КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2025, том 70, № 1, с. 68–72

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.136

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛА ПАРАТЕЛЛУРИТА α-TeO_2. III. АНИЗОТРОПИЯ ИОННОГО ТРАНСПОРТА ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2025 г. А. К. Иванов-Шиц[1,*]

[1]Институт 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 10.10.2024 г.
После доработки 18.10.2024 г.
Принята к публикации 18.10.2024 г.

Методом молекулярной динамики исследованы особенности ионного переноса в кристаллах парателлурита α-TeO_2 в условиях внешнего постоянного электрического поля. Показано, что анизотропия ионного транспорта в большей степени проявляется при наложении поля E вдоль оси c: при E = 350 кВ/мм наблюдается увеличение диффузии примерно в 2 раза для кристаллов с кислородными вакансиями и в 3 раза для образцов с дополнительными междоузельными атомами кислорода.

DOI: 10.31857/S0023476125010093, **EDN:** ISQVEM

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы парателлурита (тетрагональная α-фаза TeO_2) [1, 2] играют важную роль при конструировании большого числа разнообразных акустооптических и оптоэлектронных устройств [3–8]. Кроме того, они могут использоваться, как показано в [9–11], в качестве рентгенооптических адаптивных элементов. В этом случае используется эффект уширения дифракционных пиков кристалла парателлурита при наложении на образец внешнего постоянного электрического поля. Изменение формы дифракционных пиков связано с перестройкой структуры кристаллов α-TeO_2 в приповерхностном слое, что, в свою очередь, вызвано миграцией ионных носителей заряда.

Различные физические свойства, структурные особенности α-TeO_2 рассмотрены достаточно подробно, однако взаимосвязи структура–свойства, причины сильной анизотропии свойств исследованы явно недостаточно. В частности, детальный анализ процессов ионного транспорта до настоящего времени не проводился.

В предыдущих публикациях цикла работ по моделированию характеристик и свойств α-TeO_2 были рассмотрены вопросы, связанные с образованием точечных дефектов разного типа и особенностями ионного транспорта в кристаллах парателлурита [12], а также с выяснением механизмов ионного переноса на микроскопическом уровне в кристаллах с кислородными вакансиями и дополнительными междоузельными ионами кислорода [13].

В настоящей работе с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (**МД**) изучено влияние внешнего электрического поля на процессы ионного переноса в кристаллах дефектного α-TeO_2, содержащего либо вакансии ионов кислорода, либо междоузельные ионы кислорода.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Кристаллы парателлурита имеют тетрагональную нецентросимметричную модификацию с параметрами решетки, равными $a = b = 4.810$, $c = 7.613$ Å [2]. Для МД-моделирования была образована расчетная ячейка (бокс), построенная из 7 × 7 × 5 элементарных ячеек вдоль кристаллографических направлений a, b и c соответственно и содержащая 980 атомов Te и 1960 атомов O. За счет удаления ионов кислорода создавались вакансии кислорода, которые распределялись по боксу случайным образом. Дополнительные междоузельные ионы кислорода также случайным образом размещались в структурных каналах, ориентированных вдоль оси c.

Для МД-расчетов был использован программный пакет DL_POLY [14]; компьютерный эксперимент проводился в рамках NpT-ансамбля при

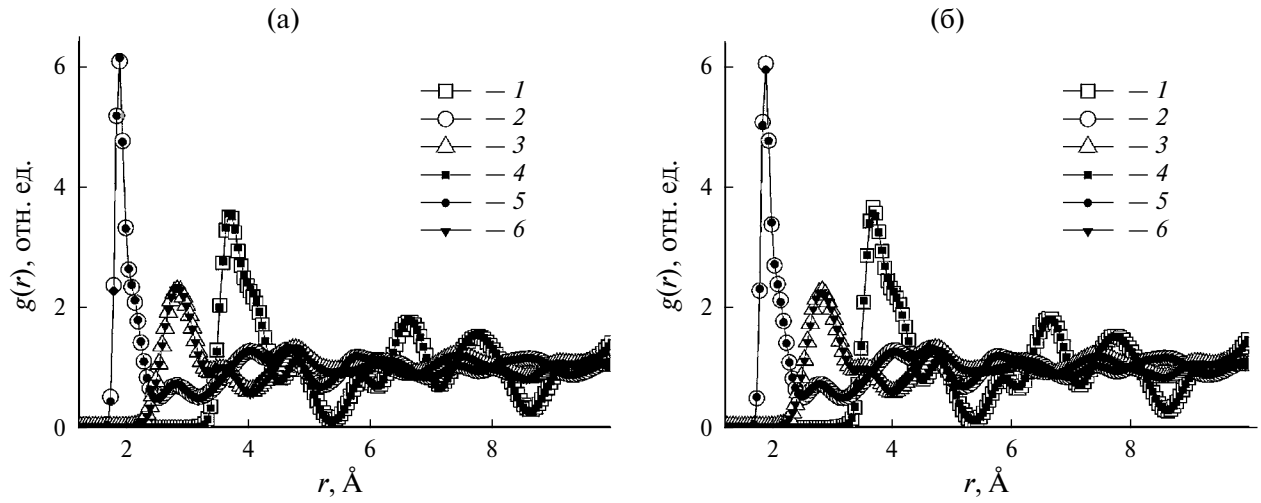

Рис. 1. Радиальные парные корреляционные функции для дефектного кристалла TeO_2 с 15 вакансиями кислорода (а) и 10 междоузельными атомами кислорода (б) при 1200 K при наложении электрического поля и без поля: $E = 350$ кВ/мм вдоль оси c для пар Te–Te (*1*), Te–O (*2*) и O–O (*3*); $E = 0$ для пар Te–Te (*4*), Te–O (*5*) и O–O (*6*).

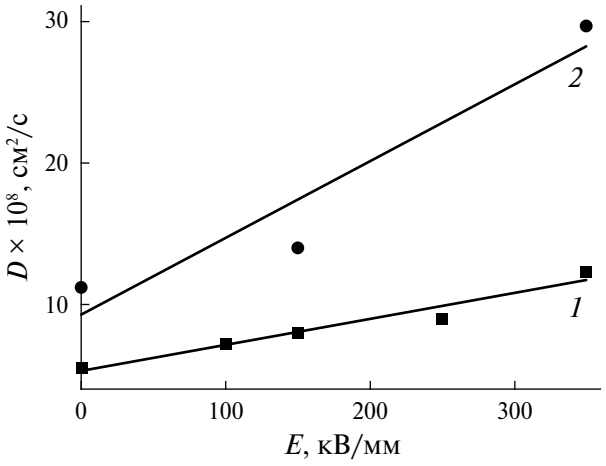

Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии кислорода при 1400 K от величины приложенного вдоль оси c электрического поля в кристалле, содержащем 15 кислородных вакансий (*1*) и 10 междоузельных анионов кислорода (*2*).

температурах 1100–1500 K и давлении 100 атм с временным шагом 2–5 фс. После уравновешивания системы на траектории длиной 50–100 пс проводился сбор данных с последующим их усреднением в интервалах до 800 пс для каждой температуры.

Для моделирования поляризации ионов использовалась стандартная оболочечная модель Дика–Оверхаузера, поэтому рассматривались кулоновские взаимодействия следующих пар: ядро–ядро, ядро–оболочка и оболочка–оболочка. Параметры короткодействующих взаимодействий (в рамках потенциал Букингема) ионов и других характеристик, используемые при МД-расчетах, приведены в [12, 13].

Таблица 1. Коэффициенты диффузии кислорода $D_O \times (10^8$, см^2/с) без поля и при наложении электрического поля $E = 350$ кВ/мм вдоль кристаллографических осей при 1400 K

	15 вакансий O				10 междоузельных атомов O			
E \ D_O	D	D_a	D_b	D_c	D	D_a	D_b	D_c
$E = 0$	6.2	1.8	1.7	2.5	11.2	3.2	3.2	4.8
$E \| \| a$	9.5	3.7	2.7	3.7	14.7	4.8	3.8	6.2
$E \| \| b$	9	2.7	3.0	3.3	12.8	3.7	4.5	4.7
$E \| \| c$	12.3	3.3	3.3	5.7	29.7	5.8	6	17.8

Примечание. D – суммарный коэффициент диффузии, $D_{a, b, c}$ – коэффициенты диффузии, измеренные вдоль осей a, b, c соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние постоянного электрического поля на диффузию кислорода. Возможности и ограничения МД-расчетов при наложении на систему электрического поля подробно изложены в обзорах [15, 16]. В настоящей работе рассмотрено влияние постоянного электрического поля, приложенного к кристаллу вдоль разных кристаллографических направлений. Величина напряженности приложенного поля варьировалась от 100 до 350 кВ/мм (напряжение на образце ~0.3–1.3 В). При бóльших потенциалах наблюдалось “разрушение” кристалла, что фиксировалось на кривых радиальных парных корреляционных функций (**РПКФ**).

Приложенное электрическое поле практически не сказывалось на структурных характеристиках кристалла, как это следует из анализа кривых РПКФ, представленных на рис. 1.

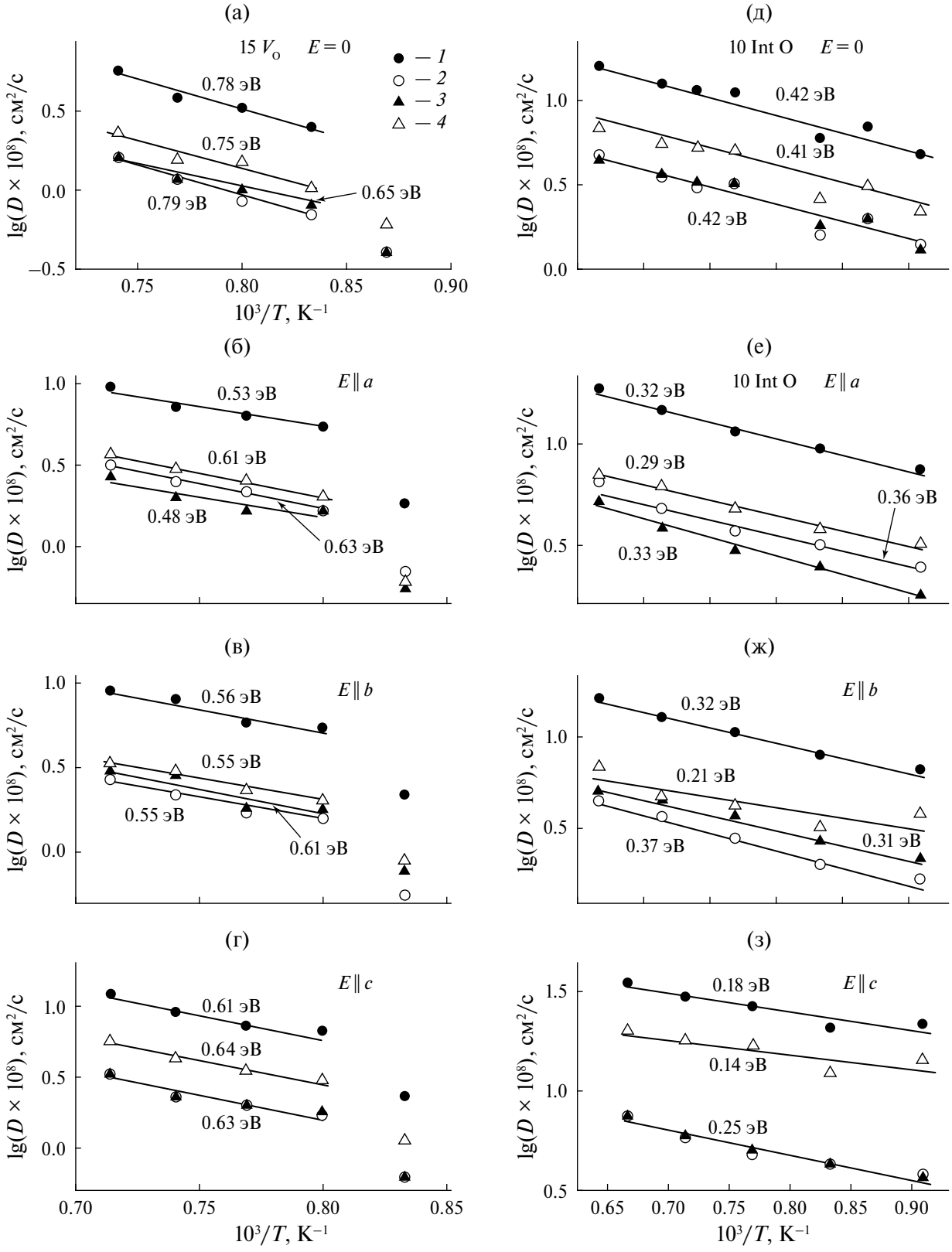

Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента диффузии кислорода в образцах, содержащих 15 кислородных вакансий (а–г) и 10 междоузельных анионов кислорода (д–з) без поля и при наложении электрического поля E = 350 кВ/мм вдоль разных кристаллографических направлений: *1* – суммарный коэффициент диффузии, *2*, *3*, *4* – коэффициенты диффузии, измеренные вдоль осей *a*, *b*, *c* соответственно. Цифры у прямых – энергии активации диффузии кислорода E_a.

На рис. 2 показано влияние величины прикладываемого к системе электрического поля E на коэффициент диффузии ионов кислорода D_O.

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что наблюдается линейное возрастание D_O при увеличении E, при этом диффузия возрастает в несколько раз.

Как следует из табл. 1, наибольшее влияние электрическое поле на D_O оказывает при его наложении вдоль оси c, т.е. направления, где отмечаются максимальные значения коэффициента диффузии: в этом случае значения D_O возрастают в 2 раза для кристаллов с кислородными вакансиями и в 3 раза для образцов с дополнительными междоузельными ионами кислорода.

Температурные зависимости коэффициентов диффузии кристаллов с разным типом дефектов показаны на рис. 3. Как видно из рис. 3, наложение внешнего электрического поля приводит к уменьшению энергии активации диффузии для кристаллов с обоими типами дефектов. Наиболее заметно это происходит при измерениях вдоль оси c. Наблюдаемый эффект уменьшения E_a вполне ожидаем, поскольку при наложении внешнего электрического поля происходит "смещение" ионов в кристаллической решетке, и возникающая поляризация изменяет локальный потенциальный рельеф.

В [17] была изучена электропроводность (σ) монокристаллических образцов TeO_2, в том числе при наложении постоянного электрического поля. При $T < 400$°C энергии активации проводимости составляли $E_{||} = 0.54$ эВ и $E_{\perp} = 0.42$ эВ при измерениях σ на кристаллах, ориентированных параллельно и перпендикулярно оси четвертого порядка. Согласно [17] проводимость образцов обусловлена кислород-ионным переносом, т.е. работает вакансионный механизм проводимости. Как следует из полученных данных, приведенных на рис. 3а–3г, при наложении внешнего электрического поля на дефектный образец с вакансиями энергии активации диффузии кислорода лежат в пределах 0.48–0.6 эВ, т.е. согласуются с величинами энергии активации для электропроводности. Заметим, что для образца с междоузельными ионами кислорода рис. 3д–3з энергии активации диффузии существенно меньше (0.14–0.35 эВ). Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение, высказанное в [12, 13], что в реальных кристаллах, использованных в экспериментальных работах [10, 11, 17–20], преобладающим типом точечных дефектов являются анионные вакансии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молекулярно-динамическое моделирование кристаллов парателлурита α-TeO_2 с разным типом дефектов позволило показать, что наложение постоянного электрического поля приводит к заметному увеличению (в несколько раз) коэффициента (само)диффузии кислорода. Наибольшее влияние на подвижность кислорода электрическое поле $E = 350$ кВ/мм оказывает вдоль кристаллографического направления с наибольшим коэффициентом диффузии, т.е. вдоль оси c, причем диффузия вдоль осей a, b меньше примерно в 1.5 раза.

Автор выражает благодарность Ю.В. Писаревскому за проявленный интерес к работе.

Работа выполнена по Государственному заданию НИЦ "Курчатовский институт".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кондратюк И.П., Мурадян Л.А., Писаревский Ю.В., Симонов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 3. 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. *Arlt G., Schweppe H.* // Solid State Commun. 1968. V. 6. P. 783. https://doi.org/10.1016/0038–1098(68)90119-1
4. *Uchida N.* // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 3736.
5. *Беляев Л.М., Бурков В.И., Гильварг А.Б. и др.* // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 6. С. 1221.
6. *Кизель В.А., Бурков В.И.* Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. 304 с.
7. Акустические кристаллы. Справочник. Под. ред. Шаскольской М.П. М.: Наука, 1982. 632 с.
8. *Wang P., Zhang Z.* // Appl. Opt. 2017. V. 56. P. 1647. https://doi.org/10.1364/AO.56.001647
9. *Ковальчук М.В., Благов А.Е., Куликов А.Г. и др.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 950. https://doi.org/10.7868/S0023476114060149
10. *Куликов А.Г., Благов А.Е., Марченков Н.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. С. 679. https://doi.org/10.7868/S0370274X18100119
11. *Kulikov A.G., Blagov A.E., Ilin A.S. et al.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. P. 065106. https://doi.org/10.1063/1.5131369
12. *Иванов-Шиц А.К.* // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 6. С. 1009. https://doi.org/10.31857/S0023476124060116
13. *Иванов-Шиц А.К.* // Кристаллография. 2025. Т. 70. № 1. С. 62. https://doi.org/10.31857/S0023476125010089
14. *Smith W., Todorov I.T., Leslie M.* // Z. Kristallogr. 2005. B. 220. S. 563. https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.563.65076
15. *English N.J., Waldron C.J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 12407. https://doi.org/10.1039/c5cp00629e
16. *English N.J.* // Crystals. 2021. V. 11. P. 1405. https://doi.org/10.3390/cryst11111405
17. *Jain H., Nowick A. S.* // Phys. Status Solidi. A. 1981. V. 67. P. 701. https://doi.org/10.1002/pssa.2210670242
18. *Wegener J., Kanert O., Küchler R. et al.* // Z. Naturforsch. A. 1994. V. 49. P. 1151. https://doi.org/10.1515/zna-1994-1208
19. *Wegener J., Kanert O., Küchler R. et al.* // Radiat. Eff. Defects Solids. 1995. V. 114. P. 277.
20. *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-TeO_2 CRYSTAL. III. ANISOTROPY OF ION TRANSPORT UNDER EXTERNALLY APPLIED ELECTRIC FIELDS

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 features of ion transfer in α-TeO_2 paratellurite crystals under conditions of an external constant electric field have been studied by the method of molecular dynamics. It is shown that the anisotropy of ion transport is more pronounced when the E field is applied along the c axis: at $E = 350$ kV/mm, diffusion increases by about 2 times for crystals with oxygen vacancies and 3 times for samples with additional interstitial oxygen atoms.