

УДК 538.931—405; 548.4  
 © 1990

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СМЕШАННЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Ю. Н. Колмогоров, А. Н. Варакин, Л. Г. Горбич

Предложена модель, описывающая электропроводность смешанных кристаллов типа  $MeA_{1-x}B_x$ . Рассматривается область температур, в которой такой кристалл представляет собой однофазную систему, электропроводность которой обусловлена миграцией катионных вакансий. Изменение электропроводности смеси с изменением состава  $x$  целиком приписывается изменению подвижности катионных вакансий за счет изменения параметра решетки и изменения количества миграционных путей вакансий, проходящих вблизи аниона А или В. Численные расчеты методом Монте-Карло проведены для смеси хлорида и бромиды калия. Показано, что предлагаемая модель очень хорошо описывает электропроводность смеси для состава  $x=0\div 0.5$ ; в интервале  $x=0.5\div 0.9$  имеет место лишь качественное совпадение расчета и эксперимента, а для  $x=0.9\div 1.0$  теория и эксперимент расходятся. Обсуждены возможные причины расхождения теории и эксперимента.

Одной из задач физики твердого тела является поиск материалов с заданными свойствами. В области явлений переноса — это задача поиска веществ с высокими транспортными свойствами заряда и массы вещества.

Как правило, это сложные по своему составу композиты. Часто для изучения причин высокой ионной проводимости таких композитов в ка-

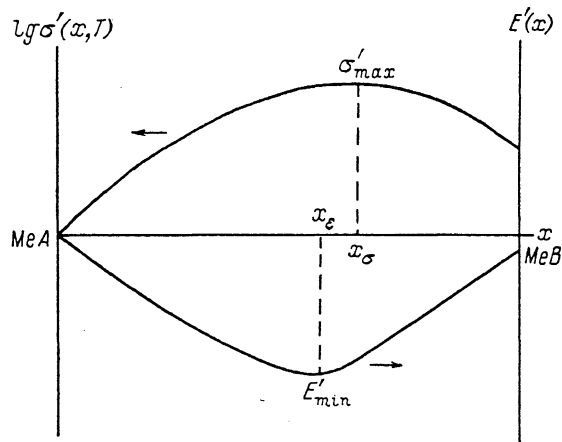


Рис. 1. Типичная зависимость относительной электропроводности  $\sigma'(x, T) = \sigma(x, T) / \sigma(0, T)$  и относительной энергии активации электропроводности  $E'(x) = E(x) - E_0$  от состава  $x$  смеси  $MeA_{1-x}B_x$ .

$\sigma(x, T)$ ,  $E(x)$  — электропроводность и энергия активации электропроводности смеси;  $\sigma(0, T)$ ,  $E(0)$  — то же для чистого кристалла MeA.

честве модельных систем используют смеси щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) по катионной [1, 2] или анионной [3-8] подрешеткам. Установлено, например, что смесь ЩГК  $MeA_{1-x}B_x$  (Me — ион щелочного металла; А, В — ионы галогена;  $x$  — доля компонента В в системе) обладает более высокой проводимостью, нежели чистые кристаллы MeA и MeB [3-8] (рис. 1). При комнатной температуре проводимость смеси может превышать проводимость чистых кристаллов в 10—100 раз. На сегодняшний день не существует законченной теории электропроводности смешанных ионных кристаллов, хотя во многих работах [1-8] делались попытки объяснить основные закономерности, обнаруженные в эксперименте.

# 1. Модель

Рассмотрим смесь  $\text{MeA}_{1-x}\text{B}_x$  двух ШГК с общим катионом при следующих модельных допущениях: 1) для всех  $x$  смешанный кристалл является гомогенным со случайным распределением ионов А и В по объему кристалла; 2) постоянная решетки смеси  $a(x)$  линейна по  $x$ , т. е. ее изменение подчиняется правилу Вегарда; 3) электропроводность смеси целиком обусловлена подвижностью катионных вакансий, концентрация которых постоянна и не зависит от температуры  $T$  и состава  $x$ ; 4) катионные вакансии распределены случайно по объему кристалла, т. е. энергии связи вакансии с ионами А или В меньше средней энергии тепловых колебаний при данной температуре.

Экспериментально показано, что допущения «1», «2» выполняются при температурах выше  $T_{\text{кр}}$  (температура начала распада твердых растворов); например, для системы  $\text{KCl}-\text{KBr}$   $T_{\text{кр}} \sim 200-250 \text{ K}$  [9, 10]. Допущения «3», «4» выражают обычно реализуемые условия проведения экспериментов по электропроводности в области примесной проводимости без комплексобразования.

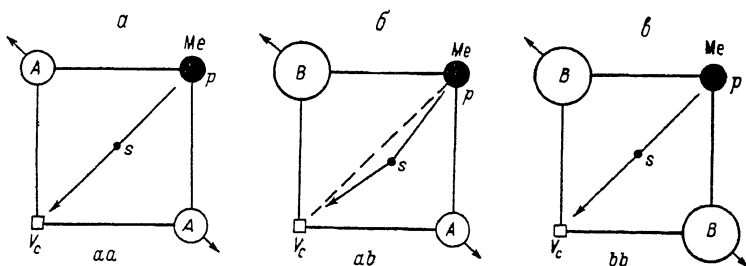


Рис. 2. Типы скачков катионной вакансии  $V_k$  в смеси  $\text{MeA}_{1-x}\text{B}_x$ .

$p, s$  — стабильное положение и перевальная точка для катиона Me, обменивающегося местами с  $V_k$ ; стрелки указывают смещения анионов при нахождении иона Me в перевальной точке  $s$ .

Электропроводность смешанного кристалла запишем в виде [11]

$$\sigma(x, T) = n_V e \mu(x, T), \quad (1)$$

где  $n_V$  — концентрация носителей тока (катионных вакансий в нашем случае);  $e$  и  $\mu(x, T)$  — их заряд и подвижность. Поскольку  $n_V = \text{const}$ , то зависимость электропроводности  $\sigma(x, T)$  от состава  $x$  в нашем подходе определяется только зависимостью от  $x$  подвижности  $\mu(x, T)$ .

Можно выделить два фактора, изменяющих подвижность катионных вакансий при изменении состава смеси: 1) изменение ближайшего к вакансии окружения, 2) изменение макроскопических характеристик смешанного кристалла. Рассмотрим первый фактор. В чистом кристалле  $\text{MeA}$  катионная вакансия совершает скачки одного типа — типа  $aa$ , когда перевальная конфигурация формируется двумя ионами типа А (рис. 2, а); высоту потенциального барьера, преодолеваемого вакансией, будем обозначать  $E_{aa}$ . В смешанном кристалле  $\text{MeA}_{1-x}\text{B}_x$  возможны три типа скачков вакансии в зависимости от типов ионов, формирующих перевальную конфигурацию: типа  $aa$ ,  $ab$  и  $bb$  (рис. 2) с высотами потенциальных барьеров  $E_{aa}$ ,  $E_{ab}$ ,  $E_{bb}$ . При вариации состава  $x$  подвижность вакансии  $\mu(x, T)$  будет меняться за счет изменения доли потенциальных барьеров разных типов (доля барьеров типа  $aa$  равна  $N_{aa}(x) = (1-x)^2$ , типа  $ab$  —  $N_{ab}(x) = 2x(1-x)$ , типа  $bb$  —  $N_{bb}(x) = x^2$ ). Что касается второго фактора, то наибольшее влияние на  $\mu(x, T)$  оказывает изменение параметра решетки  $a = a(x)$ , приводящее к зависимости от  $x$  высот потенциальных барьеров  $E_{aa}(x)$ ,  $E_{ab}(x)$ ,  $E_{bb}(x)$ .

## 2. Метод расчета

Расчет электропроводности, который сводится к расчету подвижности вакансии  $\mu(x, T)$ , производился методом Монте-Карло (МК). Вероятности элементарных скачков вакансии рассчитывались по формулам

$$W_{aa}(x, T) = \exp(-E_{aa}(x)/kT), \quad (2)$$

$$W_{ab}(x, T) = \exp(-E_{ab}(x)/kT), \quad (3)$$

$$W_{bb}(x, T) = \exp(-E_{bb}(x)/kT), \quad (4)$$

где  $E_{aa}(x)$ ,  $E_{ab}(x)$ ,  $E_{bb}(x)$  — введенные выше высоты барьеров (энергии миграции). Если ограничиться линейной зависимостью энергий миграции от  $x$ , то

$$E_{aa}(x) = E_{aa}(0) + dE_{aa}(x)/dx|_{x=0} x, \quad (5)$$

$$E_{bb}(x) = E_{bb}(1) + dE_{bb}(x)/dx|_{x=1} (x-1), \quad (6)$$

$$E_{ab}(x) = E_{ab}(0) + (E_{ab}(1) - E_{ab}(0)) x. \quad (7)$$

Величины энергий и их производные вычислялись методом молекулярной статистики по программе MOLSTAT [12]. В этом методе энергия кристалла с дефектом записывается в виде суммы энергий парных взаимодействий всех составляющих кристалл ионов и дефекта. Для области кристалла в непосредственной близости от дефекта (около 100 ионов) учитываются производимые дефектом поляризация смещения и электронная поляризация решетки (модель Дика—Оверхаузера). Для вычисления энергий и смещений ионов в дальней от дефекта области кристалла использована модель Мотта—Литтлтона.

Энергия миграции  $E_x$  катионной вакансии определялась как

$$E_x = E_s - E_p, \quad (8)$$

где  $E_p$  — энергия кристалла с одной катионной вакансией и ионом Me, находящимся в узле  $p$  (рис. 2);  $E_s$  — энергия кристалла после перемещения иона Me в перевальную точку  $s$ . Таким образом определялись (рис. 2) энергии миграции  $E_{aa}(0)$  (а),  $E_{ab}(0)$ ,  $E_{ab}(1)$  (б),  $E_{bb}(1)$  (в). Производные  $E_{aa}(x)$  и  $E_{bb}(x)$  по  $x$  (фактически постоянной решетки  $a(x)$ ) определялись расчетом  $E_{aa}(x)$  и  $E_{bb}(x)$  для нескольких значений  $a(x)$  и последующим численным дифференцированием (см. таблицу).

Энергии миграции катионной вакансии и их производные по  $x$  для  $KCl_{1-x}Br_x$   
(расчет по программе MOLSTAT)

Тип скачка катионной вакансии	$E(x)$ , эВ		$dE(x)/dx$ , эВ	
	$x=0$	$x=1$	$x=0$	$x=1$
Cl—Cl—	0.78	—	—0.28	—
Cl—Br—	0.93	0.65	—	—
Br—Br—	—	0.78	—	—0.27

Кроме перечисленных энергий миграции, для проверки справедливости предположения о случайном распределении катионных вакансий по кристаллу мы рассчитывали энергию связи вакансии  $V_k$  с анионом В в кристалле MeA

$$E_{cv}(V_k - B) = E_p^{ab} - E_{\infty},$$

где  $E_p^{ab}$  — энергия кристалла в состоянии  $ab$  (рис. 2, б;  $x \rightarrow 0$ , катион Me в узле  $p$ );  $E_{\infty}$  — энергия того же кристалла, когда вакансия  $V_k$  и анион В разнесены на бесконечное расстояние друг от друга. Аналогично опреде-

ляется энергия связи  $V_k$  с анионом А в МеВ. Если энергия  $E_{св}(V_k - B) < 0$ , вакансии  $V_k$  выгоднее находиться вблизи ионов В, чем в остальной области кристалла; если же  $E_{св}(V_k - B) > 0$ , вакансии  $V_k$  при блуждании по кристаллу будут избегать областей, содержащих анионы В. В любом случае, если  $E_{св}$  существенно превосходит (по модулю) среднюю тепловую энергию, блуждание вакансий  $V_k$  по кристаллу не будет случайным.

Таким образом, порядок расчета подвижности вакансии  $\mu(x, T)$  методом Монте-Карло следующий. Для заданного  $x$  генерируется кристал-

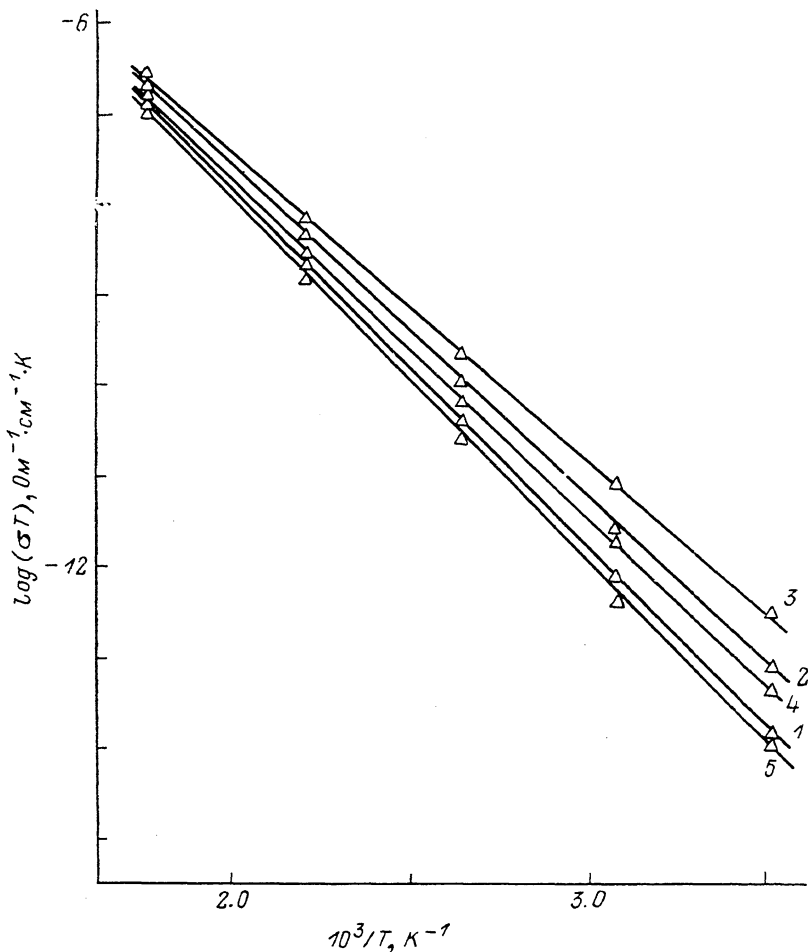


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости  $\sigma(x, T)$  смешанных кристаллов  $KCl_{1-x}Br_x$  для  $x=0$  (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.8 (4), 0.9 (5).

Точки — значения, рассчитанные по формулам (1), (9); сплошные линии — обработки их по формуле (10). Опорные значения энергий взяты из таблицы, значение  $\sigma^0$  (0) принято равным единице.

лическая решетка смешанного кристалла  $MeA_{1-x}B_x$  со случайно распределенными в анионной подрешетке анионами А и В и одной катионной вакансией. Вычисляются вероятности элементарных скачков (2) — (4) для заданной температуры с использованием энергий (5) — (7). Вычисляется траектория  $r_V(t)$  вакансии, случайно блуждающей по кристаллической решетке  $MeA_{1-x}B_x$ . Расчет траектории вакансии повторяется многократно при различных начальных условиях; усреднение квадрата смещения  $r_V^2(t)$  вакансии из начального положения (оно принято за нуль) дает подвижность

$$\mu(x, T) = \frac{1}{6} \frac{e}{kT} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r_V^2(t) \rangle}{t}. \quad (9)$$

### 3. Результаты расчета и сравнение с экспериментом

Для расчета нами была выбрана система  $KCl-KBr$ , которая наилучшим образом удовлетворяет модельным допущениям «1»: смешанный кристалл является однофазным [4], хорошо выполняется правило Вегарда [13], энергия связи катионной вакансии с анионами достаточно мала (по нашим расчетам  $E_{св}(V_k-Br)=0.01$  эВ в  $KCl$ ,  $E_{св}(V_k-Cl)=-0.05$  эВ в  $KBr$ ). В таблице приведены энергии миграции катионной вакансии

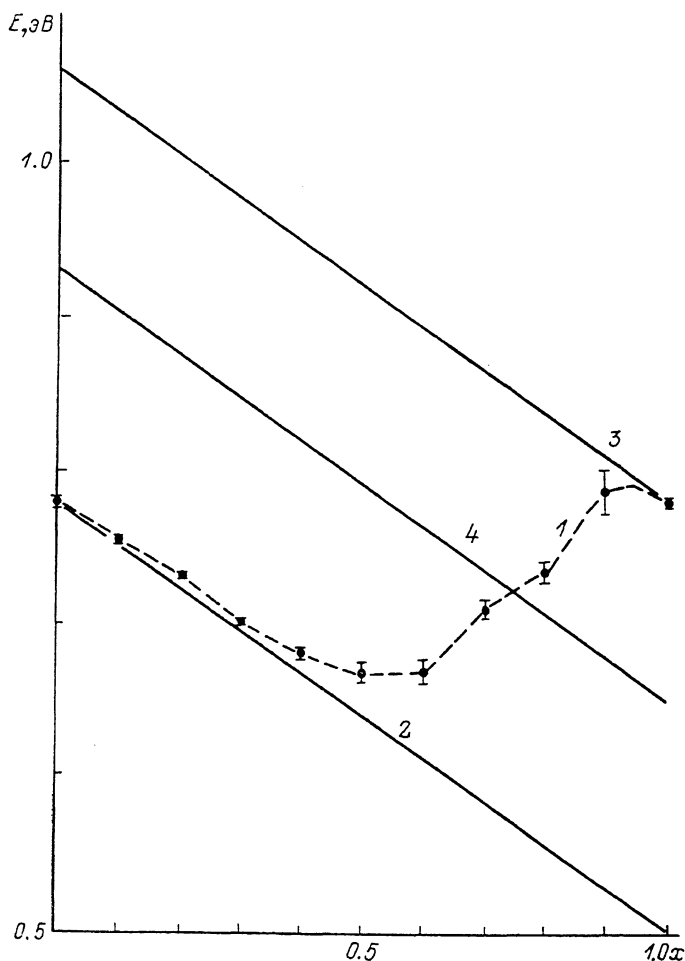


Рис. 4. Энергии активации электропроводности смеси кристаллов  $KCl_{1-x}Br_x$ .

1 — эффективная энергия активации  $E(x)$ , полученная в результате обработки аррениусовских зависимостей (рис. 3) (для каждой точки показана среднеквадратичная ошибка обработки); 2—4 — энергии активации элементарных скачков  $E_{aa}(x)$ ,  $E_{bb}(x)$ ,  $E_{ab}(x)$ , рассчитанные по (5)—(7).

и производные от энергии миграции по  $x$ , рассчитанные по программе MOLSTAT. Для их расчета использованы парные потенциалы взаимодействия Сангстера—Атвуда [14].

Подставляя эти значения энергий в (2)—(4) и рассчитывая электропроводность по (1), (9) при заданном  $x$  и различных  $T$ , можно получить температурную зависимость  $\sigma(x, T)$ , а ее обработкой по формуле Аррениуса

$$\sigma(x, T) = (\sigma^0(x)/T) \exp(-E(x)/kT) \quad (10)$$

определить «эффективную» энергию активации  $E(x)$  электропроводности смешанного кристалла. Результаты расчета температурной зависимости  $\sigma(x, T)$  для  $KCl_{1-x}Br_x$  представлены на рис. 3. Видно, что для всех  $x$

проводимость  $\sigma(x, T)$  хорошо описывается формулой Аррениуса (10), что дает основание для определения энергии активации электропроводности  $E(x)$ . На рис. 4 приведены зависимости энергии активации от  $x$ , полученные обработкой соответствующих проводимостей (рис. 3) по методу наименьших квадратов. Там же представлены зависимости энергий активации элементарных диффузионных скачков от  $x$ .

Результаты (рис. 3, 4) можно назвать «модельными», поскольку они полностью базируются на теоретических значениях энергий  $E_{aa}(x)$ ,  $E_{ab}(x)$ ,  $E_{bb}(x)$  и их производных. Для того чтобы сравнить теорию с экс-

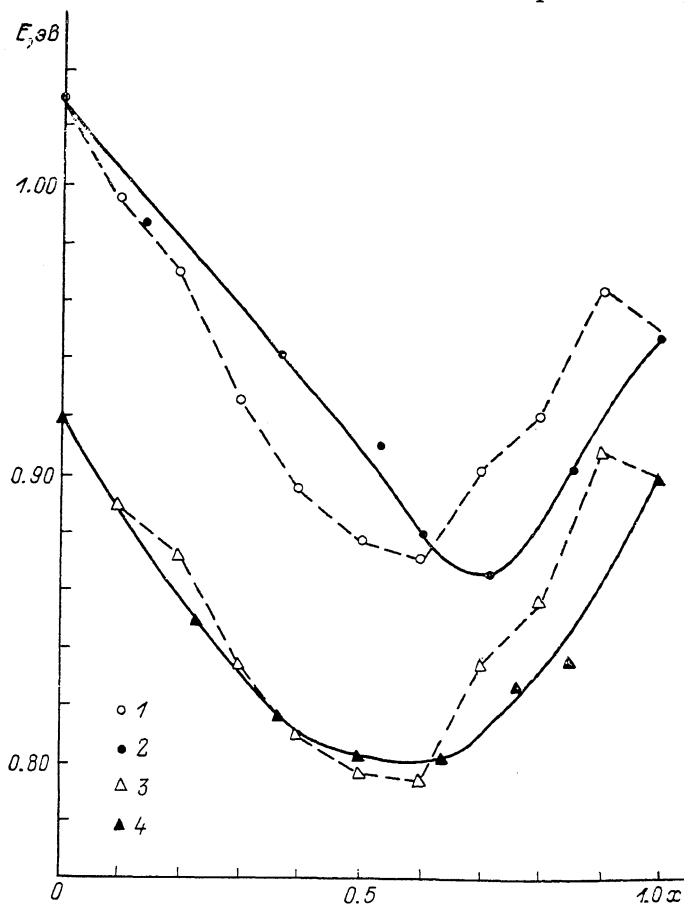


Рис. 5. Сравнение расчетных и экспериментальных энергий активации электропроводности смеси  $KCl_{1-x}Br_x$ .

1 и 3 — расчеты с опорными значениями  $E(0)$  и  $E(1)$  из [4] и [7]; 2 и 4 — эксперимент [4] и [7].

периментом, мы провели также «полуэмпирические» расчеты для системы  $KCl-KBr$ . В этих полуэмпирических расчетах опорные величины энергий  $E_{aa}(x=0)$  и  $E_{bb}(x=1)$  брались из эксперимента, т. е. производилась перенормировка абсолютных значений  $E(x)$  и  $\sigma(x, T)$  при сохранении относительных значений. Такая перенормировка является вполне естественной, если учесть, что абсолютные значения электропроводности  $\sigma$ , полученные разными авторами, различаются более чем в 10 раз даже для хорошо исследованных чистых кристаллов  $KCl$  и  $KBr$ . В то же время относительные значения  $\sigma$  для смешанных кристаллов согласуются у разных авторов гораздо лучше (ср., например, [4] и [7]).

На рис. 5, 6 показано сравнение расчетной энергии активации электропроводности  $E(x)$  и расчетной электропроводности  $\sigma(x, T)$  при  $T = 475$  К с известными нам экспериментами [4, 7]. Видно, что в интервале  $x=0.0 \div 0.5$  имеет место хорошее количественное, а для остальных значе-

ний  $x$  — качественное согласие с экспериментом [7], кроме области  $x > 0.9$ . Совпадение расчетных значений  $E(x)$  с экспериментом [4] несколько хуже. Причина такого расхождения пока не ясна. Следует, однако, отметить, что даже энергии активации электропроводности чистых кристаллов KCl ( $E_{aa}(0) = 1.03$  эВ) и KBr ( $E_{bb}(1) = 0.95$  эВ), полученные авторами [4], оказались сильно завышенными (ср. с [7, 15, 16]).

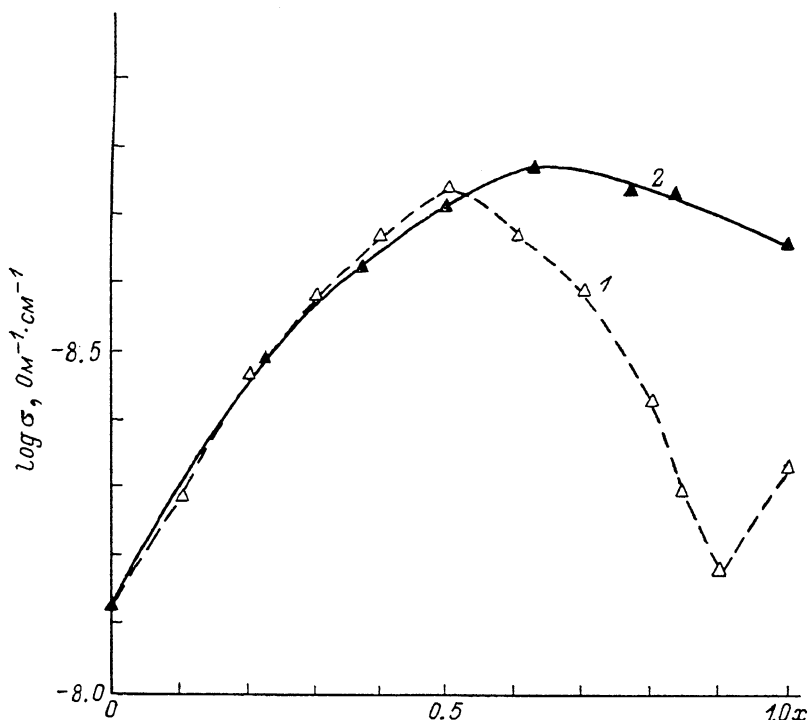


Рис. 6. Зависимость проводимости  $\sigma(x, T)$  от состава смеси  $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$  при 475 К. 1 — наши расчеты (опорные значения  $E(0)$ ,  $E(1)$  и  $\sigma^0(0)$  взяты из [7]), 2 — эксперимент [7].

#### 4. Обсуждение результатов

Анализ результатов расчета показывает следующий механизм влияния компонента В на электропроводность смешанного кристалла  $\text{MeA}_{1-x}\text{B}_x$  (считаем для определенности, что ионный радиус  $r_b$  иона типа В больше ионного радиуса  $r_a$ ). Добавка компонента В в кристалл MeA вызывает увеличение параметра решетки смеси  $a(x)$ , что приводит к уменьшению энергии активации  $E_{aa}$  скачков типа  $aa$  и, следовательно, к росту электропроводности  $\sigma$ . Фактором, противодействующим росту  $\sigma$  при увеличении  $x$ , является уменьшение количества барьеров типа  $aa$  и увеличение количества барьеров типа  $ab$  и  $bb$  ( $E_{ab} > E_{aa}$ ,  $E_{bb} > E_{aa}$ ). Как показывает расчет, эффект от увеличения  $a(x)$  является доминирующим вплоть до  $x \sim 0.5$ .

Уменьшение проводимости смешанного кристалла при  $x > 0.5$  связано с тем, что основной вклад в проводимость дают скачки типа  $ab$ , энергия активации которых  $E_{ab} > E_{aa}$ ; начинают оказывать заметное влияние на электропроводность также скачки типа  $bb$ , энергия активации которых самая высокая.

Наконец, теория предсказывает увеличение  $\sigma$  с ростом  $x$  при  $x > 0.9$ . В этой области концентраций  $x$  проводимость практически полностью обусловлена скачками типа  $bb$ ; рост  $\sigma$  происходит благодаря увеличению параметра решетки совершенно аналогично тому, как это имеет место при малых  $x$ . Следует отметить, что несовпадение теории и эксперимента

для  $KCl_{1-x}Br_x$  при  $x > 0.9$  (рис. 6), возможно, кажущееся, поскольку в этой области концентраций  $x$  экспериментальные данные отсутствуют.

Существуют иные точки зрения на причины увеличения проводимости смеси по сравнению с чистыми кристаллами. Ряд авторов [5, 7] предполагают повышение концентрации вакансий в смеси по сравнению с исходными компонентами, что дает дополнительный вклад в проводимость. Другие авторы [4] полагают, что увеличение проводимости смеси связано с увеличением плотности дислокаций в смеси, вдоль которых движутся катионные вакансии. Однако расчеты показывают, что даже в случае постоянства количества вакансий проводимость смеси ЩГК такого типа растет, а энергия активации уменьшается. Рассчитанные изменения проводимости и энергии активации близки к величинам, полученным экспериментально. Положение максимума проводимости (минимума энергии активации) смеси для расчета и эксперимента отличается незначительно.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Хартман Э., Ерофеев В. Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2835—2837.
- [2] Veereham P., Subba Rao U. V., Hari Babu V. // Crystal Res. Technol. 1983. V. 18. N 12. P. 1581—1584.
- [3] Mercier R., Tachez M., Malugani J. P., Robert G. // Sol. St. Ionics. 1985. V. 15. N 1. P. 109—112.
- [4] Hari Babu V., Subba Rao U. V., Venkata Ramiah K. // Phys. St. Sol. (a). 1975. V. 28. N 1. P. 269—277.
- [5] Bhima Sankarm T., Bansigir K. G. // Crystal Latt. Defects. 1978. V. 7. N 4. P. 209—213.
- [6] Johannesen O., McKelvy M. // J. Phys. Chem. Solids. 1986. V. 47. N 3. P. 265—273.
- [7] Анненков Ю. М., Гришуков В. А. // Изв. вузов, физика. 1967. № 11. С. 74—77.
- [8] Shahi K., Bruce J., Wagner J. R. // J. Phys. Chem. Solids. 1983. V. 44. N 2. P. 89—94.
- [9] Гиндина Р. И., Шункеев К. Ш., Никифорова О. А. // Тр. ин-та физики АН ЭССР. 1986. № 58. С. 93—106.
- [10] Fancher D. L., Barsch G. R. // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. N 11. P. 2503—2516.
- [11] Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
- [12] Колмогоров Ю. Н., Вараксин А. Н. // Деп. в ВИНИТИ. 1989. № 2395-B89. 137 с.
- [13] Shanker J., Jain G. D. // Phys. St. Sol. (b). 1982. V. 110. N 1. P. 257—262.
- [14] Sangster M. J. L., Atwood R. M. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1978. V. 11. N 8. P. 1541—1555.
- [15] Першиц Я. Н., Павлов Е. В. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 5. С. 1418—1424.
- [16] Першиц Я. Н., Каленикова Т. А. // ФТТ, 1981. Т. 23. № 9. С. 2553—2559.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
28 ноября 1989 г.  
В окончательной редакции  
9 июля 1990 г.