Энергетические параметры ионной миграции в кристалле LaF_3, легированном алюминием

С.З. Мирзаев, Ф.Р. Ахмеджанов*, В.Н. Авдиевич, Г.С. Нуждов

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

Received 29.05.2022, revised 10.06.2022

* Corresponding author: e-mail akhmedzhanov.f@gmail.com Phone: +998 90 2121998

В кристалле $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ квантово-химическими методами определены значения энергии образования дефектов E_a и потенциальных барьеров E_m вблизи примесных ионов алюминия. Показано уменьшение этих параметров в окрестности примесного иона алюминия. Определены наиболее вероятные конфигурации ансамблей ионов алюминия в решетке кристалла и соответствующие энергетические параметры миграции ближайших к ним ионов фтора.

Ключевые слова: суперионный проводник, трифторид лантана, кристаллическая решетка, энергия активации, ионы алюминия.

In the $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ crystal, the energies of defect formation E_a and potential barriers E_m near impurity aluminum ions are determined by quantum-chemical methods. It is shown decrease of these parameters in the vicinity of the aluminum impurity ion. The most probable configurations of ensembles of aluminum ions in the crystal lattice and the corresponding energy parameters of the migration of fluorine ions closest to them are determined.

Keywords: superionic conductor, lanthanum trifluoride, crystal lattice, activation energy, aluminium ions

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i2 334

I. Введение

Суперионные кристаллы являются особым классом твердых материалов, в которых фазовые превращения связаны с температурным разупорядочением одной из кристаллических подрешеток, при котором происходит переход кристалла из диэлектрического состояния в суперионное. При этом в суперионной фазе кристалл представляет собой “жидкость” подвижных ионов, перемещающихся в подрешетке неподвижных ионов. С точки зрения фундаментальных процессов переноса эти материалы занимают промежуточное положение между жидкостью и твердым телом.

Важной особенностью суперионных проводников является их высокая ионная проводимость, которая может достигать значений 10^{-1}–10 S/cm [1-3]. Благодаря этому суперионные материалы широко применяются при разработке автономных источников тока и конденсаторов высокой емкости, а также используются в разнообразных сенсорах, электрохимических датчиках для анализа состава веществ и в других функциональных устройствах [4-7]. Исследованный в работе кристалл LaF_3 интересен тем, что, в отличие от других суперионных кристаллов, обладает высокой проводимостью уже при комнатной температуре.

Также, как в полупроводниках, одним из способов увеличения проводимости суперионников может служить легирование их высокоподвижными атомами металлов, что приводит к появлению в них дополнительной «примесной» проводимости [1, 2]. В данной работе приведены результаты исследования

кристаллов LaF_3, легированных ионами алюминия (5 моль%). В соединении $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ были определены значения энергии образования дефектов E_a и потенциальных барьеров E_m вблизи примесных ионов алюминия.

II. Описание объекта и методов исследования

В качестве объекта исследования выбран трифторид лантана LaF_3, представляющий собой твердый электролит с ионной проводимостью 10^{-5}–10^{-3} S/cm [8], превосходящей на 5–7 порядков проводимость обычных ионных кристаллов. Разупорядочение анионной подрешетки в LaF_3, приводящее к переходу в суперионное состояние, происходит в области температур ≈180–460 K [8].

Ионы фтора, составляющие анионную подрешетку, принято делить на три подгруппы F_1, F_2 и F_3 в соотношении 12:4:2 [8]. Такое деление вызвано тем, что ионы фтора типа F_2 и F_3, вместе с ионами металла, образуют в решетке кристалла анионно-катионные плоскости, в то время как ионы типа F_1 заполняют пространство между этими плоскостями. В связи с этим указанные типы ионов имеют разную температуру разупорядочения. Так ионы F_1 начинают активно перемещаться в области температур ≈180–300 K, в то же время для ионов F_2 и F_3 разупорядочение наступает при температурах выше 400 K.

Ранее с помощью электрофизических, оптических и ЯМР методов исследования был выявлен интервал значений энергий образования дефектов типа вакансия-междоузельный ион (E_a) и энергетических барьеров E_m, препятствующих перемещению ионов фтора F_1 в чистых кристаллах LaF_3. Было показано, что характерные значения этих энергий E_a и E_m лежат в интервале значений 0.2–0.6 эВ [2, 3, 8].

В нашей работе значения указанных выше энергий определялись методом моделирования для двух наноразмерных кристаллических решеток трифторида лантана. Во-первых, для решетки беспримесного кристалла LaF_3. Во-вторых, для решетки примесного кристалла $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$, в котором 5% ионов лантана заменены ионами алюминия. Все вычисления производили при помощи пакета квантово-химических программ MOPAC 2016 [9]. Для вычисления потенциальной энергии кристаллической решетки использовали полуэмпирический метод PM6 с дополнительным модельным приближением SPARKLE, которое позволяет определять эффективные заряды ионов лантана [9].

На начальном этапе моделирования была определена потенциальная энергия связей в идеальной решетке чистого трифторида лантана, в которой все ионы занимают равновесные (узельные) позиции. Затем один из ионов F_1 (рис. 1) последовательно по кратчайшей траектории перемещался в одно из ближайших междоузлий, образованное ионами F_2.

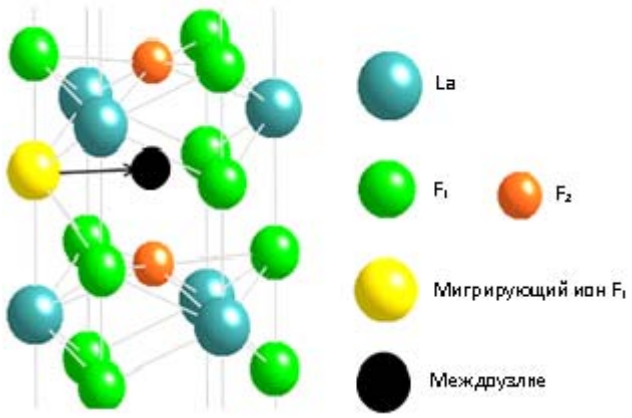


Рисунок 1. Схема перемещения иона F_1 в междоузлие.

При каждом шаге проводили оптимизацию положения иона F_1 по Z-координате и вычисляли потенциальную энергию решетки. Затем определяли разницу между величиной энергии этой решетки (после каждого шага) и энергией идеальной решетки. В результате выявляли соответствующий потенциальный рельеф, характеризующий перемещение иона F_1 в междоузлие.

Такая же процедуру проводили для решетки кристалла $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$, в которой один из шести ближайших к междоузлию ионов лантана по очереди заменялся ионом алюминия. Результаты шести таких расчетов усредняли. При этом принимали, что оставшиеся примесные ионы алюминия равномерно распределены по всему объему кристалла.

С помощью профиля потенциального рельефа можно непосредственно определить искомые энергии активации E_a и E_m. Для определения наиболее вероятного распределения ионов алюминия в решетке трифторида лантана

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

(конфигурации) вычисляли энергию связи решетки $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ при различном распределении ионов алюминия.

Расчеты проводили при помощи пакета квантово-химических программ MOPAC 2016 Для вычисления потенциальной энергии кристаллической решетки был использован полуэмпирический метод PM7 с дополнительным модельным приближением SPARKLE, которое позволяет фиксировать эффективные заряды ионов лантана.

III. Результаты модельного эксперимента и их анализ

Результаты расчетов профиля потенциального рельефа при перемещении иона F_1 из узла в ближайшее междоузлие показаны на рис. 2 для LaF_3 (кривая *a*) и $La_{0.95}Al_{0.0}F_3$ (кривая *b*). Величина *r* показывает перемещение иона из узла в центр междоузлия.

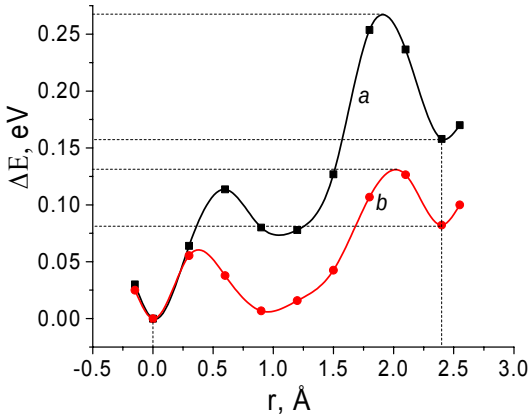


Рисунок 2. Профиль потенциального рельефа при перемещении иона F_1 в междоузлие в кристаллах LaF_3 (кривая *a*) и $La_{0.95}Al_{0.0}F_3$ (кривая *b*).

Из рис. 2 видно, что значение E_m для кристалла LaF_3 (кривая *a*) составляет 0.26 eV. Для кристалла $La_{0.95}F_3Al_{0.05}$ (кривая *b*) величина барьера E_m уменьшается в 2 раза. Значения энергии разупорядочения E_a подрешетки ионов F_1 в кристаллах LaF_3 и $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ равны соответственно 0.16 и 0.08 eV.

На рис. 3 показаны результаты расчетов профиля потенциального рельефа при перемещении иона F_2 из узла в ближайшее междоузлие.

Видно, что легирование кристалла LaF_3 алюминием приводит к сильному уменьшению рассмотренных энергетических параметров при перемещении ионов F_2, также как и при перемещении ионов F_1. При этом если для кристалла LaF_3 значение E_m равно 0.37 eV, то для кристалла $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ значение E_m равно 0.15 eV. Параметр E_a в результате легирования уменьшается в 2.5 раза от 0.1 до 0.04 eV. Описанные здесь результаты были получены при условии равномерного распределения ионов алюминия в решетке кристалла $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$, которое может в реальности не соблюдаться.

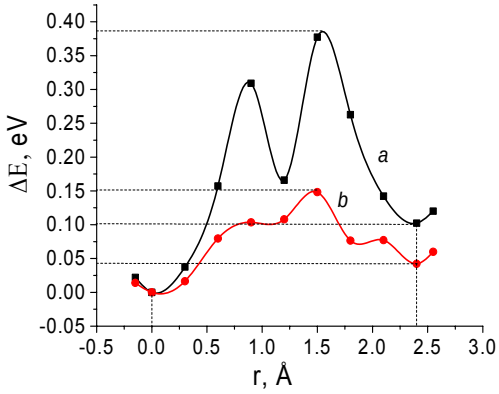


Рисунок 3. Профиль потенциального рельефа при перемещении иона F_2 в междоузлие для LaF_3 (*a*) и $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ (*b*).

Для определения наиболее вероятного распределения ионов алюминия в решетке трифторида лантана были проведены дополнительные расчеты из условия минимума энергии образования такой решетки. За начальную величину была выбрана энергия образования чистого кристалла LaF_3. Затем был рассмотрен ряд решеток $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$, в которых ионы алюминия образовывали различные конфигурации, и вычислена разность энергии образования решетки между чистым кристаллом и одним из вариантов решетки $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$.

Результаты таких расчетов представлены на рисунке 4. Номера на рис. 4 соответствуют следующим конфигурациям атомов алюминия.

Позиция 1 соответствует чистому беспримесному кристаллу LaF_3. Позиция 2 – это кристалл $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ с равномерно распределенными ионами алюминия в объеме кристалла.

Позиция 3 – это $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ с ионами алюминия, выстроенными в «квазицепь» (т.е. ионы алюминия располагаются на соседних позициях вдоль оси X); позиция 4 – $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ с ионами алюминия, расположенными в одной катионной плоскости на ближних соседних позициях; позиция 5 – $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ с ионами

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

алюминия, расположенными максимально близко друг к другу.

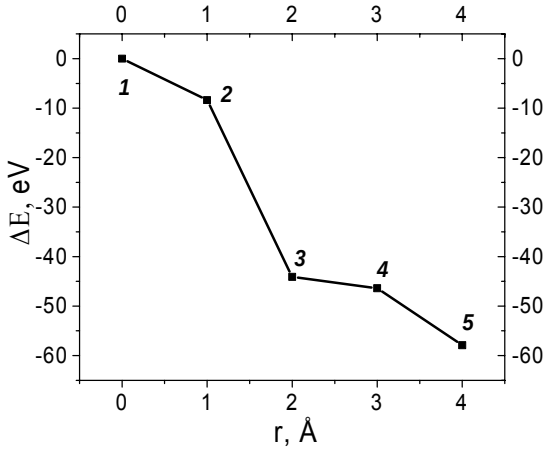


Рисунок 4. Разность энергий образования кристаллической решетки $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ при различных конфигурациях ионов алюминия.

Из рис. 4 видно, что наиболее энергетически выгодной является позиция 5, то есть в кристаллах $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ примесные атомы алюминия стремятся расположиться максимально близко друг к другу, образуя своеобразные кластеры. Отсюда следует, что технологическая задача получения кристаллов трифторида лантана, легированных алюминием, может быть решена при максимально равномерном распределении примесных ионов в объеме (позиция 5).

Как известно, выражение для ионной проводимости в суперионных кристаллах можно записать в виде [8]:

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

где ν_d – частота перескоков подвижных ионов, k – коэффициент Больцмана, T – температура, n_d – концентрация подвижных ионов фтора, которая в нашем случае является суммой концентраций подвижных ионов типа F_1 и типа F_2.

Сильное уменьшение энергии образования дефектов типа вакансия-междоузельный ион E_a и энергетических барьеров E_m в кристалле $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ приводит к соответствующему увеличению подвижности ионов F_1 и F_2.

В результате, согласно выражению (1), ионная проводимость в кристаллах трифторида лантана, легированных алюминием, может увеличиться на два-три порядка.

IV. Заключение

Исследованиями установлено, что в легированных алюминием кристаллах трифторида лантана в окрестности примесных ионов алюминия значения потенциальных барьеров для разупорядочения решетки и движения как ионов фтора F_1, так и ионов фтора F_2 сильно уменьшаются, что может приводить к увеличению подвижности этих ионов на два-три порядка и соответствующему увеличению ионной проводимости. Показано также, что при синтезе таких кристаллов примесные ионы алюминия могут объединяться в локальные кластеры. Такая кластеризация ионов алюминия может свести к минимуму весь полезный эффект от легирования.

Таким образом, при разработке технологии изготовления кристаллов, легированных ионами металлов, необходимо добиваться получения образцов с максимально равномерным распределением примесных ионов в их объеме. Полученные результаты могут представлять интерес при синтезе легированных металлами суперионных материалов.

Метаданные

Energy parameters of ion migration processes in aluminum-doped LaF_3 crystal

S.Z. Mirzaev, F.R. Akhmedzhanov, V.N. Avdievich, G.S. Nuzhdov

Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Durmon yili str. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

The results of quantum-chemical calculations of the potential lattice relief of a LaF_3 crystal doped with aluminum are presented. A significant decrease in the potential barrier E_m and disordering energy E_a in the vicinity of a doped aluminum ion is shown. Also, the most energetically probable configurations of ensembles of aluminum ions are determined and the energy parameters of the migration of fluorine ions closest to them are established.

Keywords: superionic conductor, lanthanum trifluoride, crystal lattice, activation energy, aluminium ions.

Литература (References)

[1] C. Tien, E.V. Charnaya, A.B. Sherman. FTT B **46**, No.9, 1578 (2004).
[2] A.F. Privalov, O. Lips and F. Fujara. J. Phys.: Condens. Matter B **14**, 4515 (2002).
[3] L.S. Garashina, B.P. Sobolev, V.B. Alexandrov. Kristalographiya B **25**, No.2, 294 (1980).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

[4] T.P. Bailey, C. Uher. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. B **4**, 58 (2017).
[5] Q. Zhang, D.X. Cao, Y. Ma, A. Natan, P. Aurora, H.L. Zhu. Adv. Mater. B **31**, No.44, (2019).
[6] J. Bae, Y. Li, J. Zhang, X. Zhou, F. Zhao, Y. Shi, J.B. Goodenough, G.Yu. Angew. Chem. In. Ed. B **57**, 2096 (2018).
[7] P. Jaschin, Y. Gao, Y. Li, S. Bo. J. Mater. Chem. B **8**, 2875 (2020).
[8] Yu.Ya. Gurevich, Yu.I. Xarkats. Superionnye provodniki (Nauka, Moscow, 1992).
[9] J. Stewart. J. Mol. Model. **14** (2008.

Алюминий билан қўшилган LaF_3 кристаллида ионлар миграциясининг энергия параметрлари

С.З. Мирзаев, Ф.Р. Ахмеджанов, В.Н. Авдиевич, Г.С. Нуждов

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

Алюминий қўшилган LaF_3 кристаллининг потенциал панжара рельефининг квант-кимёвий ҳисоблари натижалари келтирилган. $La_{0.95}Al_{0.05}F_3$ кристаллида алюминий иони яқинида потенциал тўсиқ E_m ва тартибсиз энергия E_a сезиларли даражада пасайиши кўрсатилган. Шунингдек, алюминий ионлари ансамбльларининг энергия жиҳатидан энг эҳтимолий конфигурациялари аниқланган ва уларга энг яқин фтор ионлари миграциясининг энергия параметрлари келтирилган.

Калит сўзлар: суперионик ўтказгич, лантан трифториди, кристалл панжараси, фаоллаштириш энергияси, алюминий ионлари.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.