

## Описание миграции катионной вакансии в смешанных щелочно-галоидных кристаллах с общим катионом

© Л.Г. Горбич, А.Н. Вараксин

Институт промышленной экологии Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: varaksin@ecko.uran.ru

(Поступила в Редакцию 17 июня 1998 г.

В окончательной редакции 4 сентября 1998 г.)

Для смешанных щелочно-галоидных кристаллов с общим катионом (типа  $KCl + KBr$ ) предложена новая формула для расчета "скачкового" коэффициента диффузии катионной вакансии. Формула основана на представлениях теории вероятности и дает хорошее совпадение с численными расчетами, выполненными методом Монте-Карло.

В смешанных щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК) с общим катионом типа  $MeA_{1-x}B_x$  ( $Me$  — катион;  $A, B$  — ионы галоида;  $x$  — доля компонента  $B$  в смеси) коэффициент диффузии  $D$  основного носителя заряда (катионной вакансии  $V_c$ ) определяется как

$$D = 1/6 f a^2 W_{hop} = f D_{hop}, \quad (1)$$

где  $f$  — корреляционный фактор;  $a$  — длина скачка;  $W_{hop}$  — вероятность скачка;  $D_{hop}$  — "скачковый" коэффициент диффузии (коэффициент диффузии в отсутствие эффекта корреляции). Обычно расчеты коэффициентов диффузии в смешанных ЩГК проводятся численными методами, например методом Монте-Карло [1,2]. Численные методы позволяют проводить расчеты для достаточно сложных реальных систем, однако не дают аналитических зависимостей коэффициентов диффузии и не позволяют прогнозировать изменение свойств кристалла при изменении условий эксперимента.

Данная работа посвящена развитию "аналитических" методов описания миграции дефектов в смешанных ЩГК; в работе предлагается новая модель для расчета "скачкового" коэффициента диффузии для неупорядоченных систем типа смешанных ЩГК, основанная на представлениях теории вероятности. В кристаллах со структурой  $NaCl$  имеются двенадцать направлений для скачка вакансии в соседний узел. Каждый из скачков осуществляется через перевальную точку (барьер), образованную двумя анионами. Для смешанного кристалла с общим катионом и анионами типа  $A$  и  $B$  возможны три типа перевальной точки: типа  $aa$  или  $bb$  (оба аниона имеют тип  $A$  или  $B$ ) и типа  $ab$  (анионы перевальной точки имеют разные типы) [1,2]. Для произвольного  $x$  (доля компонента  $B$  в смеси) будем характеризовать состояние  $S_i$  вакансии  $V_c$  количеством барьеров  $J_{aa}(i)$ ,  $J_{ab}(i)$  и  $J_{bb}(i)$  этих трех типов, окружающих вакансию в данном узле (см. таблицу). При любом  $x$  выполняется условие нормировки  $\sum_i W(S_i) = 1$ .

Формулы для вероятности  $W(S_i)$  получены с использованием теории вероятности и проверены численными расчетами.

Выражение для коэффициента диффузии вакансии получается следующим образом. Пусть имеется вакансия в некотором состоянии  $S_i$ . Вероятность появления такого состояния для заданного  $x$  определена в таблице. При переходе в соседний узел вакансия преодолевает потенциальный барьер высотой  $E_{aa}$ ,  $E_{ab}$  или  $E_{bb}$  в зависимости от типа барьера. Количество барьеров различных типов для состояния  $S_i$  также дано в таблице. Вероятности  $W_{aa}$ ,  $W_{ab}$ ,  $W_{bb}$  переходов через барьер зависят от доли  $x$  (через зависимость от  $x$  высот барьеров) и от температуры  $T$  и могут быть вычислены по формуле  $W_{aa}(x, T) = \exp(-E_{aa}(x)/kT)$ , остальные аналогично. После совершения скачка вакансия попадает в другое состояние  $S_j$  и расчет вероятности скачка повторяется описанным выше способом. Таким образом,

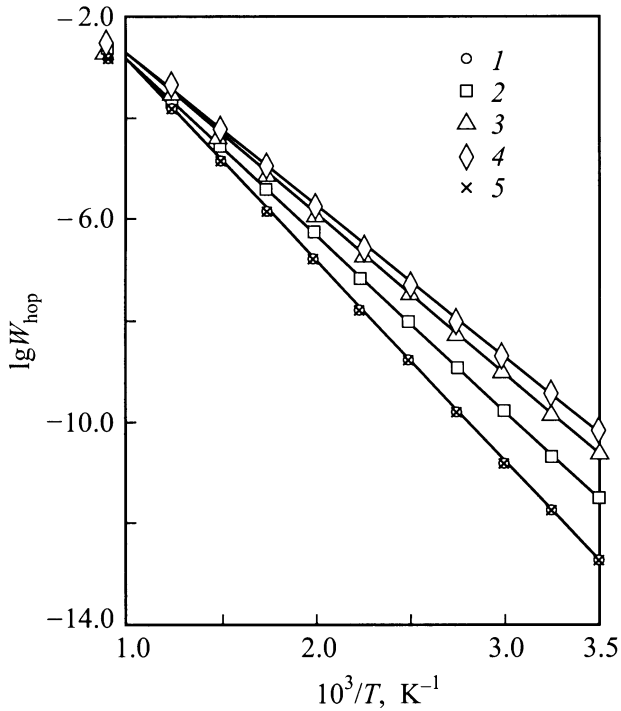
$$D_{hop}(x, T) = 1/6 a^2 \sum_i W(S_i) \left[ W_{aa}(x, T) J_{aa}(i) + W_{ab}(x, T) J_{ab}(i) + W_{bb}(x, T) J_{bb}(i) \right]. \quad (2)$$

По формуле (2) были проведены расчеты коэффициентов диффузии катионной вакансии в смешанном кристалле  $KCl + KBr$  для различных  $x$  и  $T$ . Высоты

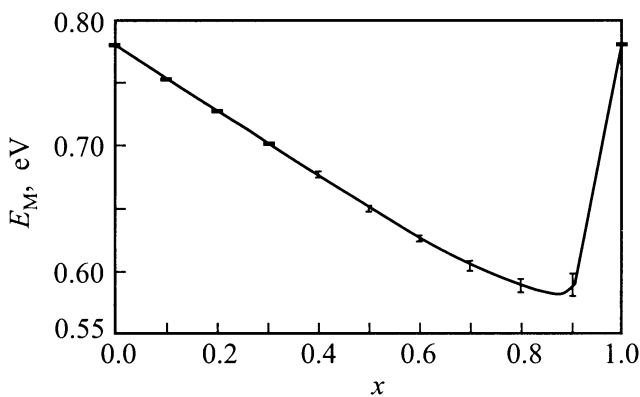
Возможные состояния  $S_i$  катионной вакансии в кристалле  $MeA_{1-x}B_x$  и вероятности  $W(S_i)$  их появления

| Номер $i$<br>возможного<br>состояния | Состояние $S_i$ |             |             | Вероятность $W(S_i)$ |
|--------------------------------------|-----------------|-------------|-------------|----------------------|
|                                      | $J_{aa}(i)$     | $J_{ab}(i)$ | $J_{bb}(i)$ |                      |
| 1                                    | 12              | 0           | 0           | $(1-x)^6$            |
| 2                                    | 8               | 4           | 0           | $6x(1-x)^5$          |
| 3                                    | 4               | 8           | 0           | $3x^2(1-x)^4$        |
| 4                                    | 5               | 6           | 1           | $12x^2(1-x)^4$       |
| 5                                    | 3               | 6           | 3           | $8x^3(1-x)^3$        |
| 6                                    | 2               | 8           | 2           | $12x^3(1-x)^3$       |
| 7                                    | 1               | 6           | 5           | $12x^4(1-x)^2$       |
| 8                                    | 0               | 8           | 4           | $3x^4(1-x)^2$        |
| 9                                    | 0               | 4           | 8           | $6x^5(1-x)$          |
| 10                                   | 0               | 0           | 12          | $x^6$                |

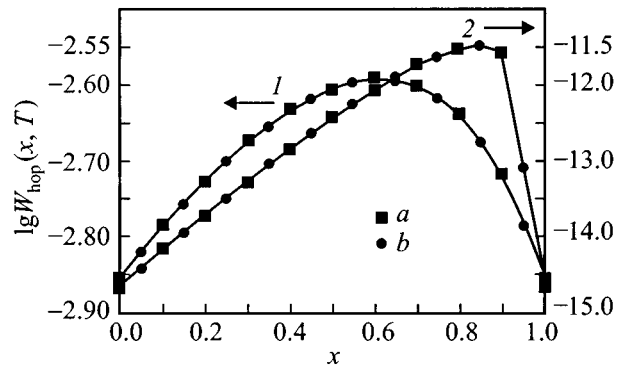
барьеров и их зависимость от  $x$  взяты из [1,2]. Результаты некоторых расчетов приведены на рис. 1. Видно, что коэффициент диффузии (2) демонстрирует удивительный эффект "усреднения": сумма трех экспонент (2) в достаточно широком температурном интервале ведет себя как одна экспонента. Это позволяет ввести "эффективную" энергию активации  $E_M$  для миграции вакансии в смешанном кристалле и переписать формулу (2) в



**Рис. 1.** Температурная зависимость вероятности скачка  $W_{\text{hop}}(x, T)$  при нескольких значениях  $x$  (при  $x = 0$  и  $1$  вероятности совпадают).  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.3, 3 — 0.6, 4 — 0.8, 5 — 1.



**Рис. 2.** Зависимость энергии активации от состава смешанного кристалла. "Усы" показывают стандартную ошибку обработки данных рис. 1 методом наименьших квадратов.



**Рис. 3.** Зависимость вероятности скачка  $W_{\text{hop}}(x, T)$  от состава смеси.  $T = 1000$  (1), 250 К (2).  $a$  — расчет по формуле (2),  $b$  — расчет методом Монте-Карло.

стандартном виде

$$D_{\text{hop}}(x, T) = 1/6a^2 \exp(-E_M(x)/kT).$$

Результаты расчетов  $E_M(T)$  для системы KCl + KVg приведены на рис. 2. На рис. 3 показана зависимость логарифма вероятности скачка  $W_{\text{hop}}(x, T)$  и, следовательно,  $D_{\text{hop}}(x, T)$  от параметра  $x$  при двух фиксированных температурах  $T$ . Видно, что с понижением температуры максимум  $D_{\text{hop}}$  (2) смещается в сторону больших  $x$ . На этом же рисунке показаны соответствующие зависимости  $W_{\text{hop}}(x, T)$ , полученные численными расчетами методом Монте-Карло по программе MCARLO [1–3]. Можно отметить очень хорошее согласие аналитических и численных расчетов. Время счета  $D_{\text{hop}}(x)$  по формуле (2) составляет менее одной минуты на PC Pentium 100; тот же расчет методом Монте-Карло занимает 20 минут для температуры  $T = 1000$  К и более 30 часов для  $T = 250$  К.

Таким образом, в данной работе предложена новая формула для расчета скачкового коэффициента диффузии вакансии в смешанном ЦГК с общим катионом, дающая хорошее совпадение с численными расчетами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 96-02-19785-а) и является частью исследований по построению теории макроскопического переноса массы (и/или заряда) на основе характеристик элементарных актов взаимодействия и миграции дефектов в кристаллах.

## Список литературы

- [1] А.Н. Вараксин. Взаимодействие и миграция точечных структурных дефектов в диэлектриках на основе ЦГК. Компьютерное моделирование. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1997). 126 с.
- [2] Ю.Н. Колмогоров, А.Н. Вараксин, Л.Г. Горбич. ФТТ **32**, 12, 3618 (1990).
- [3] А.Н. Вараксин. ФТТ **34**, 8, 2595 (1992).