

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НЕКОТОРЫХ СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ**
Д. С. Нэфёдова, Е. В. Николаева, А. С. Поплавной, Т. П. Федорова

STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF SOME SUPERIONIC CRYSTALS
D. S. Nefyodova, E. V. Nikolaeva, A. S. Poplavnoy, T. P. Fedorova

В работе обсуждаются механизмы суперионной проводимости, обусловленные особенностями кристаллического строения, электронных и колебательных спектров некоторых рядов кристаллов с анионной и катионной проводимостью. Особое внимание уделено роли подрешеток с симметрией, отличающейся от кристаллической в реализации суперионного переноса.

The paper discusses the mechanisms of superionic conductivity caused by features of the crystal structure, electronic and vibrational spectra of some series of crystals with anion and cation conductivity. Special attention is paid to the symmetry of the sublattices, which differs from the crystal structure in the implementation of superionic transfer.

Ключевые слова: суперионная проводимость, подрешетки, флюорит, перовскит, фононные спектры.

Keywords: superionic conductivity, sublattice, fluorite, perovskite, phonon spectra.

Введение. Материалы с повышенной ионной проводимостью – суперионные проводники или твердые электролиты используются в конденсаторах огромной емкости, таймерах, чрезвычайно надежных (хотя и медленных) запоминающих устройствах, селективных датчиках, батареях, топливных элементах, ионоселективных мембранах, преобразователях информации. Все твердотельные электрические и электрохимические устройства отличаются малыми размерами и высокой механической прочностью [1; 2; 3].

Физический механизм, обеспечивающий суперионную проводимость, связан с высокой подвижностью какого-либо сорта ионов в решетке, образованной другим сортом (или сортами) ионов. Для реализации такого рода высокой подвижности необходимо выполнение одновременно нескольких условий. Во-первых, жесткая структура должна содержать заметно большее число вакантных позиций, чем ионов, которые могут их занимать. Во-вторых, позиции должны быть такими, чтобы энергия активации E_a между ними была не слишком велика, или точнее, чтобы отношение E_a/kT было порядка единицы при температурах T_c ниже температуры плавления (здесь K_B – постоянная Больцмана). В-третьих, должна существовать связанная сетка траекторий движения ионов в жестком каркасе (каналов проводимости), пронизывающая всю структуру. В противном случае протекание постоянного тока оказывается невозможным. При определенном характере расположения этих каналов может реализоваться ионная проводимость пониженной размерности – одномерная, двухмерная.

Еще одно условие, необходимое для реализации суперионной проводимости, – резкое увеличение числа «быстрых» ионов. Речь идет об ионах в тех позициях, в которых они обладают высокой подвижностью. Такое изменение может произойти двояким путем. Во-первых, в результате перераспределения ионов одной из подрешеток между глубоко лежащими энергетическими уровнями, где ионы практически не обладают подвижностью, и относительно мелкими уровнями с малой энергией активации, находясь на которых ионы могут принимать участие в переносе заряда. Такого рода скачкообразное перераспреде-

ление представляет собой в общем случае фазовый переход первого рода. Во-вторых, может претерпеть изменение структура жесткой подрешетки (полиморфный переход), в результате чего резко увеличивается подвижность ионов другой подрешетки. Резкое увеличение проводимости обуславливается в этом случае скачкообразным снижением или даже ликвидацией высоких потенциальных барьеров, препятствовавших перемещению ионов в кристаллах. Указанная перестройка структуры одной из подрешеток представляет собой – в зависимости от изменения симметрии решетки – фазовый переход первого или второго рода. В обоих случаях переход сопровождается разупорядочением – частичным или полным – одной из подрешеток суперионного кристалла, так что, выражаясь наглядно, можно говорить о ее «плавлении». Иными словами ионы одного сорта приобретают подвижность как в жидкости, а ионы другого сорта (или нескольких сортов) остаются локализованными, обеспечивая жесткость кристалла как целого.

В общем случае оба эффекта – перераспределение ионов между различными энергетическими позициями и изменение высот активационных барьеров – могут проявляться одновременно, так что при некоторой температуре происходит «наложение» фазовых переходов: одна подрешетка претерпевает фазовый переход разупорядочивания, а другая – полиморфный переход.

Реализация условий перехода в суперионное состояние для конкретных кристаллических соединений происходит за счет сочетания условий, иногда существенно различающихся в зависимости от симметрии и химического состава суперионного кристалла. Ниже рассмотрим эти условия для рядов соединений с решеткой флюорита, перовскита, кубических модификаций галогенидов и халькогенидов серебра.

1. Суперионные кристаллы с решеткой флюорита. Кристаллы MeF_2 ($Me = Ca, Cd, Sr, Pb, Ba$) и MeO_2 ($Me = U, Pu, Th, Np$) со структурой флюорита при высоких температурах обладают суперионной проводимостью [2, 3]. Они находят широкое практическое применение как в обычном, так и в суперион-

ном состояниях. Для точной оптики в области ультрафиолета используются кристаллы кубической структуры с коротковолновой границей пропускания, например, CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 . На основе CdF_2 и PbF_2 изготавливают химические источники тока, газовые датчики, твердотельные электрохимические датчики и сенсоры, различные оптоионные приборы. Кристаллы MeO_2 применяются в качестве **тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ)** ядерных реакторов.

Кристаллическая решетка флюорита – гранецентрированная кубическая Γ_c^f , пространственная группа O_h^5 (рис. 1а). Подрешетка металла по своему типу и пространственным периодам совпадает с кристал-

лической решеткой, а две Γ_c^f подрешетки анионов можно рассматривать как одну Γ_c подрешетку с пространственными периодами вдоль всех осей, вдвое меньшими кристаллических. На рис. 1б представлены **многогранники Дирихле-Вороного (МДВ)** кристалла флюорита и подрешетки металлов (на рисунке обозначен цифрой 1) и подрешетки анионов (2). МДВ кристаллической решетки Γ_c^f представляет собой ромбический додекаэдр (1), а МДВ Γ_c подрешетки аниона имеет вид куба (2) с объемом в 2 раза меньшим объема МДВ решетки.

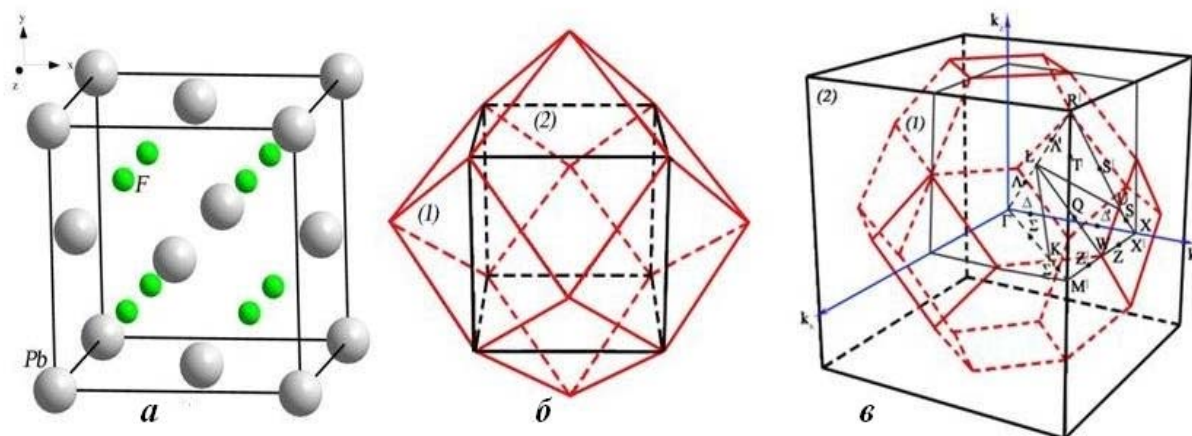


Рис. 1. а) кристаллическая решетка флюорита; б) МДВ кристалла и подрешетки металлов (1), подрешетки анионов (2); в) зона Бриллюэна (ЗБ) подрешетки анионов (2), кристалла и подрешетки металлов (1)

Подрешетки анионов и катионов имеют существенное различие относительно разупорядочения: подрешетка анионов становится разупорядоченной при некоторой температуре перехода в суперионное состояние T_c , тогда как подрешетка металлов является стабильной. Такая модель подтверждается многочисленными исследованиями, как теоретическими, так и экспериментальными. Однако остается неясной причина более высокой стабильности катионной подрешетки. В частности, возникает вопрос о том, не существует ли химическая связь внутри катионной подрешетки. Расчеты показали, что более высокую стабильность катионной подрешетки в кристаллах флюорита нельзя объяснить наличием в ней какой-либо дополнительной химической связи, то есть стабильность кристалла в целом определяется электростатическим взаимодействием между подрешетками. Вместе с тем расчеты показывают существенное различие подрешеток относительно образования с их участием дефектов.

Известно, что основным фактором, определяющим ионную проводимость кристаллов с решеткой флюорита, является наличие точечных дефектов, вызванных собственным разупорядочением структуры. Энергии образования и миграции таких дефектов – важнейшие характеристики ионного транспорта. При высоких концентрациях существенное влияние на изменение ионной проводимости может вызвать взаимодействие между ними, хотя величины энергии об-

разования, миграции и взаимодействия дефектов относительно малы для суперионных проводников (десятые эВ). Вследствие тепловых возбуждений часть междоузлий разупорядоченным образом занята катионами (**Френкелевские дефекты – ФД**) или анионами (**Антифренкелевские дефекты – АФД**). Существование междоузельных ионов фтора в решетке этих соединений доказано опытами по дифракции нейтронов. При низких температурах концентрация дефектов мала, но имеются как экспериментальные, так и теоретические указания на то, что в суперионной фазе степень заполнения междоузлий может достигать до 0.3. Расчеты и эксперименты показывают, что энергия образования ФД в несколько раз выше энергий образования АФД и на этой основе сложились устойчивые представления об ионном транспорте в данном классе соединений. При этом различают два возможных механизма ионной проводимости: движение вакансий, образующихся при возникновении АФД, и движение междоузельных ионов. Как результаты обработки экспериментальных данных, так и молекулярно-динамическое моделирование показывают, что доминирует первый механизм ионной проводимости, для которого характерны меньшие значения энергии миграции [2; 3].

Зависимость значения суммарной энергии дефектов от их концентрации показывает понижение энергии образования одного дефекта с ростом концентрации дефектов. Данный эффект весьма важен, так как

именно благодаря его наличию в теории объясняются быстрое возрастание числа дефектов при достижении температуры начала перехода в суперионное состояние и появление ряда аномалий в физико-химических свойствах фторидных суперпроводников. Существует общая тенденция плавного понижения энергии образования АФД от CaF_2 к BaF_2 и далее резкого уменьшения к PbF_2 , а также в зависимости от катиона в широком интервале температур наблюдается повышение проводимости от CaF_2 к PbF_2 .

Влияние фононной подсистемы на переход кристаллов в суперионное состояние обсуждалось в ряде обзоров на качественном уровне, в том числе делались оценки параметров ангармонизма для рядов кристаллов с решеткой флюорита. Предлагаемый нами подход к описанию колебательных спектров MeF_2 и MeO_2 с решеткой флюорита путем выделения из полного фононного спектра кристалла колебательных состояний подрешеток позволяет уже в гармоническом приближении исследовать различия в динамическом поведении подрешеток. В частности температурное поведение среднеквадратичных смещений атомов подрешеток показывает, почему именно анионная подрешетка будет разупорядчиваться с ростом температуры [3].

Особую роль в суперионной проводимости играют **низкоэнергетические оптические фононы (НОФ)**. Вопрос о связи суперионной проводимости с особенностями НОФ исследовался в ряде работ [3]. Само существование таких фононов обусловлено некоторыми особенностями межйонного взаимодействия. НОФ имеют большие значения коэффициентов затухания вблизи температуры суперионного перехода. В некоторых суперионных соединениях НОФ об-

ладают акустоподобным поведением. Особенности фононных спектров в значительной мере определяются структурой кристалла, которая также чрезвычайно важна и для суперионной проводимости. Проиллюстрируем особенности колебательных спектров кристаллов с решеткой флюорита на примере ThO_2 [4].

Вычисления фононного спектра ThO_2 и его подрешеток, а также соответствующих плотностей частот выполнялось в модели жестких ионов с использованием потенциала Борна-Майера-Хаггинса в симметричных точках и направлениях **ЗБ** кристалла (1) (рис. 1б). На рис. 2 в центральной части приведены фононные спектры кристалла ThO_2 : светлыми кружками показаны экспериментальные данные, полученные методом нейтронного рассеяния, сплошными линиями результаты теоретических расчетов. В правой части рисунка представлены фононные спектры подрешетки кислорода (точечные линии) в «замороженной» подрешетке металла и подрешетки металла в «замороженной» подрешетке кислорода (сплошные линии). «Замораживание» означает обращение в ноль смещений соответствующей подрешетки. В фононном спектре подрешетки кислорода в точке L ЗБ имеет место вырождение частот, обусловленное «свертыванием» ветвей из ЗБ кислорода в ЗБ кристалла (рис. 1в). «Размораживание» подрешеток и взаимодействие их колебаний приводит к снятию вырождения, однако, как это видно из центральной части рисунка, соответствующие расщепления невелики, несмотря на большое различие масс тория и кислорода. В фононных спектрах подрешеток отсутствуют акустические ветви, поскольку условия их реализации выполняются для полной динамической матрицы, а не ее отдельных блоков.

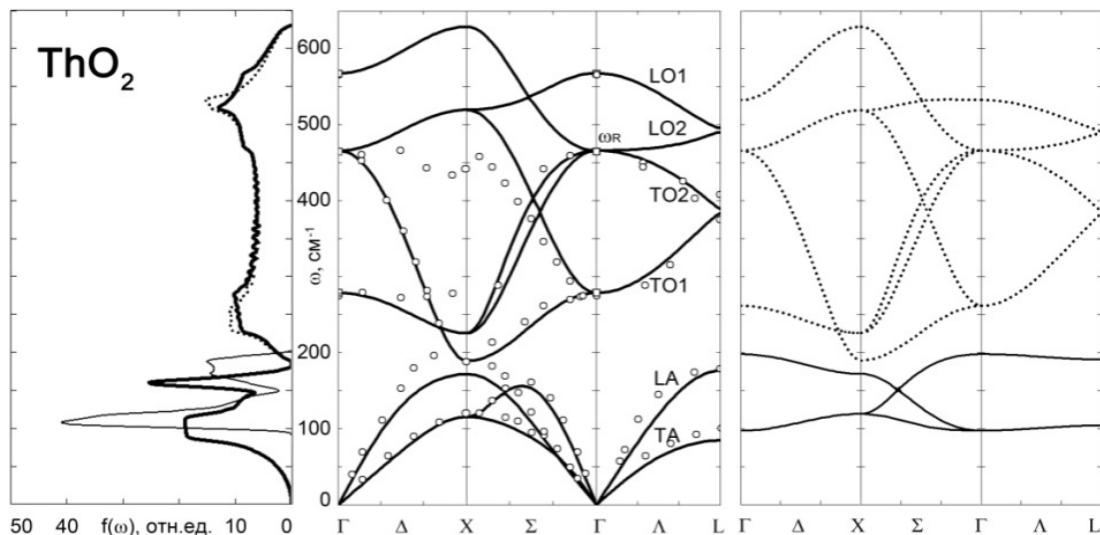


Рис. 2. Фононные спектры, плотности фононных частот кристалла ThO_2 и его подрешеток

Сравнение фононного спектра кристалла (центральная часть рисунка 2) со спектрами подрешеток (правая часть рисунка 2) показывает, что оптические ветви кристалла чрезвычайно близки к спектру подрешетки кислорода в «замороженной» подрешетке металла. В левой части рис. 2 приведены плотности фононных частот кристалла и подрешеток металла и кислорода. Кристаллическая плотность представлена

жирной линией, подрешетки металла – тонкой и подрешетки кислорода – точечной. Из рисунка видно, что в высокочастотной области плотность фононных частот кристалла оказывается достаточно близкой к плотности частот подрешетки кислорода, а в низкочастотной основные особенности кристаллической плотности частот коррелируют с особенностями плотности частот подрешетки металла.

Обращает на себя внимание сильная дисперсия в оптической части фононного спектра кристалла и в спектре подрешетки кислорода в «замороженной» подрешетке металла. Отсюда широкая разрешенная полоса оптических колебаний, что не характерно для кристаллов с сильно различающимися массами анионов и катионов (например, в ThO_2 : $m_{Th} = 232 \text{ a.e.}$, $m_o = 16 \text{ a.e.}$). В таких случаях обычно оптические и акустические фононы разделены широкой запрещенной полосой и спектры оптических фононов слабо дисперсны. Причина сильной дисперсии оптических ветвей может быть объяснена большим кулоновским взаимодействием между ионами кислорода в соответствующей подрешетке. Уширение полосы оптических фононов приводит к тому, что численные значения НОФ существенно отличаются от значений частот оптических фононов в верхней части спектра. Кроме того, значения НОФ по рядам соединений коррелируют со значениями температур перехода в суперинное состояние: MeO_2 ($Me = U, Pu, Th, Np$) значения НОФ лежат в интервале частот $260 \div 320 \text{ см}^{-1}$ и T_c в интервале $2200 \div 3000 \text{ K}$; MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Cd, Ba$) значения НОФ в интервале $160 \div 190 \text{ см}^{-1}$ и T_c в интервале $1000 \div 1400 \text{ K}$. Из плавных рядовых зависимостей выпадает PbF_2 для которого резко уменьшается значение частоты НОФ до 96 см^{-1} , так же как и $T_c = 711 \text{ K}$.

Из изложенного выше ясно, что колебания подрешеток аниона (фтора и кислорода) в «замороженной» подрешетке металла достаточно хорошо описывают высокочастотную часть фононного спектра кристалла в целом. Это позволяет описывать статистические и термодинамические характеристики кристаллов MeF_2 и MeO_2 , относящиеся к анионам, рассматривая только эту подрешетку как простую решетку Браве, что существенно упрощает вычисления. Для подрешетки металла, хотя фононный спектр существенно отличается от кристаллического, однако пики плотности состояний коррелируют с кристаллическими, и по этой причине можно применять формулы для простой решетки Браве не только для вычисления термодинамических характеристик (например, факторов Дебая-Валлера) анионов, но и металлов, понимая, что здесь приближение будет более грубым, однако пригодным для качественных оценок [4].

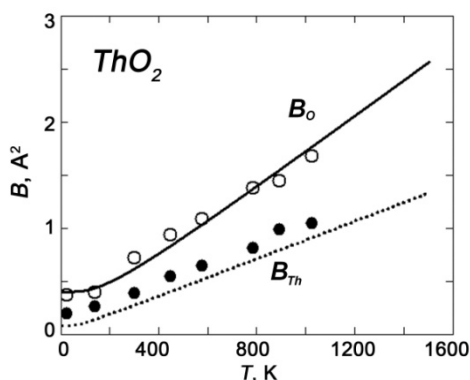


Рис. 3. Факторы Дебая-Валлера для анионов B_o и катионов B_{Th} в кристаллах ThO_2

На рис. 3 представлены вычисленные и экспериментальные зависимости от температуры значений факторов Дебая-Валлера тория и кислорода при температурах ниже T_c . Результаты расчетов отображены сплошной и точечной линиями для кислорода и тория соответственно, экспериментальные данные представлены темными и светлыми кружками. Видно, что теория достаточно точно описывает эксперимент. Большие значения среднеквадратичных смещений аниона по сравнению с металлом и более быстрый рост с повышением температуры и приводит, в конце концов, к разупорядочению подрешетки анионов.

2. Суперинные кристаллы с решеткой перовскита

К кристаллам с химической формулой ABX_3 относят соединения с разной кристаллической структурой, в том числе и переменного состава. Благодаря своим замечательным электрическим и магнитным свойствам особый интерес представляют составы со структурой перовскита. К этому структурному типу относятся многие сегнетоэлектрики, которые используются в самой быстро развивающейся отрасли — электронике. Некоторые кристаллы со структурой перовскита обладают достаточно высокой суперинной проводимостью [1].

Из всего многообразия соединений с перовскито-подобной структурой наиболее благоприятные условия для анионной подвижности имеются во фторидах. Впервые диффузионная подвижность ионов фтора была обнаружена среди фтористых перовскитов $MePbF_3$ ($Me = Rb, Cs, Te$). Наиболее полные исследования проведены на $CsPbF_3$. Прецизионные структурные исследования, проведенные на ряде кристаллов фтористых перовскитов, показали, что ионы фтора имеют аномально высокие амплитуды тепловых колебаний. В то же время эти исследования не позволили надежно разделить модель, связанную с появлением мягких мод за счет ангармонизма тепловых колебаний и модель порядок — беспорядок. Однако ряд косвенных данных (малое изменение энтропии при структурных превращениях, экспериментальное обнаружение мягких мод решеточных колебаний) свидетельствуют в пользу модели ангармонизма и полиморфных превращений типа смещения. Таким образом, модель разупорядочения, связанная с образованием АФД и характерная для структуры флюорита, в кристаллах перовскита, скорее всего, не работает.

Структурный тип перовскита ABX_3 (родоначалник $CaTiO_3$), где А, В — катионы, X — анионы хорошо известен. Элементарная ячейка может быть кубической, с пространственной группой $O_h^1 (Pm\bar{3}m)$, № 221, $z = 1$, В — (1а), А — (1б) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, X — (3д) $\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0, 0 0 \frac{1}{2}$ (рис. 4а).

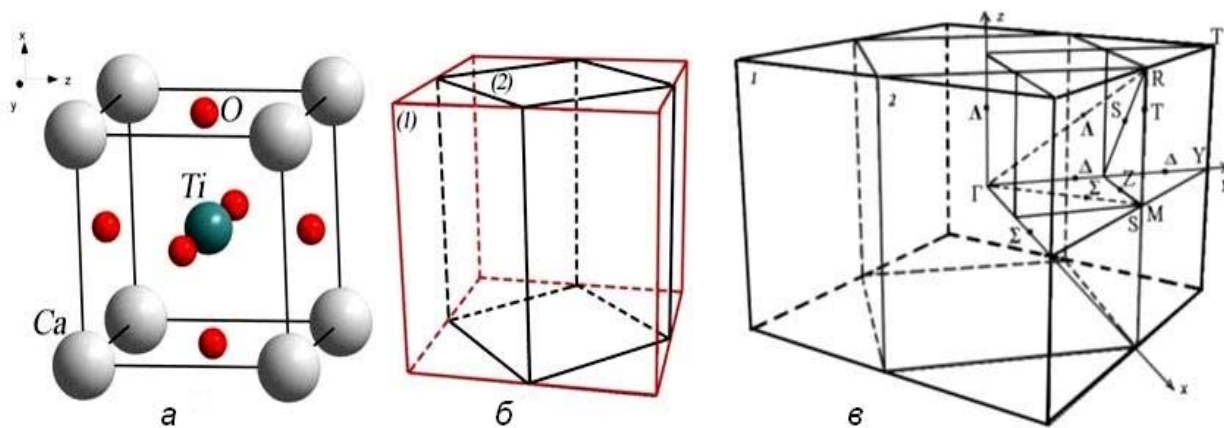


Рис. 4. Кубическая модификация перовскита: а) кристаллическая решетка; б) МДВ кристалла и подрешеток катионов (1), подрешетки аниона (2); в) 3В подрешетки аниона (1), кристалла и подрешеток катионов (2)

В кубическом перовските кристаллическая решетка относится к простому кубическому типу Браве (Γ_c). Структура перовскита составлена из 5 Γ_c подрешеток: 1А, 1В и 3Х. 3Х подрешетки расположены таким образом, что любые две из них можно представить одной базоцентрированной ромбической Γ_o^i ($i = a, b, c$) подрешеткой, обладающей более высокой трансляционной симметрией, чем кубическая подрешетка кристалла. МДВ кубической модификации ABX_3 (1) и подрешетки $\Gamma_o^i X$ (2) представлены на рис. 4б. В зависимости от того, какие две подрешетки X объединяются, центрирована будет грань, перпендикулярная к той или иной оси. Векторы элементарных трансляций для соответствующих типов Браве имеют вид:

$$\Gamma_c : \vec{a}_1 = (a, 0, 0), \vec{a}_2 = (0, a, 0), \vec{a}_3 = (0, 0, a);$$

$$\Gamma_o^a : \vec{a}_1 = (a, 0, 0), \vec{a}_2 = (0, a/2, -a/2),$$

$$\vec{a}_3 = (0, a/2, a/2);$$

$$\Gamma_o^b : \vec{a}_1 = (a/2, 0, a/2), \vec{a}_2 = (0, a, 0),$$

$$\vec{a}_3 = (-a/2, 0, a/2);$$

$$\Gamma_o^c : \vec{a}_1 = (a/2, -a/2, 0), \vec{a}_2 = (a/2, a/2, 0),$$

$$\vec{a}_3 = (0, 0, a).$$

Подобное выделение подрешеток X приводит к кажущейся анизотропии, которая в реальности, конечно, отсутствует, если учесть полную структуру кристалла. Однако это выделение показывает, что в кубической модификации ABX_3 имеются «потенциальная анизотропия» и «потенциальная неэквивалентность» атомов X.

В ряде работ высказывалась гипотеза, объясняющая возникновение ионной проводимости в $CsPbF_3$ резким увеличением числа дефектов. Принципиальная возможность обнаружения изменения концентрации дефектов при изменении объема образца обоснована в [1]. Появление подвижности ионов фтора при 220 К наблюдалось на основе метода **ядерного магнитного резонанса (ЯМР)**. Измерения дифракции нейтронов в $CsPbF_3$ показали ромбоэдрические искажения ниже 187 К с изменением объема 0.113 %. По-

пытке экспериментальной проверки гипотезы о скачкообразном изменении концентрации точечных дефектов в кристаллах при возникновении ионной проводимости были предприняты путем измерения зависимости коэффициента теплового расширения $CsPbF_3$ от температуры в интервале 131 – 311 К. На этой зависимости обнаружена аномалия при 174.42 К, которая соответствует аномалии в теплоемкости, обусловленной полиморфным превращением при этой температуре. При 220 К аномалии теплового расширения не наблюдалось, хотя и был наибольший разброс экспериментальных точек. Таким образом, проводимость в $CsPbF_3$, по-видимому, не обусловлена механизмом умножения дефектов.

Для соединений ABX_3 типа перовскита предполагается, что ионы X в высокотемпературной кубической фазе движутся внутри своего координационного полиэдра, а при охлаждении кристалла ниже некоторой критической температуры T_c ионы X «замерзают» в некоторой эффективной позиции. Такое изменение координат ионов X и соответственно симметрии решетки при охлаждении ниже T_c позволяет моделировать структурные превращения типа порядок-беспорядок с большим изменением энтропии, до $R \ln 4$. Для катионов в кубической модификации такая локальная подвижность не предполагается, так как для каждого из этих ионов имеется только по одной максимальной позиции. В соединениях $KMnF_3$, $TlCdF_3$, $RbCdF_3$, $RbCaF_3$ наблюдались превращения $O_h^i \rightarrow D_{4h}^{18}$, сопровождающиеся искажениями кристаллической решетки. Такая пространственная группа может реализовываться в случае разворота октаэдров VF_6 таким образом, что октаэдры повернуты в противоположные стороны в соседних слоях, ортогональных оси вращения, при этом оси вращения связаны с осями ромбических подрешеток Γ_o^i ($i = a, b, c$). Измеренные углы поворотов элементарных октаэдров $[BX_6]^{4-}$ являются структурными параметрами соединений. Причиной возникновения множественных позиций для ионов X является несоответствие межатомных расстояний А–Х, В–Х, соответствующих суммам

ионных радиусов. Параметры неизвестных кубических ячеек могут быть спрогнозированы на основании их зависимостей от размеров образующих атомов. Эти зависимости для фторидов приведены в [1]. Наличие таких зависимостей позволяет предложить для синтеза малоизученных веществ гипотетические структуры, полиморфные превращения в которых связаны с разворотами октаэдров. Действительно, такие соединения (RbPbF_3 , CsSrF_3 , CsPbF_3) удалось обнаружить и исследовать. Если считать катионы А и В зафиксированными в позициях 1а и 1б, ионы Х в высокотемпературной фазе в результате тепловых колебаний перескакивают из одной позиции в другую; при понижении температуры ионы Х должны фиксироваться в одной из позиций. Изменение координат анионов Х приводит к искажению полиэдров, окружающих атомы А и В, что должно привести к изменению координат и этих атомов. При коррелированном распределении ионов для разных элементарных ячеек может оказаться, что среднее положение ионов Х изменилось. В этом случае можно говорить о происшедшем структурном полиморфном превращении типа порядок-беспорядок со смещениями Х по направлениям, соединяющими атомы В, с сильной анизотропией тепловых колебаний и с изменением энтропии.

Почти всегда размеры промежутков между атомами в кристаллической решетке меньше размеров подвижных ионов. Следовательно, для анализа возможности перемещения атомов или ионов по разным позициям необходимо учитывать способности ионов к деформации. Для более полного описания кристаллической решетки кроме ионного радиуса необходимо учитывать и физические свойства ионов. Каждый из ионов является сложной системой. Электронные оболочки могут смещаться относительно ядер. Сферическая форма ионов при этом искажается. Такое искажение в первом приближении можно учесть с помощью электронной поляризуемости. Поляризуемость количественно описывает деформацию, приводящую к образованию дипольного момента. Для нахождения электронной поляризуемости атомов используют различные феноменологические и первопринципные методы [1].

Для количественного анализа способности разных ионов к подвижности необходимо учитывать размер промежутков в решетке и способность ионов к деформации, что выражается безразмерным параметром пропускания. Параметр пропускания численно равен отношению радиуса деформированной промежуточной позиции, образованной ионами одного заряда, к радиусу деформированного иона противоположного заряда. Для ряда соединений ABX_3 параметры пропускания вычислены в [1] и сопоставлены с температурами фазовых переходов.

Вычисленные параметры пропускания для соединений CsPbX_3 , где $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ оказались соответственно равными 1.07, 0.75, 0.67 и 0.59. Рассчитанное тем же способом значение параметра пропускания для ионов серебра в известном ионном проводнике $\alpha\text{-AgI}$ составляет 0.57. Значения параметра пропускания для катионов оказываются значительно меньшими, чем для ионов фтора, но наблюдается тенденция роста их

параметров пропускания при увеличении размеров анионов Х и уменьшении радиусов катионов.

Впервые диффузионная подвижность ионов фтора была обнаружена среди фтористых перовскитов при исследовании методом ЯМР ^{19}F соединений APbF_3 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Te}$) [1]. Наиболее полные исследования проведены на CsPbF_3 . Спектры ЯМР ^{19}F низкотемпературной фазы поликристаллического образца представляются одиночной широкой линией с заметной асимметрией. Возможная причина асимметрии спектра – структурная неэквивалентность фторов. Одновременное существование узкой и широкой компонент соответствует двум типам фторов, которые различаются динамическими свойствами. Различие химических сдвигов узкой и широкой компонент указывает на структурную неэквивалентность подвижных и малоподвижных фторов. Наблюдающееся поведение спектров можно интерпретировать следующим образом: в тетрагональной модификации выше 145 К начинает двигаться только часть ионов фтора. Кубическая модификация оказывается более благоприятной для движения, все фторы в ней диффундируют, и широкая компонента исчезает скачком. Это согласуется с выводами, полученными при исследовании электропроводности в CsPbCl_3 , где переход в кубическую модификацию сопровождается скачкообразным увеличением электропроводности и уменьшением энергии активации.

Энергия активации ионов фтора в CsPbF_3 , найденная из релаксационных измерений, равна (0.23 ± 0.02) эВ для тетрагональной модификации и (0.11 ± 0.02) эВ для кубической. Имеется ряд факторов, указывающих на то, что в кубической фазе движение носит суперионный характер. Движение ионов фтора будет большей частью, по-видимому, по междоузлиям, также наличествует и вакансионный механизм. На примере CsPbF_3 и RbPbF_3 сделано заключение, что кубические структуры оказываются более предпочтительными к диффузии фтора, чем тетрагональные.

Для выяснения влияния замещения ионов фтора на хлор проведено исследование систем CsPbF_2Cl и CsPbFCl_2 [1]. Рентгеноструктурный анализ показал для этих соединений структуру типа перовскита со слабыми ромбическими искажениями. Эти искажения как раз имеют тип симметрии подрешеток фтора, представленный на рис. 4б.

Первопринципные расчеты фононных спектров 10 кислородосодержащих соединений ATiO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) выполнены в [5]. Качественно структура этих спектров подобна спектрам кристаллов с решеткой флюорита (рис. 2). Оптическая ветвь, отвечающая в основном колебаниям ионов кислорода, оказывается очень широкой, сливающейся с акустической. Это обусловлено, в частности, свертыванием фононных спектров из ЗБ подрешеток в ЗБ кристалла (рис. 4в). Отсюда можно сделать выводы о наличии НОФ в спектре этих кристаллов, аналогичные выводам для флюорита.

3. Серебросодержащие суперионные кристаллы

Серебросодержащие суперионные кристаллы ($\alpha\text{-AgI}$, Ag_2X ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), Ag_3SI , Ag_3SBr) обладают

рекордными для твердых тел катионной проводимостью и коэффициентом диффузии. Некоторые из них (халькогениды серебра), кроме того, имеют интересные полупроводниковые свойства, что резко выделяет их среди классических суперионных проводников, проявляющих в большинстве своем чисто ионную проводимость [2].

Исследованию твердого электролита AgI посвящено много работ. Структура высокотемпературного йодистого серебра α -AgI от 420 К до температуры плавления 828 К описывается пространственной группой $O_h^9 - Im\bar{3}m$. Ниже полиморфного превращения первого рода β -AgI принадлежит к структурному типу вюрцита с пространственной группой $C_{6v}^4 - R\bar{6}_3mc$. Кристаллическая структура высокотемпературной разупорядоченной α -фазы имеет объемноцентрированную кубическую Γ_c^v анионную подрешетку, а 2 катиона серебра в кубической ячейке могут занимать 3 типа позиций: $12d$ – тетраэдрических, $24h$ – тригональных и $6b$ – октаэдрических. **Молекулярно-динамические (МД)** расчеты [2] показывают, что катионы серебра действительно распределены по этим позициям, при этом основной максимум плотности распределения катионов отвечает $12d$ позициям, второй по интенсивности – $24h$ позициям, позициям $6b$ отвечает минимум распределения. По этой причине во многих работах при моделировании динамических и термодинамических свойств α -AgI ограничиваются рассмотрением только $12d$ позиций для движения катионов Ag^+ .

На рис. 5 представлена модельная структура α -AgI. Тетраэдрические пустоты в Γ_c^v решетке можно разделить на 6 Γ_q^v подрешеток, нумерация которых представлена на рис. 5. Анализ структуры этих 6 подрешеток показал, что из них можно образовать 3 простых тетрагональных Γ_q подрешетки с более высокой

трансляционной симметрией, чем базовые Γ_c^v подрешетки, путем объединения подрешеток 1–4, 2–5, 3–6 (а, б, в на рис. 5). Каждая Γ_q подрешетки анизотропна, однако, в совокупности три Γ_q подрешетки сохраняют кубическую симметрию составного кристалла.

В ряде работ, основанных на различных версиях МД, исследованы динамическая структура и термодинамические свойства суперионной подрешетки серебра. При высоких температурах среднеквадратичные смещения достаточно велики и изотропны. С понижением температуры среднеквадратичные смещения и диффузия оказываются анизотропными. В частности, при определенных моделях потенциала взаимодействия частицы Ag^+ распределяются по некоторым подрешеткам, представленным на рис. 5а, б, в, в то время как другие оказываются пустыми [6].

В [7] компьютерное моделирование беспорядка в AgI было выполнено с использованием более реалистичного потенциала, чем в [6], учтена также и перестройка подрешетки I. Показано, что при высоких температурах ионы Ag^+ начинают конденсироваться по отдельным подрешеткам. В частности получено, что ионы Ag^+ оказываются в локальном кристаллическом моноклинном окружении, которое не встречается в модели [6]. Получено также распределение ионов Ag^+ по Γ_q подрешеткам, представленным на рис. 5а, б, в, которое отличается от модели [6]. Это говорит о том, что конкретный вид упорядочения Ag^+ существенно зависит от потенциала взаимодействия МД моделирования. Однако следует отметить, что в любом случае при понижении температуры зарождается анизотропная фаза, наблюдаемая диффузия также оказывается анизотропной. Именно появление анизотропии в кубической фазе и создает предпосылки для $\alpha \rightarrow \beta$ перехода.

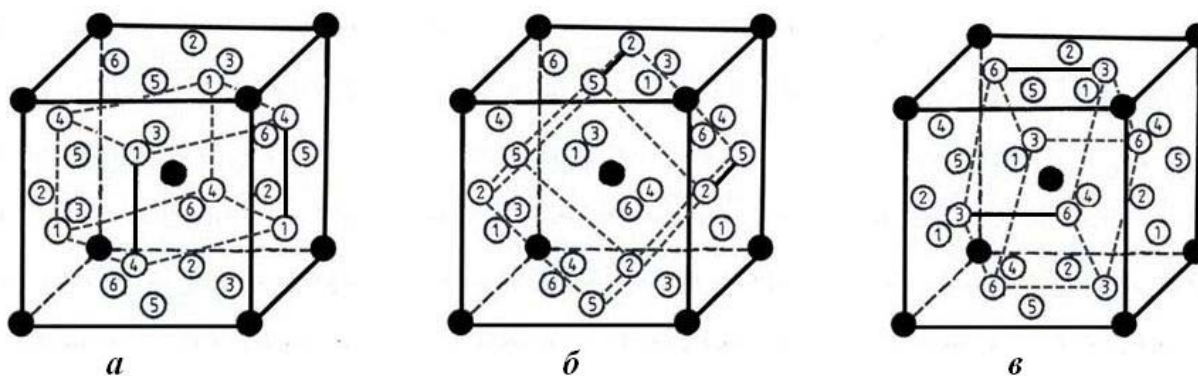
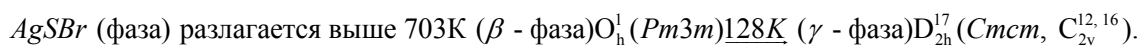
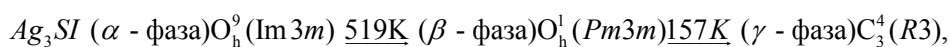


Рис. 5. Анизотропные подрешетки в дробно занятых узлах соединений α -AgI, Ag_2X ($X = S, Se, Te$)

Кристаллическая структура некоторых кубических фаз Ag_2X ($X = S, Se, Te$) оказывается аналогичной структуре высокотемпературной фазе AgI – α -AgI, только в отличие от α -AgI в междоузлиях Ag_2X располагаются не 2, а 4 иона Ag^+ . Это приводит к увеличению кулоновского отталкивания в катионной подрешетке и распределение катионов по междоузлиям

несколько отличается от того, которое имеет место в α -AgI. Усиливается неравномерность заселения серебра в d и h позициях; так, в Ag_2S серебро занимает главным образом тетраэдрические позиции, причем с ростом температуры эта тенденция усиливается. Вследствие сильной корреляции в катионной подсистеме кубических модификаций халькогенидов серебра

наблюдаются анизотропные флуктуации. Так, в Ag_2S в Ag -подсистеме по данным рентгеновского и нейтронного диффузного рассеяния образуются динамические микродомены сигарообразной формы, диаметром $\sim a$, где a – параметры решетки, вытянуты вдоль направления $\langle 100 \rangle$ со временем жизни $\sim 5 \times 10^{-11}$ с [2].



Структура α - Ag_3SI высокотемпературной полиморфной модификации образует Γ_c^v элементарную ячейку благодаря тому, что анионы S и I разупорядочены по позициям $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, ионы серебра распределены так же, как и в α - AgI по позициям $12d(42m)$. Для этих позиций ближайшими соседями являются не только позиции на данной грани, но и на соседней. Вот почему проводимость в α - AgI и α - Ag_3SI много больше, чем в β - Ag_3SI и β - Ag_3SBr .

Исследование β - Ag_3SI показало, что анионы S и I сосредотачиваются по позициям $(0,0,0)$ и $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Шесть ионов серебра распределены по $12h$ позициям с точечной симметрией ($mm2$): $x \frac{1}{2} 0, 0 x \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 x, x 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} x 0, 0 \frac{1}{2} x, \bar{x} \frac{1}{2} 0, 0 \bar{x} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \bar{x}, \bar{x} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} x 0, 0 \frac{1}{2} \bar{x}$, где $x = 0.390$, отклонение от центра граней около 0.5\AA . Подобную же структуру имеет и β - Ag_3SBr , $x = 0.385$.

Размеры ионов серебра не позволяют расположить на грани более одного атома. Таким образом, в кубических фазах Ag_3SI и Ag_3SBr ионы серебра располагаются в позициях, близких к центрам граней, так что в итоге образуется структура, близкая к кубической перовскитной, что и оправдывает название «антиперовскит». В этом случае мы возвращаемся к приближенным подрешеткам, характерным для классического перовскита (рис. 4а, б), только для $CaTiO_3$ эти подрешетки были точными.

4. Заключение

В суперионных соединениях MeF_2, MeO_2 с решеткой флюорита результаты как обработки экспериментальных данных, так и молекулярно динамическое моделирование показывают, что доминирующий механизм суперионной проводимости обусловлен движением вакансий, образующихся при возникновении АФД. Вместе с тем существенный вклад в возникновение суперионной проводимости вносит и фоновая подсистема, в том числе ангармонизм решеточных колебаний. Предлагаемый нами подход к описанию колебательных спектров MeF_2 и MeO_2 с решеткой флюорита путем выделения из полного фононного спектра кристалла колебательных состояний подрешеток позволяет уже в гармоническом приближении исследовать различия в динамическом поведении подрешеток. В частности, температурное поведение среднеквадратичных смещений атомов подрешеток показывает, что смещения анионов имеют большие

Соединения Ag_3SI и Ag_3SBr называют обратными перовскитами (антиперовскитами), так как в них места анионов в перовскитах занимают катионы. Эти соединения являются одними из лучших ионных проводников. Схемы фазовых переходов для Ag_3SI и Ag_3SBr следующие [2]:

значения, чем катионов и быстрее растут с ростом температуры, что и приводит в конце концов к разупорядочению именно подрешетки анионов.

Особую роль в суперионной проводимости играют НОФ, появление которых обусловлено свертыванием оптических ветвей из ЗБ подрешетки аниона в ЗБ кристалла (рис. 1б). В результате свертывания и взаимодействия «свернутых» ветвей возникает сильная дисперсия и значительное уширение оптической части спектра. Уширение полосы оптических фононов приводит к тому, что численные значения НОФ существенно отличаются от значений частот оптических фононов в верхней части спектра. Кроме того, значения НОФ по рядам соединений коррелируют со значениями температур перехода в суперионное состояние.

В кубических модификациях кристаллов со структурой перовскита на основе анионных Γ_c подрешеток могут быть сформированы ромбические базоцентрированные Γ_c^i ($i = a, b, c$) подрешетки, трансляционная симметрия которых выше трансляционной симметрии кристалла, однако, точечная симметрия ниже. При этом каждая подрешетка анизотропна, но симметрия анионной подрешетки в целом – кубическая. Такое формальное представление структуры перовскита выявляет внутреннюю (скрытую) симметрию анионной подрешетки, которая будет проявляться в ветвях спектров элементарных возбуждений, сформированных преимущественно из анионных состояний, если такие возбуждения реализуются. Со структурной точки зрения выделение анизотропных подрешеток связано с наличием потенциальной возможности в кубических кристаллах фазовых переходов в низкосимметричные структуры, которые для структуры перовскита представлены на рис. 4б, в. Такие возможности проявляются также и в структурах замещения в анионной подрешетке, в частности, в системах $CsPbF_2Cl$ и $CsPbFCl_2$ рентгеноструктурный анализ показал структуру типа перовскита со слабыми ромбическими искажениями.

В кубических модификациях серебросодержащих суперионных кристаллов с катионной проводимостью анизотропные подрешетки могут быть выделены на основе междоузельных позиций, по которым происходит миграция ионов серебра. Эти анизотропные подрешетки для α - AgI, Ag_2X ($X = S, Se, Te$) представлены на рис. 5а, б, в. Для этих кристаллов в ряде работ, основанных на различных версиях МД, исследованы динамическая структура и термодинамические

свойства суперионной подрешетки серебра. При высоких температурах среднеквадратичные смещения достаточно высоки и изотропны. С понижением температуры среднеквадратичные смещения и диффузия оказываются анизотропными и при определенных моделях потенциала взаимодействия частицы Ag^+ распределяются по некоторым подрешеткам, представленным на рис. 5а, б, в, в то время как другие оказы-

ваются пустыми. Появление анизотропии в кубической фазе и создает предпосылки для $\alpha \rightarrow \beta$ перехода.

В кубических фазах соединений Ag_3SI и Ag_3SBr ионы серебра располагаются в позициях, близких к центрам граней, так что в итоге образуется структура, близкая к кубической перовскитной. В этих соединениях можно ввести приближенные ромбические подрешетки, аналогичные точным, представленным на рис. 4а.

Литература

1. Воронов, В. Н. Ионная подвижность и свойства соединений АВХЗ типа перовскита / В. Н. Воронов // Препринт № ООФ. – Красноярск: Институт физики СО РАН. – 2006. – 64 с.
2. Иванов-Шиц, А. Ионика твердого тела: в 2 т. / А. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. – Т. 2. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010. – 1000 с.
3. Поплавной, А. С. Механизмы суперионного переноса в кристаллах / А. С. Поплавной. – Кемерово: Изд. КемГУ. – 2009. – 182 с.
4. Теория физических и физико-химических свойств сложных кристаллических соединений с различным типом химической связи; под общ. ред. А. С. Поплавного. – Кемерово: Изд. КемГУ. – 2012. – 400 с.
5. Лебедев, А. И. *Abinitio* расчеты фононных спектров в кристаллах перовскитов ATiO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Ra}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) / А. И. Лебедев // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 2. – С. 341 – 350.
6. Szabo, G. The lattice gas model on tetrahedral sites of a bcc lattice: anisotropic diffusion in the intermediate phase / G. Szabo, J. Kertesz // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1986. – V. 19. – P. L273 – L277.
7. Madden, P. A. Ordering of the Silver ions in $\alpha\text{-AgI}$: A mechanism for the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition / P. A. Madden, K. F. O'Sullivan, G Chiarotti // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45. – № 18. – P. 10206 – 10212.

Информация об авторах:

Нефёдова Дарья Сергеевна – магистрант физического факультета КемГУ, 8(3842)58-31-95, darinuca@mail.ru.

Daria S. Nefyodova – Master's Degree student at the Faculty of Physics, Kemerovo State University.

Николаева Елена Владимировна – кандидат физико-математических наук, руководитель бизнес-инкубатора КемГУ, 8(3842)58-31-95, elena_eruk@mail.ru.

Elena V. Nikolaeva – Candidate of Physics and Mathematics, Head of Business Incubator, Kemerovo State University.

Поплавной Анатолий Степанович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики КемГУ, 8(3842)58-31-95, popl@kemsu.ru.

Anatoly S. Poplavnoy – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head of the Department of Theoretical Physics, Kemerovo State University.

Федорова Татьяна Петровна – кандидат физико-математический наук, доцент кафедры общей физики КемГУ, 8(3842)58-31-95, kirienko@kemsu.ru.

Tatiana P. Fedorova – Candidate of Physics and Mathematics, Assistant Professor at the Department of General Physics, Kemerovo State University.