

УДК 537.511.32 + 548.4

© 1990

ИССЛЕДОВАНИЕ СУПЕРИОННОГО СОСТОЯНИЯ BaF_2 МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

С. Х. Айтъян, А. К. Иванов-Шуц

Методом молекулярной динамики исследованы термодинамические и кинетические характеристики суперионного кристалла BaF_2 . Получены температурные зависимости полной энергии системы, радиальные парные корреляционные функции $\text{Ba}-\text{Ba}$, $\text{Ba}-\text{F}$ и $\text{F}-\text{F}$, параметры Дебая—Валлера и коэффициенты диффузии. При температуре около 1200 К обнаружен скачок полной энергии (18.8 кДж/мол.), что свидетельствует о фазовом переходе в системе. Этот переход сопровождается резким изменением вида парных корреляционных функций $\text{F}-\text{F}$, коэффициента диффузии фтора, что говорит о переходе в суперионное состояние с разупорядочением анионной подрешетки. При температуре 1780 К обнаружено плавление системы в целом с разупорядочением всей кристаллической структуры.

Фторионные проводники со структурой флюорита являются удобными модельными объектами для исследования особенностей фазового перехода в суперионное состояние, сопровождающееся значительным изменением ионной проводимости и аномалиями термодинамических и кинетических характеристик [1]. Исследования суперионных проводников удачно дополняются методами вычислительного эксперимента, в частности методом молекулярной динамики (МД).

Расчеты методом МД для изучения фторидных суперионных проводников были проведены для CaF_2 [2-7], SrF_2 [8], PbF_2 [9] и изоструктурного хлорида стронция SrCl_2 [10, 11]. В этих работах было показано, что суперионное состояние характеризуется разупорядочением («плавлением») анионной подрешетки.

В данной работе метод МД [12] был использован для изучения особенностей перехода в суперионную фазу в BaF_2 .

Основная кубическая ячейка системы содержала 96 ионов (32 Ba^{2+} и 64 F^- в структуре флюорита) в периодических краевых условиях. Линейный размер ячейки выбирался для каждой температуры в соответствии с экспериментальными данными [13] и составлял от 12.4 Å при 500 К до 13 Å при 1780 К. Межионное взаимодействие в модели жестких ионов задавалось потенциалом Борна—Майера с учетом кулоновской составляющей [14]

$$V_{\alpha\beta}(r) = q_{\alpha}q_{\beta}/r + A_{\alpha\beta} \exp(-r/\rho_{\alpha\beta}) - C_{\alpha\beta}/r^6, \quad (1)$$

где $V_{\alpha\beta}(r)$ — парный потенциал взаимодействия частиц сорта α и β ; $q_{\alpha, \beta}$ — заряд иона; r — межионное расстояние. Параметры $A_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$, $C_{\alpha\beta}$, характеризующие короткодействующую часть потенциала Борна—Майера, были взяты из работы [15]. Некулоновская часть потенциала взаимодействия обрезалась на расстоянии R_{cut} , равном половине размера основной ячейки системы [12]. Вклад кулоновской составляющей взаимодействия рассчитывался с помощью сумм Эвальда [14].

Для решения уравнений движения был выбран алгоритм предиктор-корректора пятого порядка [12]. Каждый прогон состоял из $\sim 2 \cdot 10^3$ итераций, что соответствует при временном шаге $(3-5) \cdot 10^{-15}$ с модель-

ному времени жизни системы ~ 10 пс. Устойчивость полной энергии системы 10^{-4} .

На рис. 1 показана МД температурная зависимость полной энергии U системы. В окрестности $T \approx 1200$ К наблюдается резкое изменение энергии, что свидетельствует о фазовом переходе с соответствующей величиной $\Delta U = 18.8 \pm 0.2$ кДж/мол. Эта величина близка к величине скрытой теплоты перехода при 1275 К, определенной экспериментально из измерений теплоемкости [16]: $\Delta Q = -18.36$ кДж/мол. При фазовом переходе происходит изменение вида радиальных парных корреляционных функций (рис. 2). Парные корреляционные функции рассчитаны для двух температур — до и после фазового перехода. Отметим, что для пар катион—катион (Ва—Ва) и катион—анион (Ва—F) парные корреляционные функции радиального распределения при этих температурах имеют достаточно высокие узкие пики (рис. 2), что характерно для обычных твердых тел. Анион-анионная корреляционная функция радиального распределения

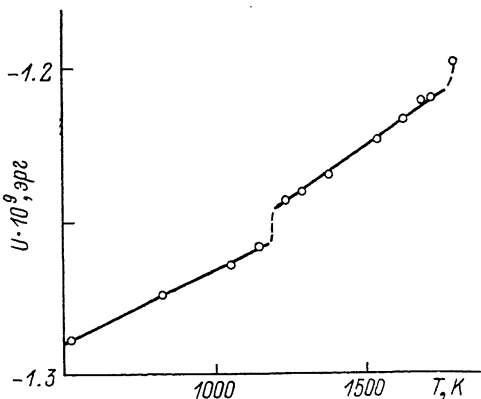


Рис. 1. Зависимость полной энергии системы от температуры.

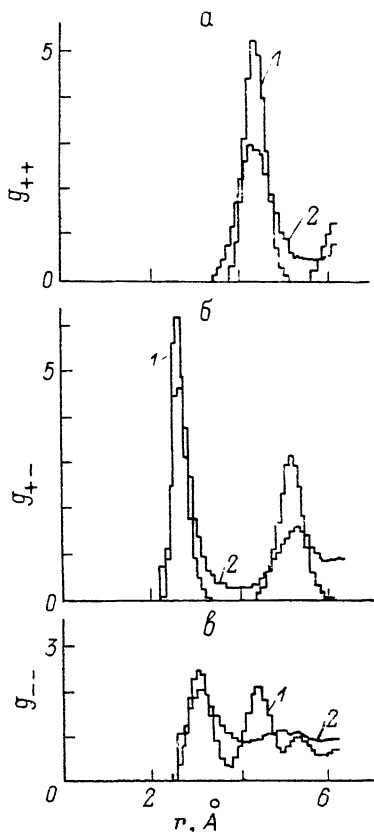


Рис. 2. Радиальные парные корреляционные функции Ва—Ва (g_{++}) (а), Ва—F (g_{+-}) (б) и F—F (g_{--}) (в) при $T = 1045$ (1) и 1285 К (2).

в результате фазового перехода претерпевает резкое изменение: в высокотемпературной фазе существует лишь один, первый, ярко выраженный пик (рис. 2), а все остальные сильно сглажены. Такой вид g_{--} характерен для жидкостного состояния, что дает основание говорить о «плавлении» анионной подрешетки.

Таким образом, ионы бария «обеспечивают» жесткость кристалла, а анионы образуют слабо коррелированную подсистему. Рассчитанные среднеквадратичные смещения катионов также указывают на стабильность кристалла. Среднеквадратичные смещения анионов фтора в высокотемпературной фазе при достаточно больших временах описываются соотношением

$$\langle \Delta r_\alpha^2 \rangle = 6D_\alpha t + A_\alpha. \quad (2)$$

Здесь D_α — коэффициент самодиффузии частиц сорта α ; постоянная A_α определяет «тепловые» колебания частиц около среднего положения и связана с коэффициентом Дебая—Валлера B_α , где $B_\alpha = 8 \pi^2 A_\alpha / 6$.

Коэффициенты Дебая—Валлера $B_{Ba, F}$ в низкотемпературной фазе хорошо согласуются с величинами $B_{Ba, F}$, найденными из нейтронно-

дифракционных экспериментов [13]. Анализ среднеквадратичных смещений катионов при переходе в суперионную фазу указывает, что их тепловые колебания значительно возрастают и несколько превышают экспериментальные данные. Однако в обеих фазах катионы практически не диффундируют, т. е. система остается в твердом состоянии. В то же время анионы показывают значительное диффузионное движение. Нами рассчитаны коэффициенты самодиффузии D_{F^-} ($\text{см}^2/\text{с}$) при различных температурах: $3.9 \cdot 10^{-5}$ при 1225 К, $4.8 \cdot 10^{-5}$ при 1375 К, $7.5 \cdot 10^{-5}$ при 1620 К. При температурах ниже фазового перехода (точки плавления подрешетки фтора) коэффициенты самодиффузии для фтора практически равны нулю. В суперионной фазе полученная температурная зависимость D_{F^-} хорошо описывается соотношением Аррениуса с величиной энергии активации 0.3 эВ.

При температуре 1780 К обнаружено плавление системы в целом с разупорядочением всей кристаллической структуры. При этом коэффициенты диффузии $D_{Ba^{2+}} = 4.2 \cdot 10^{-5}$ и $D_{F^-} = 8.8 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$.

Список литературы

- [1] Chadwick A. V. // Sol. St. Ionics. 1983. V. 8. N 7. P. 209—220.
- [2] Rahman A. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. N 11. P. 4845—4848.
- [3] Jacucci G., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. N 9. P. 4117—4125.
- [4] Dixon M., Gillan M. J. // J. Phys. C. 1978. V. 11. P. L165—L169.
- [5] Dixon M., Gillan M. J. // J. Physique. 1980. V. 41. N 7. P. (C6—24)—(C6—27).
- [6] Gillan M. J. // J. Phys. C. 1986. V. 19. P. 3517—3533.
- [7] Kaneko Y., Ueda A. // J. Phys. Soc. Jap. 1988. V. 57. N 9. P. 3064—3073.
- [8] Bingham D., Cormack A. N., Catlow C. R. A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. N 7. P. 1213—1222.
- [9] Walker A. B., Dixon M., Gillan M. J. // J. Phys. C. 1982. V. 15. P. 4061—4073.
- [10] Gillan M. J., Dixon M. // J. Phys. C. 1980. V. 13. P. 1901—1917.
- [11] Moscinski J., Jacobs P. W. M. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1985. V. 398. P. 173—201.
- [12] Айтъян С. Х., Чизмаджев Ю. А. // Биологические мембраны. 1984. Т. 1. С. 901—912.
- [13] Ахмеджанов З. И. // Автореф. канд. дис. Ташкент, 1983.
- [14] Sangster M., Dixon M. // Adv. Phys. 1976. V. 25. N 3. P. 247—342.
- [15] Tovar M., Ramos C. A., Fainstein C. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 8. P. 4813—4817.
- [16] Shröter W., Nölting J. // J. Physique. 1980. V. 41. N 7. P. (C6—20)—(C6—27).

Институт кристаллографии
им. А. В. Шубникова АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
19 октября 1989 г.