

05.2; 05.3

© 1992

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ β - И α -ФАЗ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ И СЕРЕБРА

В.А. Ф е д о р и н

Поведение диэлектрической восприимчивости χ вблизи температуры суперионного перехода целого класса суперионных проводников на основе галогенидов Cu и Ag [1, 2] не укладывается в рамки существующих теорий [2, 3]. В работах [2, 3] предполагается, что статический дипольный момент элементарной ячейки связан с дефектами. В низкотемпературной β -фазе дефектов мало, однако при температуре T_C суперионного перехода их концентрация резко возрастает, что влечет за собой резкий аномальный рост диэлектрической восприимчивости. На самом же деле диэлектрический отклик (см., например, [4, 5]), а также результаты метода EXAFS [1, 6] β - и α -фаз указанных соединений существенно не различаются. Из этого следует вывод, что пространственное распределение и динамика катионов в пределах элементарной ячейки, проявляющиеся в названных экспериментах, в β - и α -фазах качественно совпадают. Такая картина согласуется с теоретическими представлениями [7] о микроскопической природе суперионного состояния в данных соединениях, по которым для существования суперионного перехода необходимо возникновение экситонной фазы с переносом заряда, тогда как в β -, так и в α -фазе катион O движется в пределах элементарной ячейки в двухъямном потенциале вдоль каждого из направлений O_i , соединяющих его с ближайшими соседями-анионами i (рис. 1). Иными словами, для β - и α -фаз данных соединений характерно существование нецентральных позиций катионов в глубоких и мелких минимумах потенциала, изображенного на рис. 1.

Таким образом, для описания ориентационного (связанного с занятием разных глубоких или мелких ям в многоямном потенциале) и конфигурационного (связанного с переходом из глубоких ям в мелкие) разупорядочения и его влияния на диэлектрические свойства таких кристаллов необходима существенная модификация ранее предложенных [8-10] термодинамических моделей.

Пусть $y_i = n_i/N$ и $z_i = m_i/N$ есть концентрации катионов в глубоком и мелком минимуме i соответственно. Здесь $n_i(m_i)$ - полное число катионов в глубоких (мелких) минимумах i , а N есть полное число глубоких (или мелких) минимумов во всем кристалле ($N = tN_K$, где N_K - полное число катионов

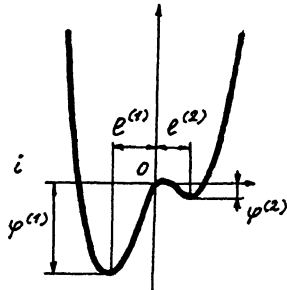


Рис. 1.

в кристалле, $\underline{a}_i z$ — число ближайших соседей). Включение электрического поля \vec{E} приводит к изменению энергии катиона в минимумах потенциала [11]

$$\tilde{\varphi}^{(s)} = \varphi^{(s)} - \vec{d}_i^{(s)} \vec{E}, \quad \vec{d}_i^{(s)} = e \vec{l}_i^{(s)}, \quad s = 1, 2; \quad i = 1, \dots, z. \quad (1)$$

Записывая энергию и конфигурационную энтропию такой системы, найдем соответствующую свободную энергию F , откуда обычным образом получим:

$$y_i = A_i y, \quad z_i = B_i z, \quad A_i = \alpha_i / A, \quad B_i = b_i / B, \quad A = \sum_i \alpha_i, \quad B = \sum_i b_i, \\ \alpha_i = \exp(\vec{d}_i^{(1)} \vec{E} / \theta), \quad b_i = \exp(\vec{d}_i^{(2)} \vec{E} / \theta), \quad y = \sum_i y_i, \quad z = \sum_i z_i, \quad \theta = kT. \quad (2)$$

Результат (2) позволяет в свободной энергии F перейти к концентрации дефектов $x = z = 1 - y$ и записать ее в виде, пригодном для исследования влияния процессов образования дефектов и ориентационного разупорядочения на диэлектрические свойства кристаллов:

$$f = F/N = f_0 + f', \\ f_0 = \varphi^{(1)} - \sum_i \vec{d}_i^{(1)} \vec{E} A_i + \theta \left(\sum_i A_i \ln A_i + \ln t \right), \\ f' = (\omega + C)x - \lambda x^2 / 2 + 2\theta \left\{ (1-x) \ln(1-x) + x \ln x + \frac{3}{2} \ln \Gamma \cdot x \right\}, \\ C = - \sum_i (\vec{d}_i^{(2)} B_i - \vec{d}_i^{(1)} A_i) \vec{E} + \theta \sum_i (B_i \ln B_i - A_i \ln A_i), \quad \omega = \varphi^{(2)} - \varphi^{(1)}. \quad (3)$$

В (3) добавлен член прямого взаимодействия между дефектами ($\lambda > 0$ соответствует притяжению между ними), параметр Γ учитывает изменение частот колебаний при переходе катиона из глубокой ямы в мелкую [8, 9], f' при $\vec{E} = 0$ принимает известный вид [8].

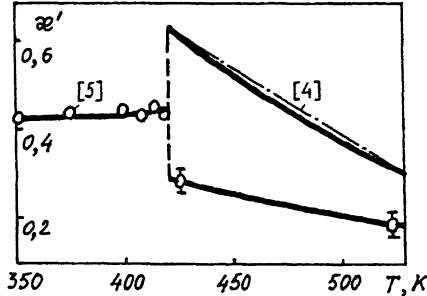


Рис. 2.

Концентрация дефектов, как следует из (3), определяется уравнением

$$x = (1-x)e^{-\alpha}e^{-\beta}, \quad (4)$$

$$\alpha = (\omega - \lambda x + 3\theta \ln \Gamma) / 2\theta, \quad \beta = c / 2\theta.$$

Рассмотрим далее векторы

$$\vec{D}^{(s)} = \frac{1}{t} \sum_i \vec{d}_i^{(s)}. \quad (5)$$

В кубических кристаллах векторы $\vec{D}^{(s)} = 0$, но в гексагональных фазах твердых электролитов на основе галогенидов меди и серебра векторы $\vec{D}^{(s)} \neq 0$ и играют роль макроскопических векторов пироэлектрической поляризации [12], рассчитанных на один катион кристалла и ориентированных вдоль с-оси гексагонального кристалла.

Из выражения (3) для свободной энергии системы в электрическом поле с использованием (4) и определения (5) следует анизотропия диэлектрической восприимчивости $\epsilon = -\frac{4}{\Omega} \frac{d^2 f}{dE^2} \Big|_0$ в гексагональной фазе рассматриваемых твердых электролитов.

$$\epsilon_{||} = \epsilon_K + \epsilon_a, \quad \vec{E} \parallel c\text{-оси}, \quad \epsilon_{\perp} = \epsilon_K, \quad \vec{E} \perp c\text{-оси}, \quad (6)$$

$$\epsilon_K = \frac{4}{3\Omega\theta} \left\{ d^{(1)2} (1-x_0) + d^{(2)2} x_0 \right\}, \quad (7)$$

$$\epsilon_a = \frac{4}{32\theta} \left\{ 2d^{(1)} D^{(1)} \left(1 + \frac{D^{(1)}}{d^{(1)}} \right) (1-x_0) + 2d^{(2)} D^{(2)} \left(1 + \frac{D^{(2)}}{d^{(2)}} \right) x_0 - \right.$$

$$\left. - D^{(1)2} (1-x_0) - D^{(2)2} x_0 + \frac{1}{2} (D^{(2)} - D^{(1)})^2 x_0 (1-x_0) \right\}, \quad (8)$$

где χ_k - восприимчивость кубической фазы, χ_a - вклад анизотропии, χ_0 - концентрация дефектов (катионов в мелких ямах) при $\vec{E} = 0$, Ω - объем, приходящийся на один катион в кристалле.

Результат (6)-(8) допускает сравнение с экспериментом [4, 5] для β - и α -фаз AgI , если учесть обычным образом [13] диэлектрическую релаксацию. Вещественная часть комплексной диэлектрической восприимчивости $\chi'(\omega)$ как функция частоты ω есть

$$\chi'(\omega) = \frac{\mathcal{E}'(\omega) - \mathcal{E}_0}{4\pi} = \frac{\chi'_0 - \sigma\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (9)$$

Здесь $\mathcal{E}'(\omega)$ - экспериментально измеренная диэлектрическая проницаемость, константа \mathcal{E}_0 учитывает статические фоновый и электронный вклады в \mathcal{E}' , тогда χ'_0 - статическая ориентационная восприимчивость, определенная формулами (6)-(8), σ - проводимость системы, τ - время диэлектрической релаксации.

На рис. 2 приведено сравнение теоретических (сплошные линии) и экспериментальных результатов по температурной зависимости восприимчивости $\chi'(\omega)$. Согласие с экспериментом достигается при сведенных в таблицу значениях микроскопических параметров, входящих в формулы (6)-(9). Поведение концентрации x_0 с температурой определяется формулами (3), (4) ($E=0$) при следующем выборе параметров: $\lambda/\omega = 1.732$, $\Gamma=0.8$. При $y_c = \omega/2\theta_c = 2.5$ в системе происходит фазовый переход 1 рода, когда концентрация дефектов скачком меняется от значения $X_0(T_c-0)=0.268$ до $x_0(T_c+0)$. Так как для AgI $T_c=420$ К, то параметр $\omega = 0.181$ эВ (это есть энергия активации дефекта или разность энергий глубокого и мелкого минимумов потенциала на рис. 1).

При расчетах было учтено изменение \mathcal{E}_0 и Ω с температурой по данным [14] ($\mathcal{E}_0(T_c+0)$ выбиралось равным 2), фоновый вклад в \mathcal{E}_0 не значителен из-за малой плазменной частоты ионов Ag^+ . Для кристалла AgI анизотропная добавка $\chi_a \sim 10^{-3}\chi_k$.

Хорошее количественное согласие результатов предложенной модели (3) с экспериментом по диэлектрическим свойствам β - и α -фаз кристалла AgI подтверждает высказанные в начале заметки предположения о нецентральных позициях катионов в элементарной ячейке и, следовательно, является косвенным свидетельством в пользу существования экситонной фазы с переносом заряда [7] в таких соединениях. Это существенно для понимания и описания разнообразных физических свойств этого класса твердых суперионных материалов.

Автор признателен В. Н. Бондареву за плодотворные обсуждения.

	β -фаза		α -фаза	
	[5]	[4]	[4]	[5]
$\zeta^{(1)}$ (10^{-8} см)	0.195	0.322	0.266	
$\zeta^{(2)}$ (10^{-8} см)	0.333	0.343	0.242	
τ (10^{-13} с)	1	2.5	1	

- [1] Physics of Superionic Conductors./Ed. by M.B. Salamon. Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg-New York, 1979.
- [2] Урбоновичюс В.В., Шнейдер В.Е., Григас И.П., Давидович Р.Л. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 1. С. 275-283.
- [3] Лидоренко Н.С., Зильберварг В.Е., Нагаев Э.Л. // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. № 1. С. 180-188.
- [4] Roemer H., Luther G. // Ferroelectrics 1981. V. 38. N 1/4. P. 919-924.
- [5] Volkov A.A., Kozlov G.V., Mirzoyants G.I., Petzelt J. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24-2. P. 531-533.
- [6] Boyse J.B., Huberman B.A. // Phys. Rep. 1979. V. 51. N 4. P. 189-265.
- [7] Федорин В.А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 140-148.
- [8] Huberman B.A. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. N 18. P. 1000-1002.
- [9] Гуревич Ю.Я. // ДАН СССР. 1975. Т. 222. № 1. С. 143-146.
- [10] Бондарев В.Н., Костенко В.М. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 8. С. 2449-2455.
- [11] Харкац Ю.И. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 7. С. 2190-2192.
- [12] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 624 с.
- [13] Elliott S.R. // Advances in Physics. 1987. V. 36. N 2. P. 135-218.
- [14] Goldmann A. // Phys. Stat. Sol. B. 1977. V. 81. N 1. P. 9-47.

Научно-исследовательский
институт физики
Одесского государственного
университета им. И.И. Мечникова

Поступило в Редакцию
22 ноября 1991 г.