

УДК 541.136

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛА ПАРАТЕЛЛУРИТА α -TeO₂. I. ДЕФЕКТЫ И ИОННЫЙ ПЕРЕНОС

© 2024 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.

С помощью методов компьютерного моделирования исследованы структурные и дефектные особенности кристаллов парателлуриита α -TeO₂. Показано, что в α -TeO₂ предпочтительными точечными дефектами являются кислородные вакансии и междоузельные ионы кислорода. Вакансии кислорода могут быть как изолированными, так и образовывать сложные кластеры. Междоузельным ионам кислорода энергетически выгоднее всего располагаться в каналах, пронизывающих структуру парателлуриита вдоль оси *c*. Обсуждается природа возможного кислород-ионного переноса в α -TeO₂.

DOI: 10.31857/S0023476124060116, EDN: YGWVEB

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени известны три кристаллические фазы оксида теллура: α -TeO₂ (парателлурит, пр. гр. $P4_12_1$) [1–3], β -TeO₂ (пр. гр. $Pbca$ [4]) и γ -TeO₂ (орторомбическая, пр. гр. $P2_12_1$ [5]), причем третья кристаллическая полиморфная модификация метастабильна при нормальных условиях [5]. Хотя парателлурит термодинамически стабилен [6, 7], он редко встречается в природе, тогда как минерал теллурит (β -TeO₂), напротив, встречается часто.

Парателлурит демонстрирует хорошие акусто-оптические свойства, что позволяет использовать эти кристаллы в оптических устройствах [8–12], работающих в ультрафиолетовом, видимом, ближнем и среднем инфракрасных диапазонах электромагнитных волн.

Поскольку кристаллы α -TeO₂ показывают высокую диэлектрическую проницаемость, они могут быть использованы в электронных устройствах сверхвысокой интеграции [13]. Кроме того, нитевидные нанокристаллы α -TeO₂ находят применение в качестве газовых датчиков [14].

В [15] был обнаружен эффект уширения дифракционных пиков монокристалла парателлуриита при воздействии постоянного внешнего электрического поля на кристалл, что указывает на возможность его использования в качестве рентгенооптического адаптивного элемента. Дальнейшие исследования показали [16], что структурные изменения

наблюдаются у границ раздела монокристалл TeO₂/металлический электрод при наложении постоянного электрического поля. Было высказано предположение, что указанные выше эффекты вызваны миграцией ионных носителей в приповерхностных слоях парателлуриита, однако природа этих носителей слабо изучена.

В настоящей работе с помощью методов компьютерного моделирования рассмотрены возникающие в парателлуриите точечные дефекты, их кластеры и обсуждается природа подвижности ионных носителей в кристаллах дефектного α -TeO₂.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Кристаллы парателлуриита имеют тетрагональную нецентросимметричную модификацию (рис. 1). Для дальнейших расчетов параметры решетки брали равными $a = b = 4.810$, $c = 7.613$ Å [2]. Каждый атом теллура координирован четырьмя атомами кислорода, в результате чего образуется дисфеноид с двумя короткими экваториальными связями (1.95 Å) и двумя длинными аксиальными (2.005 Å). Каждый атом кислорода связан с двумя атомами теллура посредством одной аксиальной и одной экваториальной связей. Трехмерная структура образуется из дисфеноидов TeO₂, имеющих общие углы, с образованием асимметричных мостиков Te–_{eq}O_{ax}–Te.

Молекулярная статика (МС). Для моделирования идеальной и дефектной структуры

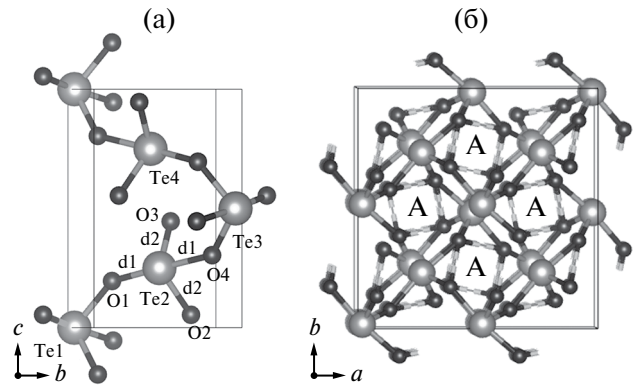


Рис. 1. Кристаллическая структура α - TeO_2 : в плоскости (bc) (а), в плоскости (ab) (б). O1...O4, Te1...Te4 – номера атомов, $d1, d2$ – связи Te–O. На рис. (б) буквой А отмечены “квадратные” сквозные каналы, пронизывающие структуру вдоль оси c .

парателлурита использовался атомистический подход, базирующийся на ионном представлении моделируемого кристалла. Потенциальная энергия взаимодействия между ионами $U(r_{ij})$ определяется электростатическим (кулоновским) взаимодействием и короткодействующим потенциалом Букингема:

$$U(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (1)$$

где r_{ij} – расстояние между ионами i и j ; q_i, q_j – заряды ионов, A_{ij}, ρ_{ij} и C_{ij} – параметры потенциала Букингема для частиц сорта i и j ; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная.

Поляризация ионов определяется с помощью оболочечной модели Дика–Оверхаузера [17], в соответствии с которой потенциал взаимодействия описывается выражением:

$$U_{cs} = \frac{1}{2} k_2^{\text{cs}} x^2 + \frac{1}{24} k_4^{\text{cs}} x^4, \quad (2)$$

где x – расстояние между центрами ядра (c) и смещенной оболочки (s). В случае кислорода в

потенциале (2) учитывается только слагаемое с константой связи k_2^{cs} , в то время как для иона Te необходимо рассматривать еще и дополнительную составляющую с константой связи k_4^{cs} [18].

Взаимодействия между ионами включают в себя кулоновские взаимодействия ядро–ядро, ядро–оболочка и оболочка–оболочка, а также короткодействующие взаимодействия, которые принимались отличными от нуля лишь для взаимодействий теллур–кислород (область действия бралась равной 10 Å) и кислород–кислород (область действия составляла 12 Å).

Эмпирические значения параметров потенциала были приведены в [18–21], а используемые в проведенных расчетах параметры представлены табл. 1.

Моделирование проведено с помощью программы GULP [22], в основе которой лежит процедура минимизации энергии кристаллической структуры.

Расчет энергии точечных дефектов и кластеров дефектов осуществлялся в рамках подхода Мотта–Литтлтона [23], реализованного в GULP.

Молекулярная динамика (МД). Для МД-моделирования была создана расчетная ячейка (бокс) размером $7 \times 7 \times 5$ элементарных ячеек вдоль кристаллографических направлений a, b и c соответственно, т.е. расчетный бокс содержал 2940 атомов Te и O. Однако число “частиц” в боксе удваивается, поскольку каждый ион рассматривается состоящим из ядра и электронной оболочки, т.е. имеется 1960 “частиц” Te (ядро и оболочка) и 3920 “частиц” O (ядро и оболочка), всего 5880 “частиц”. При исследовании дефектного парателлурита из расчетной ячейки удалялось необходимое число ионов кислорода или теллура, т.е. создавались вакансии. Эти вакансии распределялись по кристаллу случайным образом. В случае изучения поведения междоузельного кислорода в расчетную ячейку добавлялись ионы кислорода, которые размещались в каналах типа А. Во всех случаях дефектных систем соблюдался принцип электронейтральности расчетной ячейки.

Таблица 1. Значения параметров модельного потенциала [18]

Короткодействующий потенциал Букингема			
	A , эВ	ρ , Å	C , эВ Å ⁶
$\text{Te}^{4+}_c\text{--O}^{2-}_s$	1631.8107	0.34633600	0.020139000
$\text{O}^{2-}_s\text{--O}^{2-}_s$	47902.536	0.17593000	33.029759
Модель ядро–оболочка			
	k_2 , эВ Å ^{−2}	k_4 , эВ Å ^{−4}	q_s , э
Te^{4+}	30.827429	35.0	−1.975415
O^{2-}	61.616005	0.0	−3.122581

Расчеты велись в NpT -ансамбле при температурах 900–1800 К и давлении 100 атм с использованием программного пакета DL_POLY [24]. Временной шаг при расчетах составлял 2–5 фс. После уравнивания системы на траектории длиной 50–100 пс проводился сбор данных с последующим их усреднением на интервалах до 800 пс для каждой температуры.

Для анализа структурных особенностей моделируемого кристалла изучались радиальные парные корреляционные функции (РПКФ):

$$g_{ij}(r) = \frac{\langle n_{ij}(r) \rangle}{\rho \cdot 4\pi r^2 dr},$$

где n – среднее число частиц j -типа в сферическом слое толщиной dr на расстоянии r от частицы типа i ; ρ – среднее значение атомной плотности моделируемой системы.

Подвижность частиц в кристаллической решетке характеризовалась с помощью функций среднеквадратичных смещений:

$$\langle r_k^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left([x_k(t) - x_k(0)]^2 + [y_k(t) - y_k(0)]^2 + [z_k(t) - z_k(0)]^2 \right),$$

где $x_k(t)$, $y_k(t)$ и $z_k(t)$ – координаты частиц сорта k в момент времени t . Временные зависимости $\langle r_k^2(t) \rangle$ (за исключением начального участка) аппроксимировались прямыми, из величины тангенса угла наклона которых рассчитывались коэффициенты

диффузии ионов (D_k) с использованием соотношения Эйнштейна:

$$\langle r_k^2(t) \rangle = 6D_k t + B_k, \quad (3)$$

где коэффициент B_k описывает тепловые колебания частиц около положения равновесия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Идеальная кристаллическая решетка. На первом этапе были проведены расчеты идеальной кристаллической решетки α -TeO₂ с использованием параметров межатомного потенциала из табл. 1. В табл. 2 приведены расчетные и экспериментальные значения структурных параметров кристаллов парателлурита.

На рис. 2 показаны РПКФ бездефектного кристалла при разных температурах (МД-расчет). При комнатной температуре (рис. 2а) для всех ионных пар хорошо различимы пики, отвечающие первой и второй координационным сферам. При повышенных температурах (рис. 2б) первый пик размывается, а пик, отвечающий второй координационной сфере, проявляется как “плечо” на первом пике либо вообще исчезает.

Представленные в табл. 2 и на рис. 2 результаты в целом показывают хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных структурных характеристик.

Найденные значения упругих и диэлектрических постоянных, а также теплоемкости, механических и пьезоэлектрических характеристик приведены в табл. 3.

Таблица 2. Структурные характеристики кристалла α -TeO₂ по расчетным и экспериментальным данным

Характеристики	Расчет	Эксперимент при 300 К
Параметр решетки, Å		
a	4.848 (МС)	4.81 [2]
c	7.628 (МС)	7.621 [2]
Объем элементарной ячейки, Å ³	179.30 (МС)	176.32 [2]
Коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁵ /град		
α_{xx}	1.91 (МД), 1.92 (МС)	1.548 [25]
α_{zz}	1.91 (МД), 1.62 (МС)	0.493 [25]
Длины связей, Å		
Te–Te	3.671, 3.862 (МС), 3.67, 3.82 (МД)	3.665, 3.7157 [1, 2]
O–O	2.33199, 2.67605, 2.859 (МС), 2.77, 3.07 (МД)	2.7195, 2.8382 [1, 2]
Te–O _{eq}	1.8302 (МС), 1.88 (МД)	1.879 [1, 2]
Te–O _{ax}	2.144 (МС), 2.11 (МД)	2.121 [1, 2]

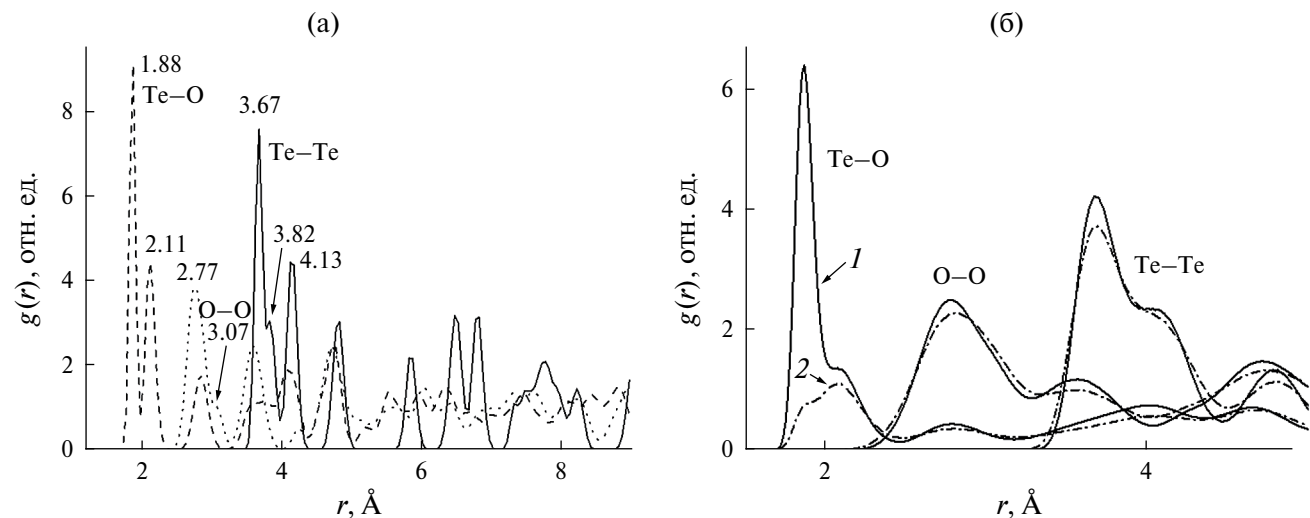
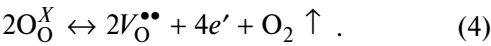


Рис. 2. РПКФ идеального α - TeO_2 при температуре 300 К, цифры на кривых обозначают максимумы соответствующих пиков РПКФ для первой и второй координационных сфер (а); 1 – расчет при 900 К, 2 – расчет при 1200 К (б).

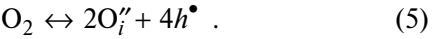
Таблица 3. Характеристики кристалла α - TeO_2 по расчетным и экспериментальным данным

Характеристики	Расчет (МС)	Эксперимент (при 300 К)
Энергия решетки, эВ	–111.34	
Упругие постоянные, ГПа		
C_{11}	55.1302	56.16 [25], 59.5 [26]
C_{12}	40.2343	51.59 [25], 55.1 [26]
C_{13}	10.8816	23.03 [25], 24.7 [26]
C_{33}	99.6876	105.94 [25], 115.6 [26]
C_{44}	31.5964	26.65 [25], 26.9 [26]
C_{66}	61.8404	66.14 [25], 72.9 [26]
Модуль объемной упругости	36.90029	48.7 [26]
Коэффициент Пуассона (x, y)	0.72386, 0.11411	0.9, 0.01 [26]
Коэффициент Пуассона (z)	0.03014, 0.03014	
Диэлектрическая постоянная (статическая) x, y	17.86867	22.9 [27] 29.0, 500 К [28]
z	24.65528	24.7 [27] 27.1, 500 К [28]
Теплоемкость c_p , Дж/мольК	56.4 (6%)	63.93 [29], 60.61 [30]

Собственные дефекты. Наличие и концентрация собственных дефектов в TeO_2 во многом зависят от парциального давления кислорода в окружающей среде при росте кристалла. Кристаллы, полученные при низких парциальных давлениях кислорода (давление кислорода в окружающей атмосфере P_{O_2} ниже давления $P_{\text{O}_2}^0$, соответствующего точной катион-анионной стехиометрии), могут характеризоваться повышенной концентрацией вакансий кислорода и электронов в соответствии с уравнением квазихимической реакции (с использованием обозначений Крегера–Винка):



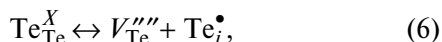
При $P_{\text{O}_2} \gg P_{\text{O}_2}^0$ в кристалле может быть получен относительный избыток кислорода за счет образования междоузельных атомов кислорода и дырок в валентной зоне:



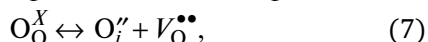
Однако даже в идеальном стехиометрическом кристалле при $T > 0$ за счет тепловых колебаний возникают равновесные точечные дефекты – вакансии и междоузельные ионы. Кроме того, могут возникать более сложные так называемые дефекты по Шоттки и по Френкелю. Для парателлурита

образование дефектов по Френкелю и Шоттки может описываться квазихимическими уравнениями:

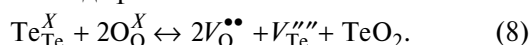
дефект по Френкелю для теллура:



дефект по Френкелю для кислорода:



дефект по Шоттки:



Значения энергий образования дефектов Шоттки и Френкеля можно рассчитать двумя способами: отдельные точечные дефекты можно объединить с помощью уравнений (6)–(8) или смоделировать кластер. В первом подходе расстояние между дефектами не определено, считается, что рассматривается случай бесконечного “разбавления решетки” дефектами. Однако расстояние между вакансиями, междоузельными ионами и ионами матрицы будет влиять на значение энергии образования, поэтому его необходимо учитывать. Во втором подходе создается кластер с определенными положениями дефектов для ряда различных конфигураций. Для такого кластера можно рассчитать энергию образования дефекта и энергию связи, которая представляет собой разность энергий несвязанных дефектов при бесконечном разбавлении и связанных дефектов в кластере.

В табл. 4 приведены рассчитанные значения энергий образования дефектов различного типа.

Смоделировать создание междоузельного иона теллура не удалось, что коррелирует с результатами экспериментальной работы [31].

Кластеризация дефектов позволяет дополнительно снизить энергии разноименно заряженных

дефектов за счет вклада энергии связи. Для кластера V_{Te}''' (в позиции Te3)– V_{O} (в позиции O4)– V_{O} (в позиции O3) энергия образования дефекта составляет 4.16 эВ, в то время как для похожего кластера V_{Te}''' (в позиции Te3)– V_{O} (в позиции O4)– V_{O} (в позиции O2) аналогичная энергия составляет 2.87 эВ. Таким образом, на энергию образования тройного дефекта влияет изменение расположения второй кислородной вакансии (изменяется длина связи Te–O) при условии, что расположения вакансий теллура и первого кислорода остаются неизменными.

Поскольку дефекты, возникающие при термодинамическом равновесии, увеличивают энтропию кристалла, это повышает вероятность их образования даже при сравнительно высоких энергиях образования. Для несвязанных точечных дефектов показано, что френкелевский дефект для кислорода будет иметь самую низкую энергию образования 4.19 эВ, что составляет примерно половину энергии образования дефекта по Шоттки (9.35 эВ). Кластерные расчеты показывают, что в случае “связанного” кислородного дефекта по Френкелю энергия дефекта снижается почти до нуля. Для “связанных” дефектов по Шоттки значения энергии образования могут составлять менее трети значения энергии несвязанного дефекта. Таким образом, можно предполагать, что равновесная концентрация дефектов (при заданной температуре) будет преимущественно состоять из кислородных вакансий, которые могут участвовать в образовании как кислородных дефектов по Френкелю, так и входить в состав кластеров типа дефектов по Шоттки.

Структурные характеристики изученных систем. На рис. 3, 4 представлены РПКФ для ионов в системах с различными типами дефектов при различных температурах (показаны данные для первых

Таблица 4. Энергии образования точечных дефектов (расположение атомов показано на рис. 1а)

Дефект	Координаты дефектов, отн. ед.	Энергия образования, эВ
Вакансия O^{2-} , $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	O1, O2	19.19
Вакансия Te^{4+} , V_{Te}'''	Te1	82.31
Междоузельный O^{2-} , O_i''	0.25 0.52 0.122	–15.00
Дефект по Френкелю для O $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{O}_i''$		4.19 (расчет по уравнению (5)) 4.5 [31]
Дефект по Шоттки, $V_{\text{Te}}''' + 2V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$		9.35 (расчет по уравнению (6))
Парные дефекты кислорода по Френкелю	O_i'' 0.2 0.5 0.12; $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ O1	0
	O_i'' 0.9 2.1 2.3; $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ O1	0
	O_i'' 0.2 0.5 0.4; $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ O3	0

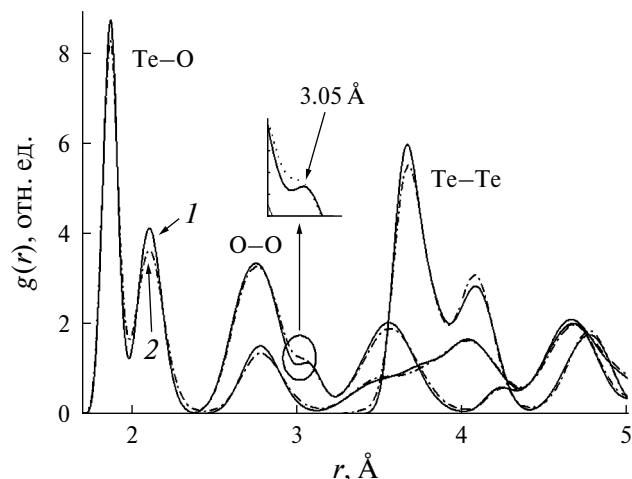


Рис. 3. РПКФ парателлурита при 300 К для идеального кристалла (1) и образца с 15 вакансиями кислорода (2).

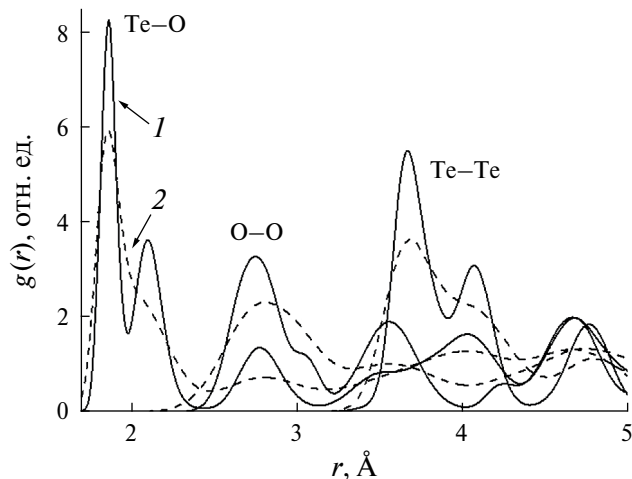


Рис. 4. РПКФ дефектного парателлурита с пятью междоузельными атомами кислорода в каналах типа А при температурах 300 (1) и 1100 К (2).

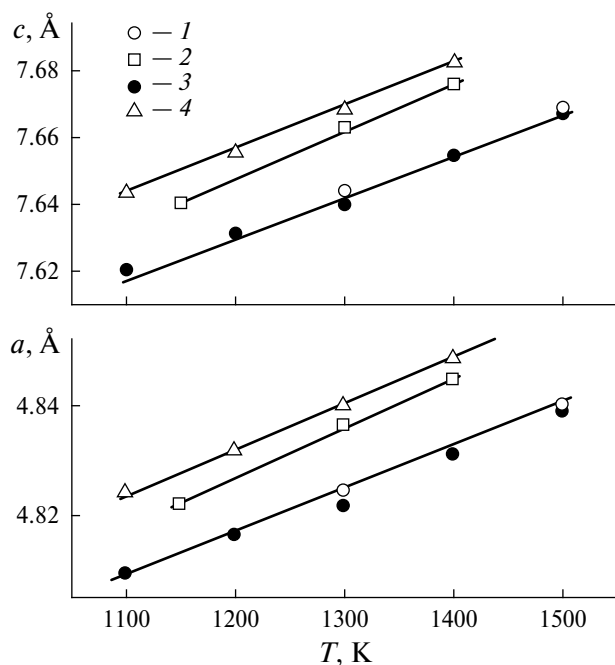


Рис. 5. Параметры решетки TeO_2 различной степени дефектности в температурном диапазоне 1100–1500 К: 1 — стехиометрический состав, 2 — пять вакансий кислорода, 3 — 10 междоузельных атомов кислорода, 4 — 15 вакансий кислорода.

двух координационных сфер, где разница РПКФ наиболее заметна). На вставке на рис. 3а видно, что при введении вакансий наблюдается фактическое исчезновение пика на РПКФ для пары О–О для второй координационной сферы.

Видно, что все моделируемые фазы при 300 К образуют кристаллическую решетку и сохраняют эту упорядоченность при повышении температуры. Рассчитанные РПКФ для различных дефектных

систем в целом воспроизводят корреляционные функции для бездефектного (идеального) кристалла парателлурита.

При повышении температуры ход $g(r)$ качественно не изменяется, однако наблюдается “разупорядочение” кислородной подрешетки; наиболее заметный признак разупорядочения — “размытие” максимумов РПКФ для пар О–О и Те–О.

Изменение параметра решетки в дефектных кристаллах различного типа показано на рис. 5.

Ионный перенос. В работе исследовался только кислород-ионный перенос, поскольку образование катионных дефектов, как было показано выше, энергетически невыгодно.

Для изучения подвижности ионов в кристаллах парателлурита использовали метод МД. Поскольку ранее было указано, что наиболее вероятными дефектами в TeO_2 являются дефекты, связанные с вакансиями атомов, то в работе исследовались системы с различными концентрациями вакансий как кислорода, так и теллура. Помимо систем с дополнительными вакансиями были проведены расчеты в системе с введением только междоузельных ионов кислорода в позиции, располагающиеся в “сквозных” каналах типа А, показанных на рис. 16. При создании дефектов для соблюдения общей электронейтральности расчетной системы изменялся заряд теллура или кислорода.

Отметим, что ни в одной из изученных дефектных систем диффузии теллура не наблюдалось: это означает, что $D_{\text{Te}} \ll 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Отсутствие диффузии теллура согласуется с экспериментальными данными по ЯМР (Те) [31, 32], из которых следует, что $D_{\text{Te}}(950 \text{ К}) < 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$.

Коэффициенты диффузии подвижных ионов кислорода (D_{O}) были определены из временных

зависимостей среднеквадратичных смещений, (уравнение (3)); температурные изменения коэффициентов диффузии кислорода для дефектных систем показаны на рис. 6. Для кристаллов с кислородными вакансиями энергия активации диффузии составляет $E_a = 0.74–1.01$ эВ, в то время как в кристаллах с дополнительными междоузельными атомами кислорода E_a варьируется в диапазоне от 0.31 до 0.44 эВ, т.е. примерно в 2 раза меньше. Несколько неожиданным представляется существенное увеличение коэффициента диффузии для кислорода (!) в кристалле, содержащем пять вакансий теллура (V_{Te}). По-видимому, в этом случае происходит сильное локальное искажение структуры в дефектных областях, что облегчает перемещение ионов кислорода.

При введении атомов кислорода в каналы типа А происходит образование междоузельных ионов кислорода и электронных дырок в валентной зоне (уравнение (5)), т.е. в кристалле наряду с ионной проводимостью будет наблюдаться электронно-дырочная. Об этом свидетельствуют и результаты прямых измерений электропроводности (σ) монокристаллов парателлуриата [28, 31–33]. Согласно [31, 33] в низкотемпературной области ($300 < T < 500$ K) проводимость обусловлена миграцией “примесных” кислородных вакансий, а в высокотемпературной области ($T > 900$ K) наблюдается электронно-дырочная проводимость. В среднетемпературной (500–800 K) области проводимость зависит от давления кислорода в окружающей атмосфере [31] – $\sigma \propto p_{O_2}^{-1/6}$.

В [31, 32] были изучены спин-решеточная релаксация подрешетки теллура и временной отклик изменения электропроводности кристаллов парателлуриата после скачкообразного изменения парциального давления кислорода в окружающей атмосфере. Полученные результаты позволили рассчитать коэффициент химической диффузии при 950 K – $D_{chem} = (1 \pm 0.3) \times 10^{-5}$ см²/с. В этом случае наблюдается амбиполярная диффузия, обусловленная переносом электронных дырок и междоузельных анионов кислорода [31, 32]:

$$D_{chem} = \frac{\sigma_i \sigma_h}{e(\sigma_i + \sigma_h)} \frac{\partial \mu_O}{\partial n_O},$$

где σ_i , σ_h – ионная и электронно-дырочная проводимости образца, μ_O и n_O – химический потенциал и концентрация избыточных нейтральных атомов кислорода.

Если преобладает диффузия медленно движущихся дефектов O_i'' , то можно показать, что $D_O \approx D_{chem}$, где D_O – коэффициент диффузии кислородных междоузлий O_i'' .

Согласно полученным МД-данным величина D_O при повышенных температурах составляет $\sim 10^{-7}$ см²/с, т.е. на 2 порядка меньше величины,

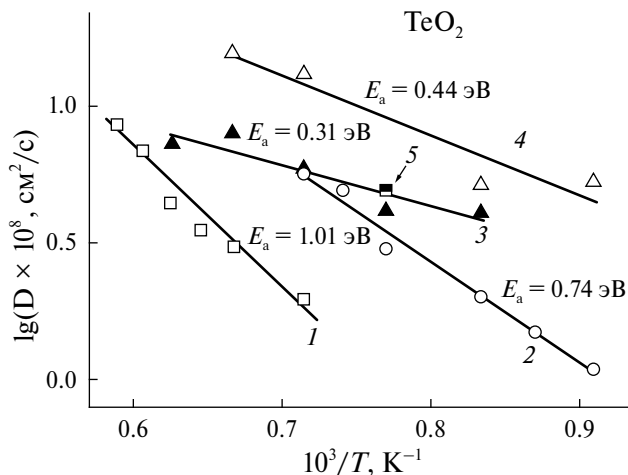


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода для TeO_2 различной степени дефектности: 1 – пять вакансий кислорода, 2 – 15 вакансий кислорода, 3 – пять междоузельных ионов кислорода, 4 – 10 междоузельных ионов кислорода, 5 – пять вакансий теллура. Цифры у прямых – энергии активации диффузии.

полученной из коэффициента химической диффузии.

Попробуем оценить величину ионной проводимости кристалла в предположении, что концентрация носителей составляет 3.5×10^{20} см⁻³, т.е. как в моделируемой системе. Если считать, что коэффициент диффузии $D_O = 10^{-5}$ см²/с, то величину проводимости можно рассчитать по формуле

$$\sigma = \frac{q^2 D_O n}{kT}.$$

Получим (при 1000 K) $\sigma \approx 2 \times 10^{-4}$ Ом⁻¹см⁻¹, в то время как экспериментальное значение составляет 2×10^{-6} Ом⁻¹см⁻¹. Следовательно, необходимо либо на 2 порядка понизить концентрацию носителей заряда, либо признать, что проводимость реальных кристаллов парателлуриата в высокотемпературной области обусловлена электронными носителями (электронными дырками).

Следующий этап работы будет включать в себя анализ анизотропии ионного транспорта в кристаллах парателлуриата и выяснение микроскопических аспектов ионного переноса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное компьютерное моделирование позволило определить, что в кристаллах парателлуриата α - TeO_2 предпочтительными точечными дефектами являются кислородные вакансии и междоузельные ионы кислорода. Междоузельным ионам кислорода энергетически выгоднее всего располагаться в каналах, пронизывающих структуру парателлуриата вдоль оси c . МД-расчеты подтверждают

высказанное предположение, что в высокотемпературной области проводимость кристаллов обусловлена электронно-дырочными носителями, в то время как кислород-ионная проводимость существенно (примерно на 2 порядка) меньше.

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

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. Ceriotti M., Pietrucci F., Bernasconi M. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 104304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.104304>
5. Champarnaud-Mesjard J.C., Blanchandin S., Thomas P. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. P. 1499. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00012-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00012-3)
6. Малютин С.А., Саплавская К.К., Карапетьянц М.Х. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. С. 781.
7. Deringer V.L., Stoffel R.P., Dronskowski R. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 871. <http://doi.org/10.1021/cg401822g>
8. Uchida N., Ohmachi Y. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 4692. <https://doi.org/10.1063/1.1657275>
9. 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)
10. Gupta N., Voloshinov V. // Opt. Lett. 2005. V. 30. P. 985. <https://doi.org/10.1364/OL.30.000985>
11. Wang P., Zhang Z. // Appl. Opt. 2017. V. 56. P. 1647. <https://doi.org/10.1364/AO.56.001647>
12. El-Mallawany R.A.H. Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data; CRC Press: Boca Raton, FL, 2002.
13. Li Y., Fan W., Sun H. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 093506. <https://doi.org/10.1063/1.3406135>
14. Liu Z., Yamazaki T., Shen Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 173119. <https://doi.org/10.1063/1.2732818>
15. Ковальчук М.В., Благоев А.Е., Куликов А.Г. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 950.
16. Куликов А.Г. // Образование приповерхностных структур в кристаллах парателлуриата и тетрабората лития при миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва. 2019.
17. Dick B.G., Overhauser A.W. // Phys. Rev. 1958. V. 112. P. 90.
18. Torzuoli L., Bouzid A., Thomas P., Masson O. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 015202. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6128>
19. Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard W.A. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8897. <http://dx.doi.org/10.1021/j100389a010>
20. Gulenko A., Masson O., Berghout A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 14150. <https://doi.org/10.1039/c4cp01273a>
21. Achouri M.M., Ziani N., Bouamrane R., Abderrahmane A. // Indian J. Phys. 2018. V. 92. P. 1373. <https://doi.org/10.1007/s12648-018-1232-2>
22. Gale J.D., Rohl A.L. // Mol. Simul. 2003. V. 29. P. 291. <http://dx.doi.org/10.1080/0892702031000104887>
23. Mott N.F., Littleton M.J. // Trans. Faraday Soc. 1932. V. 34. P. 485.
24. Smith W., Todorov I.T., Leslie M. // Z. Kristallogr. 2005. B. 220. S. 563. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.563.65076>
25. Silvestrova I.M., Pisarevskii Y.V., Senyushenkov P.A. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1987. V. 101. P. 437. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211010215>
26. Ledbetter H., Leisure R.G., Migliori A. et al. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 6201. <https://doi.org/10.1063/1.1805717>
27. Ohmachi Y., Uchida N. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 2307. <https://doi.org/10.1063/1.1659223>
28. Jain H., Nowick A.S. // Phys. Status Solidi. A. 1981. V. 67. P. 701. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210670242>
29. Mezaki R., Margrave J.L. // J. Phys. Chem. 1962. V. 62. P. 66. <https://doi.org/10.1021/j100815a037>
30. Pashinkin A.S., Rabinovich I.B., Sheiman M.S. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 1985. V. 17. P. 43. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(85\)90030-8](https://doi.org/10.1016/0021-9614(85)90030-8)
31. Wegener J., Kanert O., Kuchler R. et al. // Z. Naturforsch. A. 1994. B. 49. S. 1151. <https://doi.org/10.1515/zna-1994-1208>
32. Wegener J., Kanert O., Kuchler R. et al. // Rad. Eff. Defects Solids. 1995. V. 114. P. 277.
33. 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: I. DEFECTS AND IONIC TRANSPORT****A. K. Ivanov-Schitz****Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, 119333 Russia***e-mail: alexey.k.ivanov@gmail.com*

Abstract. The structure and defects of α -TeO₂ paratellurite crystals have been studied using computer modeling. It has been shown that in α -TeO₂ the preferred point defects are oxygen vacancies and interstitial oxygen ions. Oxygen vacancies can be either isolated or form complex clusters. It is energetically most favorable for interstitial oxygen ions to be located in channels that penetrate the paratellurite structure along the *c*-axis. The origin of possible oxygen – ion transport in α -TeO₂ is discussed.