



УДК 538.9

MODEL OF RADIATION DAMAGE IN SUPERION CRYSTALS.

МОДЕЛЬ РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ В СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ.

Reshetnyak Y.B. / Решетняк Ю.Б.

c.f.-m.s., as.prof. / к.ф.-м.н., доц.

ORCID: 0000-0001-5597-5532

National University of Pharmacy, Kharkiv, 53 Pushkinska str., 61002

Национальный фармацевтический университет,

Харьков, ул. Пушкинская, 53, 61002

Аннотация. В предлагаемой статье анализируется влияние радиации на термодинамику суперионных кристаллов (СИК) в модели, предполагающей корреляцию в расположении междуузельного иона и вакансии, с которой он связан рождением. Считается, что радиационные дефекты не вносят изменений в энергию системы и учитываются только через конфигурационную энтропию. Показано, что облучение должно повышать температуру фазового перехода в суперионное состояние.

Ключевые слова: суперионные проводники, фазовые переходы, точечные дефекты, ионная проводимость, облучение, вакансия.

Вступление.

В [1, 2] описана модель, позволяющая с единых позиций интерпретировать термодинамические и кинетические свойства СИК. Показано, что суперионные (СИ) фазовые переходы (ФП) обусловлены диполь-дипольным взаимодействием неустойчивых пар (НП) вакансии – атом в междуузлии и связаны с возникновением ориентационного порядка в направлении их рождения, сходного с порядком, возникающем в сегнетоэлектриках при низких температурах. В приближении среднего поля изменение свободной энергии кристалла, приходящееся на один узел рассматриваемой подрешетки, равно:

$$\Delta F = (x_1 + x_2)\bar{E}_n - \varphi(x_1 - x_2)^2 + kT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + (1 - x_1 - x_2) \ln(1 - x_1 - x_2) - (x_1 + x_2) \ln f) \quad (1)$$

где x_1, x_2 – относительные концентрации НП с противоположной ориентацией, $\varphi = \frac{1}{8} \mu q^2 \bar{r}^2 N$, μ – фактор Лоренца, q – заряд междуузельного иона, \bar{r} – среднее расстояние ион – вакансия в НП, \bar{E}_n – средняя энергия образования НП, T – температура, k – постоянная Больцмана, $2f$ – число междуузлий в зоне неустойчивости (ЗН) [3, 4].

Основной текст.

Рассмотрим механизм радиационных повреждений в СИК в модели неустойчивых пар [5]. Предположим, что радиационных повреждений в разупорядоченной (например, катионной) подрешетке нет, так как они мгновенно отжигаются, а для выбитых анионов центрами захвата являются заряженные междуузельные катионы и вакансии в анионной подрешетке. При захвате катионами B анионов A возникают нейтральные междуузельные комплексы AB (концентрация которых n_{AB}) и вакансии в анионной подрешетке с концентрацией n_V . Очевидно, что:

$$n_{AB} = n_V \quad (2)$$



Концентрация подвижных катионов в известных СИК составляет $10^{-2} - 10^{-1}$ узлов, что заведомо больше, чем необходимо для перекрытия их зон неустойчивости. Следствием этого является рекомбинация выбитых анионов с центрами захвата с вероятностью равной 1. Предположим теперь, что в некоторой окрестности возникших радиационных дефектов сегнетоподобное упорядочение НП невозможно и они вообще не возникают. Такое предположение можно сделать, если учесть, что при рассматриваемом упорядочении возникает осевая симметрия, а возникшие радиационные дефекты создают центрально симметричное поле. Пусть такая зона охватывает f_{AB} междоузельных позиций в катионной подрешетке и f_V междоузельных позиций в окрестности анионной вакансии. Будем считать, что радиационные дефекты не влияют на энергию кристалла, будем учитывать их наличие только в конфигурационной энтропии. В таком приближении выражение для изменения свободной энергии, приходящейся на один узел разупорядочивающейся подрешетки имеет вид:

$$\Delta F = \bar{E}_n(x_1 + x_2) - \varphi(x_1 - x_2)^2 + kT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + (1 - x_1 - x_2 - (f_{AB} + f_V)n_V) \ln(1 - x_1 - x_2 - (f_{AB} + f_V)n_V) - (x_1 + x_2) \ln f) \quad (3)$$

Решая систему уравнений для определения равновесных x_1, x_2 :

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial x_1} = \frac{\partial \Delta F}{\partial x_2} = 0 \quad (4)$$

имеем:

$$u = \frac{2f(1 - f_0u) \exp(-\beta)}{\sqrt{1 - z^2 + 2f \exp(-\beta)}} \quad (5)$$

$$\ln \frac{1 + z}{1 - z} = \frac{4\gamma\beta fz(1 - f_0u) \exp(-\beta)}{\sqrt{1 - z^2 + 2f \exp(-\beta)}} \quad (6)$$

где $\beta = \bar{E}_n/kT$, $\gamma = 2\varphi/\bar{E}_n$, $u = x_1 + x_2$, $z = (x_1 - x_2)/(x_1 + x_2)$, $f_0 = f_{AB} + f_V$. Анализируя (5), можно видеть, что концентрация неустойчивых пар u по сравнению с рассмотренным в [1, 2] необлученным кристаллом уменьшается в $(1 - f_0u)^{-1}$ раз.

Исследуем теперь влияние радиационных дефектов на температуры фазовых переходов. ФП II рода осуществляются при условии:

$$\frac{\partial f_1(z)}{\partial z} = \frac{\partial f_2(z)}{\partial z} \text{ при } z = 0 \quad (7)$$

где $f_1(z)$ и $f_2(z)$ - функции, стоящие в левой и правой части (6). Зависимости T_{c1} (температуры суперионного фазового перехода) и T_{c2} (температуры ФП, уничтожающего порядок в направлении рождения НП) следующие из (7) могут быть аппроксимированы выражениями:

$$T_{c1} = \frac{\bar{E}_n}{k \ln(2\gamma^2 f(1 - f_0u_V))} \quad (8)$$

$$T_{c2} = \frac{4\varphi^2(1 - f_0u_V)}{k\bar{E}_n}$$



При $T > T_{c1}$ происходит быстрый рост концентрации НП u . В температурном интервале $T_{c1} < T < T_{c2}$ в кристалле появляется спонтанная поляризация ($z \neq 0$), которая, в отличие от сегнетоэлектрической, создается не малыми статическими смещениями атомов, а преимущественным рождением короткоживущих неустойчивых пар в направлении самосогласованного поля таких же пар.

Зависимость температуры «сильного» ФП I рода от n_V получим из условия: $\Delta F=0$ при $u=(1 - f_0 u_V)$, $z=1$, $f_0 u_V \ll 1$.

$$T_c = T_{c0} + \frac{\varphi n_V (f_{AB} + f_V)}{k \ln f} \quad (9)$$

где T_{c0} - температура ФП в необлученном СИК.

Заключение и выводы.

Показано, что в модели НП облучение повышает температуру СИ ФП и понижает температуру высокотемпературного ФП II рода. Таким образом, в облученном СИК уменьшается область существования фазы упорядоченного возникновения НП. Нужно отметить, что если бы СИ ФП сопровождался ростом концентрации пар Френкеля, а не НП, облучение инициировало бы такой переход как любое воздействие, увеличивающее дефектность решетки.

Литература:

1. Решетняк Ю.Б. Модели фазовых переходов в суперионных кристаллах // Научные труды SWorld: международное периодическое научное издание. – Иваново: Научный мир, 2016. – Вып. 2(43). - Т. 7. – с. 21 - 29.
2. Забродский Ю.Р., Решетняк Ю.Б., Кошкин В.М. Термодинамика суперионного перехода в модели неустойчивых пар // ФТТ. – 1990. – т. 32. – №1. – с. 69-76.
3. Кошкин В.М., Забродский Ю.Р. Зона неустойчивости вакансии – атом в междоузлии // ФТТ. – 1974. – т. 16. - №11. – с. 3480-3483.
4. Кошкин В.М., Минков Б.И., Гальчинецкий Л.П., Кулик В.Н. Термодинамика неустойчивых пар вакансии – атом в междоузлии // ФТТ. – 1973. – т. 15. - №1. – с. 128-132.
5. Koshkin V.M., Galchinetskii L.P., Kulik V.N., Ulmanis U.A. Unstable equilibrium and radiation defects in solids // Sol. St. Com. – 1973. – v. 13. - №1. – p. 1-4.

References:

1. Reshetnyak Yu.B. (2016) Modeli fazovykh perekhodov v superionnykh kristallakh [Phase transition models in superionic crystals] in Naučnye trudy SWorld [Scientific works SWorld], issue 2 (43), vol.7, pp. 21 - 29.
2. Zabrodskii Yu.R., Reshetnyak Yu.B., Koshkin V.M. (1990) Termodynamika superionnogo perechoda v modeli neustoichivych par [Thermodynamics of the superionic transition in the model of unstable pairs] in Phizika tverdogo tela [Solid state physics], issue 1, vol.32, pp. 69-76.
3. Koshkin V.M., Zabrodskii Yu.R. (1974) Zona neustoichivosti vakansiya – atom v mezhdouzlii [The instability zone vacancy - an atom in the internode] in Phizika tverdogo tela [Solid state physics], issue 11, vol.16, pp. 3480-3483.



4. Koshkin V.M., Minkov B.I., Gal'chinetskii L.P., Kulik V.N. (1973) Termodinamika neustoichivyykh par vakansiya – atom v mezhdouzlii [Thermodynamics of unstable pairs vacancy - an atom in an internode] in Phizika tverdogo tela [Solid state physics], issue 1, vol.15, pp. 128-132.

5. Koshkin V.M., Galchinetskii L.P., Kulik V.N., Ulmanis U.A. (1973) Unstable equilibrium and radiation defects in solids in Sol. St. Com. issue 1, vol. 13, pp. 1-4.

Abstract. *In this article, we analyze the effect of radiation on the thermodynamics of superionic crystals (SIC) in a model that assumes a correlation in the location of the interstitial ion and the vacancy with which it is associated with birth. It is assumed that radiation defects do not introduce changes in the energy of the system and are taken into account only through configurational entropy. It was shown that irradiation should increase the temperature of the phase transition to the superionic state.*

Key words: *superionic conductors, phase transitions, point defects, ionic conductivity, irradiation, vacancy.*

Статья отправлена: 23.06.2020 г.

© Решетняк Ю.Б.