

УДК 548.4

© 1992

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИГРАЦИОННОГО ОБЪЕМА ВАКАНСИИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ ИЗ ДАННЫХ ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. Н. Вараксин, Ю. Н. Колмогоров

Предлагается идея новой методики определения миграционного объема V_m вакансий в ионных кристаллах. Методика основана на измерении зависимости энергии активации полной проводимости E_σ смешанного кристалла от состава смеси. По известным литературным данным E_σ определены миграционные объемы катионных вакансий в кристаллах LiBr, NaCl, KCl и KBr. Результаты V_m сравниваются с данными, полученными при измерении электропроводности кристаллов при высоких давлениях, и с расчетными значениями V_m , вычисленными методом молекулярной статистики.

Основными параметрами структурных точечных дефектов, ответственных за электропроводность ионных кристаллов, являются энергия миграции дефекта E_m , энтропия миграции S_m и миграционный объем V_m [1, 2]. По определению, миграционный объем

$$V_m = \left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T, \quad (1)$$

где $G_m = E_m - TS_m + pV_m$ — изменение потенциала Гиббса, связанное с миграцией дефекта; p — давление; T — температура кристалла. Для вакансий в ионных кристаллах экспериментальное определение V_m проводится, как правило, путем измерения электропроводности кристаллов или спин-решеточной релаксации при высоких давлениях [2, 3]. Техника эксперимента с высокими давлениями оказывается достаточно сложной и трудоемкой.

В настоящей работе предлагается идея иного способа определения V_m для вакансий в щелочно-галогидных кристаллах, основанного на измерении электропроводности смешанных кристаллов. Суть способа такова. Допустим мы хотим измерить миграционный объем вакансий в кристалле KCl. Необходимо выбрать температурный интервал, в котором концентрация вакансий в кристалле остается постоянной (так называемая примесная область, когда концентрация вакансий определяется количеством двухвалентных примесей замещения), и определить энергию активации электропроводности E_σ . В области примесной проводимости кристалла KCl энергия $E_\sigma = E_m$ катионных вакансий [1]. Затем E_σ определяется для смешанного кристалла $KCl_{1-x}Br_x$ или $KCl_{1-x}I_x$ при нескольких значениях концентрации x второго компонента. Важно, чтобы ионный радиус добавляемого аниона (радиус иона Br^- или I^-) был больше ионного радиуса основного аниона (иона Cl^-).

Эксперименты по определению $E_\sigma(x)$ выполняются в течение многих лет, и получаемые закономерности хорошо известны [4-9]. Если обозначить через x мольную долю кристалла KBr в смеси KCl + KBr, то зависимость $E_\sigma = E_\sigma(x)$

будет иметь вид, изображенный на рисунке. Как было показано ранее [10], начальный участок зависимости $E_{\sigma}(x)$ при $x \leq 0.2$ практически полностью обусловлен изменением E_{σ} за счет расширения решетки вследствие замены ионов Cl^- более «крупными» ионами Br^- . Если теперь воспользоваться формулой [11]

$$V_{\text{м}} = -\frac{1}{3} B a_0 \left(\frac{dE_{\sigma}}{da} \right)_{a=a_0}, \quad (2)$$

в которой, согласно сказанному выше, использовать соотношение

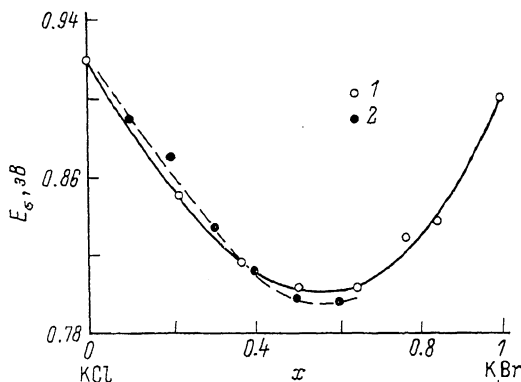
$$\left(\frac{dE_{\sigma}(x)}{dx} \right)_{x \rightarrow 0} = \left(\frac{dE_{\sigma}}{da(x)} \right)_{a \rightarrow a_0} \left(\frac{da(x)}{dx} \right)_{x \rightarrow 0}, \quad (3)$$

то

$$V_{\text{м}} = -\frac{1}{3} B \frac{a_0}{a'_0} \left(\frac{dE_{\sigma}(x)}{dx} \right)_{x \rightarrow 0}, \quad (4)$$

где B и a_0 — изотермическая сжимаемость и постоянная решетки кристалла KCl , $a'_0 = [da(x)/dx]_{x \rightarrow 0}$, $a(x)$ — постоянная решетки смешанного кристалла.

Величины B , a_0 и a'_0 для большинства кристаллов экспериментально хорошо определены [12, 13]. Таким образом, нахождение миграционного объема вакансии $V_{\text{м}}$ сводится к определению наклона экспериментального графика $E_{\sigma} = E_{\sigma}(x)$ при $x \rightarrow 0$.



Зависимость энергии активации электропроводности E_{σ} смешанного кристалла $\text{KBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ от x .

1 — эксперимент [7], 2 — расчет [10].

Следует отметить, что соотношение (3), а следовательно, и базовая формула (4) выполняются при соблюдении ряда условий [10].

1) Смешанный кристалл является однофазным со случайным распределением анионов по объему кристалла. Эксперименты по исследованию фазовых диаграмм смешанных кристаллов показывают [4, 5], что при малом содержании второго компонента в смеси ($x \leq 0.1-0.2$) это условие выполняется.

2) Отсутствует ассоциация (связь) между катионными вакансиями, ответственными за электропроводность смеси, и анионами второго компонента. Поскольку необходимых экспериментальных данных здесь нет, мы провели расчеты энергий связи E_{int} катионных вакансий v_k с «чужими» анионами в ряде щелочно-галогидных кристаллов. Расчеты выполнены методом молекулярной статистики по ЭВМ-программе MOLSTAT [14] с использованием потенциалов межмолекулярного взаимодействия Сангстера—Атвуда [15]. Методика расчета E_{int} описана в [10], результаты приведены в табл. 1. Видно, что взаимодействие v_k с анионами второго

Таблица 1

Энергии связи катионной вакансии с анионом второго компонента

Кристалл	Анион второго компонента	Энергии связи, эВ
LiBr	I^-	+0.03
NaCl	Br^-	+0.00
KCl	Br^-	+0.01
KBr	I^-	+0.02

Видно, что взаимодействие v_k с анионами второго

компонента носит характер очень слабого отталкивания ($E_{int} > 0$, $E_{int}/kT \ll 1$ при обычных температурах измерения электропроводности $T \geq 500$ K), т. е. данное условие также выполняется.

В табл. 2 приведены результаты определения V_m по экспериментальным зависимостям $E_\sigma = E_\sigma(x)$ и формуле (4), результаты экспериментов при высоких давлениях [2, 3], а также результаты расчетов V_m методом молекулярной статистики (формула (2)); в расчете dE_σ/da в (2), выполненном по программе

Таблица 2
Миграционный объем V_m катионной вакансии
в щелочно-галогидных кристаллах

Кристалл	$-\frac{dE_\sigma(x)}{dx}$, эВ	V_m , Å ³		
		формула (4)	эксперимент [2, 3]	расчет, формула (2)
LiBr	0.14 [4]	3.6	10.6	11.9
LiI	—	—	—	15.1
NaCl	0.70 [5]	26.2	11.8—12.8	11.5
NaBr	—	—	13.3	13.9
NaI	—	—	—	18.7
KCl	0.28 [6]	17.6	11.6—13.3	13.2
	0.34 [7]	21.4		
KBr	~0.1 [8]	5.2		
	(0.28—0.36) [9]	(14.5—18.5)	18.3	15.0
KI	—	—	—	21.5

MOLSTAT, использованы потенциалы [15]; изотермические сжимаемости рассчитаны в [15]. Значения миграционного объема катионных вакансий V_m , определенные различными экспериментальными методами, неплохо согласуются друг с другом для галогенидов калия, но различаются в 2.5—3 раза для кристаллов NaCl и LiBr, для которых, впрочем, имеются лишь единичные измерения $E_\sigma(x)$. Возможная причина такого расхождения — недостаточная «детальность» измерений $E_\sigma(x)$ именно в области малых x , характерная для экспериментов [5–9].

Следует отметить хорошее совпадение экспериментальных результатов V_m , полученных при высоких давлениях [2, 3], с расчетными по формуле (2): согласуются не только абсолютные значения, но и тенденции изменения V_m при переходе от кристалла к кристаллу.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978. 569 с.
- [2] Yoon D. N., Lazarus D. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 12. P. 4935—4945.
- [3] Murty K. L., Ruoff A. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 1. P. 114—126.
- [4] Mercier R., Tachez M., Malugani J. P., Robert G. // Solid State Ionics. 1985. V. 15. N 1. P. 109—112.
- [5] Bhima Sankaram T., Bansigir K. G. // Cryst. Latt. Defects. 1978. V. 7. N 4. P. 209—213.
- [6] Hari Babu V., Subba Rao U. V., Venkata Ramiah K. // Phys. Stat. Sol. (a). 1975. V. 28. N 1. P. 269—277.
- [7] Анненков Ю. М., Гришуков В. А. // Изв. вузов, физика. 1967. № 11. С. 74—77.
- [8] Johannesen O., McKelvy M. // J. Phys. Chem. Solids. 1986. V. 47. N 3. P. 265—273.
- [9] Чолоков К. С., Гришуков В. А. // Изв. вузов, физика. 1970. № 6. С. 145—148.
- [10] Колмогоров Ю. Н., Варахян А. Н., Горбич Л. Г. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 12. С. 3618—3625.
- [11] Gillan M. J. // Phil. Mag. A. 1981. V. 43. N 2. P. 301—312.

- [12] McLean K. O., Smith C. S. // J. Phys. Chem. Solids. 1972. V. 33. N 2. P. 279—283.
[13] Roberts R. W., Smith C. S. // J. Phys. Chem. Solids. 1972. V. 33. N 5. P. 615—624.
[14] Колмогоров Ю. Н., Вараксин А. Н. // Деп. ВИНТИ. 1989. № 2395-В89. 137 с.
[15] Sangster M. J. L., Atwood R. M. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. V. 11. N 8. P. 1541—1555.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
7 февраля 1991 г.
В окончательной редакции
19 июля 1991 г.