

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

537.311:536.7

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ СУПЕРИОННЫХ
ПРОВОДНИКОВ****Ю. Я. Гуревич, Ю. И. Харкац****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	693
2. Термодинамика разупорядочения в ионных кристаллах	696
3. Фазовые переходы разупорядочения, обусловленные взаимодействием де- фектов	698
4. Полиморфные превращения, сопровождаемые разупорядочением	705
5. Экспериментальные данные по фазовым переходам в суперионных провод- никах	712
6. Эффект скачкообразного изменения ионной проводимости, индуцированного электрическим полем	715
7. Термодинамика доменных состояний в суперионных проводниках	719
8. Влияние давления на фазовые переходы и проводимость суперионных про- водников	721
9. Заключительные замечания	724
Цитированная литература	725

1. ВВЕДЕНИЕ

Суперионные проводники представляют собой особый класс веществ, привлекий в последние годы пристальное внимание весьма широкого круга исследователей. Поток научных работ, посвященных суперионным проводникам, исчисляется сейчас сотнями статей в год, и соответствующие публикации составляют заметную часть объема целого ряда ведущих физических и химических журналов. Необычные, во многом парадоксальные свойства этих веществ представляют интерес как с позиций фундаментальных проблем физики твердого тела и физической химии, так и в связи с чисто прикладными вопросами¹⁻¹⁷.

Одной из важнейших черт, отличающих суперионные проводники, является их аномально высокая ионная проводимость. Если ионная проводимость обычных твердых тел, например ионных кристаллов, при температурах, не слишком близких к точке плавления, не превосходит 10^{-8} — 10^{-9} (Ом·см)⁻¹, то ионная проводимость «хороших» суперионных проводников в тех же условиях составляет 10^{-1} — 1 (Ом·см)⁻¹ (для сравнения напомним, что значение электронной проводимости металлов — 10^4 — 10^6 (Ом·см)⁻¹). По порядку величины ионная проводимость суперионных проводников близка к значениям, характерным для расплавов и концентрированных растворов сильных электролитов; в соответствии с этим суперионные проводники называют также твердыми электролитами. Таким образом, речь идет о веществах, обладающих своеобразными гибридными

свойствами — проводимостью жидкого расплава или раствора и механической прочностью и упругостью твердого тела.

Бурное развитие исследований, связанных с суперионными проводниками, началось, по существу, в конце 60-х годов. Непосредственным импульсом к этому во многом послужил синтез соединения Ag_4RbI_5 ^{18,19} и его последующее использование в качестве твердого электролита в батареях, предназначенных для работы в космических условиях (преимущества: миниатюрность, механическая прочность, надежность). Соединение Ag_4RbI_5 , обладающее уже при -150°C высокой проводимостью по ионам серебра, которая достигает при комнатной температуре значений $\sim 0,3 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$, и сейчас является одним из «рекордсменов» среди суперионных проводников.

Вместе с тем, проблема суперионной проводимости возникла в физике задолго до синтеза указанного твердого электролита и имеет длительную историю. О существовании твердых кристаллических тел, обладающих значительной ионной проводимостью, было известно еще Фарадею. Последующие исследования в этой области связаны с именами Варбурга и Нернста^{20,21}, изучавших также керамические и стеклообразные твердые фазы. Наконец, важнейший вклад был внесен работами Тубанда и Лорентца, выполненными незадолго до первой мировой войны²². При изучении электрических свойств галогенидов серебра ими было установлено, что твердый иодид серебра AgI — в противоположность хлориду и бромиду — обладает чрезвычайно высокой ионной проводимостью в том твердом состоянии, которое теперь называют α -фазой. Высокопроводящее состояние образуется при 147°C и сопровождается скачкообразным увеличением ионной проводимости более чем на три порядка. Далее проводимость постепенно увеличивается, достигая значения $2,6 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ при 555°C , соответствующей температуре плавления кристалла, а затем вновь скачкообразно (примерно на 7%) понижается при плавлении. Описанное поведение, как показали позднейшие исследования^{13,23-28}, является типичным для целого ряда суперионных проводников, например MAg_4I_5 , (где $\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{CuI}$), Cu_2S , CaF_2 , YF_3 и т. д. (в последних двух соединениях суперионная проводимость обеспечивается анионами фтора).

В настоящее время синтезировано и изучено множество соединений, обладающих высокой ионной проводимостью, в которых носителями тока служат катионы натрия, калия, лития, анионы кислорода, галогенидов и т. д.^{16,29-33}. Существуют материалы, где подвижными являются одновременно ионы нескольких сортов³⁴⁻³⁷. Электронная проводимость суперионных проводников обычно пренебрежимо мала, однако имеются соединения (например, халькогениды серебра, некоторые бронзы), где она играет заметную роль. Круг вопросов, связанных с электронной проводимостью, рассмотрен в^{17,38-39}.

Температуры, при которых достигается высокая ионная проводимость ($\geq 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$) также отличаются значительным разнообразием. При этом полный температурный интервал суперионной проводимости, «покрываемый» всей совокупностью известных к настоящему времени суперионных проводников (многие десятки соединений), составляет более 1500°C . Некоторые примеры приведены на рис. 1.

Исходя из особенностей строения и характера ионной проводимости, суперионные проводники (твердые электролиты) можно, с известной степенью условности, разделить на несколько типов¹².

К первому типу — и именно ему ниже уделяется основное внимание — относятся кристаллы со структурным разупорядочением; таковы, в частности, твердые электролиты на основе AgI . Их отличительной чертой является существование определенной, характерной для каждого

вещества критической температуры, при которой происходит скачкообразное изменение ионной проводимости. Одновременно наблюдаются также аномалии в температурном поведении ряда термодинамических и кинетических характеристик¹⁻⁴. Указанные особенности обуславливаются, в конечном счете, скачкообразным разупорядочением — частичным или полным — подрешетки, образованной одним из сортов ионов. Другая подрешетка, т. е. объемная структура, образованная другим сортом (или сортами) ионов, сохраняет при этом «жесткость» и тем самым обеспечивает механическую прочность кристалла как целого. Качественные представления о «плавлении» одной из подрешеток впервые были высказаны еще в работе²²; в последние десятилетия благодаря исследованиям по рентгеноструктурному и нейтронографическому анализу суперинных проводников⁴⁰⁻⁴³, они получили убедительное подтверждение. Таким образом, кристаллы со структурным разупорядочением, которые мы будем называть суперинными кристаллами, могут находиться в двух качественно различных фазах. При температурах ниже критической они ведут себя подобно обычным ионным кристаллам (диэлектрическая фаза); при температурах выше критической они переходят в особое состояние — суперинное (электролитическая фаза). В указанном состоянии эти кристаллы и являются суперинными проводниками.

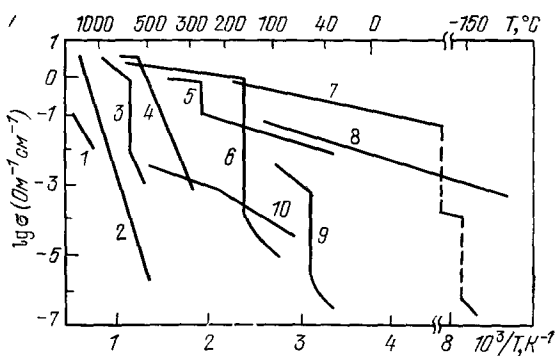


Рис. 1. Зависимости проводимости от температуры для различных суперинных проводников.

1 — $\text{ThO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, 2 — CaF_2 , 3 — Li_2SO_4 , 4 — PbF_2 ,
5 — Ag_3SI , 6 — AgI , 7 — RbAg_4I_5 , 8 — $\text{Na} = \beta = \text{Al}_2\text{O}_3$,
9 — Ag_2HgI_4 , 10 — CeF_3 .

Ко второму типу суперинных проводников относятся соединения, высокая ионная проводимость которых обусловлена большой концентрацией примесных ионов, активирующих разупорядочение структуры. Если, например, в кристаллическую решетку ZrO_2 вводится дополнительно CaO , то ионы Ca^{2+} встраиваются в подрешетку Zr^{4+} , а ионы O^{2-} достраивают кислородную подрешетку. Однако ввиду различия в зарядностях ионов кальция и циркония в таком смешанном кристалле обязательно возникают кислородные вакансии. В случае, если их достаточно много, существенно возрастает проводимость по ионам кислорода, получающим возможность двигаться от вакансий к вакансиям. Типичными твердыми электролитами с примесной разупорядоченностью могут служить соединения вида $\text{MO}_2 - \text{M}'\text{O}$ и $\text{MO}_2 - \text{M}''\text{O}_3$, где $\text{M} - \text{Zr, Hf, Ce}$; $\text{M}' - \text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{M}'' - \text{Sc, Y}$. В противоположность кристаллам со структурным разупорядочением соединения с примесным разупорядочением, обычно не обнаруживают резкого температурного скачка ионной проводимости, хотя она заметно растет с температурой.

Наконец, иногда к суперинным проводникам причисляют также аморфные стеклообразные тела, обладающие ионной проводимостью благодаря наличию электроактивных примесей⁴⁴⁻⁴⁵. Ряд кристаллических суперинных проводников обладает высокой ионной проводимостью и в аморфном состоянии (см., например,⁴⁶).

Таким образом, наблюдаемое скачкообразное изменение ионной проводимости суперинных кристаллов объясняется, в конечном счете, резким

изменением числа ионов в состояниях, где они обладают высокой подвижностью. Это изменение происходит в результате фазового перехода первого рода, сопровождающегося разупорядочением (плавлением) одной из подрешеток кристалла.

Из сказанного следует, что изучение особенностей термодинамики суперионных кристаллов является важной ступенью на пути к пониманию процессов, связанных с эффектом аномально высокой ионной проводимости твердых тел. Температурные фазовые переходы в суперионных кристаллах исследовались в значительном числе работ как экспериментального⁴⁷⁻⁵⁶, так и теоретического характера⁵⁷⁻⁶⁷. В результате к настоящему времени в этом направлении достигнуты значительные успехи, позволяющие говорить о возможности качественного, а в отдельных случаях и количественного описания происходящих явлений. Современному состоянию термодинамической теории структурного разупорядочения суперионных кристаллов и посвящен настоящий обзор.

2. ТЕРМОДИНАМИКА РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Основная отличительная характеристика суперионных проводников — аномально высокая ионная проводимость — тесно связана по своей природе с особенностями их термодинамического поведения. Поскольку ионная проводимость твердых тел осуществляется путем миграции точечных дефектов (например, ионов по междоузлиям), одним из основных факторов, определяющих проводимость, является концентрация таких дефектов. Она определяется из модельных термодинамических расчетов, впервые проведенных Френкелем⁶⁸⁻⁶⁹ для количественного описания ионной проводимости обычных ионных кристаллов.

Современные представления, используемые для трактовки термодинамических и кинетических свойств суперионных проводников, связаны с тем же кругом идей.

Свободная энергия кристалла представляется в виде двух слагаемых:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}^{(0)} + \mathcal{F}^{(d)}, \quad (1)$$

где $\mathcal{F}^{(0)}$ — свободная энергия идеального бездефектного кристалла и $\mathcal{F}^{(d)}$ — свободная энергия, связанная с разупорядочением. Величина $\mathcal{F}^{(d)}$ для кристаллов, характеризующихся жестким правильным остовом, образуемым одним сортом (или несколькими сортами) ионов и относительно разупорядоченным положением другого сорта ионов, записывается в виде^{7,76}

$$\mathcal{F}^{(d)}(n) = E(n) - T \ln \left[\frac{N_1!}{(N_1 - n)! n!} \times \frac{N_2!}{(N_2 - n)! n!} \right]; \quad (2)$$

здесь N_1 — число энергетически эквивалентных междоузельных положений; N_2 — число узлов разупорядочивающейся подрешетки (обычно $N_1 > N_2$) (рис. 2); n — число ионов, переместившихся из своих узлов в междоузлия (и образовавших тем самым дефекты Френкеля); T — абсолютная температура в энергетических единицах.

Рис. 2. Схематический вид энергетического рельефа для ионов в узлах и междоузельных позициях.

N_1, N_2 — числа узельных и междоузельных позиций, ω_1, ω_2 — соответствующие частоты.

Первое слагаемое в (2) есть энергия образования n дефектов; в простейшем случае $E = wn$, где $w > 0$ — энергия образования одного дефекта. Второе слагаемое соответствует конфигурационной энтропии S ; пер-

вый сомножитель в фигурных скобках есть число возможных способов расположения n пустых узлов (вакансий) среди полного числа N_2 узлов разупорядочивающейся подрешетки (для определенности — катионной); второй сомножитель — число возможных способов расположения n междоузельных ионов (катионов) в N_1 междоузлиях (для простоты здесь рассматривается лишь один сорт энергетически эквивалентных междоузельных положений, соответствующие обобщения см., например, в ⁴⁸). Равновесное значение n определяется условием минимума свободной энергии, т. е. из уравнения $\partial \mathcal{F} / \partial n = 0$.

В предположении, что $E(n) = wn$, и с учетом соотношения $\ln z! \approx z \ln z - z$ ($z \gg 1$) из (2) вытекает уравнение для n (уравнение состояния):

$$\frac{n^2}{(N_1 - n)(N_2 - n)} = e^{-w/T}, \quad (3)$$

используемое для описания концентрации дефектов в обычных ионных кристаллах. Уравнение (3) имеет лишь одно положительное решение $n(T)$, причем n монотонно возрастает с ростом T от нуля при $T = 0$ до N_2 при $T \rightarrow \infty$.

Изменение характера решеточных колебаний в результате перемещения катионов из узлов в междоузлия приводит к появлению дополнительного слагаемого в свободной энергии (2) вида $-nT \ln \chi$, причем вид функции $\chi(T)$ зависит от выбранной модели ^{70,72}. Если полагать, в частности, что $\omega_1^{(j)}$ и $\omega_2^{(j)}$ ($j = 1, 2, 3$) — частоты нормальных колебаний катионов соответственно в междоузлиях и узлах, и что $\omega_{1,2}^{(j)} \ll T$, после несложных вычислений получается ^{59,63}

$$\chi = \prod_j \frac{\omega_1^{(j)}}{\omega_2^{(j)}}.$$

Примем теперь во внимание, что междоузельные ионы и составленные ими узлы (вакансии) в общем случае взаимодействуют как между собой, так и «перекрестно» друг с другом. Имея в виду, что полное число взаимодействующих пар при этом пропорционально n^2 , и вводя безразмерную концентрацию $x = n/N_2$ ($0 \leq x \leq 1$), запишем, с учетом сказанного, энергию $E(n)$ в виде

$$E(x) = N_2 \left(wx - \frac{\lambda x^2}{2} \right); \quad (4)$$

здесь λ — феноменологическая константа, знак и величина которой определяются результирующим эффектом взаимодействий — возможно непрямым — ансамбля междоузельных ионов и вакансий в кристалле; $\lambda > 0$ соответствует эффективному притяжению, $\lambda < 0$ — эффективному отталкиванию *).

Выражение для свободной энергии, получающееся после подстановки (4) в (2), эквивалентно известному приближению Брэгга — Вильямса в теории сплавов ^{76,77} или приближению Кюри — Вейсса в теории магнетизма ⁷¹. Аналогичные по своему характеру приближения используются также при описании регулярных растворов ^{71,78}, адсорбции при наличии взаимодействия между частицами ⁷⁸⁻⁸¹, свойств жидких кристаллов ⁸² и т. д. Такого рода подход является достаточно эффективным при рассмот-

*) Анализ различных конкретных взаимодействий, формирующих λ , не входит в задачу настоящего обзора (см., например, ^{57,63}). Укажем лишь, что к эффективному притяжению приводит, в частности, учет упругих деформаций в кристалле при образовании дефектов ⁷³, а также перестройка его фононного спектра во втором порядке теории возмущений ^{74, 75}.

рении термодинамического поведения системы в целом, т. е. описания ее общего поведения в относительно широком интервале температур (хотя он требует уточнений для анализа узких температурных интервалов в непосредственной близости от особых точек^{83,84}).

Таким образом, из (2) и (4) для свободной энергии кристалла $\mathcal{F}^{(d)}$ получается следующее выражение^{63,64}:

$$\frac{\mathcal{F}^{(d)}}{N_2} \equiv F(x) = wx - \frac{\lambda x^2}{2} - T \left[-2x \ln x - (1-x) \ln(1-x) + x \ln \frac{\chi N_1}{N_2} + \left(x - \frac{N_1}{N_2} \right) \ln \left(1 - \frac{N_2 x}{N_1} \right) \right]. \quad (5)$$

Соответствующее уравнение состояния, получаемое из условия $\partial F / \partial x = 0$, имеет вид)

$$\frac{x^2}{(1-x) [(N_2/N_1) - x]} = \chi \exp \left(-\frac{w - \lambda x}{T} \right). \quad (6)$$

Сходные с (5), (6) соотношения, различающиеся несущественными для дальнейшего деталями, использовались в целом ряде работ^{57-62, 63, 65}. Сделаем в связи с указанными соотношениями, анализ которых проводится ниже, следуя^{63, 64}, еще одно замечание.

В^{65, 66} вместо (4) использовано выражение для энергии $E(x)$ вида

$$E(x) = N_2 \left(wx - \frac{\lambda f(x)}{2} \right) \quad (4')$$

где относительно $f(x)$ предполагается лишь, что при $x = 0$ $f(x) = f'(x) = 0$ и что $f(x)$ — монотонная функция в интервале $[0, 1]$. При этом оказалось, что в качественном отношении поведение системы с энергией вида (4') весьма сходно с получающимся в случае $f(x) = x^2$; соответственно можно полагать, что проводимый ниже анализ обладает достаточной степенью общности.

Уравнения (1), (5) и (6) содержат полную формулировку задачи о термодинамическом поведении суперионных кристаллов в рамках моделей типа используемых в теоретических работах⁵⁷⁻⁶⁶.

3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДЕФЕКТОВ

Предположим, следуя работам^{63, 64}, что $N_1/N_2 \gg 1$ и величина χ не зависит от температуры (как будет видно из дальнейшего. эти предположения не являются существенными). В этом случае всегда $N_1/N_2 \gg x$ и соотношения (5) и (6) принимают вид

$$F(x) = wx - \frac{\lambda x^2}{2} - T [x(1 + \ln v) - x \ln x^2 - (1-x) \ln(1-x)], \quad (7)$$

$$1 - x = v^{-1} x^2 e^{(w - \lambda x)/T}, \quad (8)$$

или

$$\frac{T}{\lambda} = \frac{\tilde{x} - x}{\ln [v(1-x)/x^2]}, \quad (9)$$

где $v \equiv \chi N_1/N_2$ и $\tilde{x} \equiv w/\lambda$. Поведение рассматриваемой системы полностью определяется двумя безразмерными параметрами v и \tilde{x} . Заметим, что, хотя $N_1/N_2 \gg 1$, благодаря фактору χ параметр v может изменяться в интервале от 0 до ∞ . Имея в виду, что величина λ , вообще говоря, может быть как положительной, так и отрицательной, \tilde{x} — изменяется в интер-

*) Если кристалл находится при постоянном давлении p , то величину w в (5) следует заменить на $h = w - p v_0$ — энтальпию образования дефекта; здесь v_0 — свободный объем образования дефекта. Отметим еще, что величина χ может быть представлена в виде $\chi = \exp(s_f/k)$, где s_f — энтропия образования дефекта, k — постоянная Больцмана.

вале $(-\infty, \infty)$. Таким образом, если ввести в рассмотрение плоскость параметров (\tilde{x}, v) , то каждой конкретной термодинамической системе (разупорядочиваемому кристаллу) отвечает некоторая точка в области $0 < v < \infty$, $-\infty < \tilde{x} < \infty$. Представляющие здесь наибольший интерес скачкообразные изменения x возможны лишь, если $\lambda > 0$, т. е. $0 < \tilde{x} < \infty$, т. е. в первом квадранте плоскости параметров (\tilde{x}, v) . Если полагать, что при достаточно низких температурах кристалл полностью упорядочен ($x \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$), то, как следует из (7), $\lambda/2 < w$, т. е. $1/2 < \tilde{x} < \infty$. Интервалу $0 < \tilde{x} < 1/2$ соответствует ситуация, когда при низких температурах величина x близка к единице. При $T \rightarrow \infty$ из (8) вне зависимости от значения \tilde{x} получаем $x_\infty/(1 - x_\infty) = v$, где $x_\infty = x(T \rightarrow \infty)$, причем $0 \leq x_\infty \leq 1$.

Проведем сперва качественный анализ поведения системы. Если $\lambda = 0$, то (8) совпадает с уравнением, получающимся из (3) с учетом замены $w \rightarrow w - T \ln \chi$ и условия $N_1/N_2 \gg 1$. При этом (а также при $\lambda < 0$) уравнение (8) имеет одно решение (рис. 3, а). При достаточно больших λ , однако, как видно из рис. 3, а уравнение (8) (или (9)) имеет три корня $\{x_1 \leq x_2 \leq x_3\}$ в интервале $0 \leq x \leq 1$. Если уравнение состояния имеет единственный корень, то свободная энергия, рассматриваемая как функция x (при фиксированном T), имеет один минимум при значении x , отвечающем этому корню (рис. 3, б). В случае трех корней функция $F(x)$ имеет два минимума в точках x_1 и x_3 и один максимум в точке x_2 . Кристалл находится в том из двух (x_1 и x_3) состояний, которому отвечает абсолютный минимум $F(x)$; состояние x_2 отвечает максимуму $F(x)$ и поэтому неустойчиво. При изменении T кривая $F(x, T)$ деформируется, так что при некоторых температурах $T = T_{tr}$ значение $F(x_1(T))$ оказывается равным $F(x_3(T))$. Последнее означает, что в системе осуществляется фазовый переход, в результате которого величина x скачком изменяется от x_1 к x_3 (или от x_3 к x_1).

Таким образом, необходимым условием перехода является возникновение точек перегиба у функции $F(x)$, чему соответствует появление корней у функции $\partial^2 F / \partial x^2$. Из (7) следует

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = -\lambda + T \left(\frac{2}{x} + \frac{1}{1-x} \right). \quad (10)$$

Из (10) вытекает, что значения λ/T , отвечающие появлению действительных корней уравнения $\partial^2 F / \partial x^2 = 0$, определяются неравенством $\lambda/T > \xi$, где $\xi = 3 + 2\sqrt{2}$; при $\lambda/T = \xi$ появляется единственный действительный корень $x = x_* = 2 - \sqrt{2}$. Числа ξ и x_* не зависят от параметров v и \tilde{x} и являются инвариантами задачи. Именно они определяют поведение

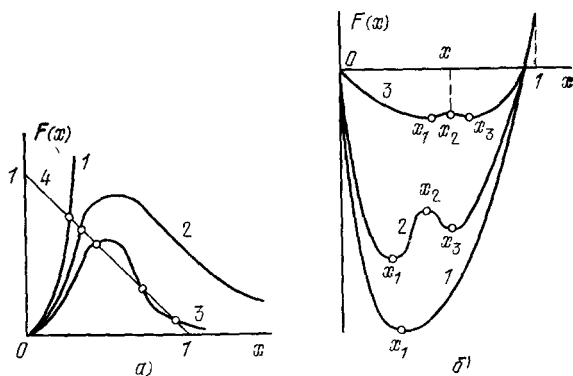


Рис. 3. Графическое решение уравнения состояния (8) (а) и соответствующая зависимость $F(x)$, даваемая (7) (б).

а) Функция $f(x) = x^2 v^{-1} \exp[(w - \lambda x)/T]$ ($1 - \lambda = 0, 2, 3 - \lambda > 0, 4 - \text{прямая } 1 - x$); б) 1 — единственное решение уравнения (8), 2, 3 — три решения уравнения состояния; $x_* = 2 - \sqrt{2}$.

системы в случае «слабых» переходов. Слабыми называются такие фазовые переходы, при которых скачкообразное изменение x невелико: $x_3 - x_1 \ll 1$. В этом случае, очевидно, все три корня уравнения состояния (8) близки друг к другу (см. рис. 3, б, кривая 3). Переход осуществляется, если кривая $F(x)$ симметрична относительно точки $x = x_*$ в ее окрестности: именно при этом, очевидно, $F(x_1) = F(x_3)$. Указанное условие требует выполнения равенства $\partial F / \partial x|_{x=x_*} = 0$, которое и определяет температуру T_{tr} слабого перехода

$$T_{tr}^{(w)} = \frac{\lambda(\tilde{x} - x_*)}{\ln(v/v_*)}, \quad (11)$$

где $v_* = x_*^2/(1 - x_*)$; численно $v_* = 2(\sqrt{2} - 1) \simeq 0,828$. Подстановка значения $T_{tr}^{(w)}$ в равенство $\lambda/T = \xi$ дает уравнение критической кривой в плоскости параметров (\tilde{x}, v)

$$v_w = v_* e^{\xi(\tilde{x} - x_*)}. \quad (12)$$

Слабые переходы реализуются при изменении температуры T в системах, изображающие точки которых расположены вблизи критической кривой (12); при этом, как легко убедиться, эти точки должны находиться левее ее, если $v > v_*$, и правее ее при $v < v_*$. «Зарождаясь» на этой кривой, слабые переходы «усиливаются» по мере удаления от нее вглубь соответствующей области (рис. 4).

Рассмотрим теперь «сильные» переходы, когда $x_1 \ll 1$, а $x_3 = 1 - \varepsilon$, причем $\varepsilon \ll 1$. Из (8) следует

$$x_1 = \sqrt{v} e^{-w/2T}, \quad x_3 = 1 - v^{-1} e^{(w-\lambda)/T}. \quad (13)$$

Из (13) видно, что сильные переходы могут реализоваться, если $\lambda \tilde{x}/2T \gg 1$, $\lambda(1 - \tilde{x})/T \gg 1$. В случае $x_1 \ll \varepsilon$, т. е. $1/2 < \tilde{x} < 2/3$, из (5) приближенно получается

$$\begin{aligned} F(x_1) &= -2Tx_1 + O(x_1^2), \\ F(x_3) &= \lambda\left(\tilde{x} - \frac{1}{2}\right) - T(1 + \ln v) + O(\varepsilon). \end{aligned} \quad (14)$$

С учетом того, что в точке перехода $F(x_1) = F(x_3)$, из (13) и (14) вытекает уравнение для температуры сильного перехода:

$$\lambda\left(\tilde{x} - \frac{1}{2}\right) = T_{tr}^{(s)}(1 + \ln v - 2\sqrt{v} e^{-\lambda \tilde{x}/2T_{tr}^{(s)}}). \quad (15)$$

Последний член в скобках в правой части (15) с необходимостью много меньше единицы, поэтому, если величина $1 + \ln v > 0$ не мала, (15) имеет единственное решение

$$T_{tr}^{(s, 1)} = \frac{\lambda[\tilde{x} - (1/2)]}{1 + \ln v}, \quad (16)$$

дающее температуру сильного перехода.

Вместе с тем если выполняется условие $0 < 1 + \ln v \ll 1$, то, как нетрудно видеть, при достаточно малых значениях разности $\tilde{x} - 1/2$ уравнение (15) имеет два решения (рис. 5). Первое из них приближенно дается (16), а второе — выражением

$$T_{tr}^{(s, 2)} = \frac{\lambda \tilde{x}}{2} \left(\ln \frac{2\sqrt{v}}{1 + \ln v} \right)^{-1}. \quad (17)$$

Как видно из рис. 5, с ростом величины $\tilde{x} - 1/2$ решения $T_{tr}^{(s, 1)}$ и $T_{tr}^{(s, 2)}$ приближаются друг к другу и сливаются, так что, начиная с некоторого

критического значения $\tilde{x} = \tilde{x}_{cr}(\nu)$, при котором $T_{tr}^{(s,1)} = T_{tr}^{(s,2)}$, решения отсутствуют.

Таким образом, если $0 < 1 + \ln \nu \ll 1$ и $1/2 < \tilde{x} < \tilde{x}_{cr}(\nu)$, в системе во всяком случае осуществляются два сильных перехода, разделенных температурным интервалом $\Delta T = T_{tr}^{(s,1)} - T_{tr}^{(s,2)}$.

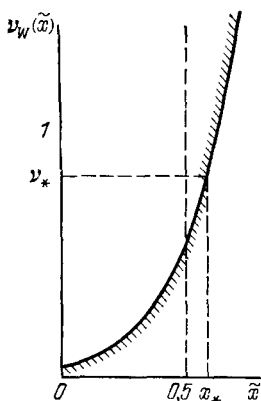


Рис. 4. Критическая кривая $\nu_w(\tilde{x})$ зарождения слабых переходов (штриховкой отмечены области, где реализуются слабые переходы).

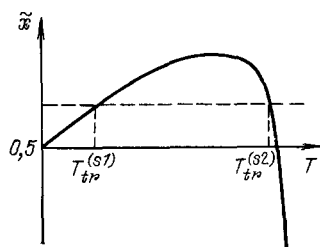


Рис. 5. Схема графического решения уравнения (15) в случае существования двух переходов.

Полученный на рассмотренном примере результат имеет принципиальное значение и относится к широкому классу термодинамических систем. В связи с этим остановимся на общем исследовании существования в системе двойных переходов^{87,88} (бипереходов).

При определенном значении параметров и температур имеются три функции $x(T)$, поэтому $F(T, x(T))$ представляет собой многозначную функцию T . Переходу соответствует пересечение двух кривых $F(T, x_1(T))$ и $F(T, x_3(T))$. Число пересечений определяет число переходов (см. рис. 6).

При анализе условий «зарождения» (или исчезновения) слабого перехода выше (см. (10) — (13)), по существу, использовалась система уравнений

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 F}{\partial x^3} = 0, \quad (18)$$

которая определяет критическую кривую $\nu_w(\tilde{x})$ в плоскости параметров, а также температуру, отвечающую зарождению (исчезновению) перехода на этой кривой. Приведенная система уравнений (18) вполне аналогична традиционно используемой при исследовании фазовых переходов первого рода в рамках единого уравнения состояния^{76,78,89}; при этом смысл величины x определяется спецификой системы. Одиночным фазовым переходам, условия зарождения которых описываются уравнениями (18), отвечает рис. 6, а.

Вместе с тем в принципе возможно зарождение (или исчезновение) пары переходов (рис. 6, б). Соответствующие условия определяются касанием двух ветвей кривой $F(x)$:

$$F(T, x_1(T)) = F(T, x_3(T)), \quad \frac{d}{dT} F(T, x_1(T)) = \frac{d}{dT} F(T, x_3(T)). \quad (19)$$

Два уравнения (19) совместно с уравнением состояния $\partial F/\partial x = 0$ определяют существенно другой по сравнению с (18) тип критических условий. Эти условия определяют критическую кривую (или кривые) $v_b(x)$ в плоскости параметров, а также температуру зарождения (или исчезновения) биперехода на этой кривой.

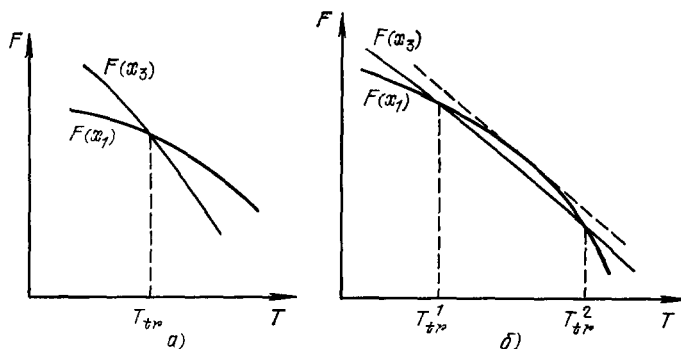


Рис. 6. Схематический вид зависимости $F(T)$, отвечающей решениям $x_1(T)$ и $x_3(T)$. а) Кривые $F(x_1)$ и $F(x_3)$ пересекаются один раз (T_{tr} — температура перехода), б) кривые $F(x_1)$ и $F(x_3)$ пересекаются дважды ($T_{tr}^{(1)}$ и $T_{tr}^{(2)}$ — температуры переходов; штриховые линии — кривые касаются, значения T_{tr} и T_{tr} сливаются).

Проведенное выше рассмотрение — см. (15) — (17) — иллюстрирует тот факт, что в изучаемой системе критические условия (19) могут реализоваться.

Подчеркнем, что в общем случае при анализе проблем, связанных с фазовыми переходами, следует учитывать возможность реализации сформулированных условий, отвечающих появлению в системе бипереходов (см., например, ⁹⁰).

Не останавливаясь здесь на детальном вычислении соответствующей критической кривой для рассматриваемой системы ^{63,64}, укажем лишь, что кривая зарождения (или исчезновения) бипереходов соединяет в плоскости параметров (\tilde{x}, v) точки, имеющие координаты (x_*, v_*) и $(1/2, e^{-1})$ (рис. 7).

Возможные зависимости $x(T)$ удобно анализировать, используя уравнение состояния в форме (9). Легко видеть, что функция $T(x)$ обращается в нуль в трех точках: $x = 0$, $x = 1$ и $x = \tilde{x}$. Таким образом, в области низких температур формально всегда имеются три решения уравнения (9); $x_1(T) \leq x_2(T) \leq x_3(T)$. При этом, если $\tilde{x} < 1$, то все они находятся в физическом интервале $[0, 1]$; если $\tilde{x} > 1$, то в интервале $[0, 1]$ находится одно решение. При достаточно высоких T , как легко видеть, всегда существует лишь одно решение, асимптотически стремящееся к значению x_∞ . Таким образом, происходит переход от трех решений при $T = 0$ к одному решению при $T = \infty$. Топологически это возможно в случае слияния каких-либо двух решений с ростом температуры, которые, таким образом, образуют замкнутую петлю (рис. 8).

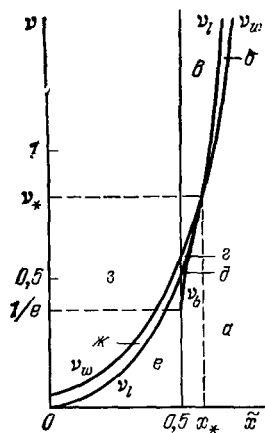


Рис. 7. Плоскость параметров (\tilde{x}, v) .

v_w, v_b, v_1 — критические кривые — см. (12), (19), (20).

Если $\tilde{x} < x_\infty$, то замкнутую петлю образуют решения x_1 и x_2 и она располагается под асимптотическим значением x_∞ ; если $\tilde{x} > x_\infty$, замкнутая петля отвечает решениям x_2 и x_3 и располагается над асимптотическим

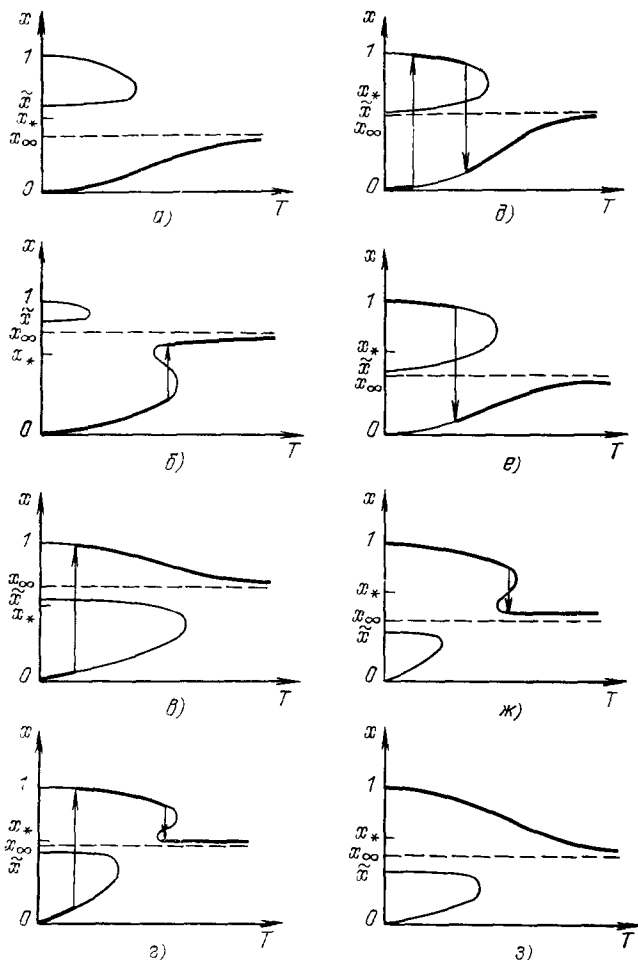


Рис. 8. Схематический вид возможных решений уравнения состояния и переходов между решениями.

Жирные линии — реализующиеся режимы, стрелки — переходы между ними.

значением $x = x_\infty$. Условие $\tilde{x} = x_\infty$, таким образом, описывает некоторую дополнительную характеристическую кривую на плоскости параметров (\tilde{x}, ν) . Как следует из (8), $x_\infty^2/(1 - x_\infty) = \nu$, поэтому уравнение кривой $x = x_\infty$ имеет вид

$$\nu_1 = \frac{\tilde{x}^2}{1 - \tilde{x}}. \quad (20)$$

При ν и \tilde{x} , располагающихся на плоскости параметров левее этой кривой, петля находится снизу, а правее этой кривой — сверху.

Дадим теперь полную картину поведения системы в плоскости параметров (\tilde{x}, ν) — рис. 7. Три критические кривые ν_w , ν_b и ν_1 и прямая $\tilde{x} = 1/2$ разбивают плоскость параметров на восемь областей.

В области a , располагающейся правее кривых v_w , v_b и прямой $x = 1/2$, переходы отсутствуют, и x монотонно возрастает от значения $x = 0$ при $T = 0$ к $x = x_\infty$ при $T \rightarrow \infty$. Этой области соответствует рис. 8, a , причем если $1/2 < \tilde{x} < 1$, петля располагается под значением $x = 1$, т. е. в физической области параметров, а если $\tilde{x} > 1$, то петля отсутствует. Хотя скачкообразное изменение $x(T)$ здесь отсутствует, наличие взаимодействия может существенно увеличить крутизну кривой $x(T)$ по сравнению с соответствующей кривой для обычных ионных кристаллов.

Пересекая кривую v_w , попадаем в область b (см. рис. 8, b); здесь реализуется один переход на S-образном участке нижней ветви кривой. Переход является слабым в непосредственной близости от кривой v_w (где зарождается S-образный участок) и усиливается по мере уменьшения \tilde{x} .

Отметим, что на самой кривой v_w рассматриваемые фазовые переходы первого рода вырождаются в фазовые переходы второго рода.

Пересекая кривую v_1 , которой соответствует переход петли вниз, попадаем в область c (см. рис. 8, c), ограниченную кривыми v_w , v_1 и прямой $\tilde{x} = 1/2$.

Скачок концентрации при фазовом переходе на S-образном участке (как, например, в области b) не может сопровождаться скачком через значение $x = x_\infty$ (хотя разность $x_3 - x_1$ при таком переходе не обязательно мала). В области c происходит фазовый переход с участием петлеобразных кривых. Такой переход в общем случае обязательно сопровождается скачком через значение $x = x_\infty$, и поэтому одно из состояний обязательно имеет концентрацию x , большую, чем x_∞ . Переходы, сопровождающиеся пересечением асимптоты, будем называть в соответствии с ⁹¹ суперпереходами. Таким образом, в области c реализуется один переход, являющийся суперпереходом; он может быть как сильным (когда \tilde{x} вблизи значения $1/2$), так и слабым (когда \tilde{x} вблизи x_* и v вблизи v_*).

Пересекая кривую v_w , переходим в область g . Поскольку справа от v_w возникает слабый переход, попадая в область g , «приобретаем» второй переход (рис. 8, g), связанный с появлением S-образного участка на верхней ветви кривой. Таким образом, в области g реализуются два перехода, причем один из них — суперпереход.

Пересекая кривую v_b , попадаем в область d между кривыми v_b , v_1 и прямой $\tilde{x} = 1/2$. Именно этой области соответствует ситуация, описываемая формулами (16) — (17), — два сильных перехода; в общем случае в области d реализуются два суперперехода (рис. 8, d). Наконец, пересекая кривую v_b , вновь попадаем в область a .

Из сравнения рис. 8, a и d видно, что кривые решений в областях a и d топологически эквивалентны, а два суперперехода (см. рис. 8, d) в области d сближаются по мере приближения к кривой v_a и оба исчезают при ее пересечении.

Обратимся к случаю $\tilde{x} \leq 1/2$. Как уже указывалось, при этом в области низких температур величина x близка к единице. В области e (см. рис. 8, e) кривые решений топологически эквивалентны кривым, соответствующим областям a и d (см. рис. 8, a , d), однако исходной теперь является точка $x = 1$. Поэтому с ростом температуры здесь реализуется один суперпереход, сопровождающийся скачкообразным уменьшением x . В области $ж$ (см. рис. 8, $ж$) осуществляется один переход на S-образном участке верхней кривой. Наконец, в области $з$ система при всех T находится на верхней кривой, и переходы отсутствуют.

Подчеркнем, что существование двойных переходов существенно связано с несимметрией рассматриваемой системы: число катионных узлов не равно числу эквивалентных междоузельных положений ($N_1 \neq N_2$). Когда $N_1 = N_2$ (симметричные системы), уравнение состояния (8) приводится к виду

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{v} \exp \left(-\frac{w-\lambda x}{2T} \right). \quad (21)$$

Этот частный случай подробно проанализирован в работе ⁹² и позднее в ⁵⁷. Легко убедиться, что значение x_* , соответствующее возникновению трех близких решений, оказывается в симметричной системе равным $x_* = 1/2$, и интервал значений $1/2 < \tilde{x} < x_*$, отвечающий возможности реализации двух переходов, отсутствует. Поэтому в симметричной системе переходы либо отсутствуют, либо существует единственный переход. Его температура — при любых значениях разности $x_3 - x_1$ — получается из (11) при подстановке $x_* = 1/2$, $v_* = 1$:

$$T_{tr}^{sym} = \frac{\lambda [\tilde{x} - (1/2)]}{\ln v}. \quad (22)$$

Рассмотренный случай $N_1 \gg N_2$ является «предельно несимметричным». Ясно, однако, что изложенные выше результаты сохраняются и в общем случае несимметрии $N_1 \neq N_2$ — уравнения (5) и (6).

Отметим еще, что своеобразное вырождение, которым обладает симметричная система $N_1 = N_2$, снимается также в случае отклонения от квадратичного закона взаимодействия $\lambda x^2/2$ ^{85,86}.

В работе ⁹³ в рамках сходных модельных предположений, рассматривалась термодинамика разупорядочения одной из подрешеток в несколько более общих предположениях; когда число разупорядочивающихся ионов может быть как меньше, так и больше числа низкоэнергетических позиций (узлов). По существу, та же модель рассматривалась позднее в работе ⁹⁴, а также в ⁹⁵, где подробно анализируются «слабые» переходы при частном значении параметров N_1/N_2 .

В работе ⁹⁶ теоретически анализировалось влияние примесей малой концентрации, создающих дополнительные энергетические уровни, на температуры фазовых переходов.

4. ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЕМЫЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕМ

В обсуждавшихся выше теоретических работах ^{57-66,85-88, 92-96} предполагалось, что в процессе разупорядочения одной из подрешеток определяющая роль принадлежит взаимодействию между дефектами, а подрешетка, сохраняющая «жесткость» кристалла, остается неизменной либо претерпевает изменение вторичного характера. Имеются экспериментальные указания (см., например, ^{13,97,98}), что в ряде случаев дело обстоит именно таким образом. Вместе с тем, существуют кристаллы, в которых перестройка жесткой подрешетки (полиморфный переход), происходящая одновременно с разупорядочением, играет, по-видимому, центральную роль ^{1,13}. Таким образом, процессы разупорядочения и полиморфного перехода в жесткой подрешетке в общем случае оказываются скоррелированными.

Обычная трактовка полиморфных переходов в кристаллах опирается на представления о взаимосвязанности перестройки решетки и фононного спектра кристалла как на физическую причину, обуславливающую переход ^{99,100}.

Именно, по мере нагревания кристалла увеличивается вклад в свободную энергию фононной подсистемы, так что при некоторой температуре становится термодинамически выгоден переход всего кристалла в другую, более высокоэнергетическую модификацию при одновременном «сбрасывании» энергии решеточных колебаний. Если, однако, полиморфный переход сопровождается существенным разупорядочением одной из подрешеток, можно полагать, что термодинамика перехода определяется именно процессом разупорядочения, а роль изменения фононного вклада в свободную энергию относительно невелика. Другими словами, возможны ситуации, когда полиморфные превращения, которые испытывает одна из подрешеток ионного кристалла, обуславливаются разупорядочением другой его подрешетки.

Рассмотрение фазовых переходов, протекающих по указанному механизму, проведено в работах ^{67,101}. Позднее по существу аналогичная идея была использована в работах ^{102,103}. Рассмотрим две кристаллические модификации (α и β), между которыми с изменением температуры осуществляется полиморфный переход *). Свободную энергию каждой модификации $\mathcal{F}_{\alpha,\beta}$ можно представить в соответствии с (1) в виде

$$\mathcal{F}_{\alpha,\beta} = \mathcal{F}_{\alpha,\beta}^{(0)} + \mathcal{F}_{\alpha,\beta}^{(d)}. \quad (23)$$

Предположим вначале, что взаимодействие в системе дефектов несущественно. Тогда величины $\mathcal{F}_{\alpha,\beta}^{(d)}$, входящие в (23), даются для каждой из модификаций соотношением (7), где $\lambda = 0$, $w = w_{\alpha,\beta}$ и $v = v_{\alpha,\beta}$, а величины $x_{\alpha,\beta}$, характеризующие степень разупорядочения каждой из модификаций — уравнениями, следующими из (8):

$$\frac{x_{\alpha}^2}{1-x_{\alpha}} = v_{\alpha} e^{-w_{\alpha}/T}, \quad \frac{x_{\beta}^2}{1-x_{\beta}} = v_{\beta} e^{-w_{\beta}/T}. \quad (24)$$

Используя (24) и (7) при $\lambda = 0$, выражения для $F_{\alpha,\beta} \equiv \mathcal{F}_{\alpha,\beta}^{(d)}/N_2$ можно переписать в виде

$$F_{\alpha,\beta} = T [\ln(1 - x_{\alpha,\beta}) - x_{\alpha,\beta}]. \quad (25)$$

Величины $x_{\alpha,\beta}$ определяются уравнениями (24), и потому $F_{\alpha,\beta}$ зависит от $w_{\alpha,\beta}$ и $v_{\alpha,\beta}$.

Полиморфный переход между различными модификациями кристалла осуществляется при условии равенства свободных энергий $\mathcal{F}_{\alpha} = \mathcal{F}_{\beta}$. Это условие с учетом (23) можно записать в виде

$$\mathcal{F}_{\beta}^{(d)} - \mathcal{F}_{\alpha}^{(d)} = \mathcal{F}_{\alpha}^{(0)} - \mathcal{F}_{\beta}^{(0)} \equiv \delta\mathcal{F}^{(0)}. \quad (26)$$

При $T \rightarrow 0$ величина $\delta\mathcal{F}^{(0)}$ определяется разностью внутренних энергий α и β кристаллических модификаций, которые обусловлены чисто структурными факторами. В общем случае при $T \neq 0$ величины $\mathcal{F}_{\alpha,\beta}^{(d)}$ содержат вклад фононных составляющих и потому зависят от температуры. Это обстоятельство и приводит обычно к полиморфным превращениям в типичных ионных кристаллах. С другой стороны, могут существовать соединения — в частности, суперионные кристаллы — в которых разность $\mathcal{F}_{\alpha}^{(0)} - \mathcal{F}_{\beta}^{(0)}$ оказывается весьма слабой функцией температуры (что во всяком случае выполняется при достаточно низких температурах).

Имея в виду рассмотрение полиморфных переходов в условиях, когда изменение вклада фононных составляющих при $\alpha - \beta$ превращении несущественно, а переход обуславливается, в первую очередь, разупо-

*) Для дальнейшего несущественно и потому не фиксируется, каким именно индексом (α и β) обозначается низкотемпературная модификация кристалла

рядочением, будем полагать, что

$$\delta \mathcal{F}^{(0)} = \mathcal{F}_{\alpha}^{(0)} - \mathcal{F}_{\beta}^{(0)} = N_2 \Delta, \quad (27)$$

где Δ — константа, не зависящая от температуры.

Таким образом, из (26) с учетом (25) следует, что в точке перехода имеет место соотношение

$$T_{tr}^{(p)} \left[\ln \frac{1-x_{\beta}}{1-x_{\alpha}} - (x_{\beta} - x_{\alpha}) \right] = \Delta. \quad (28)$$

Уравнения (24) совместно с (28) дают возможность определить температуру $T_{tr}^{(p)}$ полиморфного перехода, сопровождающегося разупорядочением, и концентрации x_{β} ($T_{tr}^{(p)}$) и x_{α} ($T_{tr}^{(p)}$) междоузельных катионов до и после перехода.

Согласно (24), функции $x_{\alpha, \beta}(T)$ монотонно возрастают с ростом T от $x = 0$ при $T = 0$ до $x_{\alpha, \beta}^{\infty}$ при $T = \infty$. Поскольку, далее, как следует

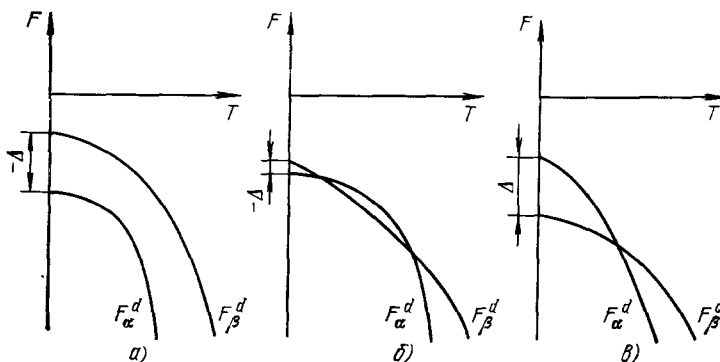


Рис. 9. Схематическое изображение взаимного расположения кривых $F_{\alpha}(T)$ и $F_{\beta}(T)$.

Для определенности $w_{\alpha} > w_{\beta}$, $v_{\alpha} > v_{\beta}$. а) Переходы отсутствуют, б) существуют два перехода, в) единственный переход.

из (25), функции $F_{\alpha, \beta}$ монотонно убывают с ростом $x_{\alpha, \beta}$, то $F_{\alpha, \beta}$ являются монотонно убывающими функциями температуры. Если, в частности, $x_{\alpha}^{\infty} > x_{\beta}^{\infty}$ (чему соответствует $v_{\alpha} > v_{\beta}$), то при $T \rightarrow \infty$ кривая $F_{\alpha}(T)$ имеет более крутой наклон, чем кривая $F_{\beta}(T)$. Потому, если $\Delta > 0$, то обязательно имеется — и притом единственное — пересечение кривых $F_{\alpha}(T) + \Delta$ и $F_{\beta}(T)$, чему соответствует существование единственного решения системы уравнений (24) и (28) — см. рис. 9. Аналогичным образом существует единственное решение, если $v_{\alpha} < v_{\beta}$ и $\Delta < 0$.

Очевидно, что при произвольном соотношении между параметрами системы топологически возможны три ситуации: кривые $F_{\alpha}(T)$ и $F_{\beta}(T)$ не пересекаются; пересекаются один раз; пересекаются дважды (рис. 9).

Этому соответствует отсутствие решений (переходов), существование одного решения (перехода) либо существование двух переходов.

Детальное исследование вопроса с привлечением критических условий (19) проведено в ⁶⁷. Как и ранее, систему в зависимости от значений Δ , $v_{\alpha, \beta}$ и $w_{\alpha, \beta}$ оказывается удобным характеризовать точкой на некоторой плоскости параметров, причем эта плоскость разбивается характеристическими кривыми на отдельные области. В принципе выбор такого рода плоскости неоднозначен и определяется вопросами удобства. Если, в частности, ввести плоскость параметров $(v_{\alpha} - v_{\beta}, \Delta)$, то оси координат ограничивают области существования единственных переходов и яв-

ляются, таким образом, характеристическими кривыми (рис. 10). Область существования двух переходов ограничена осями координат и критической кривой, исходящей из точки $\Delta_0 = x_\infty (w_\beta - w_\alpha)$ на оси Δ (где $x_\alpha^\infty = x_\beta^\infty = x_\infty$) и асимптотически приближающейся к оси $v_\alpha - v_\beta$. Аналитические выражения для описания формы кривой двойных переходов содержатся в ⁶⁷.

Остановимся более подробно на термодинамических характеристиках отдельного перехода (под «отдельным» понимается либо единственный, либо

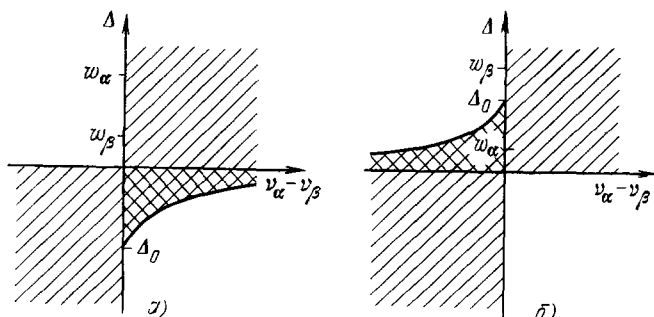


Рис. 10. Плоскость параметров $(v_\alpha - v_\beta, \Delta)$.

а) $w_\alpha > w_\beta$, б) $w_\alpha < w_\beta$. В незаштрихованных областях переходы отсутствуют. В областях с однократной штриховкой существует единственный переход, с двойной штриховкой — два перехода.

один из пары переходов). Температура T_p находится подстановкой решений $x_{\alpha,\beta}$ уравнений (24) в (28). Решения получающегося трансцендентного уравнения в наиболее важных предельных случаях находятся в явной форме.

Если энергия перестройки решетки относительно велика ($|\Delta| > w_{\alpha,\beta}$), то переход осуществляется в области относительно высоких температур ($T > w_{\alpha,\beta}$), где $x_{\alpha,\beta}$ приближенно равны своим асимптотическим значениям $x_{\alpha,\beta}^\infty$. В этом случае для $T_{tr}^{(p)}$ получается

$$T_{tr}^{(p)} = \Delta \left[\ln \frac{1 - x_\beta^\infty}{1 - x_\alpha^\infty} - (x_\beta^\infty - x_\alpha^\infty) \right]^{-1}. \quad (29)$$

Температура $T_{tr}^{(p)}$ положительна (и потому описывает реальный переход), когда $\Delta > 0$ и $x_\alpha^\infty > x_\beta^\infty$ и когда $\Delta < 0$ и $x_\alpha^\infty < x_\beta^\infty$. Рассматриваемый высокотемпературный переход осуществляется, в основном, за счет энтропийных членов ($-T\bar{S}_{\alpha,\beta}$) в свободных энергиях α - и β -модификаций. Подчеркнем, что степень разупорядочения при этом может меняться весьма значительно. В частности, если $x_\alpha^\infty \ll 1$, а $x_\beta^\infty \lesssim 1$ (или $x_\alpha^\infty \lesssim 1$, а $x_\beta^\infty \ll 1$), в выражении (29) можно положить $x_\alpha^\infty = 0$ (или $x_\beta^\infty = 0$). В пределе $x_\beta^\infty \rightarrow 1$, согласно (24) и (29), в случае $\Delta < 0$ имеем

$$T_{tr}^{(p)} = \frac{|\Delta|}{1 + \ln v_\beta}. \quad (30)$$

Выражение (30) является аналогом приведенного выше выражения (16) для температуры сильного перехода $T_{tr}^{(s,1)}$ при разупорядочении, обусловленном взаимодействием между дефектами в отсутствие перестройки жесткой подрешетки.

Если энергия перестройки Δ невелика ($|\Delta| < w_{\alpha,\beta}$), то переход осуществляется при относительно низких температурах $T_{tr}^{(p)} < w_{\alpha,\beta}$.

При этом $x_{\alpha, \beta} \approx \sqrt{v_{\alpha, \beta}} \exp(-w_{\alpha, \beta}/2T)$. Если положить для определенности $\Delta < 0$ и $w_{\alpha} > w_{\beta}$, так что $x_{\beta} \gg x_{\alpha}$, из (28) следует

$$2T_{\text{tr}}^{(p)} \sqrt{v_{\beta}} e^{-w_{\beta}/2T_{\text{tr}}^{(p)}} = -\Delta.$$

Приближенным решением этого уравнения служит

$$T_{\text{tr}}^{(p)} = \frac{w_{\beta}}{2 \ln(w_{\beta} \sqrt{v_{\beta}} / |\Delta|)}. \quad (31)$$

Общая картина зависимости концентрации разупорядоченных ионов от температуры (для определенности для случая $w_{\alpha} > w_{\beta}$) при различных значениях $v_{\alpha} - v_{\beta}$ и Δ представлена на рис. 11. Как видно из рис. 11,

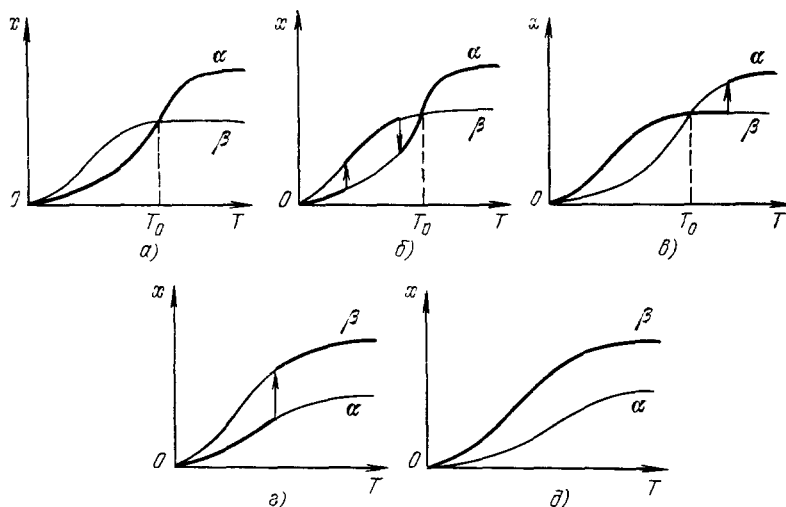


Рис. 11. Типичные зависимости концентраций междуузельных ионов $x_{\alpha, \beta}$ от температуры T и схемы полиморфных переходов ($w_{\alpha} > w_{\beta}$).

Жирные линии — реализующиеся режимы, стрелки — переходы между ними. Случаям $a - e$) соответствуют случаи $a - e$) на рис. 9.

зависимости $x_{\alpha}(T)$ и $x_{\beta}(T)$ могут либо пересекаться (рис. 11, $a - e$ — полуплоскость $v_{\alpha} > v_{\beta}$ на рис. 10, a), либо не пересекаться (рис. 11, z, d — полуплоскость $v_{\alpha} < v_{\beta}$ на рис. 10, a). Двойные переходы реализуются, только если кривые $x_{\alpha}(T)$ и $x_{\beta}(T)$ пересекаются, причем температуры обоих переходов ниже температуры пересечения $T_0 = (w_{\alpha} - w_{\beta}) / \ln(v_{\alpha}/v_{\beta})$. Одинарные полиморфные переходы реализуются как в отсутствие, так и при наличии пересечения кривых $x_{\alpha}(T)$ и $x_{\beta}(T)$, причем в последнем случае температура перехода обязательно выше T_0 . Температура одиночного перехода (см. рис. 11, e, z) дается формулами (29) (в частном случае (30)), если величина $|\Delta|$ достаточно велика, или формулой (31), если величина $|\Delta|$ достаточно мала). В случае биперехода (рис. 11, b) более низкая температура при малых $|\Delta|$ также дается формулой (31), а более высокая близка к температуре T_0 .

Таким образом, полиморфные переходы могут быть тесно связаны с разупорядочением одной из подрешеток кристалла. В случае «обычных» кристаллов основным наблюдаемым эффектом является именно полиморфный переход при относительно малом изменении ионной проводимости. В случае суперионных кристаллов основным эффектом может оказаться сильное скачкообразное изменение ионной проводимости, сопровождающееся полиморфным переходом.

Остановимся теперь кратко на том, какие дополнительные особенности возникают в фазовых переходах, сопровождающихся разупорядочением, в условиях, когда оба рассмотренных выше фактора — взаимодействие между точечными дефектами и перестройка жесткой подрешетки — вносят сопоставимый термодинамический вклад в формирование таких переходов¹⁰¹.

Используя для каждой из модификаций α и β уравнение состояния (6) с соответствующим значением параметров $N_{1,2}$, χ , w и λ , выражение для свободной энергии разупорядочения (5) в этих модификациях можно переписать в виде

$$F_{\alpha, \beta} = \frac{\lambda_{\alpha, \beta} x_{\alpha, \beta}^2}{2} + T \left\{ \ln (1 - x_{\alpha, \beta}) + \left(\frac{N_1}{N_2} \right)_{\alpha, \beta} \ln \left[1 - x_{\alpha, \beta} \left(\frac{N_2}{N_1} \right)_{\alpha, \beta} \right] \right\}. \quad (32)$$

Функция $F_{\alpha, \beta}$ зависит от T и параметров системы не только явно, но и через $x_{\alpha, \beta}$, согласно уравнению (6). Полиморфный переход между α - и β -модификациями осуществляется при выполнении условия (26). Теперь, однако, следует иметь в виду, что при определенных условиях (подробно обсуждавшихся в разделе 3) уравнение состояния в каждой из модификаций может иметь три решения $0 \leq x_1 \leq x_2 \leq x_3 \leq 1$, два из которых — x_1 и x_3 — соответствуют минимумам $F_{\alpha, \beta}$, рассматриваемой как функции x , а среднее решение x_2 — максимумам $F_{\alpha, \beta}$ и потому неустойчиво. Разупорядочению без изменения структуры жесткой подрешетки (фазовый переход в пределах одной модификации) соответствуют условия

$$F_{\alpha} (x_{\alpha 1} (T)) = F_{\alpha} (x_{\alpha 3} (T)) \quad \text{и} \quad F_{\beta} (x_{\beta 1} (T)) = F_{\beta} (x_{\beta 3} (T)).$$

Переходы, сопровождающиеся изменением кристаллической модификации, осуществляются при температурах, определяемых из решения какого-либо из следующих уравнений:

$$F_{\alpha} [x_{\alpha 1} (T), T] = F_{\beta} [x_{\beta 3} (T), T], \quad (33a)$$

$$F_{\alpha} [x_{\alpha 3} (T), T] = F_{\beta} [x_{\beta 1} (T), T], \quad (33б)$$

$$F_{\alpha} [x_{\alpha 1} (T), T] = F_{\beta} [x_{\beta 1} (T), T], \quad (33в)$$

$$F_{\alpha} [x_{\alpha 3} (T), T] = F_{\beta} [x_{\beta 3} (T), T], \quad (33г)$$

где $F_{\alpha, \beta}$ определяются (23) с учетом (32).

Из (23), (32) и (33) следует общее уравнение для температуры полиморфных переходов с разупорядочением:

$$T_{tr}^{(p)} \left\{ \ln \frac{1 - x_{\beta}}{1 - x_{\alpha}} + \left(\frac{N_1}{N_2} \right)_{\beta} \ln \left[1 - x_{\beta} \left(\frac{N_2}{N_1} \right)_{\beta} \right] - \right. \\ \left. - \left(\frac{N_1}{N_2} \right)_{\alpha} \ln \left[1 - x_{\alpha} \left(\frac{N_2}{N_1} \right)_{\alpha} \right] \right\} - \\ - \frac{\lambda_{\alpha} x_{\alpha}^2}{2} + \frac{\lambda_{\beta} x_{\beta}^2}{2} = \delta \mathcal{F}^{(0)} / N_2. \quad (34)$$

Входящие в (34) функции $x_{\alpha, \beta} (T)$ являются решениями ($x_{\alpha 1}$ или $x_{\alpha 3}$ и $x_{\beta 1}$ или $x_{\beta 3}$) уравнения (6) для соответствующей модификации.

Предположим, что происходит полиморфный переход между α и β модификациями, причем относительная степень разупорядочения в β -модификации выше, чем в α -модификации — случай (33а). Полагая, что

$x_{\alpha 1} \ll 1$, а $x_{\beta 2} = 1 - \varepsilon_{\beta}$, причем $\varepsilon_{\beta} \ll 1$, и используя (13) из (34) для температуры $T_{tr}^{(p)}$ полиморфного перехода ($\alpha \rightarrow \beta$ или $\beta \rightarrow \alpha$), имеем¹⁰¹

$$T_{tr}^{(p)} = \frac{[\omega_{\beta} - (\lambda_{\beta}/2)] - (\delta \mathcal{F}^{(0)}/N_2)}{\eta_{\beta}}, \quad (35)$$

где

$$\eta_{\beta} \equiv \ln \left[\chi_{\beta} \left(\frac{N_1}{N_2} \right)_{\beta} \right] + \left[1 - \left(\frac{N_1}{N_2} \right)_{\beta} \right] \ln \left[1 - \left(\frac{N_1}{N_2} \right)_{\beta} \right].$$

Формула (35) является обобщением (16) и переходит в нее, когда величина $\delta \mathcal{F}^{(0)}/N_2$ мала и $(N_1/N_2) \gg 1$.

Схематический вид зависимости величин x_{α} и x_{β} от температуры представлен на рис. 12.

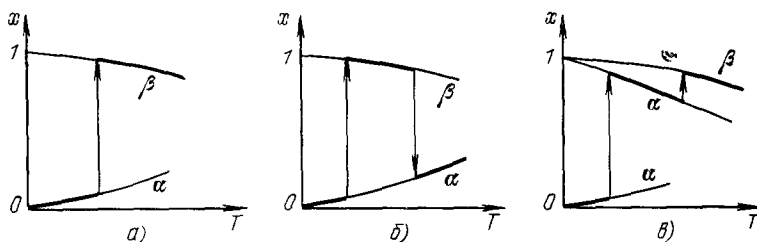


Рис. 12. Возможные зависимости $x_{\alpha, \beta}$ от температуры T при «сильных» полиморфных переходах с учетом взаимодействия между дефектами.

Жирные линии — реализующиеся режимы, стрелки — переходы между ними. а) Единственный переход, б) бипереход, в) два последовательных перехода.

Как и ранее — см. (17) — при некоторых значениях параметров в кристалле может реализоваться пара генетически связанных полиморфных переходов (бипереход), развивающихся по схеме $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ — см. рис. 12, б.

Случай (33б) полностью аналогичен (33а). В частности, соответствующая температура получается из (35) путем замены $\beta \rightarrow \alpha$.

В случае (33в), если $x_{\alpha, \beta} \ll 1$, то члены, описывающие взаимодействие между дефектами в каждой модификации (пропорциональные $x_{\alpha, \beta}^2$) могут быть отброшены. Соответственно поведение кристалла аналогично рассмотренному в предыдущем разделе. Наконец, случай (33г) также может быть легко проанализирован¹⁰¹ в предположении, что $x_{\alpha, \beta} = 1 - \varepsilon_{\alpha, \beta}$, причем $\varepsilon_{\alpha, \beta} \ll 1$. Не останавливаясь здесь на этом подробнее, укажем лишь, что в двух последних случаях, как и в первых двух, скачкообразное изменение фактического числа междоузельных ионов, вообще говоря, отнюдь не мало. В частности, если $N_{2\alpha} \neq N_{2\beta}$, то, хотя $x_{\alpha} \approx x_{\beta} \approx 1$, величины $n_{\alpha} = N_{2\alpha}x_{\alpha}$ и $n_{\beta} = N_{2\beta}x_{\beta}$ могут различаться весьма существенно.

Полиморфному переходу может предшествовать скачкообразное разупорядочение в пределах низкотемпературной модификации. В этом случае в результате полиморфного перехода возможно дополнительное разупорядочение, так что общая форма температурной зависимости концентрации междоузельных ионов представляет кривую с двумя «ступенями» (см. рис. 12, в). Такой вид зависимости $x(T)$ качественно отличается от рассмотренных выше.

Наконец, в рамках общей схемы (см. (33) и (34)) можно показать, что при определенных значениях параметров в кристалле реализуются три скоррелированных полиморфных перехода, происходящих в последовательности $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ или $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДАМ В СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ

Для наиболее последовательного сопоставления выводов теории с экспериментом необходимы данные по температурной зависимости избыточной, связанной с разупорядочением теплоемкости в окрестности фазовых переходов в суперионных проводниках. Многочисленные изме-

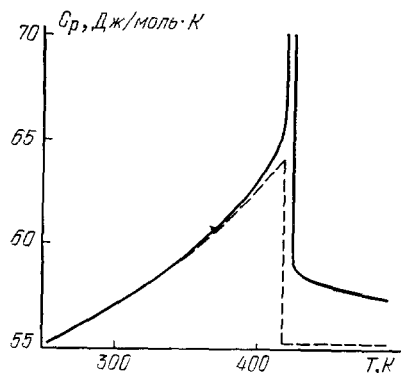


Рис. 13. Сопоставление экспериментальных и теоретических кривых теплоемкости разупорядочения в Ag_2S ⁶².

рения температурного хода ионной проводимости, сопровождающейся ее скачкообразным изменением, также дают возможность делать заключения об особенностях термодинамического поведения этих материалов.

Из различных теоретических моделей можно получить зависимость концентрации $x(T)$ и с ее помощью вычислить значение теплоемкости разупорядочения. Следует отметить, что экспериментально измеряемая теплоемкость складывается из теплоемкости бездефектного кристалла и «избыточной» теплоемкости, связанной с разупорядочением. Соответственно при обработке экспериментальных данных для нахождения этой избыточной теплоемкости необходимо провести вычитание

вклада теплоемкости бездефектного кристалла. Обычно это осуществляется путем выбора определенной модели для описания фононного спектра (см., например, ⁴⁸).

В рамках модели разупорядочения, обусловленного взаимодействием между дефектами, для теплоемкости при постоянном объеме C_V , отнесенной к одной частице, имеем *) ^{62, 93}

$$C_V = k \left(\frac{w}{T} \right)^2 \left(1 - \frac{\lambda x}{w} \right) \left[\frac{2m + (m+1)x}{x(1-x)(m-x)} - \frac{\lambda}{T} \right]^{-1}. \quad (36)$$

Здесь k — постоянная Больцмана и $m \equiv N_1/N_2$. Приведенное выражение значительно упрощается в случае сильных переходов; полагая, кроме того, что $m \gg 1$, из (36) получаем

$$C_V = \begin{cases} \frac{k}{2} \left(\frac{w}{T} \right)^2 \nu^{1/2} e^{-w/2T}, & T < T_{tr}^{(s)}, \\ k \frac{(w-\lambda)^2}{T^2} \nu^{-1} e^{(w-\lambda)/T}, & T > T_{tr}^{(s)}. \end{cases} \quad (36')$$

Первая попытка обработки по формулам (36') экспериментальных данных ⁴⁸ по теплоемкости суперионного проводника Ag_4RbI_5 в окрестности фазового перехода при 122 К была предпринята в работе ⁶¹. В работе ⁶² с помощью формулы (36) аналогичная обработка проводилась для ряда суперионных проводников — AgI , Ag_4RbI_5 , Ag_2S и других. В качестве примера на рис. 13 приведено сопоставление теоретической — по (36) — и экспериментальной кривых C_V для AgI . Как видно из рис. 13, а также аналогичных данных по другим материалам, удается удовлетворительно согласовать низкотемпературные области зависимостей $C_V(T)$.

*) Значение C_p в соответствии со сказанным ранее — см. сноску на с. 698 — получается заменой w на h . Фактически для твердых тел величины C_p и C_V различаются весьма мало.

Расхождения в области температур после фазового перехода связаны, по-видимому, с тем, что одновременно с разупорядочением осуществляется полиморфный переход, дающий вклад в скачок C_V при $T = T_{tr}^{(s)}$.

Обработка данных по теплоемкости в окрестности перехода при 122K в Ag_4RbI_5 с помощью модели полиморфного превращения, но без учета

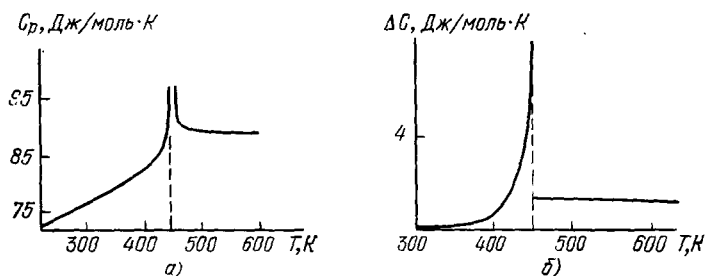


Рис. 14. Сопоставление экспериментальной (а) и теоретической (б) кривых теплоемкости разупорядочения в AgI ¹⁰³.

взаимодействия дефектов (см. гл. 4) проведена в¹⁰⁴. Теплоемкость разупорядочений C_V , согласно этой модели, описывается следующим из (24) и (25) соотношением

$$(C_V)_{\alpha, \beta} = k \frac{w_{\alpha, \beta} x_{\alpha, \beta} (1 - x_{\alpha, \beta})}{T^2 (2 - x_{\alpha, \beta})}. \quad (37)$$

На рис. 14, взятом из работы¹⁰³, представлена обработка данных, иллюстрирующая качественное соответствие теории и эксперимента для

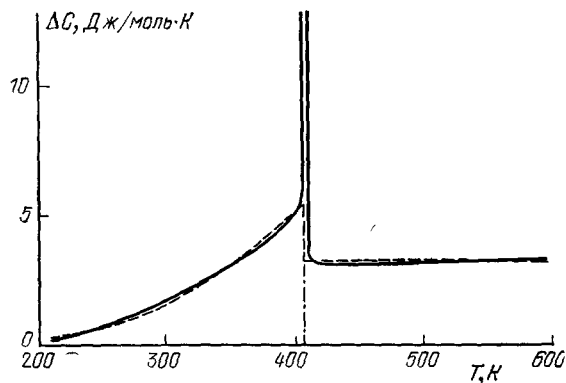


Рис. 15. Сопоставление экспериментальной и теоретической кривой теплоемкости разупорядочения для Ag_2Se ¹⁰⁵.

избыточной теплоемкости Ag_2S , а на рис. 15, взятом из¹⁰⁵, — для Ag_2Se в рамках модели полиморфного перехода.

Наряду с непосредственными термодинамическими измерениями в целом ряде работ исследовались другие особенности поведения суперионных проводников, которые также могут дать информацию о термодинамике разупорядочения. В работе¹⁰⁶ исследовались температурные аномалии ионной проводимости суперионного кристалла Ag_4RbI_5 в окрестности

фазового перехода при $T = 209$ К. Тщательное исследование на монокристаллических образцах показало, что в окрестности указанной температуры имеет место слабый скачок ионной проводимости (в отличие от излома, который получался предыдущими исследователями — см., например ⁵). Этот скачок был интерпретирован как проявление фазового перехода первого рода («слабого» в терминологии гл. 1).

Последующая обработка данных по скачку проводимости с помощью зависимостей, полученных для такого перехода, позволила найти значения термодинамических параметров $w = 5,6 \cdot 10^{-2}$ эВ и $\lambda = 9,6 \cdot 10^{-2}$ эВ

для суперионного проводника Ag_4RbI_5 . Эти значения оказались близки к найденным в работе ⁶¹ из обработки данных по теплоемкости вблизи фазового перехода в том же соединении при 122 К ($w = 6 \cdot 10^{-2}$ эВ, $\lambda = 10^{-1}$ эВ).

Данные по ионной проводимости высокотемпературных суперионных проводников со структурой типа флюорита (CaF_2 , SrF_2 , SrCl_2) полученные в ¹⁰⁷, сопоставлялись в работах ^{59,95} с теоретическими моделями, описывающими термодинамику разупорядочения. В работе ⁵⁹ в рамках представлений о разупорядочении, изложенных в гл. 3, было показано, что в этих соединениях могут реализоваться температурные фазовые переходы первого рода. В работе ⁹⁵, с учетом того, что скачок проводимости σ практически отсутствует, был проведен расчет, показывающий, что при определенных соотношениях между параметрами переход

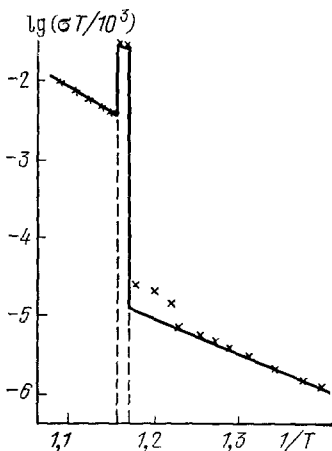


Рис. 16. Зависимость ионной проводимости от температуры для соединения Na_2WO_4 ¹⁰⁹.

первого рода вырождается в переход второго рода. При этом можно ожидать, что на зависимости $\sigma(T)$, в соответствии с данными эксперимента, будет наблюдаться не скачок, а резкий перегиб. Отметим, что фактически расчет, проведенный в ⁹⁵, просто соответствует такому выбору параметров, характеризующих систему, когда они располагаются вблизи критической кривой v_w на плоскости параметров (рис. 4 и 7), отвечающей зарождению слабых переходов.

В работе ¹⁰⁹ исследовалась зависимость $\sigma(T)$ для кристаллов Na_2WO_4 . Было обнаружено, что поведение $\sigma(T)$ может указывать на существование двух близко расположенных фазовых переходов первого рода, сопровождающихся увеличением и затем уменьшением ионной проводимости (рис. 16). Такого рода поведение качественно хорошо согласуется с рассмотренными выше представлениями о возможности реализации в разупорядочивающихся системах бипереходов ^{87,88}. Другое экспериментальное указание на возможность существования бипереходов в суперионных кристаллах $\text{Ag}_2\text{I}_{16}\text{WO}_{16}$ было получено в работе ¹⁰⁸, где исследовалась температурная зависимость рамановского рассеяния.

Укажем еще, что в соответствии с результатами, рассмотренными в гл. 4, возможно существование множественных переходов, схемы которых в ряде случаев оказываются достаточно сложными. Отдельные полиморфные переходы могут следовать за переходами разупорядочения, происходящими в рамках одной кристаллической модификации, а также предшествовать таким переходам. Наблюдаемые в ряде суперионных кристаллов многократные изменения в характере ионной проводимости качественно соответствуют полученной сложной картине.

6. ЭФФЕКТ СКАЧКООБРАЗНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ, ИНДУЦИРОВАННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

В предыдущих разделах обсуждалось ионное разупорядочение в зависимости от температуры кристалла. Вместе с тем степень разупорядочения может в общем случае изменяться под воздействием внешних полей.

Возможность разупорядочения в электрическом поле приповерхностного слоя кристалла, имеющего толщину порядка дебаевской длины экранирования, связанная с перераспределением подвижных носителей, рассматривалась в ¹¹⁰.

Теоретический анализ термодинамики разупорядочения одной из подрешеток во всем объеме кристалла, помещенного во внешнее электрическое поле, был впервые проведен в работе ¹¹¹, где была показана возможность скачкообразного изменения концентрации междоузельных ионов в кристалле при определенном критическом значении поля. Несколько иной механизм, также приводящий к ионному разупорядочению в объеме кристалла под действием электрического поля, рассмотрен в работе ¹¹². При такого рода индуцированном электрическим полем фазовом переходе должна также скачкообразно возрастать ионная проводимость кристалла. Эффект указанного типа впервые экспериментально обнаружен в работе ¹¹³.

Развитая в ¹¹¹ теория индуцированного электрическим полем фазового перехода в состояние суперионной проводимости базируется на представлениях о существенной роли взаимодействия дефектов Френкеля в кристалле и о влиянии электрического поля на энергию образования дефектов.

При наложении на кристалл электрического поля энергия перехода катиона в соседнее междоузлие зависит от направления и напряженности электрического поля \mathcal{E} . В простейшем случае все междоузельные позиции в элементарной ячейке кристалла можно разбить на две группы: расположенные вдоль поля и против поля. Для междоузлий первого типа энергия образования дефектов будет понижена, $w_1 = w - d\mathcal{E}$, а для междоузлий второго типа — повышена, $w_2 = w + d\mathcal{E}$, где d имеет порядок характерного размера элементарной ячейки кристалла.

При рассмотрении термодинамики разупорядочения теперь необходимо учитывать, что в электрическом поле распределение ионов происходит по междоузлиям двух типов и узелным позициям. Обозначая через x_1 и x_2 заселенности междоузлий первого и второго типа, в рамках приближения среднего поля можно получить выражение для свободной энергии разупорядочения ¹¹¹:

$$F = E(x_1, x_2) - (x_1 - x_2) d\mathcal{E} - T \left[(x_1 + x_2) \ln \frac{v}{2} - x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2 - (1 - x_1 - x_2) \ln (1 - x_1 - x_2) \right], \quad (38)$$

где E — внутренняя энергия разупорядочивающейся системы. Из условий термодинамического равновесия $\partial F / \partial x_1 = 0$ и $\partial F / \partial x_2 = 0$ следует

$$\frac{x_1}{1 - x_1 - x_2} = \frac{v}{2} \exp \left[-\frac{w(x_1, x_2) - d\mathcal{E}}{T} \right], \quad (39)$$

$$\frac{x_2}{1 - x_1 - x_2} = \frac{v}{2} \exp \left[-\frac{w(x_1, x_2) + d\mathcal{E}}{T} \right], \quad (40)$$

где $w(x_1, x_2)$ — энергия образования дефекта в отсутствие электрического поля. В простейшей модели, учитывающей взаимодействие дефектов, функция w линейна: $w = w_0 - \lambda(x_1 + x_2)$.

Система уравнений (39) — (40) определяет равновесные населенности междоузлий первого и второго типа $x_1(\mathcal{E})$ и $x_2(\mathcal{E})$. Исследование показывает, что при достаточно больших значениях λ/T функции $x_1(\mathcal{E})$ и $x_2(\mathcal{E})$ имеют область многозначности, где при критическом значении напряженности электрического поля должен реализоваться фазовый переход, сопровождающийся скачком x_1 и x_2 .

Сложением уравнений (39) — (40) при $w = w_0 - \lambda(x_1 + x_2)$ можно получить уравнение, определяющее зависимость от напряженности электрического поля суммарной заселенности междоузельных позиций $x = x_1 + x_2$:

$$\operatorname{ch} \frac{de\mathcal{E}}{T} = \frac{x}{(1-x)v} \exp\left(\frac{w_0 - \lambda x}{T}\right). \quad (41)$$

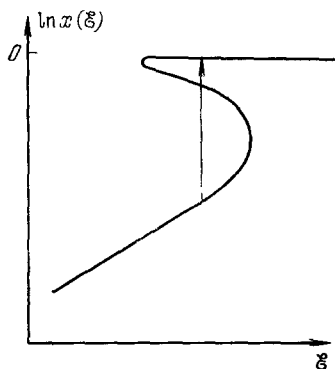


Рис. 17. Схематический вид зависимости $x(E)$, определяемой уравнением (41) при $\lambda/T > 4$.

Правая часть (41) представляет собой функцию $f(x)$, которая при достаточно больших значениях λ/T имеет максимум и минимум, и соответственно зависимость $x(\mathcal{E})$ имеет область многозначности (рис. 17). Критическое условие на λ/T находится из условий $df/dx = 0$ и $d^2f/dx^2 = 0$ и дает $\lambda/T \geq 4$. Это условие совпадает с условием многозначности зависимости $x(T)$, определяемой уравнением (21) (рис. 17).

Поскольку зависимость $x(\mathcal{E})$ и соответственно зависимости $x_1(\mathcal{E})$ и $x_2(\mathcal{E})$ имеют S-образные участки, при некотором критическом значении напряженности электрического поля x_1 и x_2 должны скачкообразно изменяться. Условием перехода служит равенство свободных энергий соответствующих состояний:

$$F(x_1^{(1)}(\mathcal{E}), x_2^{(1)}(\mathcal{E}), \mathcal{E}) = F(x_1^{(3)}(\mathcal{E}), x_2^{(3)}(\mathcal{E}), \mathcal{E}). \quad (42)$$

Определяемая уравнением (42), а также (39) — (41) критическая напряженность электрического поля, вызывающего фазовый переход, дается соотношением

$$\ln \operatorname{ch} \frac{de\mathcal{E}_{\text{tr}}}{T} = \frac{w_0 - (\lambda/2)}{T} - \ln v. \quad (43)$$

Если, кроме того, выполняется условие $de\mathcal{E}_{\text{tr}} > T$, из (43) следует

$$de\mathcal{E}_{\text{tr}} = w_0 - \frac{\lambda}{2} - T \ln \frac{v}{2}. \quad (44)$$

При выполнении условия $de\mathcal{E}_{\text{tr}} < T$ из (43) можно получить

$$de\mathcal{E}_{\text{tr}} = \sqrt{2 \left(w_0 - \frac{\lambda}{2}\right) T - 2T^2 \ln v}. \quad (45)$$

Таким образом, проведенный анализ показывает, что, приложив к кристаллу электрическое поле, можно осуществить при определенном критическом его значении скачкообразное разупорядочение катионной подрешетки, приводящее к увеличению концентрации междоузельных катионов во всем объеме кристалла.

Проведенное в ¹¹¹ исследование позволяет сделать вывод, что высокопроводящее состояние кристалла может быть достигнуто путем индуцированного электрическим полем «плавления» катионной подрешетки, происходящего без нагрева кристалла. Более того, из анализа поведения системы при таких значениях параметров, когда температурные фазовые

переходы невозможны, а индуцированный полем фазовый переход может реализоваться, следует, что состояние суперионной проводимости достижимо в кристаллах, которые нельзя перевести в высокопроводящее состояние только путем нагрева.

В работе ¹¹¹ использовалась относительно простая модель распределения катионов по междоузельным позициям и наиболее простой закон взаимодействия в системе дефектов Френкеля. Нетрудно видеть, что все полученные закономерности должны сохраниться и в более сложных моделях, учитывающих аттракционное взаимодействие дефектов и более сложную структуру междоузельных позиций.

Например, если в кристалле имеются несколько (l) групп междоузлий, по-разному расположенных относительно направления электрического поля, рассмотрение, аналогичное проведенному в ¹¹¹, дает систему уравнений для заселенности междоузлий

$$\frac{x_i}{1 - \sum_{m=1}^l x_m} = v_i \exp \left(- \frac{w_0 - d_i e \vec{\mathcal{E}} - \sum_{m=1}^l \lambda_{im} x_m}{T} \right). \quad (46)$$

Решения системы уравнений (46) обладают теми же характерными особенностями, что и у системы уравнений (39) — (40). Как и в случае простейшей модели наложение на кристалл электрического поля приводит к снижению эффективной энергии образования дефекта и перенормировке энтропийного фактора. Рассмотренная в ¹¹¹ модель индуцированного электрическим полем скачкообразного разупорядочения подрешетки кристалла допускает также обобщения, учитывающие перестройку жесткой подрешетки кристалла, происходящую одновременно с разупорядочением.

Первые экспериментальные данные по обнаружению индуцированного электрическим полем фазового перехода в ионных кристаллах, сопровождающегося скачком ионной проводимости, опубликованы в ^{113–115}.

Результаты измерения электропроводности кристаллов α -AgSbS₂ от напряженности электрического поля \mathcal{E} при различных температурах представлены на рис. 18. При относительно малых полях проводимость σ практически не зависит от \mathcal{E} , что связывается авторами с преобладанием в этой области напряженности поля электронной составляющей в σ . С дальнейшим ростом \mathcal{E} ($\mathcal{E} \gtrsim 300$ В/см) наблюдается линейное возрастание σ , что связывается с ростом ионной составляющей, обусловленной постепенным разупорядочением катионной подрешетки Ag⁺ в электрическом поле; в указанной области ионная проводимость уже начинает преобладать над электронной.

При достижении критического значения напряженности поля обнаружено скачкообразное возрастание проводимости, которая имеет здесь ионный характер в $6,2 \cdot 10^2$ раз. Такое поведение согласуется с обсуждавшимися выше представлениями о скачкообразном разупорядочении ионной подрешетки. При снятии электрического поля, высокопроводящее состояние кристалла «запоминается». Время перехода из высокопроводящего состояния обратно в низкопроводящее для α -AgSbS₂ при $T = 300$ К составляет $t_\alpha \approx 24$ часа ¹¹³. С увеличением температуры величина t_α уменьшается. Точно так же, как видно из рис. 18, с ростом температуры уменьшается значение критического поля скачкообразного перехода и амплитуда скачка. Указанные закономерности, как следует из формул (45) и (46), также находятся в соответствии с теоретическими представлениями, изложенными в ^{111, 112}.

Наблюдаемый эффект сопровождается аномалиями в поведении эффективной диэлектрической проницаемости кристалла ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$. На рис. 19 представлены полученные в ¹¹⁴ на частоте 20 МГц зависимости емкости, связанной с ϵ формальным соотношением $C = \epsilon/4\pi d$, где d — размер образца, и $(\operatorname{tg} \delta)$ для кристаллов α -AgSbS₂ как функции постоянного напряжения смещения $U = \mathcal{E} d$

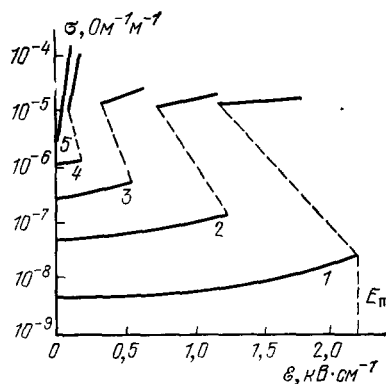


Рис. 18. Зависимость электропроводности σ кристаллов α -AgSbS₂ от напряженности электрического поля E ¹⁴⁴.

Температура T (K) = 300 (1), 345 (2), 390 (3), 440 (4) и 500 (5).

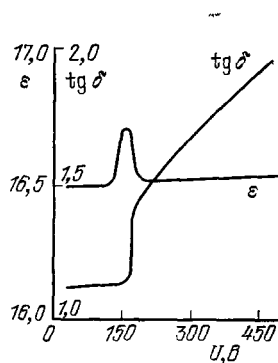


Рис. 19. Зависимость диэлектрических свойств кристалла α -AgSbS₂ от напряжения смещения на частоте 20 МГц ¹¹⁴ $T = 300$ K.

при $T = 300$ K. Как видно из сопоставления указанных зависимостей с зависимостью логарифма постоянного тока I через образец от U , аномалии ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ однозначно связываются со скачком ионной проводимости при критическом значении поля.

Известно, что скачкообразное разупорядочение в ионных проводниках, возникающее при достижении критической температуры, сопровождается аномальным поведением упругих свойств кристалла ^{116,117}. Сходные аномалии были обнаружены под воздействием поля в работе ¹¹⁸. Измерения скорости распространения v и коэффициента затухания α ультразвуковых волн при различных напряженностях приложенного к кристаллу электрического поля проводились по методике, описанной в ¹¹⁹. Было обнаружено, что в окрестности критического значения \mathcal{E} значение α резко возрастает, а v — убывает. Эти данные находятся в качественном соответствии с моделью ¹¹⁶, связывающей коэффициент затухания ультразвука с концентрацией дефектов в кристалле, и, как указывается в ¹¹⁸, согласуются с представлениями о резком изменении концентрации междоузельных ионов в окрестности индуцированного электрическим полем фазового перехода.

Таким образом, совокупность проведенных к настоящему времени теоретических и экспериментальных исследований указывает на возможность возникновения при критических электрических полях скачкообразного разупорядочения ионной подрешетки, которое сопровождается скачкообразным изменением ионной проводимости.

В заключение отметим, что рассмотренный выше круг явлений требует дальнейшего тщательного исследования. Подчеркнем, вместе с тем, что описанный эффект индуцированного полем скачкообразного разупоря-

дочения дает возможность в принципе реализовать суперионное состояние кристалла при достаточно удобных с прикладной точки зрения — например, комнатных — температурах, что открывает интересные возможности его практического использования.

7. ТЕРМОДИНАМИКА ДОМЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ

Высокая концентрация подвижных ионов в суперионных проводниках и существенная роль взаимодействий могут приводить, наряду со скачкообразным разупорядочением, к кооперативным эффектам, которые проявляются также в кинетике переноса заряда. Взаимодействие между разупорядоченными ионами может, в частности, приводить к образованию в кристалле областей с ближним порядком, областей с повышенной или пониженной концентрацией междоузельных ионов и более сложных макроскопических структур доменного типа.

Теоретические подходы к описанию доменных состояний в суперионных проводниках развивались в значительном числе работ^{120–130}. Ряд общих проблем, связанных с доменными состояниями в неупорядоченных кристаллах и возможностью экспериментального изучения таких состояний, рассматривается в работах^{131–138}. Одна из первых моделей доменного распределения катионов Na^+ в нестехиометрическом соединении $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$ обсуждалась в¹³⁰. В этой модели считалось, что катионы Na^+ равномерно распределяются в областях $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ стехиометрического состава, которые разделяются «стенками» из β -алюмината, содержащими удвоенное по сравнению с $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ количество катионов Na^+ (рис. 20). Существование небольших областей с повышенным содержанием ионов Na^+ было подтверждено рентгеновскими данными¹³⁹.

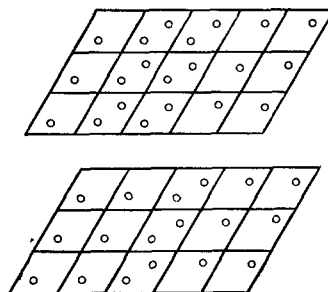


Рис. 20. Схематический вид структуры доменов, образованных распределением катионов Na^+ , согласно модели работы¹³⁰.

Другая доменная модель была предложена для описания распределения катионов Na^+ в стехиометрическом соединении $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{120,126,127}. Предполагалось, что объем кристалла разбивается на множество доменов двух типов, в каждом из которых катионы Na^+ занимают определенную позицию. При этом в прилегающих доменах катионы Na^+ занимают позиции различных типов и одновременно в каждом домене реализуется ближний порядок в распределении носителей.

Как показывают проведенные в¹²⁶ расчеты, энергия домена, отнесенная к одному катиону, может стать достаточно низкой, так что движение доменной стенки будет происходить с низкой энергией активации.

Представления о существовании микродоменов в кристаллах $\alpha\text{-AgI}$ и $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ развивались в¹²⁴, где отмечалось, что имеются заметные различия в термодинамическом поведении стехиометрического и нестехиометрического $\alpha\text{-AgI}$. Эти различия были интерпретированы как результат доменного упорядочения избыточных ионов Ag^+ . Согласно¹²⁴, упорядочение ионов Ag^+ может приводить при понижении температуры к образованию микродоменов с толщиной стенок много меньшей характерных размеров самих доменов.

Термодинамическая теория, демонстрирующая возможность образования доменов в суперионных кристаллах со структурным разупорядоче-

нием, развитая в работах ^{128, 129}. В рамках модели взаимодействующих дефектов (см. гл. 3), выражение для плотности свободной энергии F может быть записано в виде

$$F = \mu_1^0 x_1 - \mu_2^0 x_2 - \frac{\lambda_1 x_1^2}{2} - \frac{\lambda_2 x_2^2}{2} - \lambda_{12} x_1 x_2 + T [x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln (1 - x_1) + x_2 \ln x_2 + (1 - x_2) \ln (1 - x_2)] + x_1 T \ln Z_1 - x_2 T \ln Z_2. \quad (47)$$

Для однородных состояний кристалла, когда $x_1 = x_2$ и не зависит от координат, (47) с учетом соотношений $\chi = Z_1/Z_2$ и $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_{12}$ переходит в (5) при $N_1 = N_2$.

В (47) учтено, что концентрации x_1 и x_2 междоузельных катионов и катионных вакансий в произвольной точке кристалла не совпадают между собой. Вместе с тем они должны удовлетворять интегральному соотношению

$$\int_{\mathcal{V}} (x_1 - x_2) d\mathcal{V} = 0, \quad (48)$$

соответствующему равенству полного числа междоузельных ионов и вакансий во всем объеме \mathcal{V} кристалла.

Условие термодинамического равновесия в системе с переменным числом частиц (в данном случае междоузельных катионов и катионных вакансий) соответствует минимуму функционала

$$\Omega = \int [F(x_1, x_2) - \mu_1 x_1 - \mu_2 x_2] d\mathcal{V}; \quad (49)$$

здесь $\mu_1 = \partial F / \partial x_1$ и $\mu_2 = \partial F / \partial x_2$ — химические потенциалы катионов и вакансий.

Из условия $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ и (47) вытекает система уравнений, определяющая функции $x_1(\mu, T)$ и $x_2(\mu, T)$:

$$\mu = w + T \ln \frac{x_1}{1 - x_1} - T \ln Z_1 - \lambda_1 x_1 - \lambda_{12} x_2, \quad (50)$$

$$-\mu = T \ln \frac{x_2}{1 - x_2} + T \ln Z_2 - \lambda_2 x_2 - \lambda_{12} x_1. \quad (51)$$

Функции $x_1(\mu, T)$ и $x_2(\mu, T)$, как показал проведенный в ^{128, 129} анализ, в определенных интервалах значений μ и температуры являются многозначными. Используя различные ветви решений $x_1(\mu, T)$ и $x_2(\mu, T)$, можно описать такие неоднородные состояния кристалла, которым соответствует его разбиение на области (домены) двух типов. В областях первого типа $x_1 > x_2$, а в областях второго типа $x_2 > x_1$, причем выполняется интегральное условие (48). Из условия минимума функционала Ω (см. (49)) вытекает соотношение, связывающее значения концентраций носителей x_1 и x_2 для доменов двух различных типов (i и j), сопрягающихся между собой:

$$F^i - \mu(x_1^i - x_2^i) = F^j - \mu(x_1^j - x_2^j). \quad (52)$$

Совокупность уравнений (47) — (52) позволяет определить значения μ , x_1^i , x_2^i , x_1^j , x_2^j и найти соотношение между объемами, занимаемыми областями двух типов.

Исследование показывает, что доменные состояния рассмотренного в ¹²⁸ типа могут реализовываться только в определенной области трехмерного пространства параметров взаимодействия λ_1 , λ_2 и λ_{12} .

При относительно высоких температурах кристалл всегда находится в однородном состоянии, характеризуемом условием $x_1 = x_2 = x$, где x определяется уравнением состояния типа (6). При некоторых температурах $T < T_d^{\max}$ термодинамически более устойчивым становится неоднородное состояние кристалла, соответствующее разбиению его объема на домены двух типов. Температура T_d^{\max} зависит от соотношения между параметрами λ_1 , λ_2 и λ_{12} . Неоднородные состояния кристалла могут существовать вплоть до $T = 0$ или, при определенных соотношениях между параметрами, до некоторой минимальной температуры $T = T_d^{\min}$, ниже которой термодинамически более стабильными снова становятся однородные состояния.

Интересной особенностью процесса разупорядочения с участием неоднородных состояний является возможность «блокировки» фазового перехода, когда температура фазового перехода T_{tr} попадает в интервал $[T_d^{\min}, T_d^{\max}]$, где более устойчивыми являются доменные состояния кристалла.

Количественных данных, характеризующих свойства доменных состояний суперионных кристаллов, в настоящее время еще недостаточно для сопоставления теоретических представлений с экспериментом.

8. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ПРОВОДИМОСТЬ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

Полезная информация о механизме разупорядочения в ионных кристаллах, которое приводит к переходу в состояние суперионной проводимости, а также о кинетике переноса заряда в суперионных проводниках, может быть извлечена из экспериментов по зависимости свойств этих материалов от давления¹⁴⁰⁻¹⁴⁶.

Поскольку переход в высокопроводящее состояние во многих суперионных кристаллах является фазовым переходом первого рода, зависимость температуры перехода T_{tr} от давления описывается соотношением Клапейрона — Клаузиуса¹⁴⁷:

$$\frac{dT_{tr}}{dP} = \frac{V_\beta - V_\alpha}{S_\beta - S_\alpha}, \quad (53)$$

где $V_{\alpha, \beta}$ и $S_{\alpha, \beta}$ — удельные объемы и энтропии α - и β -фаз, между которыми реализуется переход. Если учесть, что различные фазы кристалла обладают, вообще говоря, различными значениями изотермической сжимаемости K_α и K_β , соотношение (53) можно представить в виде

$$\frac{dT_{tr}}{dP} = [V_\beta^0 - V_\alpha^0 - (V_\beta K_\beta - V_\alpha K_\alpha) P] (S_\beta - S_\alpha)^{-1}, \quad (54)$$

где $V_{\alpha, \beta}^0$ — значения удельных объемов при давлении $P = P_0$, принятом за исходное.

Экспериментальная зависимость температуры перехода в высокопроводящее состояние от давления для кристалла Ag_4RbI_5 , осуществляющегося при атмосферном давлении при $T_{tr}^{(s,1)} = 122$ К, представлена на рис. 21, взятом из работы¹⁴⁰. На этом же рисунке приведены данные по зависимости $T_{tr}^{(2)}(P)$ для более высокотемпературного «слабого» перехода в том же материале, происходящего при атмосферном давлении при $T_{tr}^{(2)} = 218$ К *). Зависимость $T_{tr}^{(1)}(P)$ вплоть до давлений порядка $3 \cdot 10^3$ бар

*) Исторически низкотемпературный переход при $T_{tr}^{(1)}$ называют $\gamma \rightarrow \beta$, а высокотемпературный при $T_{tr}^{(2)} \beta \rightarrow \alpha$ в соответствии с названиями трех фаз $\gamma - \beta - \alpha$.

оказывается линейной (10^3 бар равны 0,1 Гпс), а при более высоких давлениях начинают играть роль различия в сжимаемостях γ и β фаз. Указанное поведение, как следует из формулы (54) (где роль γ играет α) может быть объяснено большим удельным объемом β -фазы по сравнению с γ -фазой

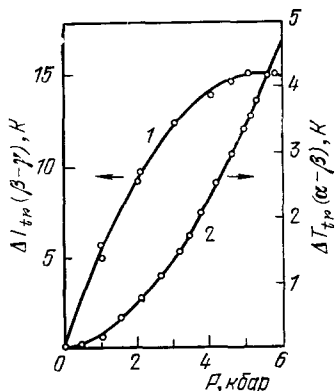


Рис. 21. Зависимости температур T_{tr} фазовых переходов от давления P для сверхпроводника Ag_4RbI_5 ¹⁴⁰.

1 — $T_{tr}^{(1)}(P)$, 2 — $T_{tr}^{(2)}(P)$.

и большим модулем сжатия K_β , чем K_γ . Зависимость от давления температуры «слабого» перехода $T_{tr}^{(2)}$ также может быть обработана по формуле (54) и представлена линейным и квадратичным по P членом. Линейный член, однако, оказывается здесь существенно меньшим, чем в случае «сильного» перехода $T_{tr}^{(1)}$.

Эксперименты по влиянию давления на температуру перехода в высокотемпературное состояние для другого типичного сверхпроводящего кристалла AgI были проведены в ^{140, 143}. Температура перехода хорошо описывается линейной зависимостью, соответствующей уменьшению объема кристалла примерно на 5,6% при переходе из низкотемпературной β - в α -фазу при $T_{tr} = 420$ К.

Уравнение (53) может быть также проанализировано в рамках обсуждавшихся выше представлений о термодинамике фазовых переходов при условии дополнительной детализации параметров теории. В работе ⁵⁷

указывалось, что при скачкообразном изменении концентрации дефектов должен скачком изменяться и объем кристалла. Если переход «сильный», то изменение удельного объема составляет $v_0 N_2$, где v_0 — «свободный объем» образования одного дефекта. В предположении, что вклад полиморфного превращения жесткой подрешетки в термодинамику перехода несуществен — см. раздел 3 — и с использованием для нахождения величины $S_\alpha - S_\beta$ соотношения (7) с учетом (16), из (53) получается ¹⁴⁸

$$\frac{dT_{tr}}{dP} = \frac{N_2 |v_0| T_{tr}}{w - \lambda/2} = \frac{N_2 |v_0|}{\ln v + 1}. \quad (55)$$

В простейшей модели параметр v связан с отношением частот колебаний ионов в узлах ω_2 и междоузельных позициях ω_1 . Если эти частоты изменяются как функции давления сходным образом, то знаменатель в (55) не зависит от P . Функция $T_{tr}(P)$ при этом с учетом линейной зависимости v_0 от P действительно может быть представлена суммой линейного и квадратичного по P членов, см. (54). В более общих предположениях такая зависимость, вообще говоря, не имеет места. Например, если частоты $\omega_{1,2}$ зависят от P в соответствии с соотношением Грюнайзена ¹⁴⁷, $d \ln \omega_{1,2} / dV = \gamma_{1,2}$, причем $\gamma_1 \neq \gamma_2$, то функция $T_{tr}(P)$ содержит также логарифмические слагаемые.

Отметим, что значения параметров, входящих в (54) и (55), для сверхпроводников известны в настоящее время еще недостаточно надежно. Можно лишь с определенностью утверждать, что для ряда материалов величина $|v_0|$ аномально велика ¹⁴¹.

При описании влияния давления на проводимость сверхпроводников до настоящего времени использовались лишь соотношения, вытекающие из стандартной теории скоростей реакций ¹⁴⁹⁻¹⁵⁰ в предположении отсутствия коллективных эффектов и, в частности, взаимодействия между дефектами. Так, в ¹⁴⁰ проводимость, связанная с перескоко-

вым механизмом для междоузельных ионов, записывалась в том же виде, что и для обычных ионных кристаллов *):

$$\sigma = -\frac{ne^2}{T} \eta a^2 \omega e^{-\Phi_m/T}; \quad (56)$$

здесь a — расстояние перескока, ω — средняя частота подхода к активационному барьеру, обычно отождествляемая с дебаевской частотой ($\omega = \omega_D$), η — стерический фактор, имеющий порядок нескольких единиц и Φ_m — свободная энергия Гиббса для процесса активации. Величина n — концентрация междоузельных ионов — записывается в ¹⁴⁰ в виде $n = \sqrt{N_1 N_2} \exp(-\Phi_f/2T)$, что соответствует (6) в пределе $\lambda = 0$, $x \ll 1$. Здесь Φ_f — свободная энергия Гиббса образования дефекта. Величины Φ_f и Φ_m в соответствии с общими термодинамическими принципами могут быть представлены в виде

$$\Phi_f = w - Ts_f - Pv_0, \quad (57)$$

$$\Phi_m = E_m - Ts_m - Pv_m; \quad (58)$$

здесь w , s_f и v_0 — энергия, энтропия и объем создания изолированного дефекта, E_m , s_m и v_m — соответствующие характеристики процесса активации в рамках теории ¹⁴⁹, P — давление.

Полный эффективный активационный объем $v = (v_0/2) + v_m$, согласно соотношению $\dot{V} = -(\partial\Phi/\partial P)_T$ и (56) — (58), имеет вид

$$v = -T \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial P} \right)_T + T \left(\frac{\partial \ln \omega^2}{\partial P} + \frac{2\partial \ln a}{\partial P} \right). \quad (59)$$

Последние два слагаемых в (59) могут быть выражены через изотермическую сжимаемость K и константу Грюнайзена. В результате получается формула, обычно используемая при обработке экспериментальных данных:

$$v = -T \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial P} \right)_T + T \left(\gamma K - \frac{2}{3} K \right). \quad (60)$$

Если полагать, что $v_0 \ll v_m$, то величину v можно отождествить с v_m .

Существуют два основных подхода к теоретическому расчету активационных объемов v_m . Один из них проводился в рамках модели непрерывного упругого континуума ^{151,152}, что приводит к соотношению

$$v_m = \left[\left(\frac{\partial \ln G}{\partial P} \right)_T - K \right] \Phi_m, \quad (61)$$

где G — модуль сдвига. Формула (61) допускает дальнейшие модельные упрощения, если связать G с частотами акустических фононов и далее использовать соотношение Грюнайзена. Описанный подход позволяет качественно объяснить зависимость v_m от макроскопических характеристик кристалла, однако может претендовать на согласие с экспериментальными данными только по порядку величины ¹⁵².

Другой подход к расчету v_m основан на динамической теории диффузионных скачков ¹⁵³⁻¹⁵⁵. Зависимость v_m от Φ_m связывается здесь с влиянием давления на эффективную частоту фононов ω , определяющих процесс активационного перескока. В рамках указанной теории связь v_m с Φ_m дается соотношением

$$v_m = \frac{1}{\omega^2} \left(\frac{\partial \omega^2}{\partial P} \right)_T \Phi_m. \quad (62)$$

*) В соответствующей формуле работы ¹⁴⁰ имеется ряд опечаток.

Наибольший вклад в динамику перескока ионов должны, по-видимому, давать коротковолновые оптические моды.

В настоящее время, однако, отсутствуют надежные данные о зависимости частот оптических фононов в суперионных проводниках от давления, которые позволили бы использовать (62) для расчета v_m . Отметим, вместе с тем, что значение величины v_m может быть извлечено из сопоставления данных по зависимостям $\ln \sigma$ от P для кристаллов с собственной и примесной проводимостью по тем же ионам (см., например, ¹⁶⁰⁻¹⁶¹); в последнем случае вклад в $(\partial \ln \sigma / \partial P)_T$ от v_0 отсутствует.

Зная v_m , из данных по барическим зависимостям ионной проводимости можно определить v_0 . Сопоставление v_0 с молярным объемом вещества v_s (в пересчете на одну молекулу) дает возможность судить о типе точечных дефектов, определяющих проводимость. В случае образования дефектов Френкеля обычно $v_0/v_s < 1$, дефектов Шоттки — $v_0/v_s > 1$.

Экспериментальные исследования зависимости ионной проводимости Ag_4RbI_5 от давления в широком интервале температур проводились в ¹⁴⁰. Было обнаружено, что величина эффекта в высокопроводящем состоянии очень мала, причем зависимости $\ln [\sigma(P)]$ являются нелинейными. Значения активационных объемов оценивались согласно формуле (60), исходя из экспериментально найденных величин $(\partial \ln \sigma / \partial P)_T$ и известных ^{156, 157} значений K и γ . В низкотемпературной фазе с малой ионной проводимостью величина эффекта оказалась значительно больше; при этом расчет v_m по формуле (60) можно проводить, пренебрегая вкладом от последних слагаемых. Полные активационные объемы оказались равны соответственно $v = -0,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ (для β -фазы Ag_4RbI_5) и $v = 8 \text{ см}^3/\text{моль}$ (γ -фаза Ag_4RbI_5 при 115 К). Аналогичные измерения для суперионного проводника AgI дали значение $v \approx 0,56 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 435 К (в высокопроводящей фазе) и $v = -10 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 400 К в низкопроводящей фазе *).

Таким образом, значения v в высокопроводящих фазах Ag_4RbI_5 и AgI оказались заметно меньшими, чем значения v для низкопроводящих фаз тех же соединений. Значения v в высокопроводящих фазах оказываются также меньше, чем значения активационных объемов в ионных кристаллах с проводимостью по ионам серебра (AgBr , AgCl ^{158, 159}), а также целого ряда других ионных кристаллов. Этот факт может служить указанием на существенное различие между кинетикой переноса ионов в суперионных проводниках и обычных солях.

9. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Как следует из анализа результатов теоретических и экспериментальных исследований, посвященных термодинамике суперионных проводников, в настоящее время достигнут существенный прогресс в понимании физической сущности явления суперионной проводимости, хотя ряд важных и интересных задач еще ждет своего решения. В изучение разнообразных свойств этих необычных веществ вовлекается сейчас все более широкий круг исследователей в области теоретической физики, физики твердого тела, физической химии, материаловедения и ряда прикладных направлений. Проблематика, связанная с явлением суперионной проводимости, отчетливо выделяется в последние годы в самостоятельный и достаточно обширный раздел науки.

Вместе с тем термодинамический аспект суперионной проводимости тесно связан с рядом других достаточно хорошо изученных явлений

*) Отрицательное значение v связывается с большим отрицательным значением v_0 и отрицательным коэффициентом теплового расширения в $\beta = \text{AgI}$; см. также ¹⁴².

в твердых телах, таких как разупорядочение в сплавах, твердых растворах, сегнетоэлектриках. Подчеркнем в этой связи, что некоторые из обсуждавшихся выше теоретических результатов, связанных с фазовыми переходами первого рода в несимметричных разупорядочивающихся системах, непосредственно относятся к более широкому классу объектов. Такими результатами являются, в частности, возможность существования бипереходов — двух последовательных генетически связанных фазовых переходов первого рода в разупорядочивающихся системах и возможность индуцирования полиморфных превращений кристаллических структур разупорядочением одной из подрешеток кристалла.

Особый интерес — как в чисто научном, так и в прикладном отношении — может представить эффект скачкообразного изменения ионной проводимости, индуцированного внешним электрическим полем.

Интенсивно ведущиеся исследования структурных, термодинамических и кинетических характеристик суперионных проводников безусловно откроют возможности для более детального анализа особенностей и типов фазовых переходов в этих материалах.

Институт электрохимии
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Fast Ion Transport in Solids/Ed. W. van Gool.— Amsterdam: North-Holland, 1973.
2. Superionic Conductors/Ed. G. D. Mahan, W. L. Roth — N.Y.: Plenum Press, 1976.
3. Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications/Ed. P. Hagemuller, W. van Gool — N.Y.: Academic Press, 1977.
4. Solid Electrolytes/Ed. S. Geller — N.Y.: Springer-Verlag, 1977.
5. Physics of Superionic Conductors/Ed. M. B. Salamon — N.Y.: Springer-Verlag, 1979.
6. Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты.— М.: Наука, 1977.
7. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов.— М.: Химия, 1978.
8. Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes/Ed. P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy eds.— New York; Amsterdam; Oxford: North-Holland, 1979.
9. Трейер В. В.— Зарубеж. радиоэлектрон., 1977, № 6, с. 124.
10. Koller A.— Silikáty, 1977, v. 21, p. 77.
11. Swinkels D.— Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 1973, v. 40, p. 281.
12. Гуревич Ю. Я.— Вестн. АН СССР, 1980, № 3, с. 92.
13. Funke K.— Progr. Sol.-State Chem., 1976, v. 11, p. 345.
14. Boyce J. B., Humberman B. A.— Phys. Rept., 1979, v. 51, p. 189.
15. Shahi K.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1977, v. 41, p. 11.
16. Третьяков Ю. Д.— Изв. АН СССР, Сер. «Неорганические материалы», 1979, т. 15, с. 1014.
17. Гуревич Ю. Я., Иванов-Щиц А. К.— Электрохимия, 1980, т. 16, с. 3.
18. Bradley J. N., Greene P. D.— Trans. Farad. Soc., 1966, v. 62, p. 2069; 1967, v. 63, p. 424, 2516.
19. Owens B. B., Argue G. R.— Science, 1967, v. 157, p. 308; J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, p. 898.
20. Warburg E.— Wied. Ann., 1884, Bd. 21, S. 622.
21. Nernst W.— Electrochem. Zs., 1900, Bd. 6, S. 41.
22. Tubandt C., Lorenz E. Zs. Phys. Chem. 1914, Bd. 87, p. 513, 543.
23. Raleigh D.— J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 1876.
24. Kaneda T., Mizuki E.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 937.
25. Okamoto K., Kawai S.— Japan. J. Appl. Phys., 1973, v. 12, p. 1130.
26. O'Keeffe M.— Science, 1973, v. 180, p. 1276.
27. O'Keeffe M., Hyde B.— Sol. State Chem., 1975, v. 13, p. 172.
28. Scrosati B., Germano G., Pistoria G.— J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, p. 89.
29. Fielder W., Kleutz H., Fordyce J., Singer J. J.— Ibid., 1975, v. 122, p. 528.
30. Takahashi T., Kuwabara K. Nippon Kagaku Kaishi, 1974, v. 8, p. 1883.

31. Ammlung R., Scaringe R., Ibers I., Shriver D., Whitmore D. J. *Sol. State Chem.*, 1970, v. 29, p. 401.
32. Subbarao E. C., Ramakrishnan T. V.— цит. в ⁸ сб.— P. 653.
33. Hong H. Y.— *Mater. Res. Bull.*, 1978, v. 13, p. 117.
34. Kaneda T., Bates J. B., Wang J. C., Engstrom H.— цит. в ⁸ сб.— P. 371.
35. Roth W., Farrington G.— *Nature*, 1977, v. 96, p. 1332.
36. Farrington G., Roth W.— *Electrochim. Acta*, 1977, v. 22, p. 767.
37. Bazan J., Schmidt J.— *J. Appl. Electrochem.*, 1976, V. 6, p. 411.
38. Heyne L.— In: *Electrode Processes in Solid State Ionics*/Ed., M. Kleitz, T. Dupuy,— Dordrecht, Holland: D. Reidel, 1976.— P. 123.
39. Heyne L.— In: *Solid Electrolytes*/Ed. S. Geller.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1977.— P. 169. (Topics in Applied Physics. V. 21).
40. Hoshino S.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1957, v. 12, p. 315.
41. Boilot J. P., Colomban Ph., Collongus R.— *Phys. Rev. Lett.*, 1979, v. 42, p. 785.
42. Dietrich W., Geisel T., Peschell.— *Zs. Phys. Ser. B*, 1978, Bd. 29, S. 5.
43. Cooper M. J., Sakata M.— *Acta Cryst. Ser. A*, 1979, v. 35, p. 989.
44. Riande E.— In: *Physics of Electrolytes*/Ed. J. Hladik.— Lnd.; N.Y.: Academic Press, 1972.— V. 1, p. 401.
45. Minami T., Tanaka M.— *J. Sol. State Chem.*, 1980, v. 32, p. 51.
46. Avogadro A., Manzini S., Villa M.— цит. в ⁸ сб.— P. 723.
47. Wiedersich H. W., Johnston W. V.— *J. Phys. and Chem. Sol.*, 1969, v. 30, p. 475.
48. Johnston W. V., Wiedersich H. W., Lindberg G. W.— *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 3739.
49. Nölting J., Rein D.— *Zs. Phys. Chem. (Frankfurt/M)*, 1969, Bd. 66, S. 150.
50. Jost W., Kubaschewski P.— *Ibid.*, 1968, Bd. 60, S. 69.
51. Walsh P. N., Art E. W., White D.— *J. Phys. Chem.* 1962, v. 66, p. 1546.
52. Kvist A., Josefson A.-M.— *Zs. Naturforsch.*, 1968, Bd. 23, S. 625.
53. Miyatani S.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1968, v. 24, p. 328.
54. Bartkiewicz I., Mrowec S.— *Phys. Stat. Sol. Ser. b*, 1972, v. 49, p. 101.
55. Okazaki H.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1967, v. 23, p. 355.
56. Miyatani S.— *Ibid.*, 1958, v. 13, p. 317.
57. Rice M. J., Strässler S., Toombs G. A.— *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 32, p. 596.
58. Huberman B. A.— *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 32, p. 1000.
59. Белослудов В. Р., Ефремова Р. Н., Маттизен Э. В.— *ФТТ*, 1974, т. 16, с. 1311.
60. Костарев А. И., Коваленко А. П.— *ФТТ*, 1975, т. 17, с. 389.
61. Гуревич Ю. Я.— *ДАН СССР*, 1975, т. 222, с. 143.
62. O'Reilly M. B.— *Phys. Stat. Sol. Ser. a*, 1978, v. 48, p. 489.
63. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И.— *ЖЭТФ*, 1977, т. 72, с. 1845.
64. Gurevich Yu. Yu., Kharkats Yu. I.— *J. Phys. and Chem. Sol.*, 1978, v. 39, p. 751.
65. Lam L., Bunde A.— *Zs. Phys. Ser. B*, 1978, Bd. 30, S. 65.
66. Лидоренко Н. С., Зильберварг В. Е., Нагаев Э. Л.— *ЖЭТФ* 1980, т. 78, с. 180.
67. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И.— *ФТТ*, 1978, т. 20, с. 1121.
68. Frenkel J.— *Acta Physicochim. URSS*, 1936, v. 4, p. 567.
69. Френкель Я. И. *Кинетическая теория жидкостей*.— М.: Наука, 1975.
70. Лидьярд А. *Ионная проводимость кристаллов*.— М.: ИЛ, 1962.
71. Кубо Р. *Статистическая механика*.— М.: Мир, 1967.
72. Лубченко А. Ф. *Квантовые переходы в примесных центрах твердых тел*.— Киев: Наукова, думка, 1978.
73. Кристиан Дж. *Теория превращений в металлах и сплавах*.— М.: Мир, 1978.— С. 295, 299.
74. Марадудин А. *Дефекты и колебательный спектр кристаллов*.— М.: Мир, 1968.
75. Гуревич Ю. Я.— *Электрохимия*, 1980, т. 16, с. 400.
76. Жирфалько Л. *Статистическая физика твердого тела*.— М.: Мир, 1975.
77. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. *Теория упорядочивающихся сплавов*.— М., Физматгиз, 1958.
78. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. *Статистическая термодинамика*.— М.: ИЛ, 1949.
79. Frumkin A. N.— *Zs. Phys. Chem.*, 1925, v. 116, p. 466.
80. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И.— *ДАН СССР*, 1976, т. 230, с. 132.

81. Gurevich Yu. Yu., Kharkats Yu. I.— J. Electroanal. Chem., 1978, v. 86, p. 245.
82. Зельдович Я. Б.— ЖЭТФ, 1974, т. 67, с. 2357.
83. Браут Р. Фазовые переходы.— М.: Мир, 1967.
84. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика.— М.: Мир, 1978.
85. Харкац Ю. И.— ДАН СССР, 1977, т. 235, с. 82.
86. Kharkats Yu. I.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1978, v. 85, p. 371.
87. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И.— Письма ЖЭТФ, 1976, т. 23, с. 249.
88. Kharkats Yu. I., Gurevich Yu. Yu.— Phys. Lett. Ser. A, 1976, v. 57, p. 382.
89. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.
90. Харкац Ю. И.— Письма ЖЭТФ, 1979, т. 30, с. 240.
91. Chesnut D. B.— J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 405.
92. Strässler S., Kittel C.— Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 139, p. 758.
93. Иванов-Шниц А. К., Харкац Ю. И.— Электрохимия, 1978, т. 14, с. 751.
94. Pietronero L., Strässler S.— Zs. Phys. Ser. B, 1979, Bd. 32, S. 339.
95. Чеботин В. Н., Цидильковский В. И.— Электрохимия, 1980, т. 16, с. 651.
96. Гуревич Ю. Я., Иванов-Шниц А. К.— Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1593.
97. Bühner W., Brüesch P.— Sol. State Comm., 1975, v. 16, p. 155.
98. Geller S.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 4345.
99. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов.— М.: Наука, 1979.— С. 272.
100. Базаров И. П., Геворкян Э. В., Котенок В. В. Статистическая теория полиморфных превращений.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978.
101. Гуревич Ю. Я., Резник Г. В., Харкац Ю. И.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 1661.
102. Лидоренко Н. С., Нагаев Э. Л.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 566.
103. Schmalzried H.— Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1980, Bd. 84, S. 120.
104. Харкац Ю. И.— Электрохимия, 1980, т. 16, с. 285.
105. Харкац Ю. И.— Электрохимия, 1981, т. 17, с. 1746.
106. Воговков V. S., Ivanov-Shitz A. K.— Electrochim. Acta, 1977, v. 22, p. 713.
107. Derrington C. E., Linder A., O'Keefe M.— J. Sol. State Chem., 1975, v. 15, p. 171.
108. Habbal F., Zvirgzds J. A., Scott J. F.— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 4984.
109. Bottelberghs P. H.— Цит. в¹ сб.— Р. 637.
110. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. Т.— ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 332.
111. Харкац Ю. И.— ФТТ, 1981, т. 23, с. 2190.
112. Гуревич Ю. Я.— Ibid., 1982, т. 24, с. 1612.
113. Валюкенас В. И., Орлюкас А. С., Сакалас А. П., Миколайтис В. А.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 2449.
114. Валюкенас В. И., Яшинскайте Р. И., Орлюкас А. С., Сакалас А. П.— Лит. физ. сб., 1980, т. 20, с. 49.
115. Самуленис В. И., Валюкенас В. И., Скрицкий В. Л., Орлюкас А. С.— В кн.: IX Всесоюзное совещание по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1979.— Ч. II., с. 41.
116. Kostandinov N.— Phys. Lett. Ser. A, 1977, v. 64A, p. 85.
117. Nagaо M., Kaneda T.— Phys. Rev., 1975, v. 11, p. 2711.
118. Орлюкас А. С., Валюкенас В. И., Калесинскас В. А., Самуленис В. И.— Цит. в¹¹⁵ сб.— Ч. 1, с. 98.
119. Гаршка Э., Самуленис В., Вайвада И., Сакалаускас К.— Тр. высшей школы Лит.ССР. Сер. «Ультразвук», 1969, с. 65.
120. Van Gool W.— Цит. в² сб.— Р. 143.
121. Geller S.— Science, 1967, v. 157, p. 310.
122. Sato H.— Цит. в⁴ сб.— Р. 3.
123. Mahan G. D.— Цит. в² сб.— Р. 115.
124. Phillips J. C.— Electrochim. Acta, 1977, v. 22, p. 709.
125. Whittingham M. S.— Ibid., 1975, v. 20, p. 575.
126. Van Gool W., Bottelberghs P. H.— J. Sol. State Chem., 1973, v. 7, p. 59.
127. Van Gool W.— Ibid., p. 55.
128. Харкац Ю. И.— Электрохимия, 1978, т. 14, с. 424.

129. K h a r k a t s Yu. I.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1977, v. 83, p. 313.
130. R o t h W. L.— J. Sol. State Chem., 1972, v. 4, p. 60.
131. Nonstoichiometric Compounds — Washington, Am. Chem. Soc., 1963.— (Advances in Chemistry Series, v. 39.)
132. A n d e r s o n J. S.— In: The Chemistry of Extended Defects in Nonmetallic Solids/Ed. L. Eyring, M. O'Keeffe, Amsterdam, North-Holland, 1970.— P. 1.
133. M a g n e l i A.— Цит. в ¹³² сб.
134. C o w l e y J. M.— Ibid.— P. 259.
135. O'K e e f f e M.— Ibid.— P. 609.
136. H y d e B. G., B e v a n D. J. M., F y r i n g L.— Phil. Trans. Roy. Soc. Ser. A, 1966, v. 259, p. 583, 1106.
137. L i b o w i t z G. G.— In: Mass Transport in Oxides/Ed. J. B. Wachtman, A. D. Franklin, Washington: N.B.S., 1968.— P. 109.
138. Solid State Chemistry/Ed. R.S., Roth, S. J. Schneider.— Washington, N.B.S., 1972.
139. L e C a r s J., C o m e s R., D e s c h a m p s L., T h e r y J.— Acta Crystallogr. Ser. A, 1974, v. 30, p. 305.
140. A l l e n P. C., L a z a r u s D.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 17, p. 1913.
141. H o s h i n o H., S h i m o j i M.— J. Phys. Chem. Sol., 1972, v. 33, p. 2303.
142. S c h o c k R. N., H i n z e E.— Ibid., 1975, v. 36, p. 713.
143. M a j i m d a r A. I., R o y R.— J. Phys. Chem. 1959, v. 63, p. 1858.
144. B a r a n o w s k i B., L u n d e n A., G u s t a f s o n P.-A.— Phys. Stat. Sol. Ser. A, 1975, v. 31, p. K61.
145. O b e r s c h m i d t J., L a z a r u s D.— Phys. Rev., 1980, v. 21, p. 2952.
146. F u j i m o t o S., Y a s u d a N., K a m e y a m a S.— J. Phys. Ser. D, 1980, v. 13, p. L 95.
147. Р у б о Р. Термодинамика.— М.: Мир, 1970.— Гл. 4.
148. Х а р к а ц Ю. И.— Электрохимия, 1979, т. 15, с. 600.
149. Г л e c c c o n C., Л e й д л e p K., Э й р и н г Г. Теория абсолютных скоростей реакций.— М.: ИЛ, 1948.
150. С т о у н х э м А. Теория дефектов в твердых телах.— М.: Мир, 1978.
151. Z e n e r C.— In: Imperfections in Nearly Perfect Crystals.— N.Y.: J. Wiley, 1950.
152. K e y e s R. W.— In: Solid under Pressure/Ed. W. Paul, D. M. Warschauer.— N.Y.: McGraw-Hill, 1963.
153. F l y n n C. P. Point Defects and Diffusion, Oxford: Clarendon Press, 1972.
154. R i c e S. A.— Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 804.
155. S l a t e r N. B. The Theory of Unimolecular Reactions, Ithaca, Cornell University, 1959.
156. H o s h i n o S.— J. Phys. Soc. Japan, 1957, v. 12, p. 315.
157. G r a h a m L. J., C h a n g R.— J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 2433.
158. A b e y A. E., T o m i z u k a C. T.— J. Phys. and Chem. Sol., 1966, v. 27, p. 1149.
159. L a n s i a r t S., B e y e l e r M.— Ibid., 1975, v. 36, p. 703.
160. М у р и н И. В., К о р н e e в Б. Ф.— Ж. физ. хим., 1973, т. 47, с. 2405.
161. М у р и н И. В., К о р н e e в Б. Ф.— Ibid., 1974, т. 48, с. 2517.