

05
Сегнетоэлектрические свойства в нанокластере суперионного проводника LaF₃

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

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Республики Узбекистан,
100125 Ташкент, Республика Узбекистан
e-mail: valeriy.1980@mail.ru

(Поступило в Редакцию 1 октября 2015 г.)

Приведены результаты квантово-химического расчета решеточной энергии в суперионном кристалле LaF₃ размером 3.5 × 2.0 × 2.2 nm, содержащем 1200 ионов с различными структурными конфигурациями ионов фтора. Показано, что наиболее энергетически не выгодные конфигурации ионов фтора соответствуют произвольным (случайным) образом разупорядоченным нанорешеткам, когда в их „плавлениях“ участвуют ионы фтора всех типов — F₁, F₂ и F₃. Установлено, что „однонаправленно“ разупорядоченные нанорешетки, содержащие множество дефектов-диполей типа анионная вакансия–межузельный ион фтора с параллельными дипольными моментами, энергетически заметно выгоднее нанорешеток со случайным образом разупорядоченной структурой. Высказано предположение, что в „однонаправленно“ разупорядоченных нанорешетках LaF₃ уже при комнатных температурах формируется электрическое поле, обусловленное множеством параллельных дефектов-диполей. Это обстоятельство позволяет отнести микроскопически малые кристаллиты LaF₃ к перспективным функциональным материалам, например, в современных твердотельных нанотехнологиях.

Введение

Явление быстрого ионного переноса реализуется в достаточно широком классе веществ, к которым относятся и твердотельные материалы с аномально высокой ионной проводимостью, именуемые суперионными (СИ) проводниками или твердыми электролитами. К таким материалам следует отнести и ионные кристаллы с собственным структурным разупорядочением, рассматриваемые в настоящей работе.

Суперионные материалы образуют особый класс веществ, привлекающий внимание широкого круга исследователей своими необычными, во многом парадоксальными свойствами, чрезвычайно интересными как с позиции фундаментальных проблем физики твердого тела и физической химии, так и в связи с чисто прикладными аспектами [1–3]. Одной из важнейших особенностей, отличающих СИ-проводники от других твердотельных материалов, является их аномально высокая проводимость по определенному типу ионов. В большинстве случаев ионная проводимость типичных СИ-проводников близка к значениям, характерным для расплавов и концентрированных растворов сильных электролитов. Так, если проводимость обычных ионных кристаллов при температурах, достаточно далеких от точки плавления, как правило, не превосходит $\sigma_i \approx 10^{-9}$ S/cm, то ионная проводимость хороших СИ-проводников составляет $\sigma_i \approx 10^{-1} - 10^0$ S/cm (для сравнения значения электронной проводимости металлов $\sigma_e \approx 10^4 - 10^6$ S/cm) [4]. Таким образом, СИ-материалы обладают смешанными свойствами: проводимостью расплава или раствора электролита, с одной стороны, и механической прочностью и упругостью твердого тела, с другой. Иными словами, СИ-материалы представляют собой своеобразный гибрид жидкого электролита и твердотельного диэлектрика.

Причем для большого класса СИ-материалов переход из диэлектрического (ДЭ) состояния в высокопроводящее (ВП) часто имеет характер фазового перехода (ФП), размытого в некотором температурном интервале.

Как уже отмечалось, необычные физико-химические свойства СИ-материалов делают их привлекательными объектами для широкого использования в самых разнообразных прикладных областях физики, химии и техники. Например, современная радиоэлектроника характеризуется усложнением и миниатюризацией рабочих модулей с одновременным расширением круга решаемых ею задач. Поэтому электронное приборостроение активно расширяет свои функциональные возможности за счет новых устройств, базирующихся на нетрадиционных физических эффектах и принципах. При этом понятно, что проблема значительного уменьшения габаритов и массы таких устройств может быть решена на основе использования как новых технологических решений, так и новых материалов, в частности, твердых электролитов в качестве функционального материала с широким спектром необычных свойств [2,3].

Очевидно также, что дальнейшее расширение прикладного использования СИ-материалов возможно лишь на базе глубокого и успешного изучения физических явлений, определяющих закономерности высокой внутренней подвижности и динамическую картину ионного движения в решетке твердого тела, а также расширения круга изучаемых объектов с использованием новых исследовательских методов. В этой связи крайне важно при исследовании особенностей и закономерностей „плавления“ ионопроводящих материалов привлечение оригинальных приемов и подходов. В контексте сказанного в работе на основе данных компьютерного моделирования структурного беспорядка в СИ-кристаллах исследуются особенности межчастичных взаимодействий

при различных структурных конфигурациях ионов фтора в нанорешетках LaF_3 с линейными размерами порядка 2–3 нм.

Ранее авторами было показано [5], что такое качество, как высокая внутренняя подвижность, сохраняется даже в СИ-кристаллитах LaF_3 микроскопически малых размеров, с числом частиц в решетке порядка 800–1000. Более того, в высокодисперсных системах, в частности в наноструктурированных материалах с характерными размерами решеток порядка нескольких нанометров, полностью сохраняются важнейшие качества объемных СИ-материалов — высокая концентрация мобильных ионов, высокие электропроводящие свойства и др. С другой стороны, очевидно, что процессы, протекающие в наноразмерных системах, могут лежать (а в ряде случаев уже используются [6]) в основе современных твердотельных нанотехнологий. Например, одномерные (нитеобразные) СИ-проводники успешно используются в качестве рабочих элементов в современных батареях большой емкости и в других энергетических устройствах с высокими плотностями тока [6,7].

В связи с вышесказанным представляется интересным и важным изучение и прогнозирование свойств наноструктурированных ионных материалов путем исследования некоторых энергетических параметров, ответственных за межчастичные взаимодействия в наноразмерных системах с числом частиц не более 1000–1200. В качестве модельной системы для расчета и анализа таких параметров была использована нанорешетка СИ-кристалла LaF_3 , содержащая 50 гексамолекулярных ячеек (1200 ионов), кристаллофизические параметры которой детально изучены и хорошо известны. Методика проведения таких расчетов детально описана в работах [5,8].

Результаты и обсуждение

Исследование энергетических параметров, определяющих особенности межчастичных взаимодействий в решетке LaF_3 , посредством анализа полной решеточной энергии в нанорешетках с различными типами разупорядочения в анионной подрешетке дало чрезвычайно интересные результаты.

На рис. 1 приведены результаты квантово-химических расчетов полной решеточной энергии в нанорешетках LaF_3 размером $3.5 \times 2.0 \times 2.2$ нм с различающимися структурными конфигурациями ионов фтора, которые получаются путем перемещения в междоузлия различных ионов фтора — F_1 , F_2 и F_3 . Рис. 2 показывает, каким образом получаются различные решеточные конфигурации (структурные конформации) ионов фтора. Для пояснения особенностей таких конформаций на рис. 3 приведены планарные схемы некоторых из них. Эти схемы достаточно условны и не соответствуют структуре реальных кристаллов LaF_3 , они лишь показывают примерную картину решеточного разупорядочения; стрелки указывают перенос ионов фтора в ближайшее междоузлие.

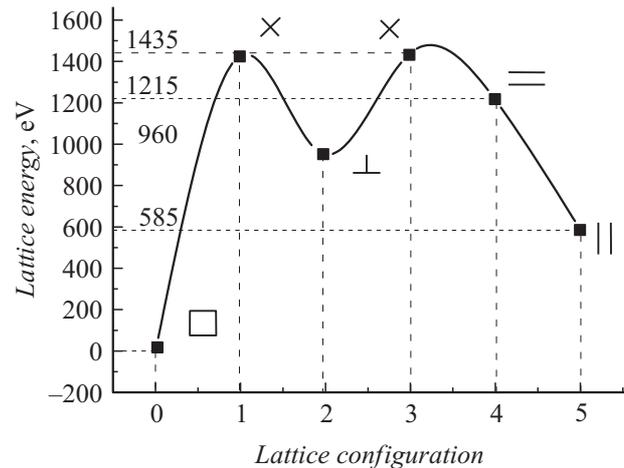


Рис. 1. Энергия решетки в кластере из 50 гексамолекулярных ячеек LaF_3 (1200 ионов): □ — идеальная решетка, × — решетка, в которой междоузлия случайным образом заполнены ионами F_1 , F_2 и F_3 , || — решетка, в которой междоузлия заселены ионами F_2 и F_3 , == — решетка, в которой междоузлия заполнены ионами F_1 , ⊥ — решетка с двумя типами заполнения междоузлий: в одной ее половине междоузлия заняты ионами F_2 и F_3 , а в другой — ионами F_1 .

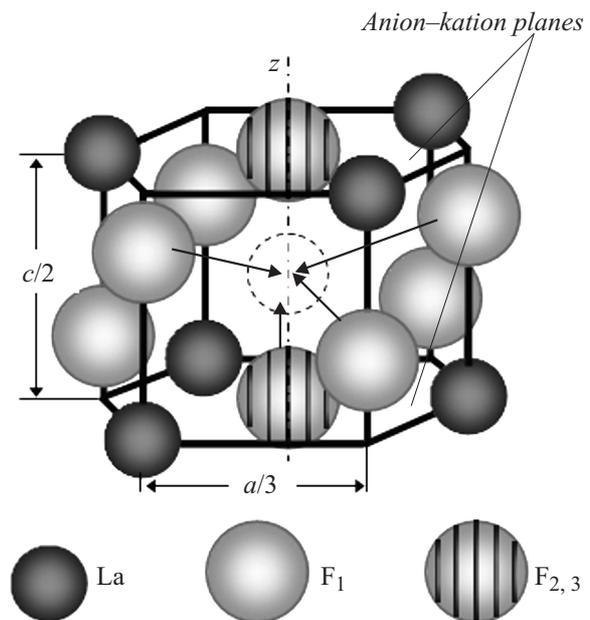


Рис. 2. Конфигурация ионов фтора, образующая между анионно-катионными плоскостями междоузельную полость (показана штриховой окружностью).

Так, в одной из структурных конформаций (рис. 3, а) все ионы фтора занимают только узельные позиции (идеальная решетка, нулевая конфигурация, обозначенная квадратиком на рис. 1). В некоторых решетках (например, конфигурации 1 и 3, обозначенные крестиком) разупорядоченные структуры образованы случайными перемещениями в междоузлия ионов фтора всех типов — F_1 , F_2 и F_3 (высокотемпературный беспорядок,

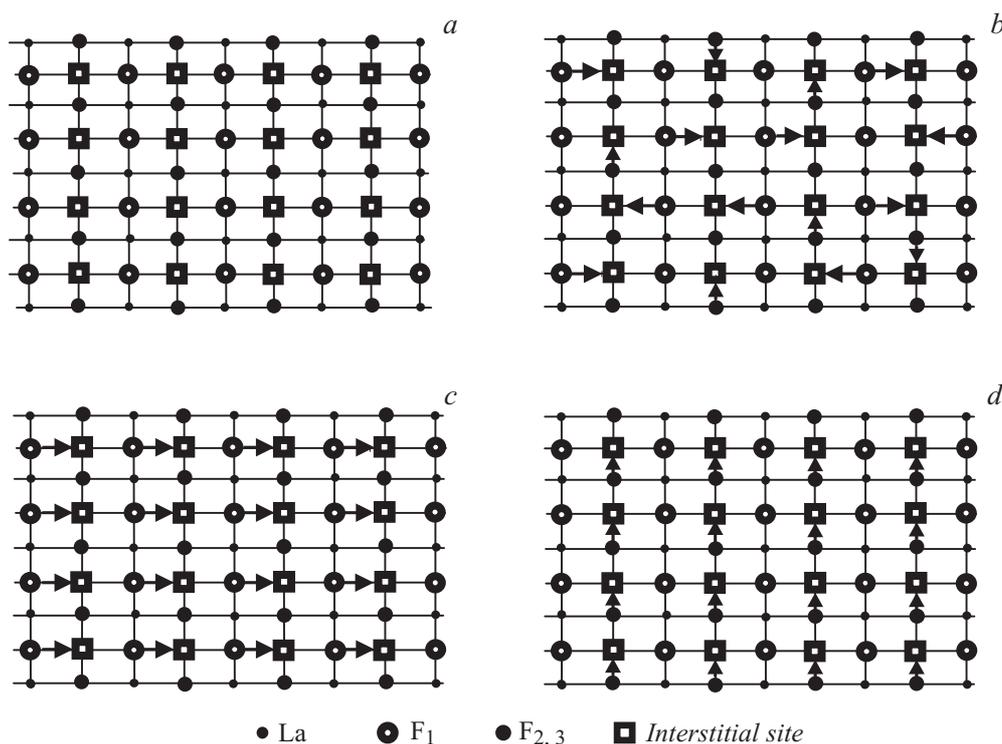


Рис. 3. Планарные схемы различных конфигураций ионов в нанорешетке LaF_3 : *a* — идеальная решетка, *b* — решетка с междуузлиями, заполненными ионами фтора случайным образом, *c* — решетка, в которой междуузлия заняты только ионами F_1 , *d* — решетка, в которой междуузлия заняты ионами F_2 и F_3 .

рис. 3, *b*). Конфигурация 4 (на рис. 1 — две горизонтальные параллельные полосы) соответствует случаю, когда в разупорядочении нанорешетки участвуют только ионы F_1 (рис. 2 и 3, *c*), перемещенные в междуузлия определенным образом — переносом ионов F_1 практически параллельно анионно-катионным плоскостям. В формировании разупорядоченной конфигурации 5 (две вертикальные полосы на рис. 1) участвуют только ионы F_2 и F_3 , перемещенные из узлов в междуузлия путем переноса строго перпендикулярно анионно-катионным плоскостям (рис. 2 и 3, *d*) [9]. Конфигурация 2 получена совмещением двух последних конфигураций: в одной половине нанорешетки междуузлия заняты только ионами F_1 , а в другой — ионами F_2 и F_3 (отметим, что такую конфигурацию ионов фтора следует понимать как крайне маловероятную; она приведена только для наглядности). Таким способом были построены различные структуры, соответствующие ВП-состоянию для нанорешетки LaF_3 . Расчеты решеточных энергий в различных образом разупорядоченных структурах должны ответить на вопрос, какая решеточная конфигурация ионов фтора энергетически более выгодна и, следовательно, чаще реализуема в нанорешетках LaF_3 (при прочих равных условиях).

Хорошо видно (рис. 1), что наиболее энергетически не выгодные конфигурации ионов фтора в нанорешетке LaF_3 соответствуют произвольным (случайным) образом разупорядоченным решеткам (рис. 3, *b*), когда в их „плавлении“ участвуют ионы фтора всех типов. Этот результат, вообще говоря, несколько неожиданный,

поскольку случайным образом полученное разупорядочение решетки представляется наиболее вероятным и, следовательно, энергетически более выгодным. Такое несоответствие определяется в первую очередь тем обстоятельством, что анионные подрешетки в LaF_3 энергетически не равноценны: более „легкоплавкая“ — подрешетка ионов F_1 , подрешетки же ионов F_2 и F_3 более консервативны и „плавятся“ при более высоких температурах ($T > 360\text{--}400\text{ К}$) [10]. Вместе с тем „направленно“ разупорядоченные нанорешетки (конфигурации 4 и 5 на рис. 1), как показали расчеты, энергетически заметно выгоднее решеток со случайным образом разупорядоченной структурой (очевидно, по причине более эффективного сцепления зарядов в параллельных дефектах-диполях типа межузельный анион-анионная вакансия, рис. 3, *c* и *d*).

Следует особо отметить, что направленный перенос ионов в междуузлия образует конфигурации ионов, которые приводят к формированию в нанорешетке вполне определенного электрического поля, определяемого полями параллельных дефектов-диполей. Таким образом, в случае самопроизвольного образования в объеме решетки дипольных конфигураций из параллельных дефектов-диполей в нанорешетке LaF_3 (рис. 3, *c, d*) можно получить спонтанную поляризацию материала, сопровождающуюся высокой энергией сцепления зарядов (высокой когезийной энергией). Очевидно также, что электрическое поле таких диполей может способствовать переносу некоторого заряда в нанорешетке твердого электролита.

Имея в виду, что времена элементарных ячеечных перемещений ионов фтора в решетке LaF_3 для области 300–400 К составляют величину порядка 10^{-12} с [11], можно ожидать, что дипольные конфигурации, приводящие к образованию в нанорешетке спонтанной поляризации и соответствующего электрического поля, образуются за сравнительно малое время.

В этой связи заметим, что необходимым условием образования в некоторой нанорешетке LaF_3 массива параллельных дефектов-диполей является наличие в ней зародышевого дефекта-диполя и отсутствие каких-либо дислокаций и „чужих“ атомов, которые могли бы нарушить периодичность структуры и тем самым прервать параллельное выстраивание дипольных моментов во множестве дефектов-диполей. С другой стороны, в реальных (объемных) решетках LaF_3 изначально тепловым образом образуется некоторое количество отдельных (не взаимодействующих) „зародышевых“ дефектов-диполей с различающимися направлениями моментов, вблизи которых (по причине изменения потенциального рельефа около таких дефектов [12]) формируются малые области с дефектами-диполями, моменты которых параллельны моменту „своего“ зародышевого дефекта-диполя. Во всем же объеме кристалла LaF_3 дипольные моменты, конечно, взаимно нейтрализуются (в противном случае объемный кристалл LaF_3 имел бы сегнетоэлектрические свойства).

Из общих положений теории равновесных дефектов ясно, что первые „зародышевые“ дефекты-диполи флуктуационным образом образуются в подрешетке F_1 уже при $T < 100$ К. Вместе с тем известно [13], что достаточно активное образование отдельных дефектов-диполей (регистрируемое экспериментально) наблюдается лишь при $T \approx 150$ – 160 К и более высоких температурах. Следуя работам [12,13], можно утверждать, что максимальному числу отдельных („зародышевых“) дефектов-диполей в подрешетке ионов F_1 , достигаемому в ДЭ фазе LaF_3 при температурах 260–270 К, соответствует среднее расстояние между ними ≈ 1.06 нм. Легко показать, что для нанорешетки, содержащей 1200 ионов, такому расстоянию соответствует наибольшее число (≈ 33) не взаимодействующих („зародышевых“) дефектов-диполей в подрешетке ионов F_1 [13]. Как уже отмечалось, в ВП-фазе (интервал температур 270–340 К) вблизи таких дефектов образуются новые дефекты-диполи в подрешетке ионов F_1 . При этом среднее расстояние между ними уменьшается до 0.74 нм, а число разупорядоченных ионов F_1 увеличивается в 3 раза, достигая значений 99–100 [12]. С ростом температуры до 360–400 К и выше подобные процессы активизируются в подрешетках ионов F_2 и F_3 , завершая разупорядочение в анионной подрешетке LaF_3 . При этом число разупорядоченных ионов фтора (дефектов-диполей) достигает значения 150 (1/6 от общего числа ионов фтора, равного 900 [9,11]).

Далее приводятся результаты анализа разупорядоченных наноструктур, построенных на однонаправленных (параллельных) перемещениях ионов F_1 или ионов F_2 ,

F_3 , решеточные энергии которых близки к энергии идеальной решетки с нулевой разупорядоченностью. Такие разупорядоченные решетки кристалла LaF_3 интересны по ряду причин. Во-первых, разупорядоченные структуры с решеточной энергией, близкой к энергии идеальной решетки, относятся к наиболее часто тепловым образом образуемым структурам с однонаправленными перемещениями определенных ионов фтора. Во-вторых, такие структуры имеют собственное электрическое поле дефектов-диполей — основной признак спонтанной поляризации материала.

В работе [12] было показано, что в СИ-фазе средняя энергия взаимодействия произвольного дефекта-диполя с ближайшими дефектами-диполями не превышает значения $U = 0.18$ эВ. Следовательно, такая спонтанно сформированная разупорядоченная структура оказывается „связанной“ электрическим полем дефектов-диполей и достаточно долгоживущей, поскольку энергия U такой связи намного превосходит среднюю энергию теплового движения ($kT \approx 0.03$ эВ) ионов для области ФП ($T \approx 270$ – 340 К) в LaF_3 .

Все сказанное позволяет предположить, что в области 270–340 К в нанорешетках кристалла LaF_3 образуются и сохраняются относительно долгое время энергетически „выгодные“ разупорядоченные конфигурации в подрешетке ионов F_1 , обуславливающие возникновение спонтанной поляризации материала. Причем в указанном интервале температур переносятся только ионы F_1 ; ионы же F_2 и F_3 участвуют в разупорядочении решетки лишь при $T > 360$ – 400 К, формируя иной тип спонтанной поляризации (с другим направлением электрического поля).

Отметим еще раз важное качество однонаправленного разупорядочения нанорешеток LaF_3 : в области комнатных температур такие конфигурации устойчивы к тепловому движению ионов фтора, стремящемуся разрушить „связанные“ электрическим полем вполне определенные структурные конформации анионной подрешетки. Следовательно, электрические поля множества параллельных дефектов-диполей (а с ним и сегнетоэлектрические свойства нанорешеток) могут сохраняться достаточно долгое время.

Резюмируя вышесказанное, следует отметить, что при $T \approx 270$ – 340 К (в ВП-фазе LaF_3) имеет место самопроизвольное образование структуры с одинаковыми направлениями диполей-дефектов типа ион F_1 в междоузлии — вакансии F_1 . Таким образом, для области $T \approx 270$ – 340 К нанорешетка (из указанных выше энергетических соображений) „выбирает“ структуру с определенным образом разупорядоченной подрешеткой F_1 , решеточная энергия которой на 1215 эВ (рис. 1) превосходит решеточную энергию идеальной решетки. Причем все дипольные моменты в такой структуре направлены примерно параллельно анионно-катионным плоскостям (при условии, что зародышевый диполь-дефект имеет то же направление). С ростом температуры до 400 К и выше в нанорешетке, по-видимому, начинает форми-

роваться другая, энергетически более выгодная, сегнетоэлектрическая структура, в которой решеточное разупорядочение определяется перемещениями в междоузлия (перпендикулярно анионно-катионным плоскостям) только ионов F_2 и F_3 (рис. 2). Как показали расчеты, полученная в этом случае конфигурация ионов фтора энергетически действительно более выгодна (конфигурация 5 на рис. 1): она лишь на 585 eV превосходит энергию нанорешетки LaF_3 с идеальной структурой.

При температурах, превосходящих 400 К, возможно, имеет место одновременное сосуществование в нанорешетке двух типов заполнения междоузлий: часть междоузлий (примерно 60–70% [9]) занята ионами F_1 , а оставшаяся часть — ионами F_2 и F_3 [9,13]. Поскольку решеточная конфигурация 5 с междоузлиями, занятыми ионами F_2 и F_3 , более чем в два раза энергетически выгодна нанорешетке (относительно конфигурации 4 с междоузлиями, занятыми только ионами F_1), можно ожидать, что через некоторое время при $T \approx 450–500$ К практически все междоузлия будут заняты только ионами F_2 и F_3 , образуя конфигурацию 5 (рис. 1 и 3, *d*), энергетически наиболее близкую к решеточной энергии идеальной структуры.

Заключение

Как известно [11], при температурах, превышающих 500–600 К, внутреннее движение в анионной подрешетке характеризуется временами $\sim 10^{-12}–10^{-13}$ с, что указывает на сравнительно высокие скорости образования и уничтожения дефектов-диполей. Примерно с такими же скоростями (возможно, несколько меньшими) происходит образование тех или иных конформаций в анионной подсистеме частиц. С ростом температуры и числа высокоэнергетических тепловых флуктуаций в разупорядочении нанорешетки LaF_3 , по-видимому, принимают участие все три анионные подрешетки [14], что приводит к образованию дефектов-диполей с разнонаправленными дипольными моментами. Это обстоятельство, в свою очередь, приводит к взаимной нейтрализации дипольных моментов и исчезновению спонтанной поляризации нанорешетки. Таким образом, поляризованное состояние нанорешетки LaF_3 , по-видимому, имеет место в достаточно широком интервале температур, от 270–280 до 450–500 К, что чрезвычайно удобно для надежной работы в области комнатных температур различных устройств малой энергетики (вторичных источников электрической энергии), которые в перспективе будут разработаны, возможно, на основе наноструктурированных СИ-трифторидов.

Следует особо отметить, что получающиеся тепловым образом различные типы конфигураций ионов фтора будут самопроизвольно разрушаться, пока не образуется оптимальная (для данного интервала температур) структура дефектов-диполей с дипольными моментами, параллельными моментам ближайших дефектов-диполей, обеспечивающими максимальное сцепление зарядов для

данной кристаллической структуры. Иными словами, появление в нанорешетке LaF_3 электрического поля диполей (спонтанной поляризации) предопределено самим наличием ансамбля дефектов-диполей, которые могут достаточно долго существовать в соответствующем интервале температур только будучи параллельными друг относительно друга.

Из сказанного следует, что микроскопически малые нанокластеры LaF_3 (с числом ионов $\approx 1000–1200$) в области температур от 280–300 до 450–500 К существуют лишь как малые кристаллиты с сегнетоэлектрическими свойствами, имеющие собственное строго ориентированное электрическое поле, обусловленное спонтанной поляризацией материала. В этой связи заметим, что в области $T < 260–280$ К степень разупорядочения анионной подрешетки начинает уменьшаться [11,15] и при $T \leq 100–120$ К сегнетоэлектрические свойства в нанорешетках LaF_3 полностью исчезают.

Что касается технических приложений, описанный эффект интересен тем, что определяет конфигурацию рабочих модулей и задает общие характеристики отдельных конструктивных элементов, например, для вторичных источников электрической энергии — батарей большой электрической емкости, аккумуляторов с высокими плотностями тока и др. Так, „одномерные“ нанокристаллиты LaF_3 , выращенные вдоль постоянной решетки a (или b) и собранные в плотный жгут, будучи погруженными в определенную ионообменную среду со свободными анионами фтора, будут способны уже при комнатных температурах переносить электрические токи высокой плотности [6].

Авторы признательны Е.В. Чарной, профессору НИИ физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, за полезные обсуждения материала.

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

Список литературы

- [1] Physics of Superionic Conductors / Ed. M.B. Salamon. Berlin–Heidelberg–New York. Springer-Verlag, 1979. 255 p.
- [2] Fast Ion Transport in Solids. Electrodes and Electrolytes / Ed. P. Vaschishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy. New York, Amsterdam, Oxford: North Holland. 1979. 744 p.
- [3] Иванов-Шуц А.К., Мури И.В. Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во СПб. ун-та. 2000. Т. 1. 615 с.
- [4] Hladik J. Physics of electrolytes. Vol. 1. London–N.Y.: Academic Prexx, 1972. 555 p.
- [5] Криворотов В.Ф., Нуждов Г.С. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 12. С. 58–62.
- [6] Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. 2006. 592 с.
- [7] Потанин А.А. // Российский хим. журн. 2001. Т. 55. № 5–6. С. 58–63.

- [8] Криворотов В.Ф. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 1. С. 84–92.
- [9] Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К., Фридман А.А., Шарипов Х.Т. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 875–879.
- [10] Rhandour A., Reau J.M., Matar S.F., Tian S.B., Hagemuller P. // Mat. Res. Bull. 1985. Vol. 20. P. 1309–1327.
- [11] Криворотов В. Внутреннее движение и кооперативные явления в суперионных трифторидах (эксперименты, модели, расчеты). Academic Publishing. Saarbrücken: LAMBERT, 2013. 286 с.
- [12] Криворотов В.Ф. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 5. С. 73–81.
- [13] Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К., Фридман А.А., Чарная Е.А., Шарипов Х.Т. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 10. С. 1263–1266.
- [14] Privalov A.F., Vieth H.-M., Murin I.V. // J. Phys. Chem. Solids. 1989. Vol. 50. N 4. P. 395–398.
- [15] Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К., Фридман А.А., Шарипов Х.Т. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 11. С. 1387–1391.