

ДВИЖЕНИЕ ПОРЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ, РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ПО ФРЕНКЕЛЮ

Д. В. Алексеев, А. В. Ханефт

Теория движения поры в ионных кристаллах, разупорядоченных по Шоттки, развита Лифшицем с соавторами [1]. Согласно этой работе, движение поры возникает в результате перераспределения «пустоты», переносимой согласованными стационарными процессами объемной и поверхностной диффузии противоположно заряженных вакансий, каждая из которых переносит «пустоту» ω ($\omega < 0$ — дилатационный параметр).

Поскольку дилатационные параметры вакансий и междоузельных атомов имеют противоположные знаки (см., например, [2]), случай кристаллов, разупорядоченных по Френкелю, принципиально отличается от случая кристаллов, разупорядоченных по Шоттки. Полагая для конкретности, что отрицательный заряд переносится вакансиями, запишем дилатационные параметры в виде

$$\omega_{\pm} = \pm \omega (1 \pm \beta), \quad \beta = (\omega_{+} + \omega_{-})/2\omega.$$

Вычисление скорости поры проводим, следуя [1], по формуле

$$V_n = \Omega^{-1} \int_{\Sigma} z V d\Sigma, \quad (1)$$

где $\Omega = (4\pi/3)R^3$ — объем сферической поры, а

$$V = \left\{ -\frac{n\omega_{+}}{kT} \left(D_{+} \frac{\partial \mu}{\partial r} + aF_{+} D_{+}^s \Delta^s \mu_{+} \right) + \frac{n|\omega_{-}|}{kT} \left(D_{-} \frac{\partial \mu_{-}}{\partial r} + aF_{-} D_{-}^s \Delta^s \mu_{-} \right) \right\} \quad (2)$$

— поток «пустоты» на пору. Отметим, что в отличие от соответствующей формулы в [1] в (2) поток «пустоты» связан только с потоком вакансий, тогда как междоузельные ионы несут на пору «вещество». Здесь $D_{\pm} D_{\pm}^s$ — коэффициенты объемной и поверхностной диффузии междоузельных катионов и катионных вакансий; n — их равновесная концентрация; μ_{\pm} — химический потенциал точечных дефектов; F_{\pm} — поверхностные факторы [1], связывающие объемные и поверхностные концентрации собственных дефектов (знак «+» относится к междоузельным катионам, а знак «—» к катионным вакансиям); $a = \omega^{1/3}$; R — постоянная Больцмана; T — температура твердого тела; Δ^s — двухмерный оператор Лапласа в сферических координатах. В уравнении (1) положено, что внешнее электрическое поле направлено по оси z .

Для вычисления скорости поры в однородном электрическом поле в формулу (2) необходимо, согласно [1], подставить химические потенциалы носителей заряда в виде

$$\mu_{\pm} = \pm \left(\frac{A}{r^2} + qEr \right) \cos \Theta, \quad (3)$$

где q — элементарный заряд дефекта; A определяется при помощи подстановки (3) в граничное условие [1], выражающее невозможность локального накопления заряда на поре

$$\left(D_+ \frac{\partial \mu_+}{\partial r} + aF_+ D_+^s \Delta^s \mu_+ \right) \Big|_{\Sigma} = \left(D_- \frac{\partial \mu_-}{\partial r} + aF_- D_-^s \Delta^s \mu_- \right) \Big|_{\Sigma}. \quad (4)$$

Подстановка (3) в (4) и далее в (2), (1) дает

$$V_n = -\beta \frac{6n\omega}{kT} \frac{(D_+ F_- D_-^s - D_- F_+ D_+^s) (a/R)}{[D_+ + D_- + (a/R) (D_+^s F_+ + D_-^s F_-)]} qE, \quad (5)$$

т. е. скорость поры отлична от нуля только при различии абсолютных величин дилатационных параметров: $\omega_+ \neq |\omega_-|$ ($\beta \neq 0$).

Ситуация существенно изменяется, если в кристалл инжектируются носители, имеющие знак заряда, противоположный знаку катионных вакансий, плотность электрического тока которых определяется выражением

$$j = qbN_0 E,$$

где b — подвижность инжектированных носителей, N_0 — их концентрация.

Если инжектированные носители захватываются порой, то граничное условие невозможности локального накопления заряда (4) должно быть заменено на более общее. Считая концентрацию инжектированных носителей малой и пренебрегая для простоты их рассеянием на поре, запишем искомое граничное условие в виде

$$\begin{aligned} & \left(D_- \frac{\partial \mu_-}{\partial r} + aF_- D_-^s \Delta^s \mu_- \right) \Big|_{\Sigma} = \\ & = \left(D_+ \frac{\partial \mu_+}{\partial r} + aD_+^s \Delta^s \mu_+ + GbN_0 \frac{kT}{n} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{e}) \right) \Big|_{\Sigma}, \end{aligned} \quad (6)$$

где \mathbf{e} — единичная нормаль к поверхности. Последнее слагаемое в правой части (6) обусловлено процессами захвата инжектированных носителей порой и их диффузией по поверхности поры. При этом множитель kT/n следует из нормировки диффузионных потоков дефектов и дрейфового потока инжектированных носителей, а феноменологическая константа G — степень заполнения ловушек инжектированных носителей на поре.

Вычисление скорости движения поры осуществляется при помощи подстановки хипотенциалов (3) в (2), (4) с тем отличием, что постоянная A определяется из граничного условия (6). Полагая для простоты $\omega_+ = |\omega_-|$, окончательно имеем

$$V_n = \omega b N_0 G E = \frac{\omega}{q} G j. \quad (7)$$

Таким образом, в данном случае скорость поры линейна по полю, пропорциональна концентрации инжектированных носителей и связана с избыточным потоком на пору отрицательно заряженных вакансий, компенсирующих поток положительного заряда на пору, связанный с инжекционным током. Температурная зависимость скорости поры определяется в основном параметром G ,

который зависит от концентрации дефектов и глубины энергетического уровня катионной вакансии в запрещенной зоне диэлектрика. Приведем порядковую оценку скорости движения поры в электрическом поле для разупорядоченного, по Френкелю, кристалла азида серебра AgN_3 , поры в котором образуются при разложении анионов N_3^- в электрическом поле в режиме инжекции дырок [3]. Из вольт-амперных характеристик инжекционного дырочного тока [3] при $E \sim 10^4$ В/см, $T \sim 300$ К можно получить $b \sim 0.5$ см²/В·с, $G \sim 3 \cdot 10^{-2}$, $N_0 \sim 10^{12}$ см⁻³, что с учетом $\omega \sim 10^{-23}$ см³, согласно (7), дает $V_n \sim 10^{-8}$ см/с. Полученная оценка V_n совпадает по порядку величины со скоростями пор, наблюдаемыми в [1].

В заключение заметим, что формула (7) дает возможность независимого определения параметра G из непосредственного измерения скорости поры в зависимости от плотности инжекционного тока.

Список литературы

- [1] Лифшиц И. М., Гегузин Я. Е., Косевич А. М. // Избранные труды. М.: Наука, 1987. С. 508—528.
 [2] Косевич А. М. Физическая механика реальных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1981. 327 с.
 [3] Крашенинин В. И., Сухушин Ю. Н., Захаров Ю. А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 9. С. 1567—1569.

Кузбасский политехнический институт
 Кемерово

Поступило в Редакцию
 23 марта 1992 г.

УДК 538.11

© Физика твердого тела, том 34, № 8, 1992
 Solid State Physics, vol. 34, N 8, 1992

ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ КОНФИГУРАЦИИ ДВУХАТОМНОЙ СИСТЕМЫ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В КРИСТАЛЛЕ

В. Я. Гамурарь, Б. С. Цукерблат

1. Начиная с классических работ Зинера [1] и Андерсона—Хасегавы [2], когда было осознано значение проблемы смешанной валентности (СВ) в твердом теле, теория развивалась по пути учета многоэлектронных эффектов двойного обмена в кристаллических полях и электронно-колебательных (вибронных) взаимодействий [3–7]. Последние формируют барьер для туннелирования лишнего электрона, деформирующего решетку. Равновесные конфигурации кристалла выступают, таким образом, в качестве одного из ключевых параметров, определяющих спектроскопические и магнитные проявления СВ.

Рассмотрим парный центр (позиции a и b) с одним лишним электроном в невырожденном состоянии $\varphi_a(\varphi_b)$. Туннелирование приводит к двум состояниям $\varphi_{\pm} = (1/\sqrt{2})(\varphi_a \pm \varphi_b)$ (расщепление $2p$), смешиваемым нечетной модой $Q_{\pm} \equiv Q = (1/\sqrt{2})(Q_a - Q_b)$ (Q_a, Q_b — полносимметричные смещения атомного окружения узлов a и b). В модели локального Q -колебания вычисление адиабатического потенциала и равновесных конфигураций просто. Обобщение такой модели псевдоэффекта Яна-Теллера (ЭЯТ) с учетом дисперсии колебаний в твердом теле (многомодовый ЭЯТ) сделано в работах [4–6], которые, однако, опираются на существенное упрощение — предполагается статический ЭЯТ, т. е. исключено туннелирование ($p = 0$). В настоящем сообщении предложен метод нахождения равновесных конфигураций кластера СВ с учетом многомодового ЭЯТ в кристалле и двойного обмена.