Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№1) 2018 PP.18-25

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОКЛАСТЕРЕ LaF_3

В.Ф. Криворотов, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, 100125 Ташкент, ул. Дурмон йули, 33, Узбекистан, valeriy.1980@mail.ru

(Получена 04.08.2017)

Бу ишда 3.5×2.0×2.2 нм ўлчамли, 1200 та иондан иборат ҳар хил қисмли LaF_3 кристалл панжарадаги элементар тартибсизланиш актида катак ички ҳаракатланиш рельефи квант-кимёвий ҳисоблаш профили натижалари кўрсатилган. Диэлектрик ва юқори ўтказувчанлик фазалар учун нанокластернинг марказий қисмидаги анион панжара остида чегераловчи ҳаракат потенциал тўсиқлари, қиррасида тахминан 1.5–2 баробар ошиши аниқланган. Шу сабабга кўра кристалл қиррасида анион панжарасининг эффектив термостимул ҳаракатланиш унинг марказий соҳасидаги фтор ионларининг эффектив ҳаракатланишига нисбатан бир неча тартибга ортиқ бўлиши кўрсатилган.

Представлены результаты квантовохимических расчетов профилей внутриячеечного потенциального рельефа при элементарном акте разупорядочения в различных частях решетки кристаллита LaF_3 размером 3.5×2.0×2.2 нм, содержащего 1200 ионов. Для диэлектрической и высокопроводящей фаз установлено, что потенциальные барьеры, ограничивающие движение в анионной подрешетке, в центральной части нанокластера примерно в 1.5–2.0 раза превышают потенциальные барьеры на его гранях. Показано, что по этой причине эффективность термостимулированного движения в анионной подрешетке на гранях кристаллита на несколько порядков превосходит эффективность движения ионов фтора в его центральных областях.

The results of quantum-chemical calculations of the profiles of the intracellular potential relief are presented for an elementary disordering event in different parts of the LaF_3 crystallite lattice of size 3.5×2.0×2.2 nm containing 1200 ions. For the dielectric and high-conductivity phases, it was established that the potential barriers limiting the motion in the anion sublattice in the central part of the nanoclusters are approximately 1.5–2.0 times higher than the potential barriers on its faces. For this reason the efficiency of thermostimulated motion in the anion sublattice on the faces of the crystallite exceeds by several orders of magnitude of the efficiency of the movement of fluoride ions in its central regions (parts).

I. ВВЕДЕНИЕ

Частным случаем широкого класса ионопроводящих соединений являются суперионные (СИ) кристаллы – особый класс твердых материалов, в которых фазовые превращения (ФП) связаны с температурным разупорядочением одной из кристаллических подрешеток и определяются переходом системы ионов из диэлектрического (ДЭ) состояния в СИ. В первом приближении в СИ фазе они представляют собой “жидкость” подвижных ионов, текущую в подрешетке неподвижных ионов. С точки зрения фундаментальных процессов, в частности процессов переноса, эти материалы занимают промежуточное положение между жидкостью и твердым телом.

В качестве объекта исследования выбран трифторид лантана LaF_3 и его аналоги структурного типа тисонита – LnF_3 (Ln = La, Ce, Pr), представляющие собой

типичные твердые электролиты с проводимостью порядка 10^{-5}–10^{-3} S/cm [1–3], которая примерно на 5–7 порядков превосходит проводимость обычных ионных кристаллов. В кристаллах LnF_3 переход из ДЭ фазы в СИ размыт в некотором интервале температур и не сопровождается значительной перестройкой структуры кристаллической решетки [4, 5]. Например, разупорядочение анионной подрешетки в кристалле LaF_3 происходит в области температур ≈180–460 К и продолжается до температуры плавления решетки. При этом в области ≈180–300 К разупорядочение решетки определяется движением в подрешетке ионов F_1, составляющих 2/3 от общего числа ионов фтора (см. рис. 1). Оставшиеся ионы фтора F_2 и F_3 образуют вместе с ионами металла базовые анионно-катионные плоскости. Подрешетки этих ионов разупорядочиваются при температурах, превышающих 400–420 К [1, 2].

Интерес, проявляемый специалистами по исследованию процессов переноса к LnF_3 определяется широкими возможностями их приложения в различных технических областях. Они находят широкое применение в качестве материала для рабочих модулей в твердотельных батареях, электрохромных дисплеях, электрохимических сенсорах, газоаналитических датчиках и различных оптоионных устройствах [6-8]. Достаточно важным фактором при различных технических приложениях выступает и то обстоятельство, что сравнительно высокой ионной проводимостью кристаллы LnF_3 обладают уже при комнатной температуре ($T \approx 300$ К).

К основным параметрам переноса ионов относятся энергия E_a образования точечных дефектов типа вакансия-межузельный ион и величины потенциальных барьеров E_m, ограничивающих ячеечные перемещения ионов фтора. К настоящему времени известно [1, 9, 10], что, к примеру, в кристалле LaF_3 характерные для E_a и E_m значения энергии активации лежат в интервале 0.20–0.60 eV. Понятно, что такие различающиеся значения энергий E_a и E_m требуют новых модельных подходов к механизмам “плавления” анионной подрешетки и иной интерпретации полученных результатов, а также дополнительных экспериментальных исследований с применением более “тонких” методик и приемов.

В настоящей работе при помощи пакета квантовохимических программ MOPAC 2016 [11] рассчитаны величины барьеров и минимумов на пути движения ионов F_1, перемещающихся в ближайшее междоузлие в различных частях кристаллита LaF_3, а именно: в центральной части кластера и в области его поверхности. При этом квантовохимические расчеты энергетических параметров E_a и E_m в случае поверхностных перемещений ионов фтора выполнены впервые для двух фазовых состояний LaF_3 – для ДЭ и СИ фаз. Методика расчета профилей внутриячеечных потенциальных рельефов в нанокластере LaF_3 при перемещении ионов фтора из узельной позиции в ближайшее междоузлие достаточно подробно описана в [12]. В этой же работе показано, что уже при числе частиц в кластере LaF_3 порядка 600–800 активационные энергии E_a и E_m принимают значения, практически совпадающие со значениями для объемных образцов LaF_3. По этой причине для проведения расчетов и получения корректных результатов был выбран кластер “кубической” формы размером 3.5×2.0×2.2 нм, содержащий 1200 атомов.

В [10, 13] показано, что разупорядочение анионной подрешетки в кристаллах LnF_3 происходит путем теплового перемещения ионов фтора в энергетически эквивалентные междоузлия, расположенные между анионно-катионными плоскостями, с образованием массива точечных дефектов типа анионная вакансия-межузельный

анион. При этом максимально разупорядочивается лишь около 17% анионной подрешетки, хотя во внутреннем движении участвуют все ионы фтора [13].

На рис. 1*a* приведен фрагмент решетки LaF_3, содержащий такое ромбоэдрическое междоузлие. Хорошо видно, что в плоскости *XY* междоузлие ограничено двумя тройками ионов F_1, образующими шестичленное гофрированное кольцо. В направлении оси *Z* междоузлие ограничено ионами F_2 или F_3. Рис. 1*b* иллюстрирует перемещение одного из шести ионов F_1 в такое междоузлие. Очевидно, что, если междоузлие расположено в центре нанокластера, то все шесть ионов F_1, формирующих его в плоскости *XY*, эквивалентны относительно перемещения в междоузлие.

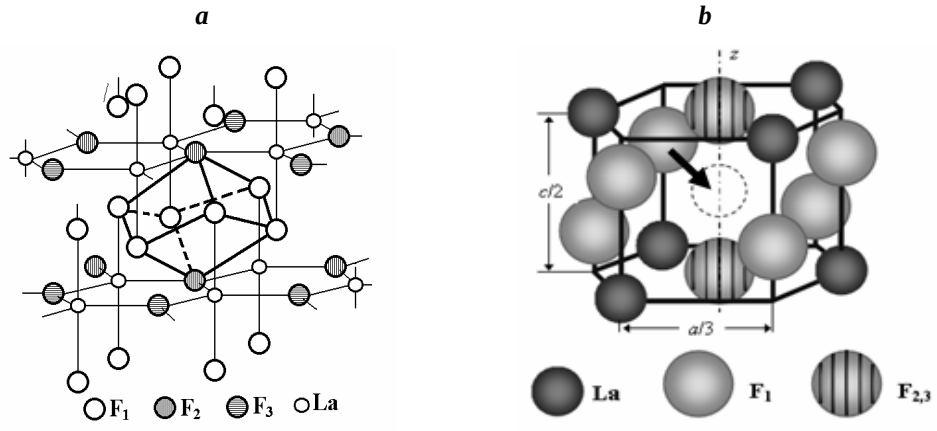


Рис. 1. Фрагмент решетки LaF_3, включающий ромбоэдрическое междоузлие между анионно-катионными плоскостями (*a*) и иллюстрация перемещения в него одного из ионов F_1 (*b*).

II. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Профили потенциальных рельефов были рассчитаны для следующих типов перемещения ионов F_1. В первом случае ион F_1 выбран в центре кластера и его перемещение в междоузлие происходило параллельно постоянной решетки *a* (параллельно кристаллографической оси *X*). В другом случае перемещение иона в междоузлие осуществлялось в плоскости грани *XY*, параллельной анионно-катионным плоскостям. В третьем случае перемещение иона F_1 в междоузлие происходило также параллельно постоянной решетки *a*, но в плоскости грани *XZ*, перпендикулярной анионно-катионным плоскостям.

На рис. 2 схематично показаны направления различных типов перемещения ионов F_1 в решетке нанокластера LaF_3. Стрелки показывают направление прыжка ионов F_1 из узельных позиций решетки в междоузлие в центральной части кластера, отмеченное цифрой *1*, и в междоузлия на различных его гранях (цифры *2* и *3*). Цифры *1*, *2* и *3* соответствуют кривым *1*, *2* и *3* на рис. 3. Рис. 3 иллюстрирует результаты расчетов профилей потенциальных рельефов в ДЭ фазе кристалла LaF_3, связанных с перемещением отдельных (изолированных) ионов F_1 в различных частях кластера. Кривая *1*, приведенная для сравнения, описывает профиль потенциального рельефа в ДЭ фазе LaF_3 при перемещении иона F_1 в междоузлие в центральной части кластера; кривые же *2* и *3* показывают профили потенциальных

рельефов, связанные с перемещением в междоузлия отдельных поверхностных ионов F_1, расположенных на двух смежных гранях кластера. При проведении расчетов перемещающиеся ионы F_1 выбирались по возможности в центральных частях граней. Понятно, что противоположные грани кубической решетки структурно эквивалентны, значит, потенциальные профили на них описываются одинаковыми кривыми.

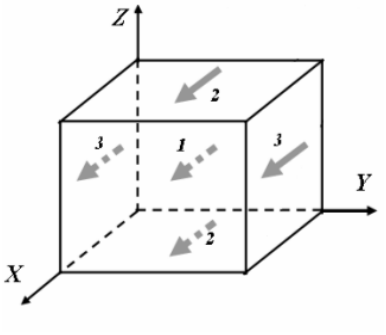


Рис. 2. Схематичное представление различных перемещений ионов F_1 в решетке нанокластера LaF_3.

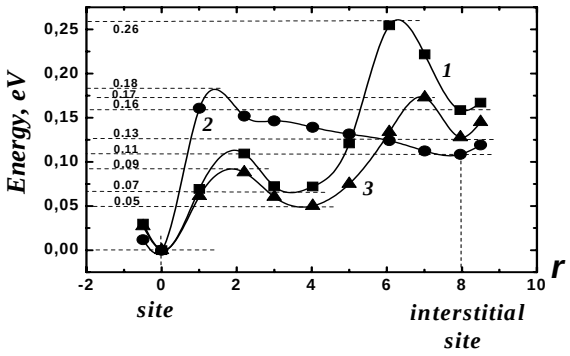


Рис. 3. Профили потенциальных рельефов в ДЭ фазе при перемещении иона F_1 из узельной позиции в междоузлия в различных областях нанокластера LaF_3.

Анализ кривых 2 и 3 и соответствующих барьеров E_m позволяет заключить, что для ДЭ фазы поверхностные прыжки ионов F_1 вдоль грани *XY* в соответствии с соотношением $\nu_i \sim \nu_0 \exp(-E_m/kT)$ реализуются значительно активнее (при прочих равных условиях), чем в центральных областях нанорешетки. Здесь ν_0 – узельная частота колебаний иона F_1, ν_i – частота его попадания на вершину барьера E_m. Величина эффективного барьера в центральной части решетки есть E_m = 0.37 eV (0.11 eV+0.26 eV, рис. 3, кривая *1*), тогда как величина барьера на грани *XY* (кривая *2*) есть E_m = 0.18 eV. Видно, что величины потенциальных барьеров различаются более чем в два раза, что обеспечивает увеличение эффективности прыжков ионов F_1 на грани *XY* более чем на три порядка. В связи с приведенным значением барьера E_m = 0.37 eV заметим, что однозначно не установлено точного критерия определения эффективной величины нескольких близко расположенных барьеров на пути перемещения мобильной частицы [14]. Относительно разумным представляется положение, по которому за эффективное значение нескольких близких барьеров в первом приближении можно принять их суммарную величину, что и было сделано выше.

Совершенно иной вид имеет потенциальный профиль в ДЭ фазе при перемещении иона F_1 вдоль грани *XZ* нанорешетки, перпендикулярной анионно-катионным плоскостям (кривая *3* на рис. 3). В этом случае эффективный барьер E_m = 0.26 eV (0.09 eV+0.17 eV). Несложный расчет с учетом приведенного выше соотношения для частоты ν_i показывает, что прыжки ионов F_1 по грани *XZ* для ДЭ состояния кристалла LaF_3 осуществляются примерно на два порядка чаще, чем в центральных областях нанорешетки. Таким образом, наиболее активный (массовый) перенос ионов F_1 в направлении кристаллографической оси *X* для ДЭ

состояния наблюдается на боковых (относительно направления движения ионов F_1) гранях кристалла LaF_3. Следовательно, высокопроводящее состояние, в первую очередь, наступает в поверхностных областях нанокластера LaF_3, с ростом температуры распространяясь на весь его объем.

На рис. 4 приводятся результаты расчетов профилей потенциального рельефа, связанных с перемещением отдельных ионов F_1 в различных частях нанокластера LaF_3, находящегося в СИ состоянии. Кривая *1* описывает профиль потенциального рельефа в СИ фазе LaF_3 при перемещении иона F_1 в междоузлие в центральной части кластера. Кривые *2* и *3* описывают профили потенциальных рельефов в СИ фазе, связанные с перемещением в междоузлия поверхностных ионов F_1. Хорошо видно, что для случаев перемещения ионов F_1 по граням кристаллита величины эффективных барьеров E_m существенно меньше значения эффективного барьера, ограничивающего движение иона F_1 в центре решетки. В случае движения по грани *XY* (кривая *2*) в СИ фазе величина барьера E_m равна 0.06 eV, что в три раза меньше, чем величина барьера E_m = 0.18 эВ в ДЭ состоянии кристалла LaF_3 (рис. 3). Такое значительное уменьшение барьера при переходе в высокопроводящее состояние хорошо согласуется с известным в физике СИ проводников положением, по которому в высокопроводящей фазе внутриячеечное движение ионов происходит значительно эффективнее, чем в ДЭ состоянии кристалла. При движении иона F_1 по смежной грани *XZ* (кривая *3* на рис. 4) барьер E_m составляет 0.13 eV (0.04 eV+ 0.09 eV), тогда как в ДЭ фазе этот барьер составлял 0.26 eV.

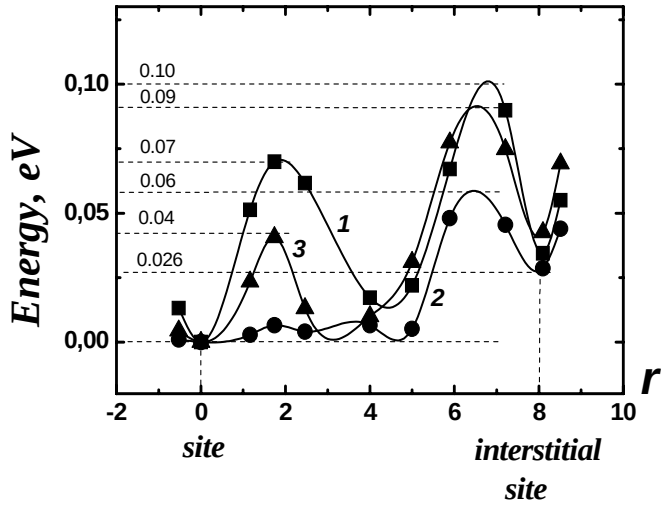


Рис. 4. Профили потенциальных рельефов в СИ фазе при перемещении иона F_1 из узельной позиции в междоузлие в различных областях нанокластера LaF_3.

Простые оценки частоты ν_i реализованных прыжков показывают, что, при переходе в СИ фазу барьер, ограничивающий перемещение иона F_1 вдоль грани *XZ*, уменьшается в два раза. Это обстоятельство приводит к увеличению эффективности ионного переноса на грани *XZ* почти на три порядка. Квантовохимические расчеты показали, что в СИ фазе величина барьера E_m в центральной части кластера составляет 0.17 eV (0.07 eV+0.10 eV), тогда как в ДЭ

фазе барьер составлял E_m = 0.37 eV (0.11 eV+0.26 eV). Следовательно, барьер E_m в центре нанорешетки при переходе в СИ состояние уменьшается, более чем в два раза, что соответствует увеличению эффективности движения в подрешетке ионов F_1 более чем на три порядка.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что в СИ фазе LaF_3 частота прыжков ионов фтора F_1 на его гранях на несколько порядков превосходит частоту прыжков в его центральной части. Разупорядочение подрешеток F_2 и F_3 в работе не рассматривается, поскольку соответствующие им ионы фтора составляют лишь около 30% анионной подрешетки.

Похожим образом ведут себя активационные энергии E_a, определяющие приращение решеточной энергии кристалла при перемещении иона из узла, например, в междоузлие (восьмая позиция на рис. 3 и 4). Хорошо видно, что для СИ состояния кристалла LaF_3 значения E_a лежат в интервале ≈0.03–0.04 eV (рис. 4) при перемещении ионов F_1 в различных частях кластера. Для ДЭ же состояния кристалла LaF_3 (рис. 3) значения E_a при перемещении иона фтора в центральных областях нанокластера в среднем на 25% превышают значения E_a для его поверхностных областей. Из этого следует, что с ростом температуры процесс разупорядочения решетки LaF_3 вначале активизируется на поверхности нанокластера. Такой же вывод был сделан выше при рассмотрении потенциальных барьеров E_m. Для случая перемещения ионов F_1 в ДЭ фазе кристаллита LaF_3 значениям E_a соответствуют, как и следовало ожидать [6], значительно бóльшие энергии в интервале 0.11–0.16 eV (рис. 3). Проведенные квантовохимические расчеты позволяют заключить, что как в ДЭ, так и в СИ фазе движение ионов F_1 по поверхности нанокластера происходит на несколько порядков эффективнее, чем перемещение ионов фтора в его центральных частях. Между тем, этот вывод можно назвать достаточно ожидаемым, поскольку число межчастичных связей для поверхностных ионов, как правило, заметно меньше числа связей для ионов, расположенных во внутренних областях решетки. Следовательно, ионам, расположенным на поверхности кристаллита, соответствуют значительно меньшие значения энергии связи. Таким образом, впервые квантовохимическими расчетами для высокопроводящего состояния LaF_3 установлен эффект аномально высокой подвижности ионов фтора на поверхности нанокластера по сравнению с движением ионов фтора в его центральных частях.

Все сказанное выше позволяет заключить, что, возможно, уже в недалекой перспективе при разработке конструкционных материалов, например, для батарей и аккумуляторов с высокими плотностями тока вместо ионопроводящих элементов цилиндрической и прямоугольной формы будут использовать трубчатые наноконструкции (практически без потери плотности электрического тока). Иными словами, описанный эффект аномально высокой подвижности ионов фтора на поверхности нанокластера может оказаться определяющим фактором при разработке рабочих элементов на основе наноструктурированных ионопроводящих материалов в различных технических устройствах микроэлектроники.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сделана попытка показать изменение энергетических параметров, определяющих эффективность переноса ионов фтора при их перемещении в различных областях нанорешетки СИ кристалла LaF_3, а также показать зависимость

этих параметров от степени её разупорядочения, в частности, при переходе из ДЭ состояния в СИ фазу.

Анализ работ последних лет показал, что, впрямую описать зависимость энергетических параметров, характеризующих эффективность внутриячеечного переноса ионов фтора, от степени разупорядочения решетки кристалла LaF_3, к примеру, в рамках классической термодинамики, достаточно сложно [6]. Как правило, используемые при этом физические подходы и математические приемы приводят, с одной стороны, к сложным математическим выкладкам, связанным с флуктуационным характером процесса образования точечных дефектов типа узельная вакансия-межузельный ион, а с другой – к существенному увеличению компьютерного времени моделирования. Между тем, с развитием компьютерной техники и современного программного обеспечения проблема описания связи величины энергетических параметров E_a и E_m с различными типами разупорядочения нанорешетки LaF_3 может быть в значительной мере разрешена. Под различными типами разупорядочения нанорешетки следует понимать перемещение ионов фтора в различных её областях (в нашем случае в центральной части нанорешетки и вдоль её поверхностей). Особо отметим то обстоятельство, что современное компьютерное моделирование дает уникальную возможность на микроскопическом (атомарном) уровне исследовать особенности внутриячечного движения отдельных ионов в широком интервале температур (конечно, при условии, что заданная кристаллическая структура реально отражает особенности моделируемой решетки твердого тела).

Более того, квантовохимическое моделирование процессов перемещения ионов в разупорядочивающейся подрешетке в ряде случаев может обеспечить выявление новой, более детальной информации о диффузионном движении ионов, получение которой в лабораторных экспериментах очень затруднено либо просто невозможно. По этой причине получаемые посредством квантовохимического моделирования данные, как правило, являются оригинальными, показывающими атомарную картину, например, активационных процессов в решетке СИ проводника.

Анализ описанной выше картины процесса разупорядочения в различных частях нанорешетки LaF_3 позволяет сделать следующие заключения и обобщения.

Двухкомпонентные СИ кристаллы LnF_3 структурного типа тисонита показали себя удобными и привлекательными модельными системами для детального исследования энергетических характеристик внутреннего движения в ионопроводящих материалах. Проведенные расчеты позволили на микроскопическом уровне получить новые результаты по описанию высокой анионной подвижности в нанорешетке LaF_3.

Разработанные авторами для нанорешетки кристалла LaF_3 модельные приемы получения микроскопически малых значений (порядка сотых долей eV) энергетических параметров E_a и E_m, детально описывающих профиль внутриячеечного перемещения ионов F_1, применимы к описанию энергетических характеристик диффузионного движения ионов в обширном классе СИ проводников с размытыми фазовыми переходами. Следует особо отметить, что описанные в работе энергетические параметры E_a и E_m достаточно хорошо согласуются со значениями этих параметров, полученными другими методами, например, из экспериментов по неупругому рассеянию света [13, 15].

К одному из основных выводов, полученных с помощью расчетов по квантовохимическим программам MOPAC 2016, следует отнести заключение о том, что в СИ фазе потенциальные барьеры в “квазижидкой” подрешетке в некоторых кристаллографических направлениях действительно уменьшаются в несколько раз (относительно потенциального рельефа в бездефектной решетке). Таким образом, основная часть результатов, впервые полученных для кристалла LaF_3, представляет несомненный интерес для физики СИ состояния и в более широком плане – для физики конденсированных сред в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы фундаментальных исследований Академии наук Республики Узбекистан (грант ФА-Ф2-Ф081) и Узбекско-Российского гранта МР-30-2008.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Rhandour, J.M. Reau, S.F. Matar et al., Mat. Res. Bull. **20**, 1309 (1985).
2. А.Ф. Привалов, И.В. Мурин, ФТТ **41**, № 9, 1616 (1999).
3. Mohamed El Omari, Jean Sénegas, Jean Maurice Réau, Solid State Ionics **107**, 281 (1998).
4. A.F. Privalov, O. Lips, F. Fujara, J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 4515 (2002).
5. Л.С. Гарашина, Б.П. Соболев, В.Б. Александров и др., Кристаллография **25**, № 2, 294 (1980).
6. Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионные проводники (Москва, Наука, 1992).
7. T. Tarahashi, K. Kuwabara. Physics and Chemistry of Solid Electrolytes. Ed. I. Yokota (Japan, Niigata University, 1990), p. 40-93.
8. А.А. Потанин, Российский химич. журн. **XLV**, № 5–6, 58 (2001).
9. Б.М. Воронов, С.В. Волков,Электрохимия **40**, № 1, 54 (2004).
10. V.F. Krivorotov, P.K. Khabibullaev, Kh.T. Sharipov, Inorganic Materials **46**, № 6, 668 (2010) (in Russian).
11. MOPAC 2012, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, http://openmopac.net.
12. В.Ф. Криворотов, Г.С. Нуждов, Журн. технической физики **82**, № 12, 58 (2012).
13. В.Ф. Криворотов, П.К. Хабибуллаев, А.А. Фридман и др., Неорганические материалы **46**, № 7, 875 (2010).
14. John Manning. Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals (Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1968).
15. В.Ф. Криворотов, А.А. Фридман, Е.В. Чарная, Узбек. физич. журн. **13**, № 2, 104 (2011).