

УДК 541.136

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛА ПАРАТЕЛЛУРИТА α -TeO₂. II. АНИЗОТРОПИЯ И МИКРОСКОПИКА ИОННОГО ТРАНСПОРТА

© 2025 г. А. К. Иванов-Шиц^{1,*}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: alexey.k.ivanov@gmail.com

Поступила в редакцию 16.07.2024 г.

После доработки 31.07.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

Методом молекулярной динамики исследованы особенности ионного переноса в кристаллах парателлуриата α -TeO₂. Показано, что в α -TeO₂ ионный транспорт, обусловленный переносом кислорода, является анизотропным. Наибольшие значения коэффициентов диффузии наблюдаются вдоль оси c и составляют $D_O \sim 1 \times 10^{-7}$ см²/с при температурах, близких к температуре плавления. Показано, что перескок ионов кислорода осуществляется на расстояния 1.5–2.5 Å по вакансионному или междоузельному механизму.

DOI: 10.31857/S0023476125010089, EDN: ISZEGU

ВВЕДЕНИЕ

Парателлурит (тетрагональная α -фаза TeO₂) [1–3] имеет широкий спектр физических характеристик и находит применение в разнообразных оптических устройствах [4, 5], электронных приборах сверхвысокой интеграции [6], датчиках газа [7] и в качестве рентгенооптического адаптивного элемента [8, 9]. Работа рентгенооптического адаптивного элемента базируется на эффекте изменения дифракционных пиков при наложении на кристалл электрического поля, что связано, по-видимому, с миграцией ионных носителей в приповерхностных слоях парателлуриата, однако детальный анализ процессов ионного транспорта до настоящего времени не проводился.

В данной работе с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (МД) рассмотрены особенности транспорта ионных носителей в кристаллах дефектного α -TeO₂, содержащего либо вакансии ионов кислорода и теллура, либо междоузельные ионы кислорода. Основное внимание уделялось микроскопическому анализу ионной миграции и изучению анизотропии ионного переноса в различных кристаллографических направлениях.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Для МД-моделирования была образована расчетная ячейка (бокс), содержащая 980 атомов Te

и 1960 атомов O, однако с учетом наличия ядер и электронных оболочек общее число моделируемых частиц удваивается и составляет 5880 “частиц”. В системе создавались точечные дефекты (вакансии кислорода и междоузельные ионы кислорода), как подробно описано в [10]. В той же работе приведено детальное описание характеристик МД-моделирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анизотропия ионного переноса. В работе исследовался только кислород-ионный перенос, поскольку, как было показано ранее [10], образование катионных дефектов энергетически невыгодно. Кроме того, ни в одной из изученных дефектных систем диффузии теллура не наблюдалось: это означает, что $D_{Te} \ll 10^{-10}$ см²/с [10]. Отсутствие диффузии теллура согласуется с экспериментальными данными по ЯМР (Te) [11, 12], из которых следует, что $D_{Te}(950\text{ K}) < 10^{-15}$ см²/с.

На рис. 1 приведены температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода, измеренных вдоль кристаллографических осей дефектных кристаллов разного типа — с вакансиями и междоузельными кислородными атомами. Для обоих типов дефектов наибольшая подвижность кислорода наблюдается при измерениях вдоль оси c , причем диффузия вдоль осей a , b меньше примерно в 1.5 раза.

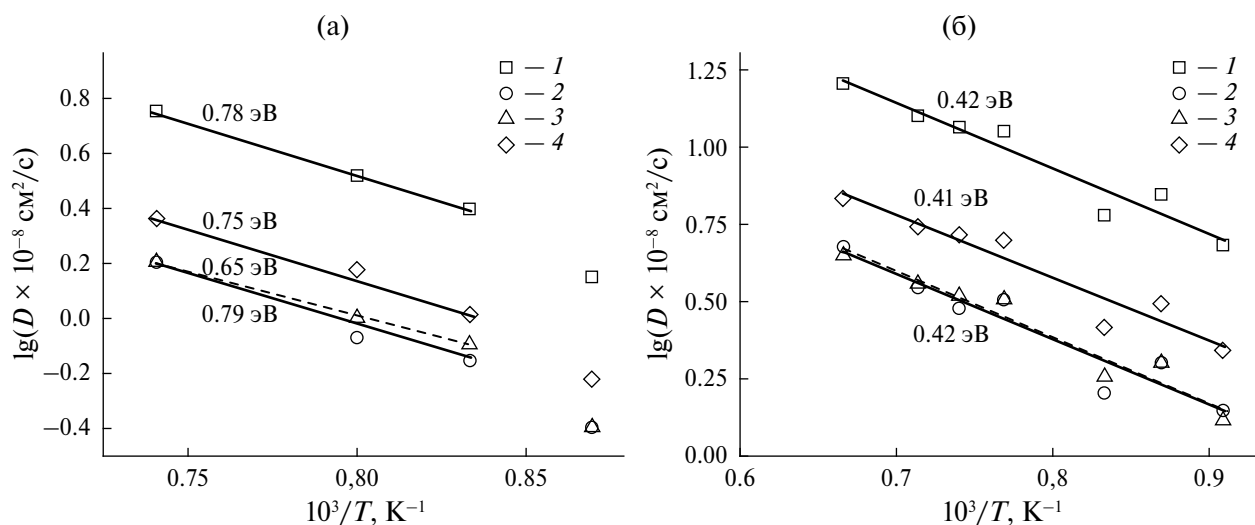


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода D_{O} в кристаллах, содержащих 15 кислородных вакансий (а) и 10 междоузельных ионов кислорода (б): общий коэффициент диффузии (1), D_{O} вдоль осей a (2), b (3) и c (4) соответственно. Цифры у прямых — энергии активации диффузии.

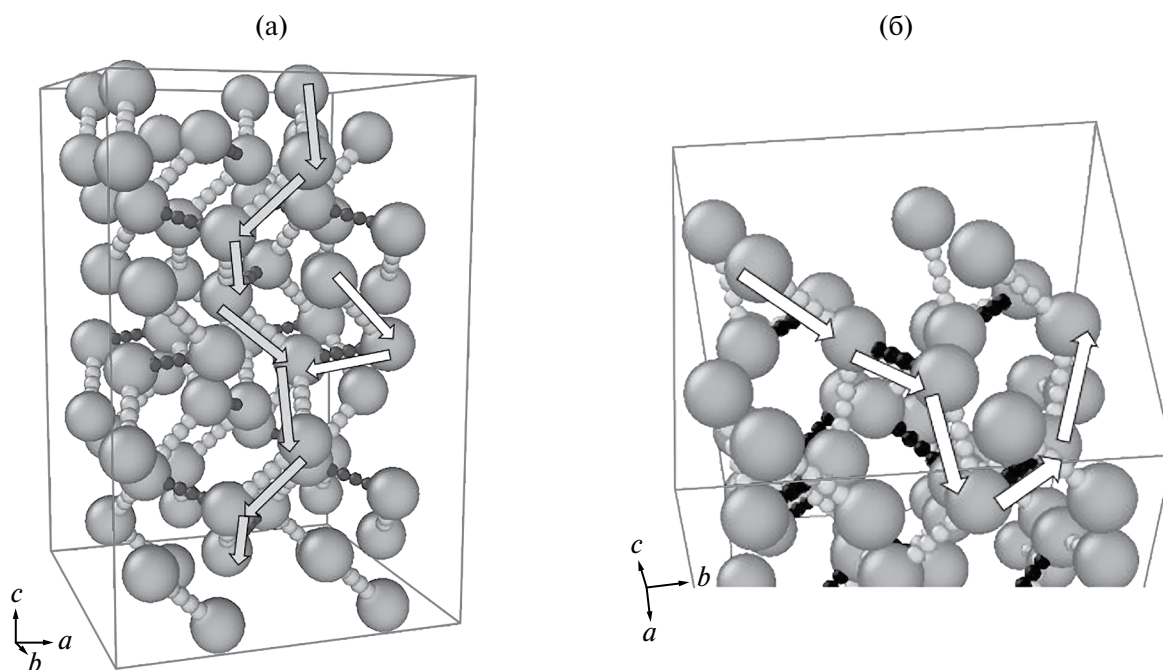


Рис. 2. Возможные пути транспорта анионов кислорода. Большие сферы — кислород в кристаллографических позициях, малые серые и черные сферы — возможные промежуточные позиции кислорода для “каналов” двух типов. Стрелками показаны возможные траектории перемещения кислорода в направлении оси c (а) и в направлениях осей a, b (б).

Энергии активации процесса диффузии (E_D) достаточно сильно зависят от характера дефектности образцов — в кристаллах, содержащих междоузельные ионы кислорода, величина E_D примерно вдвое меньше аналогичных величин для кристаллов с вакансионным разупорядочением.

Обращает на себя внимание слабо изменяющаяся величина энергии активации диффузии

вдоль различных кристаллографических направлений — около 0.75 эВ для кристалла с вакансиями и 0.42 эВ для образцов с междоузельными дефектами. На рис. 2 показаны карты миграции, полученные с помощью программы PathFinder [13], для ионов кислорода бездефектного кристалла парателлуриита. Отметим, что процедура поиска пути основана на анализе расстояний между

ближайшими соседями и кристаллографической симметрии позиций атомов. Как видно из рис. 2а, вакансионный перенос кислорода вдоль оси c может осуществляться двумя способами, включая либо “каналы” одного типа (возможная траектория движения O^{2-} показана серыми стрелками),

либо “каналы” двух разных типов (возможная траектория движения O^{2-} показана белыми стрелками). Для движения кислорода вдоль a - и b -осей задействованы “каналы” двух типов (рис. 2б). Отметим, что в этом случае траектория носит сложный характер и не “лежит” в плоскости $(a-b)$, а

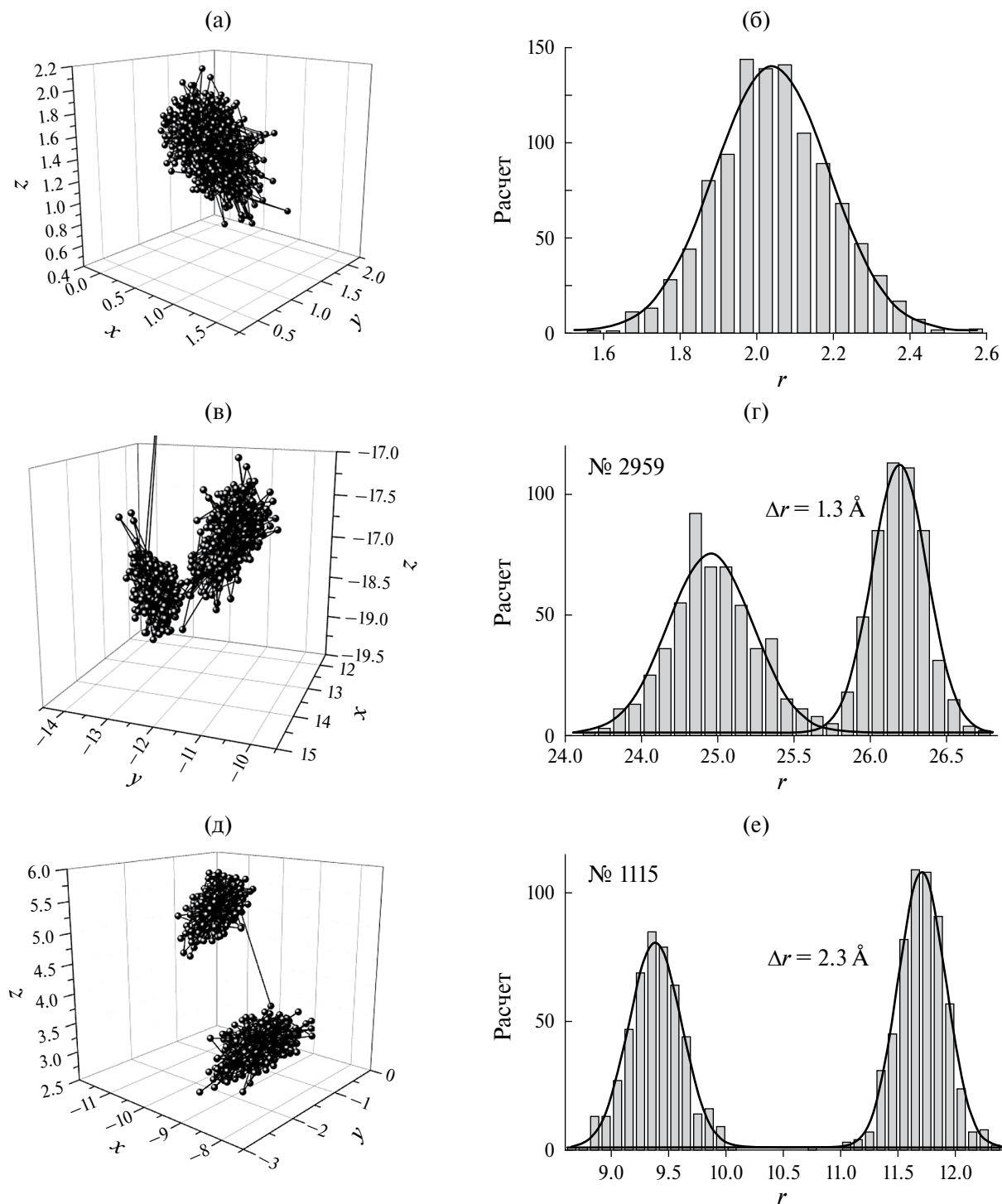


Рис. 3. Рассчитанные траектории движения анионов кислорода в кристалле TeO_2 с 15 кислородными вакансиями.

включает в себя обязательные переходы в направлении оси c . Однако для более детального анализа возможных транспортных путей (и тем более величин энергии активации диффузии) необходимо проведение дополнительных исследований с учетом дефектной структуры кристаллов, особенно в случае введения дополнительных междоузельных ионов кислорода.

Как было указано в [10], в кристаллах α -TeO₂ наряду с ионной проводимостью наблюдается электронно-дырочная проводимость, что подтверждается результатами прямых измерений электропроводности (σ) монокристаллов парателлурита [15, 16], причем в низкотемпературной области ($300 < T < 500$ K) проводимость обусловлена миграцией “примесных” кислородных вакансий. Для

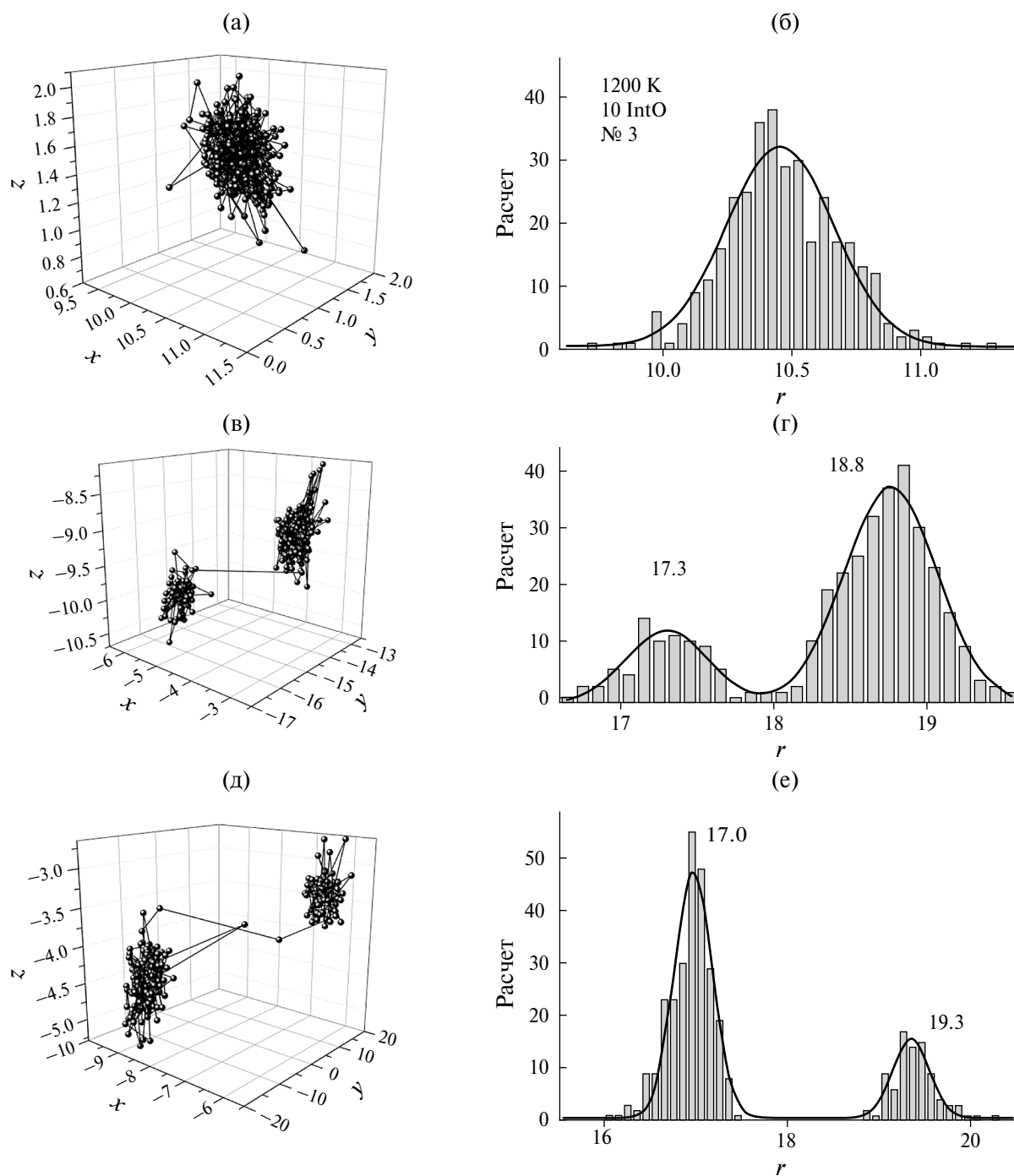


Рис. 4. Рассчитанные траектории движения анионов кислорода в кристалле TeO₂ с 10 междоузельными атомами кислорода.

проверки высказанных предположений были сделаны оценки значений ионной электропроводности в рамках простейшей перескоковой модели. Считая, что электропроводность обусловлена избыточной концентрацией либо вакансий (n_V), либо междоузельных ионов (n_{int}), имеем соответственно:

$$\sigma_V = \frac{n_V D_V q_O^2}{kT} \text{ и } \sigma_{int} = \frac{n_{int} D_{int} q_O^2}{kT}. \quad (1)$$

Здесь n_V (n_{int}), D_V (D_{int}) — концентрации и коэффициенты диффузии вакансий и междоузельных ионов кислорода.

Экстраполируя данные, приведенные на рис. 1, на температуру 300 К, получим:

$$D_V(300 \text{ К}) = 5.3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}, \\ D_{int}(300 \text{ К}) = 3.5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Рассчитанные по (1) значения проводимости составляют:

$$\sigma_V(300 \text{ К}) \approx 5 \cdot 10^{-14} \text{ См/см}, \\ \sigma_{int}(300 \text{ К}) \approx 10^{-8} \text{ См/см}.$$

Экспериментальные значения электропроводности при комнатной температуре варьируются в пределах $(4-20) \times 10^{-14} \text{ См/см}$ [9, 14, 15]. Таким образом, можно считать, что гипотеза о вакансионном механизме кислород-ионной проводимости получает дополнительное обоснование.

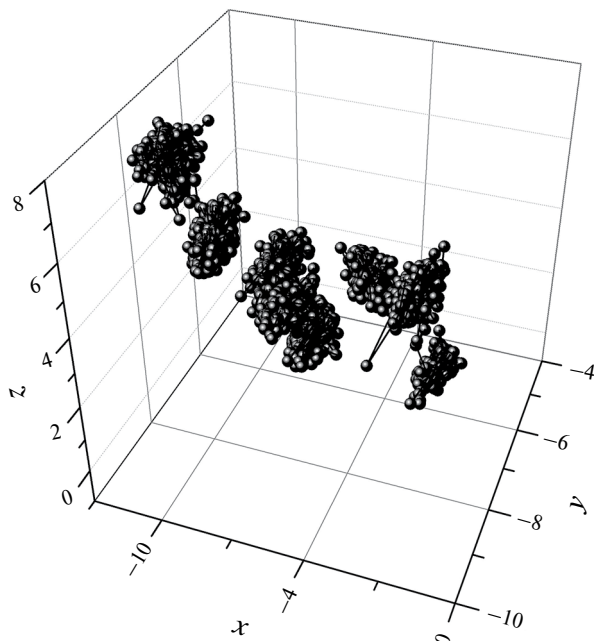


Рис. 5. Три рядом расположенных не коррелированных перескоков анионов кислорода.

Микроскопика ионного переноса. Для визуального отображения особенностей анионного переноса были проанализированы траектории движения кислорода в образцах различной дефектности. Во всех дефектных кристаллах большая часть ионов кислорода совершает колебательные движения в окрестностях их кристаллографических позиций (рис. 3а, 4а), причем амплитуда тепловых колебаний, найденная из анализа гистограмм положений атомов (рис. 3б, 4б), составляет $0.7-0.8 \text{ \AA}$, что неплохо согласуется с данными, полученным из анализа среднеквадратичных смещений: $0.65-0.75 \text{ \AA}$.

В системах с наличием дефектов был обнаружен ряд анионов кислорода, которые совершают перескоки в вакантные позиции, как это показано на рис. 3и, 3д–4в, 4д. “Скачки” бывают двух типов. Во-первых, перескок совершается примерно на $1.2-1.5 \text{ \AA}$ за несколько пикосекунд с возможностью возвращения в начальную позицию (рис. 3в–4в). Во-вторых, перескок может происходить быстро (за $0.5-1 \text{ пс}$) на вдвое большее расстояние, т.е. на $2.2-2.5 \text{ \AA}$ (рис. 3е, 3г–4е, 4г).

Ионы, принимающие участие в переносе заряда, расположены в объеме моделируемой системы, как правило, случайным образом. Однако иногда могут наблюдаться ситуации, когда “перескакивающие” анионы кислорода находятся близко друг от друга (рис. 5). Но и в этом случае последовательных перескоков не наблюдается, т.е. это не коррелированные перескоки.

Используя простейшую модель диффузии, можно оценить величину коэффициента диффузии D_O (при $1200-1400 \text{ К}$), взяв среднюю длину перескока ($l = 1.5-2.5 \text{ \AA}$) и считая, что за расчетное время ($500-800 \text{ пс}$) ион кислорода совершил один перескок, т.е. частота перескоков составляла ($\nu = 1.3-2$) $\times 10^9 \text{ Гц}$:

$$D_O = \left(\frac{1}{6}\right) l^2 \nu = (5-20) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Рассчитанные величины коэффициента диффузии хорошо согласуются с величинами, полученными из анализа среднеквадратичных смещений: $D_O = (5-10) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

МД-моделирование позволило определить, что в кристаллах парателлуриата $\alpha\text{-TeO}_2$ в процессах ионного переноса задействованы как вакансии, так и междоузельные анионы кислорода. Перескоковый механизм описывается посредством “скачков” двух типов: перескок примерно на $1.2-1.5 \text{ \AA}$ за несколько пикосекунд с возможностью возвращения в начальную позицию, либо быстрые ($0.5-1 \text{ пс}$) перескоки на вдвое большее расстояние. Наибольшая подвижность кислорода наблюдается при

измерениях вдоль оси c , причем диффузия вдоль осей a , b уменьшается примерно в 1.5 раза.

Автор выражает благодарность Ю.В. Писаревскому за интерес и внимание к работе.

Работа выполнена по Государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратюк И.П., Мурадян Л.А., Писаревский Ю.В. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 609.
2. Thomas P.A. // J. Phys. C. 1988. V. 21. P. 4611. <http://stacks.iop.org/0022-3719/21/i=25/a=009>
3. Дудка А.П., Головина Т.Г., Константинова А.Ф. // Кристаллография. 2019. Т. 64. С. 930. <https://doi.org/10.1134/S0023476119060043>
4. Arlt G., Schweppe H. // Solid State Commun. 1968. V. 6. P. 783. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(68\)90119-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(68)90119-1)
5. Wang P., Zhang Z. // Appl. Opt. 2017. V. 56. P. 1647. <https://doi.org/10.1364/AO.56.001647>
6. Li Y., Fan W., Sun H. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 093506. <https://doi.org/10.1063/1.3406135>
7. Liu Z., Yamazaki T., Shen Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 173119. <https://doi.org/10.1063/1.2732818>
8. Ковальчук М.В., Благоев А.Е., Куликов А.Г. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 950.
9. Куликов А.Г. Образование приповерхностных структур в кристаллах парателлурита и тетрабората лития при миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва, 2019.
10. Иванов-Шуц А.К. // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 6. С. 1009. <https://doi.org/10.31857/S0023476124060116>
11. Wegener J., Kanert O., Kuchler R. et al. // Z. Naturforsch. A. 1994. V. 49. P. 1151. <https://doi.org/10.1515/zna-1994-1208>
12. Wegener J., Kanert O., Kuchler R. et al. // Radiat. Eff. Defects Solids. 1995. V. 114. P. 277.
13. BatteryMaterials. <https://pathfinder.batterymaterials.info/>
14. Jain H., Nowick A.S. // Phys. Status Solidi. A. 1981. V. 67. P. 701. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210670242>
15. Hartmann E., Kovács L. // Phys. Status Solidi. A. 1982. V. 74. P. 59. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210740105>

ATOMISTIC SIMULATION OF PARATELLURITE α -TeO₂ CRYSTAL: II. ANISOTROPY AND MICROSCOPIC ASPECTS of ION TRANSPORT

A. K. Ivanov-Schitz*

Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

*E-mail: alexey.k.ivanov@gmail.com

Abstract. The molecular dynamics method was used to study the peculiarities of ion transport in α -TeO₂ paratellurite crystals. It has been shown that in α -TeO₂, ion transport caused by oxygen transfer is anisotropic. The highest values of diffusion coefficients are observed along the c -axis and amount to $D_O \sim 1 \times 10^{-7}$ cm²/s at temperatures near the melting point. It has been shown that oxygen ions jump over distances of 1.5–2.5 Å via a vacancy or interstitial mechanism.