Вакансионный механизм ионного переноса в кристаллах LaF_3

Ф.Р. Ахмеджанов*, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов, Н.М. Махаров

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А.Арифова АН РУз, Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Received 17.10.2021

* Corresponding author: e-mail akhmedzhanov.f@gmail.com Phone: +998 90 21 21 998

С помощью пакета программ MOPAC 2016 исследован вакансионный механизм ионной проводимости в кристаллах LaF_3 внутри объема и на поверхности. Показано, что величина ионной проводимости по поверхности кристалла на несколько порядков выше по сравнению с проводимостью в его объеме. Обнаруженный эффект объясняется интенсивным перемещением вакансий, образующихся в объеме кристалла. на его поверхность и соответствующим увеличением их концентрации в поверхностном слое.

Ключевые слова: суперионный проводник, вакансия, механизм ионной проводимости, междоузлие, энергия активации, поверхностные явления.

Using the MOPAC 2016 software package, the vacancy mechanism of ionic conductivity in LaF_3 crystals inside their bulk and on the surface is investigated. It is shown that the ionic conductivity over the crystal surface is several orders of magnitude higher than the conductivity in its bulk. The observed effect is explained by the intense movement of vacancies formed in the bulk of the crystal to its surface and the corresponding increase in their concentration in the surface layer of the sample.

Keywords: superionic conductor, vacancy, ionic conduction mechanism, interstice, activation energy, surface phenomena.

DOI: PACS number(s): 00.00.Xx, 00.00.Xx Copyright line will be provided by the publisher

I. Введение

Явление интенсивного движения ионов в решетке твердого тела реализуется в достаточно широком классе веществ. К таким материалам относятся и твердотельные материалы с аномально высокой внутренней подвижностью, именуемые суперионными проводниками или твердыми электролитами [1]. Эти материалы образуют особый класс веществ, которые характеризуются чрезвычайно интересными свойствами как с фундаментальной точки зрения, так и в связи с их разнообразными применениями [2–5].

Одной из важнейших особенностей, отличающих суперионные проводники от других твердотельных проводников, является их высокая проводимость по определенному типу ионов. Так, если проводимость обычных ионных кристаллов при температурах достаточно далеких от точки плавления, как правило, не превосходит $\sigma_i \approx 10^{-9}$ См/см, то ионная проводимость хороших суперионных материалов находится в пределах от 10^{-1} до 10 См/см [3, 5]. Для сравнения значения электронной проводимости в металлах равны $\sigma_e \approx 10^4 - 10^6$ См/см. Иными словами, суперионные материалы представляют собой своеобразный гибрид жидкого электролита и твердотельного диэлектрика. Причем для большого класса этих материалов переход из диэлектрического состояния

в высокопроводящее состояние имеет характер фазового перехода (ФП), размытого в некотором интервале температур.

Суперионные материалы успешно используются при создании автономных источников тока, различного вида преобразователей информации, электрохромных дисплеев, энергонакопительных конденсаторов (ионисторов) и других функциональных электрических устройств, а также электрохимических датчиков для анализа состава и свойств различных веществ. Находят широкое применение эти материалы и в качестве активного материала в разнообразных сенсорах; причем область их применения непрерывно расширяется [6-9].

В настоящей работе рассчитаны энергии миграции вакансий иона фтора в объеме кристаллической решетки и на ее поверхности, предложен механизм переноса таких вакансий на заметные расстояния. Показано, что при прочих равных условиях эти вакансии стремятся переместиться из объемной части кристалла на поверхность. Вычисления проведены с помощью пакета программ MOPAC 2016 [10].

II. Описание объекта и методов исследования

В качестве объектов для исследования структурных и динамических характеристик высокой внутренней подвижности выбраны СИ кристаллы трифторидов редких земель с общей формулой LnF_3 (Ln – La, Ce, Pr), обладающие достаточно высокой удельной ионной проводимостью ($\sim 10^{-3}$ См/см) при невысоких температурах, в диапазоне 300–500 К [4-6].

В гексагональной ячейке LaF_3 двенадцать ионов фтора, расположенные между базовыми анионно-катионными плоскостями, смещены от вертикальной плоскости, проходящей через катионы лантана, на 0.042 нм (0.059a). Эти ионы принято обозначать как F_1. Четыре иона фтора, называемые F_2, смещены от базовых плоскостей, включающих катионы лантана, на ε=±0.046 нм (0.064c); (a и c – постоянные решетки). Причем ионы F_2, расположенные на соседних осях Z, находятся по разные стороны относительно базовых плоскостей. Оставшиеся два иона фтора лежат точно в этих плоскостях и обозначаются F_3. Таким образом, множество ионов фтора можно разбить на три подрешетки, называемые F_1, F_2 и F_3, в которых содержание ионов фтора находится в количественном отношении 12:4:2 [5, 6].

В кристаллах LnF_3 переход из диэлектрической фазы в суперионную размыт в некотором интервале температур и не сопровождается значительной перестройкой структуры кристаллической решетки. 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. Оставшиеся ионы фтора F_2 и F_3 образуют вместе с ионами металла базовые анионно-катионные плоскости, подрешетки которых разупорядочиваются при температурах, превышающих 400–420 К [5, 6].

В [4-6] 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-междоузельный анион. Однако физический механизм ионной миграции описан преимущественно только в рамках общей феноменологии [3-7, 10].

III. Результаты расчетов и их анализ

В рамках модели прыжкового движения ионов фтора в LnF_3 использовано выражение для ионной проводимости в некотором направлении $\boldsymbol{r}$ в виде произведения числа подвижных ионов n_d на частоту их прыжков ν_d [4]:

$$\sigma_r \sim n_d \nu_d \sim \exp(-E_a/kT)\exp(-E_m/kT), \qquad (1)$$

где E_a – энергия активации процесса разупорядочения решетки, связанная с образованием дефектов типа узельная вакансия-междоузельный ион, E_m – энергия активации движения.

Из электрофизических, оптических и ЯМР исследований был установлен интервал значений энергетических параметров, связанных с переносом ионов в суперионных трифторидах. Так, хорошо известно, что в кристалле LaF_3 характерные для E_a и E_m значения энергии активации имеют величину порядка 0.2–0.6 эВ [4, 6, 9].

Раннее, нами с помощью квантово-химических полуэмпирических методов PM6 и PM7 [10] были вычислены величины E_a и E_m в случае образования дефекта Френкеля с участием

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

ионов типа F_1 и F_2 в диэлектрической и суперионной фазах как на поверхности кристалла, так и в его объеме [11]. Элементарные вычисления с помощью выражения (1) показывают, что проводимость в суперионной фазе примерно на 4 порядка превосходит проводимость в диэлектрической фазе. Полученные результаты имеют хорошее совпадение с экспериментом (см. таблицу).

Таблица. Сравнение экспериментальных и расчетных значений величин энергетических параметров E_a и E_m.

Температурный интервал, К	Результаты расчетов		Экспериментальные данные		Примечания
	E_a, эВ	E_m, эВ	E_a, эВ	E_m, эВ	
240–270	0.16	0.26	0.20 [12], 0.18 [13]	0.28 [12], 0.26 [14]	Движение отдельных ионов F_1
280–360	0.03	0.08	0.04 [12]	0.07 [12], 0.12 [15]	Движение ионов F_1 в СИ фазе
380–440	0.09	0.38	0.26 [12], 0.34 [13]	0.36 [12], 0.43 [14]	Движение отдельных ионов F_2 и F_3
460–640	0.03	0.15	0.06 [12], 0.08 [15]	0.10 [12], 0.14 [15]	Движение ионов F_2 и F_3 в суперионной фазе

С помощью методов PM6 и PM7 для ионов типа F_1 был также исследован потенциальный рельеф в процессе образования дефекта Френкеля на поверхности и в объеме для диэлектрической и суперионной фаз [11]. Полученные данные показывают, что величины E_a и E_m для иона фтора на поверхности уже в диэлектрической фазе составляют 0.07 и 0.01 эВ соответственно, что даже меньше, чем в суперионной фазе в объеме.

Вместе с тем приведенные выше данные относятся к образованию единичного дефекта, при котором миграция иона фтора невелика и составляет 2.4 Å. Вопрос же о переносе зарядов на заметное расстояние, превышающее хотя бы несколько нанометров, все еще остается открытым.

Концентрация дефектов может быть установлена с помощью следующего выражения [5, 6]:

$$X \approx A\exp(-E_m / kT)\,. \qquad (2)$$

Здесь A – коэффициент пропорциональности, E_m – энергия образования дефекта, k – постоянная Больцмана.

Таким образом, существование хотя бы тепловых дефектов в изучаемом типе кристаллов неизбежно. Рассмотрим механизм переноса вакансии иона F_1.

Для этого была задана трехмерная модель кристаллической решетки с линейными размерами 3.5×2.0×2.2 nm. В узле решетки на месте иона фтора типа F_1 создавалась вакансия (нулевая позиция). Затем другой ион фтора, расположенный поблизости (1-я позиция), пошагово переносился сначала из узельного положения в междоузлие (2-я позиция), а затем в вакансию (рис. 1).

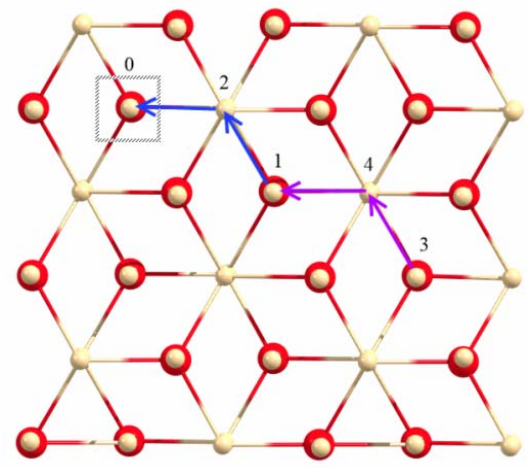


Рисунок 1. Схема миграции вакансии иона фтора F_1.

Таким образом, вакансия перемещалась в новый освободившийся узел. При каждом таком шаге с помощью полуэмпирического метода PM7 вычисляли полную энергию решетки. Изменение этой энергии равносильно потенциальному барьеру, который преодолевается ионом в процессе движения. Такие расчеты были проведены для

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

ионов, расположенных как внутри объема кристалла, так и для ионов, находящихся на поверхности в плоскости XOY (рис. 2).

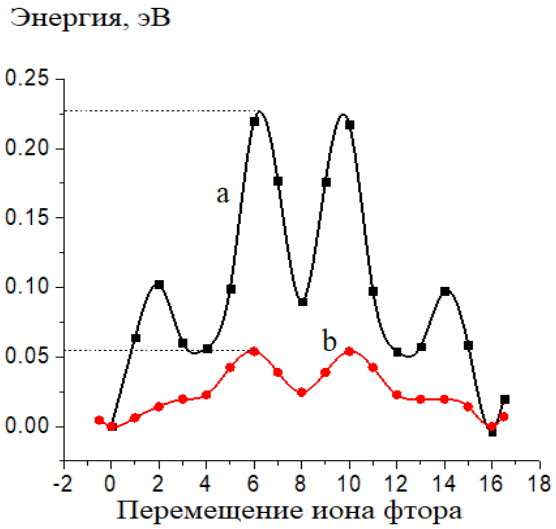


Рисунок 2. Потенциальный рельеф в процессе миграции вакансии иона фтора F_1: (*a*) – объемная миграция, (*b*) – миграция по поверхности.

Хорошо видно, что конечная величина энергии решетки в процессе миграции вакансии из одного узельного положения в другое не отличается от начальной. В результате при дальнейшей миграции вакансии из позиции 3 в позицию 1 (рис. 1) величины потенциального барьера будут те же, что на рис. 1, т.е. используя междоузлие, вакансия иона F_1 может перемещаться по решетке кристалла на любое расстояние.

Для завершения описания механизма миграции вакансии следует ответить на вопрос – где такие вакансии должны скапливаться, на поверхности или в объеме? Для этого был проведен процесс моделирования движения вакансии к поверхности кристалла.

На первом этапе вычислялась энергия образования кристаллической решетки с вакансией в центре, а затем на место этой вакансии перемещался ион фтора, находящийся в соседней полуплоскости, расположенной ближе к поверхности. Затем опять вычислялась энергия образования кристаллической решетки. Эта операция повторялась по шагам столько раз, пока вакансия не оказывалась на поверхности кристалла. При этом устанавливалась разность энергий между решеткой с вакансией в ее центре и всеми остальными решетками кристалла, в которых вакансия перемещена к поверхности. Схематически этот процесс отображен на рис. 3.

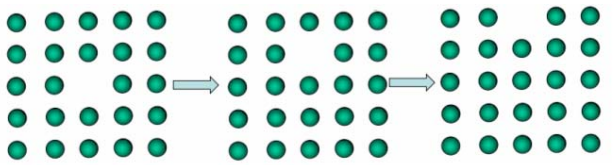


Рисунок 3. Схема миграции вакансии к поверхности.

Результаты расчета представлены на рис. 4, на котором показано изменение энергии решетки кристалла при «всплытии» вакансии на поверхность.

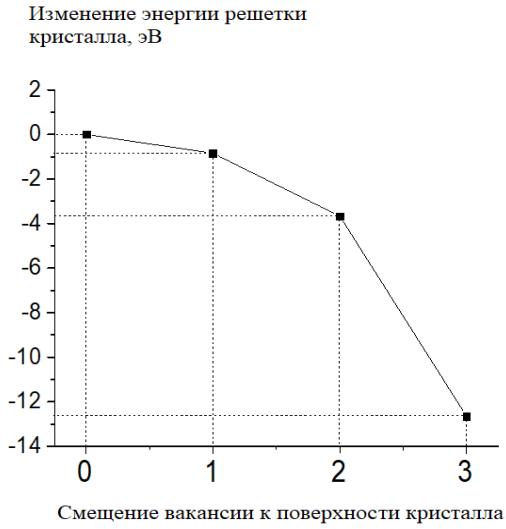


Рисунок 4. Изменение энергии решетки в процессе миграции вакансии к поверхности.

Хорошо видно, что перемещение вакансии на поверхность кристалла является энергетически более выгодным для решетки, чем погружение вакансии с поверхности внутрь кристалла. Таким образом, даже при наличии некоторого числа вакансий внутри объема, все они через определенное время “всплывут” на поверхность, что очевидно увеличит проводимость суперионного кристалла за счет переноса ионов по поверхности.

IV. Заключение

Анализ закономерностей, наблюдаемых при разупорядочении кристаллической решетки кристаллов LnF_3, позволяет сделать следующие выводы.

Детально рассмотрен, подтвержденный модельными расчетами, механизм ионной миграции на заметное расстояние внутри кристалла LaF_3 и

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

на его поверхности. Показано, что перенос по поверхности значительно эффективнее.

Выявлено, при возникновении вакансий в объеме кристалла, они будут перемещаться на поверхность, что, в свою очередь, означает еще большее повышение поверхностной проводимости по сравнению с проводимостью в объеме образца.

Полученные выводы могут представлять интерес с точки зрения разработки и конструирования новых электротехнических устройств на основе суперионных проводников структурного типа тисонита LnF_3 (Ln – La, Ce, Pr).

Метаданные

Vacancy mechanism of ion transfer in LaF_3 crystals

F.R. Akhmedzhanov, S.Z. Mirzaev, G.S. Nuzhdov, N.M. Makharov

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies named after U.A. Arifov of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Durmon Yuli str. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

Using the MOPAC 2016 software package, the vacancy mechanism of ionic conductivity in LaF_3 crystals inside their bulk and on the surface is investigated. It is shown that the ionic conductivity over the crystal surface is several orders of magnitude higher than the conductivity in its bulk. The observed effect is explained by the intense movement of vacancies formed in the bulk of the crystal to its surface and the corresponding increase in their concentration in the surface layer of the sample.

Keywords: superionic conductor, vacancy, ionic conduction mechanism, interstice, activation energy, surface phenomena.

Литература (References)

[1] M.B. Salamon. Physics of Superionic Conductors. (Springer–Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 1979).
[2] P. Vaschishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy. Fast Ion Transport in Solids. Electrodes and Electrolites (New York, Amsterdam, Oxford: North Holland, 1979. 744).
[3] Dj. Xladik. Fizika Elektrolitov. Protsessi perenosa v tverdyx elektrolitax i elektrodax (Moskva, Mir, 1978).
[4] A.K. Ivanov-Shits , I.V. Murin. Ionika tverdogo tela. T.1. (Izd-vo S. Peterb. un-ta, 2000).
[5] Yu.Ya. Gurevich, Yu.I. Xarkats. Super ionnye provodniki (Moskva, Nauka, 1992).
[6] A.K. Ivanov-Shits , I.V. Murin. Ionika tverdogo tela. T.2 (Izd-vo S. Peterb. un-ta. 2009).
[7] L.N. Patro, K. Hariharan. Solid State Ionics B **239**, 41 (2013).
[8] A. Escudero, C. Carrillo-Carrión, M.V. Zyuzin, W.J. Parak. Top Curr. Chem (Cham) **B** 374, No 4, 48 (2016).
[9] N.I. Sorokin, B.P. Sobolev. Fizika tverdogo tela B **61**, No.1, 53 (2019).
[10] MOPAC 2016. J.P. James (Colorado Springs, Stewart Computational Chemistry, CO, USA, 2016).
[11] V.F. Krivorotov, S.Z. Mirzaev, G.S. Nuzhdov. Technical Physics B **62**, 384 (2017).
[12] V.F. Krivorotov, P.K. Khabibullaev, A.A. Fridman, E.V. Charnaya, K.T. Sharipov. Inorganic Materials B **46**, 1143 (2010).
[13] Fujaraa, D. Krukb, O. Lipsa, A.F. Privalova, V. Sinitsync, H. Stork. Solid State Ionics B **179**, 2350 (2008).
[14] C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtne. Appl. Mater. Interfaces B **6**, 2103 (2014).
[15] Allain Tressaud. Functionalized Inorganic Fluorides (Bordeaux University, France, 2010).

LaF_3 кристалларида ион ўтказишнинг вакансия механизми

Ф.Р. Ахмеджанов, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов, Н.М. Махаров

Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг У.А. Арифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

MOPAC 2016 дастурий таъминот тўпламидан фойдаланиб, LaF_3 кристалларида ҳажм ичидаги ва сиртдаги ион ўтказувчанлигининг вакансия механизми ўрганилди. Кўрсатилгандек, кристалл юзасидаги бўш жойларга ионлар ўтказилганда, ион ўтказувчанлигининг қиймати ҳажм ўтказувчанликка нисбатан бир неча даражага ортади. Кузатилган эффект кристалл ҳажмида ҳосил бўлган вакансияларнинг унинг юзасига интенсив ҳаракати ва уларнинг сирт қатламидаги концентрациясининг мос равишда ошиши билан изоҳланади.

Калит сўзлар: LaF_3 кристалли, вакансия, ион ўтказувчанлик механизми, активация энергияси, сирт ҳодисалари.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.