



УДК 538.9

HEAT CAPACITY OF SUPERIONIC CRYSTALS IN THE MODEL OF UNSTABLE PAIRS.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В МОДЕЛИ НЕУСТОЙЧИВЫХ ПАР.

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 температурная зависимость молярной теплоемкости суперионных кристаллов (СИК) в модели, предполагающей корреляцию в расположении междуузельного иона и вакансии, с которой он связан рождением. Рассмотрено поведение теплоемкости вблизи фазовых переходов.

Ключевые слова: суперионные проводники, фазовые переходы, точечные дефекты, неустойчивые пары, теплоемкость, вакансия.

Вступление.

В [1] 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:

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

где W – изменение энергии, приходящееся на один узел подвижной подрешетки, x_1, x_2 – относительные концентрации НП с противоположной ориентацией, $\varphi = \frac{1}{8} \mu q^2 \bar{r}^2 N, \mu$ – 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) [2,3].

В [1] показано, что существует три типа температурных зависимостей общей концентрации дефектов

$u = (x_1 + x_2)$ и параметра порядка $z = (x_1 - x_2)/(x_1 + x_2)$. Пусть $\beta = \bar{E}_n/kT$, $\gamma = 2\varphi/\bar{E}_n$. Тогда при $\gamma < (\beta_0 - 1)^{-1}$ (где β_0 – корень уравнения $\beta_0 - 2f \exp(-\beta_0) - 1 = 0$) СИ ФП отсутствует и z при любых температурах тождественно равен 0.

При $(\beta_0 - 1)^{-1} < \gamma < 3/\ln(4f)$ в системе происходят два ФП II рода при температурах T_{c1} и T_{c2} ($T_{c1} < T_{c2}$).

При $3/\ln(4f) < \gamma < 2$ в системе также осуществляются два ФП,



аналогичных предыдущему случаю, с тем отличием, что низкотемпературный ФП является фазовым переходом I рода, то есть параметр порядка и концентрация НП при ФП возрастают скачкообразно.

Рассмотрим поведение теплоемкости вблизи фазовых переходов (теплоемкость кристалла с малой концентрацией невзаимодействующих НП рассмотрена в [3]).

Основной текст.

Получим температурную зависимость молярной теплоемкости $C(T)$, обусловленной разупорядочением одной из подрешеток кристалла и соответственно ростом концентрации взаимодействующих НП:

$$C = nR \frac{dW}{d\beta} \frac{d\beta}{d(kT)} \quad (2)$$

где n – количество в одной молекуле атомов, составляющих разупорядоченную подрешетку, R – универсальная газовая постоянная. Запишем W в виде:

$$W = u\bar{E}_n - z^2 u^2 \varphi, \\ u = x_1 + x_2, z = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \quad (3)$$

где u – концентрация НП, z – параметр порядка (относительная разница концентраций НП, возникающих в противоположных направлениях). Минимизация (1) позволяет получить систему уравнений для u и z :

$$u = \frac{2f \exp(-\beta)}{(1-z^2)^{1/2} + 2f \exp(-\beta)} \quad (4a)$$

$$\ln \frac{1+z}{1-z} = \frac{4\gamma\beta f \exp(-\beta)}{(1-z^2)^{1/2} + 2f \exp(-\beta)} \quad (4b)$$

С учетом (4), (2) принимает вид:

$$C = nR \left(\frac{\partial W}{\partial \beta} + \frac{\partial W}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \beta} \right) \frac{d\beta}{d(kT)} \quad (5)$$

Дифференцирование в правой части (5) приводит к громоздким выражениям. Тем не менее, в некоторых случаях зависимость $C(T)$ имеет достаточно простой вид. В парафазе ($z = 0$):

$$C = nR \frac{2f \bar{E}_n^2 \exp(-\bar{E}_n/kT)}{(kT)^2 (1 + 2f \exp(-\bar{E}_n/kT))^2} \quad (6)$$

При $T < T_{c1}$ теплоемкость растет с температурой за счет экспоненциального множителя в числителе правой части (6), а при $T > T_{c2}$ – спадает из-за наличия T^2 в знаменателе. При $\gamma < (\beta_0 - 1)^{-1}$ график зависимости (6) представляет собой кривую с очень широким максимумом при температуре, определяемой уравнением:

$$\frac{\bar{E}_n - 2kT}{\bar{E}_n + 2kT} = 2f \exp\left(-\frac{\bar{E}_n}{kT}\right) \quad (7)$$

Такое поведение $C(T)$ интересно по следующей причине. В соответствии с широко используемой классификацией ионных кристаллов О'Кифа [4] класс III составляют соединения, в которых фазовый переход в суперионное состояние регистрируется по сильно размытому по температуре пику теплоемкости,



совпадающему с быстрым ростом ионной проводимости, при отсутствии структурных изменений в «жесткой» подрешетке. Можно предположить, что фазовых переходов в этих кристаллах (к ним относятся $SrCl_2$, K_2S , $PuAg_3J_6$ и др.) нет, а пик теплоемкости обязан своим существованием постепенному разупорядочению подрешетки с достаточно малой энергией образования НП.

Получим $C(T)$ в окрестности фазовых переходов II рода (высокотемпературного при любых γ и собственно суперионного при $(\beta_0 - 1)^{-1} < \gamma < 3/\ln(4f)$). Вблизи этих переходов, в СИ фазе $z \ll 1$, следовательно правую и левую часть (4б) можно разложить по степеням z , оставляя первые члены разложения. Зависимость $C(T)$ в таком случае приобретает вид:

$$C = \frac{2nR\beta^2 f \exp(-\beta)}{(1 + 2f \exp(-\beta))^2} (1 + 6f \exp(-\beta) \frac{4\gamma f \exp(-\beta) - 3 - \gamma - \gamma\beta}{(4f \exp(-\beta) - 1)^2} (2\gamma f \exp(-\beta) - 1)) \quad (8)$$

При $T > T_{c1}$ эта функция убывает, а при $T < T_{c2}$ - возрастает. Следствием приближения самосогласованного поля является тот факт, что теплоемкость в точке ФП II рода не превращается в бесконечность.

Очевидно, что для «сильных» СИ ФП I рода избыточная теплоемкость при $T \rightarrow T_{c1} + 0$ близка к нулю в силу малости производных $\frac{\partial w}{\partial \beta}$, $\frac{\partial z}{\partial \beta}$ в (5). Экспериментально измеренная избыточная теплоемкость вблизи «сильного» суперионного перехода I рода позволяет с помощью (6) сделать независимую оценку \bar{E}_n . В AgJ и Ag_2S она равна примерно [5] 8 Дж/моль·К и 7 Дж/моль·К соответственно, что при $f = 50$ приводит к $\bar{E}_n \approx 0,1$ эВ. Это значение близко к оценкам [1].

Заключение и выводы.

Показано, что предположение о высокой концентрации в суперионном состоянии неустойчивых пар вакансия – ион в междоузлии позволяет интерпретировать основные особенности температурной зависимости теплоемкости вблизи фазовых переходов в СИК разных типов. Сделана независимая оценка средней энергии образования неустойчивой пары в твердых электролитах.

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. Кошкин В.М., Забродский Ю.Р. Зона неустойчивости вакансия – атом в междоузлии // ФТТ. – 1974. – т. 16. - №11. – с. 3480-3483.
3. Кошкин В.М., Минков Б.И., Гальчинецкий Л.П., Кулик В.Н. Термодинамика неустойчивых пар вакансия – атом в междоузлии // ФТТ. – 1973. – т. 15. - №1. – с. 128-132.
4. O'Keefe M., Hyde B.H. The solid electrolyte transition and melting in salts // Phil. Mag. – 1976. – v. 33. – №2. – p. 219-224.



5. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Суперионные проводники. – М. : Наука, 1992 . – 283 с.

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. Koshkin V.M., Zbrodskii Yu.R. (1974) Zona neustoichivosti vakantsiya – atom v mezhdouzlii [The instability zone vacancy - an atom in the internode] in Fizika tverdogo tela [Solid state physics], issue 11, vol.16, pp. 3480-3483.

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

4. O'Keefe M., Hyde B.H. (1976) The solid electrolyte transition and melting in salts in Phil. Mag., issue 2, vol. 33, pp. 219-224.

5. Gurevich Yu.Ya, Kharkats Yu.I. (1992) Superionnye provodniki [Superionic conductors], Moskva [Moscow], Nauka [Science], p. 283.

Abstract. *It is shown that the assumption of a high concentration in the superionic state of unstable vacancy - ion pairs in the interstitial site makes it possible to interpret the main features of the temperature dependence of the heat capacity near phase transitions in solid electrolytes of different types. An independent estimate is made of the average energy of formation of an unstable pair in solid electrolytes.*

Key words: *superionic conductors, phase transitions, point defects, unstable pairs, heat capacity, vacancy.*

Статья отправлена: 31.01.2021 г.

© Решетняк Ю.Б.