

Энтропия кристаллизации материалов из "расплавленной" подрешетки суперионных проводников

© М.А. Коржув

Институт металлургии им. А.А. Байкова Российской академии наук, 117911 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 17 марта 1997 г. В окончательной редакции 28 мая 1997 г.)

Показано, что энтропия кристаллизации материалов (Cu, Ag, Au, Li и др.) по схеме "расплавленная" подрешетка суперионных проводников (СИП) → кристалл может существенно превышать энтропию кристаллизации соответствующих веществ из расплава. Обнаруженная закономерность объясняет известную склонность ряда СИП к образованию нитевидных кристаллов (вискерсов) в твердой фазе, равно как и совершенную структуру последних.

Кристаллическую структуру суперионных проводников (СИП) можно представить как суперпозицию "расплавленной" подрешетки подвижных ионов (Cu^{1+} , Ag^{1+} , Li^{1+} , H^{1+} , F^{1-} , Cl^{1-} и др.) и жесткого "остова", сохраняющего свойства твердого тела вплоть до температуры плавления соединения (T_m). "Плавление" подрешетки подвижных ионов происходит обычно при температуре суперионного фазового перехода $T_c \sim 0.3-0.4T_m$, при этом часть ионов СИП возбуждается в междоузлия (дефекты Френкеля), где распределяется по большому числу пустот (фазовый переход порядок-беспорядок). Переход порядок-беспорядок вносит основной вклад (до 90%) в общую энтропию суперионного перехода $\alpha_c = \Delta S_c/R_0$ (R_0 — универсальная газовая постоянная). деформация "остова" — оставшиеся 10%; в целом величина α_c в СИП может достигать значительной величины (до единицы и более) [1-3]. Соответственно энтропия плавления/кристаллизации образцов СИП при температуре $T = T_m$ заметно уменьшается ($\alpha'_m \sim \alpha_m - \alpha_c$) (здесь $\alpha_m = \Delta S_m/R_0$ — приведенная энтропия плавления упорядоченного материала) (кривые 2 и 3 на рис. 1) [4,5], равно как и склонность слитков к ограничению [6] (последнее хорошо проявляется обычно при $\alpha_m > 4-6$ [7]).

Процессы кристаллизации в СИП возможны также в твердом состоянии по схеме "расплавленная" подрешетка СИП → кристалл (рост "вискерсов", лент, дендритов на основе Cu, Ag, Na и др.) [8-11]. Для Cu, Ag и Na имеем $\alpha_m = 1.12, 1.17, 0.85$ соответственно [12], что предполагает поликристаллическую структуру и округлую форму поверхности образцов в случае их кристаллизации из расплава [7]. В то же время для "вискерсов" и лент [8-11] характерны монокристаллическая структура и частичная огранка, что указывает на возможное несоответствие величин α_m и α'_m (здесь $\alpha'_m = \Delta S'_m/R$ — приведенная энтропия кристаллизации материалов из "расплавленной" подрешетки СИП). Величину α'_m для СИП ранее специально не оценивали.

В настоящей работе показано, что величина α'_m в СИП может существенно превышать энтропию кристаллизации тех же веществ из расплава α_m .

Изменение конфигурационной составляющей энтропии при "плавлении" подрешетки подвижных ионов в СИП описывается выражением

$$\Delta S_i^{\text{conf}} = k_0 (\ln W_{T>T_c} - \ln W_{T<T_c}). \quad (1)$$

Здесь $k_0 = R_0/N_0$ — постоянная Больцмана, N_0 — число Авогадро, $W = C_a^b = (b!)/((b-a)!a!)$ — статистический вес соответствующих состояний, C_a^b — число способов размещения a подвижных ионов a в b пустотах в кристалле [3,13,14].

Полагая в (1) $a = b = nN_0$ ($T < T_c$) и $a = nN_0$, $b = NN_0$ ($T > T_c$) (n и N — число подвижных ионов и пустот, приходящихся на формульную единицу соединения), с помощью формулы Стирлинга

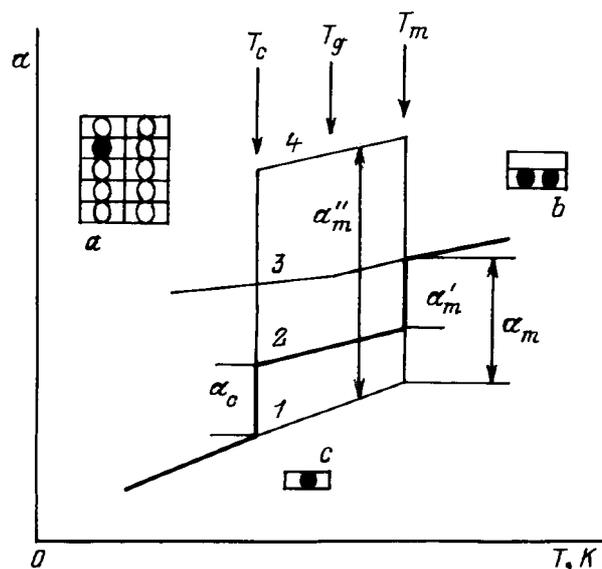


Рис. 1. Характерные температурные зависимости приведенной энтропии $\alpha = S/R_0$ для упорядоченных веществ (1), СИП (2), аморфных тел (3) и "расплавленной" подрешетки подвижных ионов в СИП (4). T_c , T_g и T_m — температуры суперионного перехода, стеклования аморфных тел и плавления кристаллов. Конфигурационное пространство: a — СИП ($N = 10$, случай Cu_{2-x}Se [1,2]), b — жидкость ($N = 2$, "ячейчатая" модель [15,16]), c — упорядоченная твердая фаза ($N = 1$).

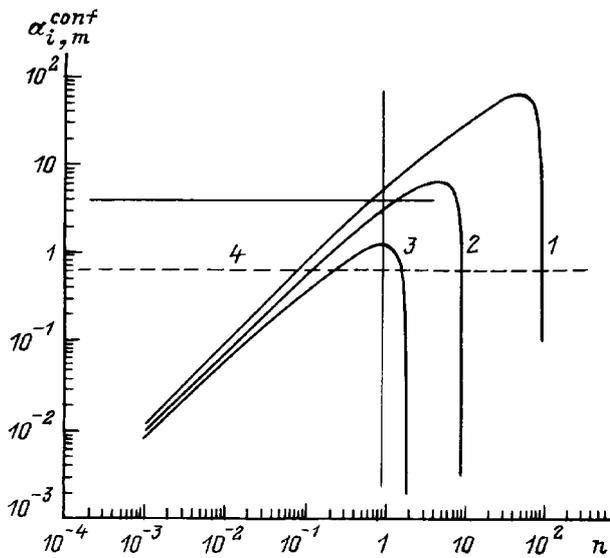


Рис. 2. Зависимости конфигурационной составляющей приведенной энтропии разупорядочения подвижных ионов $\alpha_{i,m}^{conf}$ от атомной доли подвижных ионов n при суперионном фазовом переходе в СИП (1–3). Параметр разупорядочения N : 1 — 100, 2 — 10 (случай Cu_{2-x}Se), 3 — 2. 4 — $\alpha_m^{conf} = \ln 2$.

$\ln(y!) \simeq y(\ln(y) - 1)$ при $N \gg n \sim 1$ получаем

$$\begin{aligned} \alpha_i^{conf} &= \Delta S_i^{conf} R_0 \\ &= \left(N \ln \frac{N}{N-n} + n \ln \frac{N-n}{n} \right) \sim \ln N. \end{aligned} \quad (2)$$

На рис. 2 приведены зависимости $\alpha_i^{conf} = f(n)$, рассчитанные по формуле (2) при различных значениях параметра N (кривые 1–3). Там же представлены значения конфигурационной составляющей энтропии плавления для ячеистой модели жидкости $\alpha_m^{conf} = \ln 2$ (линия 4) [15,16], вносящей основной вклад (до 70–80%) в полную энтропию плавления Cu , Ag , Au , Li , Na [12].

Из рис. 2 видно, что при $N > 2$ и $n > 0.1$ в СИП оказывается возможным соотношение $\alpha_m'' \sim \alpha_i^{conf} \sim \alpha_c M/M_i > \alpha_m^{conf} \sim \alpha_m$ (M_i — атомный вес подвижных ионов, возбудившихся в междоузлия, M — молекулярный вес СИП), что связано с большей степенью разупорядочения ионов в "распределенной" подрешетке СИП по сравнению с жидкостью. Последнее возможно за счет наличия жесткого "остова" СИП, увеличивающего размерность конфигурационного пространства для возможного разупорядочения ионов при $I > I_c$ (рис. 1) [17].

Таким образом, при $N > 2$ и $n > 0.1$ подвижные ионы "расплавленной" подрешетки СИП могут обладать избыточной по отношению к обычному расплаву энтропией $(\alpha_m'' - \alpha_m) \sim \ln(N/2)$ (кривая 4 на рис. 1). Соответственно "кристаллизаций" подвижных ионов по схеме "расплавленная" подрешетка СИП \rightarrow кристалл отвечает изменение энтропии $\alpha'' \sim \alpha_i^{conf}$, превышающее

энтропию кристаллизации тех же веществ из расплава α_m (кривая 4 \rightarrow кривая 1 на рис. 1).

Для селенида меди Cu_{2-x}Se (структурный тип флюорита, $N = 10$, $n \sim 1$ ("плавится" около половины меди) [8,17]) при кристаллизации подвижной меди из "расплавленной" подрешетки имеем $\alpha_m'' \sim 3.25$ (кривая 2 на рис. 2), что объясняет в рамках эмпирических соотношений [7] высокую скорость зарождения "вискерсов" меди на Cu_{2-x}Se , их совершенную кристаллическую структуру, анизотропию роста и частичную огранку [8,9].

Максимальные значения параметров N и n в известных неорганических СИП достигают $N = 21$ для AgI , $n \sim 2$ для Ag_2HgI_4 и $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Li}_2\text{O})_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$ (плавятся две подрешетки соединений) [1,2], откуда получаем оценку предельного значения величины $\alpha_m'' \sim 5-6$ (рис. 2). В более сложных органических СИП и в биологических объектах за счет увеличения параметров N и/или n можно, по-видимому, наблюдать и более высокие значения α_m'' . Именно с большим α_m'' может быть связана повышенная склонность указанной группы материалов к росту новообразований [18]. Исследование физических свойств и фазовых превращений таких веществ может представлять особый интерес.

Список литературы

- [1] Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. Зинатне. Рига (1982). 316 с.
- [2] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионные проводники. Наука, М. (1992). 288 с.
- [3] M.J. Rice, S. Strassler, G.A. Toombs. Phys. Rev. Lett. **32**, 596 (1974).
- [4] А.Ф. Полищук, Т.А. Тишура, А.Н. Бударина. УФЖ **40**, 120 (1974).
- [5] М.А. Коржуев. Расплавы, **6**, 105 (1991).
- [6] М.А. Korzhuev. Phys. Stat. Sol. **121**, K7 (1991).
- [7] K.A. Jackson. In: Crystal Growth / Ed. S. Peiser. Pergamon Press, Oxford (1967). P. 13.
- [8] М.А. Коржуев, В.Ф. Банкина, Н.Х. Абрикосов, А.В. Арачьева, М.А. Лобзов. ЖТФ **56**, 797 (1986).
- [9] М.А. Коржуев. ФХОМ, **5**, 153 (1993).
- [10] В.В. Вольский, Г.Л. Кошель, Н.В. Макухин. В сб.: Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Наука, Л. (1983). Т. 3. С. 39.
- [11] Ю.М. Гербштейн, Е.И. Никулин, Ф.А. Чудновский. Там же. С. 43.
- [12] В.М. Глазов, А.А. Айвазов. Энтропия плавления металлов и полупроводников. Металлургия, М. (1980). 172 с.
- [13] Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир. М. (1975). 382 с.
- [14] T. Tanaka, S. Miyazima, T. Kakiuchi, Y. Ota. Progr. Theor. Phys. Suppl., **115**, 185 (1994).
- [15] С.М. Стишов. УФН **144**, 3 (1974).
- [16] В.С. Воробьев. ЖЭТФ **110**, 683 (1996).
- [17] М.А. Коржуев, В.В. Баранчиков, Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина. ФТТ **26**, 7, 2209 (1984).
- [18] М.А. Коржуев. Письма в ЖЭТФ **64**, 107 (1996).