Uzbek Journal of Physics
DOI: https//doi.org/10.52304/.v25i3.455

Влияние упругой деформации на энергии образования и активации движения ионов в кристаллах LaF_3

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

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

Получена 12.09.2023, revised 30.09.2023

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

Исследованы закономерности влияния упругой деформации на энергии образования и активации движения ионов в суперионных кристаллах LaF_3. Показано, что в диэлектрической фазе при изменении расстояния между анионно-катионными плоскостями в кристаллической решетке на 1–2% проводимость ионного кристалла в зоне деформации растяжения может возрастать на 2 порядка. В результате в таком кристалле суперионная фаза наступает при более низких температурах.

Ключевые слова: суперионный кристалл, кристаллическая решетка, упругая деформация, энергия образования дефекта, энергия активации.

Regularities of the effect of elastic deformation on the energies of formation and activation of ions motion in superionic LaF_3 crystals have been studied. It is shown that in the dielectric phase, when the distance between the anion-cation planes in the crystal lattice changes by 1–2%, the conductivity of the ionic crystal in the zone of tension deformation can increase by 2 orders of magnitude. As a result, the superionic phase occurs in such a crystal at lower temperatures.

Keywords: superionic crystal, crystal lattice, elastic deformation, defect formation energy, activation energy

I. Введение

В связи с развитием возобновляемой энергетики растет интерес к исследованию различных функциональных материалов, включая суперионные проводники [1-4]. В их числе – суперионные кристаллы трифторида лантана (LaF_3) [1, 2], которые широко применяются при создании автономных источников тока, электрохромных дисплеев, конденсаторов большой емкости и других электрических и электрооптических устройств, и область их применения постоянно расширяется [4-7].

Важной особенностью кристаллов LaF_3 является относительно высокая ионная проводимость в суперионной фазе, обусловленная перемещением определенного типа ионов. В этих кристаллах фазовый переход из диэлектрического состояния в высокопроводящее суперионное состояние происходит в широком интервале температур от 300 до 460 K. Значение ионной проводимости в суперионной фазе в них находится в пределах 10^{-3}–10^{-1} $Ом^{-1}см^{-1}$ [1-3].

Следует отметить, что особенности перехода этих кристаллов из диэлектрического в суперионное состояние при воздействии внешних полей мало изучены [7]. В настоящей работе исследовано влияние упругой деформации, создаваемой ультразвуковой волной, на энергии образования и активации движения ионов фтора в кристаллах LaF_3.

II. Описание объекта и метода исследования

Остановимся прежде всего на взаимном расположении катионов лантана и анионов фтора в структуре трифторида лантана. В гексагональной ячейке LaF_3 двенадцать ионов фтора

расположены между базовыми анионно-катионными плоскостями и смещены от вертикальной плоскости, проходящей через катионы лантана, на 0.042 нм (0.059a). Эти ионы принято обозначать F_1. Четыре иона фтора, обозначаемые F_2, смещены от базовых плоскостей, включающих катионы лантана, на расстояние ±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 [1, 2].

В кристалле LaF_3 переход из диэлектрической фазы в высокопроводящую суперионную фазу не сопровождается заметной перестройкой структуры кристаллической решетки. Разупорядочение анионной подрешетки происходит в области температур ≈180–460 К и продолжается до температуры плавления решетки. При этом, в области ≈180–300 К разупорядочение решетки определяется перемещением 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 кластеры, подрешетки которых разупорядочиваются при температурах, выше 400–420 К.

Исследования переноса ионов фтора в указанном интервале температур проводили моделированием с помощью полуэмпирического метода PM7 [8]. Было рассмотрено образование дефекта Френкеля типа узел-междоузлие в кристаллической решетке LaF_3 при воздействии упругой деформации, создаваемой продольной ультразвуковой волной, распростра-няющейся вдоль одной из кристаллографических осей [9].

Ранее с помощью экспериментальных исследований были установлены значения энергетических параметров, определяющие перемещение ионов в трифториде лантана. Было найдено, что характерные для кристалла LaF_3 значения энергии образования дефекта E_a и энергии активации его движения E_m равны 0.2–0.6 эВ [1, 2, 5]. В [10] нами были определены значения E_a и E_m в случае образования дефекта Френкеля с участием ионов типа F_1 как в диэлектрической, так и в суперионной фазах (табл. 1).

Таблица 1. Энергии образования E_a и активации движения E_m в кристаллах LaF_3

T, K	E_a, эВ		E_m, эВ	
	Расчет	Экспер.	Расчет	Экспер.
240–270	0.15	0.20 [11], 0.18 [12]	0.26	0.28 [11], 0.31 [12], 0.26 [13], 0. 34 [14]
280–360	0.03	0.04 [11]	0.08	0.07 [11], 0.12 [14]

Видно, что результаты расчета E_a и E_m в кристаллах LaF_3 хорошо согласуются с их экспериментальными значениями с учетом погрешности измерений.

III. Результаты модельного эксперимента и их анализ

Перемещение ионов фтора исследовали в диэлектрической и суперионной фазах кристаллов трифторида лантана. Рассматривали процесс образования дефекта Френкеля типа узел-междоузлие [1, 2], когда ион фтора типа F_1 перемещался в междоузлие, образованное ионами F_2. Модельный эксперимент проводили для случая,

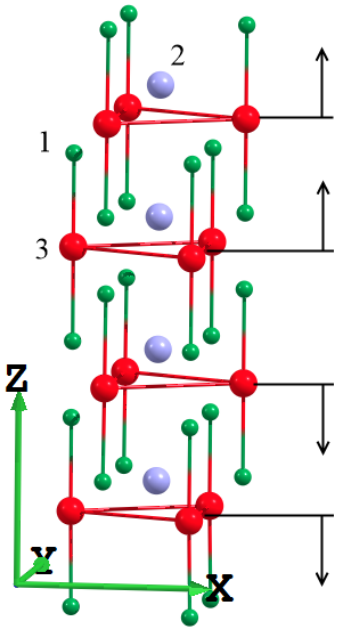


Рисунок 1. Направления деформации (указаны стрелками) в кристаллической решетке LaF_3 вдоль оси Z: 1 – ион фтора F_1, 2 – ион фтора F_2, 3 – ион лантана.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

когда перемещение иона F_1 происходит последовательно с шагом 0.03 нм вдоль оси *X*, Расчеты проводили в предположении, что создается упругая деформация, н-р за счет акустической волны, распространяющейся либо вдоль оси *Y*, либо вдоль оси *Z*. Периоды сжатия или растяжения принимали равными длине волны ультразвука. Для примера, взаимное расположение ионов лантана и фтора и направление рассмотренной деформации вдоль оси Z показаны на рис. 1.

На каждом шаге перемещения иона F_1 вычисляли энергию образования в кристаллической решетке для этих состояний. Затем, используя значения этих энергий, вычисляли энергетический барьер, преодолеваемый ионом.

III.1. Диэлектрическая фаза

При проведении расчетов, когда кристалл находится в диэлектрической фазе, использованы пять моделей решетки LaF_3 кубической формы с линейными размерами. 3.5×2.0×2.2 nm. Первая модель представляет собой идеальную кристаллическую решетку до деформации. Остальные модели учитывают смещения анионно-катионных плоскостей в направлении осей *Z* или *Y*. Так, для 2-й модели в результате растяжения кристалла по оси *Z* указанные плоскости, находящиеся в области перемещения иона, раздвигаются вдоль этой оси на 0.075 Å (1% от постоянной решетки *c*). Ближайшие к ним плоскости (соответственно выше и ниже) раздвигаются на 0.0325 Å (т.е. на 0.5% относительно постоянной решетки). В 3-ей модели вместо растяжения аналогичным образом задается сжатие на 1% и 0.5% соответственно.

На рис. 2 показано, как меняется энергетический барьер, который нужно преодолеть иону фтора F_1 на пути к междоузлию, образованному ионами F_2 при деформации кристалла вдоль оси *Z*. Кривой a соответствует идеальная решетка LaF_3, кривым b и c – 2-я и 3-я решетки.

Хорошо видно, что чем сильнее растяжение кристаллической решетки (раздвижение анионно-катионных плоскостей), тем меньше значения E_a и E_m. Аналогично уменьшение расстояния между указанными плоскостями приводит к росту этих параметров. Так, если для идеальной решетки E_a=0.15 эВ, то в случае с максимальным раздвижением плоскостей (кривая b) этот параметр равен 0.06 эВ, а в случае максимального сжатия (кривая c) – 0.19 эВ. Аналогично значения энергии E_m соответственно равны 0.26 эВ для идеальной решетки, 0.19 эВ при раздвижении плоскостей и 0.28 эВ при их сближении.

На рис. 3 показано аналогичное изменение энергетического барьера, который преодолевает ион фтора F_1 при перемещении в междоузлие, когда деформация в кристалле направлена вдоль оси *Y* (4-я и 5-я модели). В целом наблюдается та же закономерность, что и в случае с деформацией по оси *Z* – чем сильнее растяжение, тем ниже энергетические барьеры. При этом для идеальной решетки (кривая a) E_a=0.15 эВ, при максимальном раздвижении плоскостей (кривая b) этот параметр равен 0.13 эВ, а при максимальном сближении плоскостей (кривая c) – 0.18 эВ. Аналогично, значения E_m равны в идеальной решетке 0.26 эВ, в случае деформации растяжения или сжатия, соответственно 0.2 эВ и 0.35 эВ.

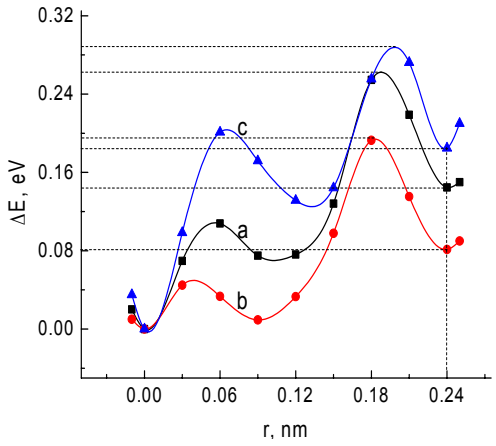


Рисунок 2. Изменение потенциального барьера при перемещении иона F_1 в междоузлие под воздействием деформации вдоль оси Z в кристалле LaF_3.

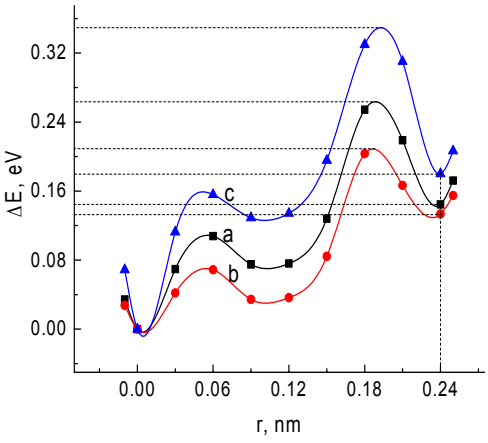


Рисунок 3. Изменение потенциального барьера при перемещении иона F_1 в междоузлие под воздействием деформации вдоль оси *Y* в кристалле LaF_3.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

Известно, что ионную проводимость можно оценить как произведение числа подвижных ионов n_d на частоту их прыжков ν_d [1]:

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

где k – постоянная Больцмана, T – температура.

Тогда, согласно (1), ионная проводимость кристалла в области максимального раздвижения по оси Z или Y примерно на два порядка больше, чем в идеальной решетке. Аналогично ионная проводимость в области максимального сжатия ниже, чем в идеальной решетке, примерно на порядок.

III.2. Суперионная фаза

Для проведения расчетов в суперионном состоянии кристалла использован ряд моделей решетки, в которых все междоузлия, кроме одного, были заняты ионами фтора F_1 (т.е. вся решетка была заполнена дефектами Френкеля). Отличие между этими моделями заключалось в смещении (сближении или раздвижении) катионных плоскостей.

Первая модель не содержала никаких деформаций. Для 2-й модели плоскости, образованные ионами лантана, находящиеся в центре модели, раздвигались на 0.075 Å по оси Z. Соседствующие сверху и снизу плоскости раздвигались на 0.0325 Å. Для 3-й модели аналогичнр сделано сужение на 1% и 0.5% Полученное изменение потенциального барьера показано на рис. 4.

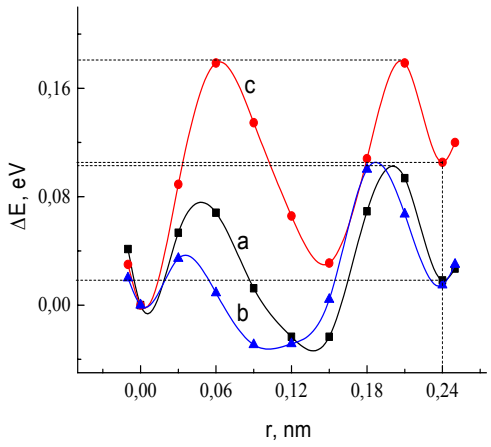


Рисунок 4. Изменение потенциального барьера при перемещении иона F_1 в междоузлие под воздействием деформации вдоль оси Z в суперионной фазе кристалла LaF_3.

Таким образом, рассчитано изменение потенциального барьера при перемещении иона F_1 из узловой позиции в междоузлие, образованное ионами F_2 вдоль оси X, и получено изменение потенциального барьера при перемещении иона F_1 в междоузлие под воздействием деформации вдоль оси Z в суперионной фазе кристалла LaF_3.

IV. Заключение

Исследования показали, что в случае смещения анионно-катионных плоскостей под действием деформации общая ионная проводимость кристалла LaF_3 может сильно возрастать. Таким образом, появляется возможность управления ионной проводимостью за счет упругой деформации, в отличие от традиционно используемых термических способов, а также существенно расширить диапазон рабочих температур приборов, разрабатываемых на основе суперионных кристаллов.

Метаданные

Influence of elastic deformation on the energies of formation and activation of ion motion in LaF_3 crystals

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

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

Regularities of the effect of elastic deformation on the energies of formation and activation of ions motion in superionic LaF_3 crystals have been studied. It is shown that in the dielectric phase, when the distance between the anion-cation planes in the crystal lattice changes by 1–2%, the conductivity of the ionic crystal in the zone of tension deformation can increase by 2 orders of magnitude. As a result, the superionic phase occurs in such a crystal at lower temperatures.

Keywords: superionic crystal, crystal lattice, elastic deformation, defect formation energy, activation energy.

Литература (References)

[1] Yu.Ya. Gurevich, Yu.I. Xarkats. Superionye provodniki (Nauka, Moscow, 1992).
[2] A.K. Ivanov-Shits , I.V. Murin. Ionika Tverdogo Tela. T. **2** (Izd-vo S. Peterb. Universiteta, 2009).
[3] L.N. Patro, K. Hariharan. Solid State Ionics **239**, 41 (2013).
[4] A. Escudero, C. Carrillo-Carrión, M.V. Zyuzin, W.J. Parak. Top Curr Chem (Cham) **374**, No.4, 48 (2016).
[5] N.I. Sorokin, B.P. Sobolev. Fizika Tverdogo Tela **61**, No.1, 53 (2019).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

[6] C. Hu, Y. Shen, M. Shen, X. Liu, H. Chen, C. Liu, T. Kang, F. Jin, L. Li, J. Li, Y. Li, N. Zhao, X. Guo, W. Lu, B. Hu, J. Am. Chem. Soc. **142**, No.1, 8035 (2020).
[7] M. Aniya, H. Sadakuni, E. Hirano. Crystals **11**, 1008, (2021).
[8] J. Stewart. J. Mol. Model. **14**, 499 (2008).
[9] L.D. Landau, E.M. Lifshitz. Teoreticheskaya Fizika. V. VII. Teoriya Uprugosti (Fizmat lit, Moskva, 2003),
[10] V.F. Krivorotov, S.Z. Mirzaev, G.S. Nuzhdov. Technical Physics **62**, 384 (2017).
[11] V.F. Krivorotov, P.K. Khabibullaev, A.A. Fridman, E.V. Charnaya, K.T. Sharipov. Inorganic Materials **46**, 1143 (2010).
[12] Fujaraa, D. Krukb, O. Lipsa, A.F. Privalova, V. Sinitsync, H. Stork. Solid State Ionics **179**, 2350 (2008).
[13] C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtne. Appl. Mater. Interfaces **6**, 2103 (2014).
[14] Allain Tressaud. Functionalized Inorganic Fluorides (Bordeaux University, France, 2010).

LaF_3 кристалларида ионларни хосил бўлиш ва уларни харакат активлашни энергияларига эластик деформациянинг таъсири

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

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

LaF_3 кристалларида ионларни хосил бўлиш ва уларни харакат активлашни энергияларига эластик деформациянинг таъсири ўрганилади. Диэлектрик фазада, кристалл панжарадаги анион-катионик текисликлар орасидаги масофа 1-2% га ўзгарганда, чўзилиш деформацияси зонасида ион кристаллининг ўтказувчанлиги 2 даражага ошиши мумкинлиги кўрсатилди. Натижада, бундай кристалларида суперион фазаси паст ҳароратларда содир бўлади.

Калит сўзлар: суперион кристалл, кристалл панжара, эластик деформация, нуқсон ҳосил қилиш энергияси, активланиш энергияси.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.