. С. 1242—1248.
- [2] Черемской П. Г., Слезов В. В., Бетехтин В. И. Поры в твердых телах. М.: ЭАИ, 1990. 375 с.
- [3] Косевич А. М. Физическая механика реальных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1981. 327 с.
- [4] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
- [5] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.
- [6] Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 527 с.
- [7] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. М.: Наука, 1988. 215 с.
- [8] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
- [9] Физика суперионных проводников /Под ред. М. Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. 315 с.

Кузбасский
политехнический институт

Поступило в Редакцию
26 декабря 1990 г.

