

**Berechnung von Aktivierungsenergien  
für die Edelgasdiffusion in  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -CsCl**

M. MÜLLER\* und M. J. NORGETT\*\*

(Z. Naturforsch. 28a, S. 311–313 [1973]; eingegangen 8. Januar 1973)

Experiments had shown that different rare gases have the same mobility in  $\alpha$ -CsCl but not in  $\beta$ -CsCl. Therefore, it may be that there is a different diffusion mechanism in the two phases.

Calculations show that the gas atom migrates as an interstitial in  $\beta$ -CsCl and that in  $\alpha$ -CsCl, gas diffusion occurs together with the motion of a vacancy pair.

Bei systematischen Untersuchungen über das Transportverhalten von Gasen in neutronbestrahlten Alkalihalogeniden haben sich in der CsCl-Struktur einige bemerkenswerte Abweichungen ergeben, die sich am besten am CsCl verdeutlichen lassen, in dem das Transportverhalten sowohl in der NaCl- als auch in der CsCl-Struktur beobachtet werden konnte<sup>1,2</sup>.

Als wesentlichstes Ergebnis konnte dabei gezeigt werden, daß

1. in der CsCl-Struktur verschiedene Edelgase praktisch gleiche Beweglichkeit bei gleicher Aktivierungsenergie haben,

2. in der NaCl-Struktur eine deutliche Auffächerung der Beweglichkeit der Edelgase entsprechend der Größe der Edelgasatome vorliegt,

3. in der NaCl-Struktur unterschiedliche Edelgase auch unterschiedliche Aktivierungsenergien besitzen,

4. in mit zweiwertigen positiven Ionen dotiertem CsCl in beiden Phasen die Edelgasbeweglichkeit verringert ist.

Die Erscheinungen der NaCl-Phase sind analog zu denen der Kalium- bzw. Rubidiumhalogenide<sup>3</sup>, die in diesen Systemen entsprechend den Rechnungen von NORGETT und LIDIARD<sup>4</sup> gut über einen Zwischengitterdiffusionsmechanismus gedeutet werden konnten. Es wurde daher in dieser Arbeit der Versuch unternommen, durch gleichartige Rechnungen auch die in den beiden Phasen des CsCl beobachteten experimentellen Ergebnisse zu erklären.

Grundlage für die Berechnung der Defektenergien ist die Annahme eines vernünftigen Potentials, das die Wechselwirkung der Gitteratome untereinander sowie die der Gitteratome mit den Gasatomen beschreibt. In dem von uns verwendeten Born-Modell wird die Wech-

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. MÜLLER, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, D-1000 Berlin 39, Glienicker Str. 100.

\* Bereich Kernchemie und Reaktor, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH.

\*\* Theoretical Physics Division Atomic Energy Research Establishment Harwell, UK.

selwirkung der Ladungen durch einen Coulomb-Term und die abstoßende Wechselwirkung der abgeschlossenen Elektronenschalen benachbarter Ionen durch einen zweiten Term dargestellt. Zusätzlich wird auch noch ein durch Polarisation der Ionen verursachter Anteil berücksichtigt. Im "point polarisable ion model" (PPI-Modell) werden hierzu die Ionen als Punktdipole betrachtet, die durch das elektrische Feld der umgebenden Ionen induziert werden. Dazu werden die für die Ionen charakteristischen Polarisierbarkeiten so gewählt, daß eine korrekte Beschreibung des dielektrischen Verhaltens des Materials bei den optischen Frequenzen erreicht wird. Es ist allerdings bekannt, daß dann das dielektrische Verhalten im statischen elektrischen Feld nur sehr schlecht beschrieben wird. Wir haben deshalb in dieser Arbeit die PPI-Modell-Daten von MURTI und MURTHY<sup>5</sup> für CsCl verwendet und die erhaltenen Ergebnisse mit zwei "shell-model"-Beschreibungen S 1, S 2 verglichen. In den beiden letzteren Modellen werden die Ionen als zwischen den Kernen und Elektronenschalen harmonisch gekoppelte Oszillatoren verstanden, wobei sich die Federkonstanten aus der statischen und optischen Dielektrizitätskonstanten, der Reststrahlenfrequenz und den Ionenpolarisierbarkeiten von TESSMAN et al.<sup>6</sup> ergaben. Das von uns verwendete Potential hatte dann die Form:

$$V_{ij}(r) = V_{ij}^{\text{Coul.}}(r) + C_{ij} b \exp([r_i + r_j - r]/\varrho) - C/r^6 - D/r^8.$$

Der erste Term ist der Coulomb-Term, der zweite ist der repulsive Überlappungsterm und die anderen beschreiben die Van der Waals Wechselwirkung. Die Pauling-Faktoren  $C_{ij}$  sind nur schwach von den Ionengrößen abhängig. Murti und Murthy verwendeten Goldschmidt-Radien  $r_i$ ,  $r_j$  und die Van der Waals Parameter von MAYER<sup>9</sup> und ermittelten mit der Gitterkonstanten und der Kompressibilität bei Raumtemperatur die Parameter  $b$  und  $\varrho$ .

Entsprechend unseren Rechnungen am CsJ<sup>8</sup> versuchten wir  $b$  und  $\varrho$  mit den elastischen Konstanten  $C_{11}-C_{12}$ ,  $C_{44}$  und der Gitterkonstanten  $r_0$  am absoluten Nullpunkt anzupassen, was allerdings nur unter der Annahme einer sehr geringen Wechselwirkung zwischen den zweiten Nachbarn möglich ist. Es wurden daher zwei Modelle S 1 und S 2 entwickelt, wobei in einem die Van der Waals Wechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn vernachlässigt wurde. Beide Modelle zeigten eine vernünftige Änderung der elastischen Konstanten und der Dielektrizitätskonstanten, wenn entsprechend einer Temperaturerhöhung die Gitterkonstante vergrößert wurde. Nun war es möglich, mit diesen beiden Modellen und den für die  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Phase vom CsCl charakteristischen Daten am Phasentransformationspunkt die Berechnung der Defektenergien durchzuführen.

Tab. 1. Mit dem PPI- bzw. S-Potential berechnete Schottky Energien  $\Delta H_s$  [eV] in Abhängigkeit von der Schalenzahl  $N$ .

$\alpha\text{-CsCl}$					$\beta\text{-CsCl}$				
$N$	PPI	$N$	$S_1$	$S_2$	$N$	PPI	$N$	$S_1$	$S_2$
1	1,56	1	1,98	1,77			1	2,55	2,42
2	1,09	2	1,74	1,52			2	2,57	2,39
3	1,17	3	1,85	1,62	10	1,98	3	2,58	2,43
6	0,90	6	1,78	1,53	14	1,95	4	2,51	2,36
15	0,78	12	1,76	1,51	19	1,91	9	2,42	2,26

Die Potentialdaten für die Gas-Gitteratom-Wechselwirkung wurden in der üblichen Weise nach dem von NORGETT<sup>9</sup> angegebenen Interpolationsverfahren unter Verwendung der Abrahamsonschen Gas-Gas-Wechselwirkungsparameter<sup>10</sup> ermittelt.

Zur Berechnung der Defektenergien muß eine große Anzahl von Atomen um den Defekt herum (dem inneren Bereich) relaxiert werden. Hierzu wurde das von NORGETT<sup>9</sup> aufgestellte Programm HADES verwendet, in welchem jeweils bezüglich des Defekts gleichwertige Ionen in Schalen zusammengefaßt und unabhängig relaxiert wurden. In größerer Entfernung vom Defekt wurde das Gitter nach der Theorie von MOTT und LITTLETON<sup>11</sup> durch ein Kontinuum approximiert, wobei die Anpassung mit dem inneren Bereich der dem Defekt nächsten Atome über die Dielektrizitätskonstanten erfolgte.

Zunächst wurde die Verwendbarkeit der von uns benutzten Gitteratompotentiale durch Berechnung von Schottkyenergien überprüft, indem diese Werte mit den entsprechenden bekannten experimentellen Werten verglichen wurden. Dabei stellte sich heraus, daß das PPI-Modell für derartige Berechnungen nicht geeignet ist. Es zeigte sich, daß nur bei Verlagerung der dem Defekt nächsten Atome eine gewisse Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erreicht werden konnte. Bei Vergrößerung dieses inneren Bereichs der verlagerten Atome wurden Abweichungen von mehr als 100% erhalten. Somit scheint auch der von MURTI und MURTHY mit dem PPI-Modell berechnete Wert für die Schottky-Energie<sup>5</sup>, der genau mit dem experimentellen Wert übereinstimmte, deshalb falsch berechnet zu sein, weil nur die nächsten Atome um den Defekt für die Berechnung berücksichtigt wurden.

Erfolgreich waren die mit den S-Potentialen erhaltenen Resultate. So zeigten die berechneten Schottky-Energien bei Verwendung von mehr als 6 Schalen schon einen konstanten Wert, der in relativ guter Übereinstimmung mit dem experimentellen  $\Delta H_s$  ist. Daher wurde das S-Potential im folgenden auch für die Berechnung der Gas-Gitter-Wechselwirkungen verwendet.

Für die Gasdiffusion im CsCl wurden zwei verschiedene Transportmechanismen diskutiert:

1. Das Gas diffundiert über das CsCl-Zwischengitter. Dann können wir für den Diffusionskoeffizienten schreiben:

$$D = D_0^i \exp(-\Delta H_{\text{migr.}}^i/kT),$$

$\Delta H_{\text{migr.}}^i$  = Wanderungsenergie des im Zwischengitter befindlichen Gasatoms.

2. Die Gasatome sind in Doppelleerstellen eingefangen, mit denen sie sich durch das Gitter bewegen. Für den Diffusionskoeffizienten erhalten wir nun:

$$D = D_0^p \exp(-\Delta H_{\text{migr.}}^p/kT),$$

$\Delta H_{\text{migr.}}^p$  = Wanderungsenergie der Doppelleerstelle mit eingefangenem Gasatom.

Zusätzlich wurde zu den beiden Diffusionsmöglichkeiten auch noch eine Reaktion der Gasatome mit Kationenleerstellen angenommen, in denen das Gas unbeweglich ist und die somit eine Verringerung der Gasbeweglichkeit um einen Bruchteil  $p$  zur Folge haben. In einem solchen Falle ergibt sich nach GAUS<sup>14</sup> bzw. NORGETT und LIDIARD<sup>15</sup> ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}} = D_p$  (Fallendiffusion), wobei sich der Bruchteil  $p$  nach dem MWG berechnet zu:  $p^i = k^i/c_v$  bei Zwischengitterdiffusion bzw.  $p^p = k^p \cdot c_p/c_v$  bei Diffusion in Doppelleerstellen.

$$[k^i = k_0^i \exp\{-\Delta H_b/kT\}, k^p = k_0^p \exp\{[\Delta H_b^p - \Delta H_b]/kT\}],$$

Gleichgewichtskonstanten der Reaktion: Gas + Leerstelle  $\rightleftharpoons$  Gas in Leerstelle,  $\Delta H_b$  = Bindungsenergie des Gases an die Leerstelle,  $\Delta H_b^p$  = Bindungsenergie leerstelle des Gases an die Doppelleerstelle,  $c_v$  = Kationenleerstellenkonzentration,  $c_p$  = Doppelleerstellenkonzentration. Bei einem derartigen Diffusionsverhalten setzt sich die meßbare Aktivierungsenergie bei temperaturabhängiger Leerstellen- und Doppelleerstellenkonzentration [ $c_v = c_v^0 \exp\{-\Delta H_s/2kT\}$ ,  $c_p = c_p^0 \exp\{-\Delta H_f/kT\}$ ] wie folgt zusammen:

im Eigenleitungsbereich:

$$\Delta H^i = \Delta H_{\text{migr.}}^i + \Delta H_b - 0.5 \Delta H_s,$$

$$\Delta H^p = \Delta H_{\text{migr.}}^p - \Delta H_b^p + \Delta H_b + \Delta H_f - 0.5 \Delta H_s,$$

Tab. 2. Experimentelle und berechnete Aktivierungsenergien  $\Delta H$  [eV] für Ar, Kr, Xe in  $\alpha$ -CsCl und  $\beta$ -CsCl.

<i>Eigenleitungsbereich</i>					
$\alpha$ -CsCl	$\Delta H_{\text{exp}}$	$\Delta H^{\text{i}}_{\text{migr.}}$	$\Delta H^{\text{i}}$	$\Delta H^{\text{p}}_{\text{migr.}}$	$\Delta H^{\text{p}}$
Ar	1,2	0,15–0,16	0,76–0,85	0,52–0,54	0,89–1,02
Kr	1,2	0,2–0,21	1,06–1,13	0,59–0,61	0,92–1,07
Xe	0,9–1,2	0,26–0,28	1,43–1,48	0,7–0,73	0,91–1,15
<i>Störleitungsbereich (dotierte Kristalle)</i>					
$\alpha$ -CsCl					
Ar	—	—	1,66–1,68	—	1,70–1,94
Kr	—	—	1,94–1,98	—	1,73–1,99
Xe	1,6	—	2,29–2,35	—	1,78–2,07
<i>β</i> -CsCl					
Ar	—	—	1,24–1,27	—	—
Kr	—	—	1,45–1,60	—	—
Xe	1,85	—	1,69–1,71	—	—

im *Störleitungsbereich*, in dem  $c_v$  temperaturunabhängig ist (z.B. in positiv zweiwertig dotiertem Material)

$$\Delta H^{\text{i}} = \Delta H^{\text{i}}_{\text{migr.}} + \Delta H_b,$$

$$\Delta H^{\text{p}} = \Delta H^{\text{p}}_{\text{migr.}} - \Delta H_b^{\text{p}} + \Delta H_b + \Delta H_f.$$

Die Ergebnisse der berechneten Aktivierungsenergien sind mit den entsprechenden experimentellen Werten zum Vergleich in Tab. 2 zusammengetragen. Die berechneten Daten zeigen eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, wenn für die  $\alpha$ -CsCl-Phase die Gasatome über Doppelleerstellen transportiert werden, wobei im Eigenleitungsbereich sowohl der reine als auch der Fallendiffusionsmechanismus als möglich erscheint. In der  $\beta$ -CsCl-Phase liegen die Verhältnisse ähnlich, nur daß die Gasatome sich im Zwischengitter bewegen. Die in der  $\alpha$ -Phase beobachtete Unabhängigkeit der Edelgasbeweglichkeit von der Edelgasart und damit vom Edelgasradius erklärt sich nun auch anschaulich sehr gut, da der in der Doppelleerstelle zur Verfügung stehende Raum im Verhältnis zum Edelgasatomvolumen recht groß ist und somit kaum mit einer Wechselwirkung mit dem Edelgasatom gerechnet werden kann, denn zwischen Edelgasatom und Gitteratom liegen keine weitreichenden Wechselwirkungskräfte vor.

Herrn Prof. Dr. A. B. LIDIARD danken wir für die hilfreiche Unterstützung und sein ständiges Interesse. Ebenfalls sei Herrn Dr. MEIER und Herrn Dr. FELIX für die Bereitstellung noch unveröffentlichter Ergebnisse gedankt.

- 1 F. W. FELIX u. K. MEIER, Phys. Stat. Sol. **32**, K 139 [1969].
- 2 F. W. FELIX u. K. MEIER, wird veröffentlicht.
- 3 F. W. FELIX, Phys. Stat. Sol. **27**, 529 [1968]. — F. W. FELIX u. M. MÜLLER, Phys. Stat. Sol. (b) **46**, 265 [1971].
- 4 M. J. NORGETT u. A. B. LIDIARD, Phil. Mag. **18**, 1193 [1968].
- 5 C. S. N. MURTHY u. Y. V. G. S. MURTI, J. Phys. Chem. **4**, 1108 [1971].
- 6 J. R. TESSMAN, A. H. KAHN u. W. SCHOCKLEY, Phys. Rev. **92**, 890 [1953].
- 7 J. E. MAYER, J. Chem. Phys. **1**, 270 [1933].
- 8 M. MÜLLER u. M. J. NORGETT, J. Phys. C. **5**, L 256 [1972].
- 9 A. B. LIDIARD u. M. J. NORGETT, Computational Solid State Physics, Editors F. HERMAN, N. W. DALTON and T. R. KOEHLER, Plenum Press, New York, 1972, p. 385 bis 412.
- 10 A. A. ABRAHAMSON, Phys. Rev. **178**, 76 [1969].
- 11 N. F. MOTT u. M. J. LITTLETON, Trans. Faraday Soc. **34**, 485 [1938].
- 12 P. J. HARVEY u. I. M. HOODLESS, Phil. Mag. **16**, 543 [1967].
- 13 I. M. HOODLESS u. R. G. TURNER, Phys. Stat. Sol. (a) **11**, 689 [1972].
- 14 H. GAUS, Z. Naturforsch. **20a**, 1298 [1965].
- 15 M. J. NORGETT u. A. B. LIDIARD, Radiation Damage in Reactor Materials, I.A.E.A., Vienna 1969, p. 61–71.