

УДК 537.5, 539.2, 548.1

## РОЗРАХУНОК ІОННОГО ПЕРЕНЕСЕННЯ В КРИСТАЛАХ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШЕЄЛІТУ

В. Шевчук, І. Каюн

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
кафедра фізики напівпровідників, вул. Драгоманова, 50, м. Львів 79005  
shevchuk@electronics.wups.lviv.ua*

З використанням програмного забезпечення TOPOS виконано розрахунок поліедрів Вороного–Діріхле кристалів  $\text{CaMoO}_4$ , побудовано карти провідності кристала за різних температур. Доведено можливість існування йонної провідності в кристалах зі структурою шеєліту за високої температури.

*Ключові слова:* поліедр Вороного–Діріхле, елементарна порожнина, карта провідності, шеєліт.

Експериментальні дослідження кристалів вольфраматів та молібдатів тривають давно з огляду на їхні люмінесцентні властивості як самоактивованих сполук [1]. Ми систематично вивчаємо електрофізичні властивості, зокрема у поєднанні з особливостями структури цих кристалів [2, 3]. Однак електропровідні властивості вольфраматів/молібдатів двовалентних металів досліджені недостатньо.

Масив даних щодо йонної провідності кристалів різних структурних типів з огляду на кристалографічні особливості будови кристалічної ґратки наведено в монографії [4]. Аномальна міграція вольфрамових комплексів для вольфрамату кальцію описана в праці [5] за високих температур. Йонна компонента провідності кристалів зі структурою шеєліту експериментально виявлена, наприклад, у  $\text{PbWO}_4$  та  $\text{PbMoO}_4$  [6]. Проте питання механізму йонної провідності в кристалах такого типу є відкритим. Нижче за допомогою комплексу програм TOPOS [7] побудовано карту йонної провідності та проаналізовано можливі шляхи міграції йонів Ca, Mo і кисню в структурі шеєліту при 273 та 1 273 К. Наші попередні результати досліджень з використанням програмного забезпечення TOPOS опубліковані у збірниках праць конференцій [8, 9].

Для розв'язування різних кристалохімічних задач використовують розбиття Вороного–Діріхле, оскільки характеристики атомного поліедра Вороного–Діріхле (ПВД) мають чіткий фізичний зміст [7]. За допомогою цього алгоритму можна отримати узгоджену з експериментальними даними карту системи порожнин і каналів для структур у вигляді взаємопроникних тривимірних графів: атомної сітки та сітки порожнин, а ребра сіток відповідають міжатомним відстаням чи ймовірним каналам у структурі сполуки.

Основними поняттями (термінологію беремо таку, яку вживають автори [7, 10]), які використовують в описі порожнин та каналів у термінах розбиття Вороного–Діріхле є поліедр Вороного–Діріхле, елементарна порожнина та елементарний канал, а також

тісно пов'язані з ними форма та радіус елементарної порожнини і значима елементарна порожнина та значимий елементарний канал.

*Полідр Вороного–Діріхле* атома (геометричний образ атома, або атомний домен) – опуклий багатогранник, обмежений площинами, які проходять перпендикулярно до середини відрізків, що сполучають центральний атом зі всіма його однотипними сусідами. Отже, всі точки такого простору розміщені ближче до заданого центру, ніж до іншого центру системи. Області дії атомів (тобто ПВД) цієї системи не перетинаються.

*Елементарна порожнина* – область кристалічного простору, центром якого є одна з вершин ПВД одного з атомів. Атомами, що формують елементарну порожнину, називають атоми, ПВД яких сходяться в центрі цієї елементарної порожнини. Центр порожнини може бути як усередині поліедра, утвореного атомами, що формують порожнину, так і поза ним. Виділяють основні та неосновні елементарні порожнини, які позначатимемо  $ZA$  та  $ZC$  і які утворюють множинність  $\{ZA\}$  та  $\{ZC\}$  з присвоєними порядковими номерами  $N$  порожнин відповідного типу  $ZAN$  та  $ZCN$ .

Для кількісної характеристики форми елементарної порожнини вводять поняття другого моменту інерції ПВД ( $G_3$ ). Чим більший ступінь сферичності порожнини, тим менший  $G_3$ ; для сфери  $G_3 = 0,07697$ . Уважають, що порожнина суттєво спотворена, якщо  $G_3 > 0,1$ . Такі порожнини важкодоступні для частинок. *Радіус елементарної порожнини* – радіус сфери, об'єм якої дорівнює об'єму ПВД елементарної порожнини. Фізично радіус елементарної порожнини відповідає радіусу атома, який може поміститись у порожнину з урахуванням впливу кристалічного поля.

*Елементарний канал* – канал, що з'єднує дві елементарні порожнини; він відповідає ребру ПВД будь-якого з атомів, що формують обидві порожнини. Таке ребро називають лінією елементарного каналу. Атомами, що формують елементарний канал, називають атоми, ПВД яких мають спільне ребро, що збігається з лінією елементарного каналу.

Атом може пройти через елементарний канал, якщо сума його радіуса ( $r_i$ ) та усередненого радіуса атомів, що формують канал ( $r_a$ ), не перевищує радіуса перерізу каналу ( $r_c$ ). Для врахування можливої поляризації (деформації) йонів у разі їхнього проходження через канал вводять коефіцієнт деформації  $\gamma_{ia} \leq 1$ . Тоді цю умову запишемо так:  $\gamma_{ia}(r_i+r_a) \leq r_c$ . Величина  $\gamma_{ia}$  залежить від природи рухомих катіонів та аніонів каркаса.

*Значима елементарна порожнина та значимий елементарний канал* – порожнина та канал, доступні для частинок, які розглядають у рамках конкретної кристалохімічної задачі; саме вони мають очевидний фізичний зміст.

Значиму елементарну порожнину та значимий елементарний канал вважають *ймовірнісними*, якщо міграція цим шляхом утруднена з тих чи інших причин. Критерії для визначення ймовірнісних елементарних порожнин та каналів також залежать від особливостей конкретної задачі.

*Канал міграції* – сукупність значимих елементарних порожнин та значимих елементарних каналів. Якщо в каналі міграції є ймовірнісні елементарні порожнини та канали, то міграція буде утрудненою. Її можна очікувати за високої температури у зв'язку з температурною зміною міжйонних відстаней.

*Шлях міграції* – сукупність центрів елементарних порожнин та ліній елементарних каналів, що пов'язують ці порожнини і визначають канал міграції. Шлях міграції може бути нескінченним (уздовж одновимірного 1D-каналу, двовимірної 2D- чи тривимірної 3D-сітки з каналів, що перетинаються); в іншому випадку йони провідності будуть

локалізовані в 0D-вузлах. У ході аналізування твердих іонних провідників нас цікавитимуть саме нескінченні шляхи міграції, що їх формують елементарні порожнини, у яких сходяться не менше двох каналів.

Усі шляхи міграції формують *міграційну карту*, чи *карту провідності* речовини, розмірність якої визначає розмірність провідності.

Алгоритм аналізу порожнин у кристалічній структурі ми реалізували в рамках системи автоматизованого стереоатомного кристалоструктурного аналізу TOPOS 4.0 Standard. Пошук порожнин та каналів за допомогою програми Dirichlet, що входить у програмний пакет TOPOS, передбачав такі стадії.

(I) Побудова ПВД для всіх незалежних атомів структури, тобто формування розбиття Вороного–Діріхле кристалічного простору. Поліедри Вороного–Діріхле для атомів Mo, Ca та кисню в ґратці  $\text{CaMoO}_4$  показано на рис. 1. Структура шеєліту з розрахованими ПВД зображена на рис. 2.

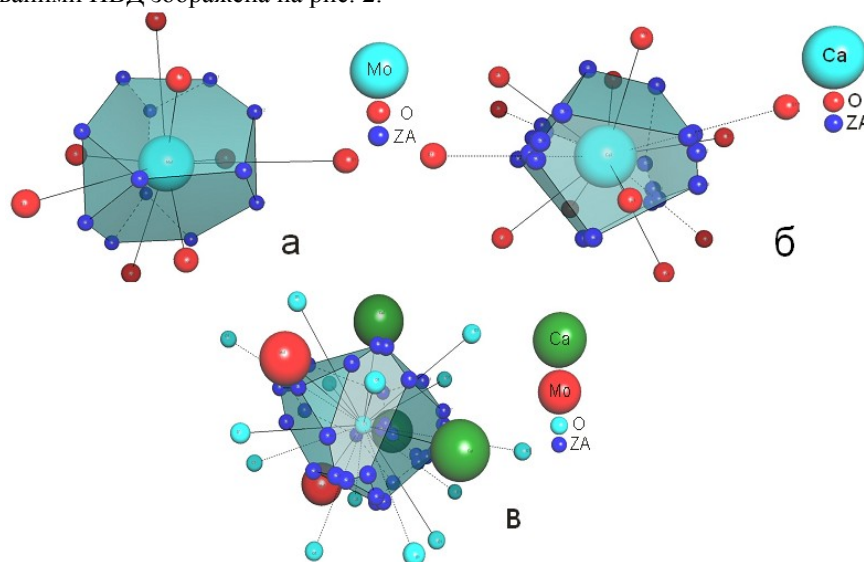


Рис. 1. Поліедри Вороного–Діріхле атомів Mo (а), Ca (б), O (в) у ґратці  $\text{CaMoO}_4$ ;  $Z_A$  – основні порожнини.

(II) Визначення координат для всіх незалежних вершин атомних ПВД і визначення координат елементарних порожнин. (III) Визначення всіх незалежних ребер ПВД атомів і всіх елементарних каналів. (IV) Розрахунок геометричних характеристик елементарних порожнин та каналів. Отримані дані розрахунку зберігаються у вигляді тривірневої матриці суміжності розбиття Вороного–Діріхле (рис. 3). Перший рівень містить інформацію про розглядувану порожнину: радіус порожнини ( $R_{sd}$ , Å) та другий момент інерції ( $G_3$ ). Другий рівень дає інформацію про канали, що пов'язують розглядувану порожнину із сусідніми: довжину каналу ( $R$ , Å), кількість атомів, що формують канал ( $Chan$ ), та радіус каналу ( $Rad$ , Å). Третій рівень містить інформацію про атоми, які визначають канал, зокрема, наведена відстань від атома до центру перерізу каналу.

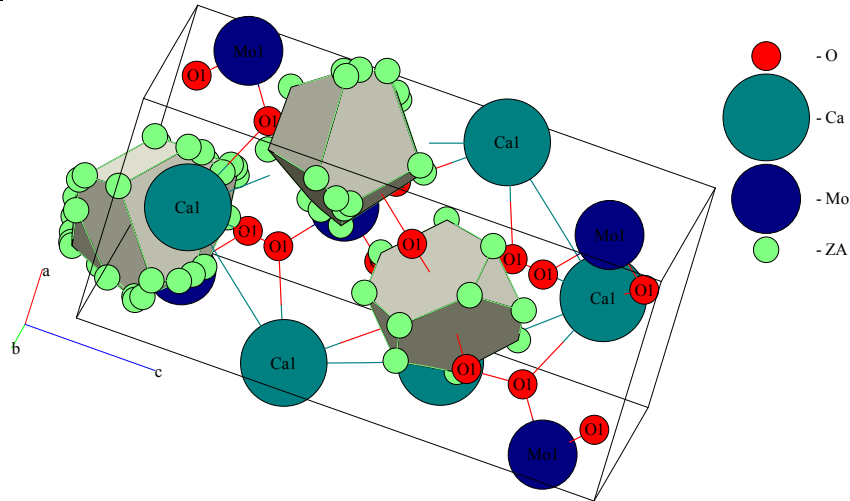


Рис. 2. Кристалічна структура шеліту з поліедрами Вороного–Діріхле у межах однієї комірки.

Елементарний канал вважають значимим, якщо до його формування причетні лише аніони, а його радіус є близьким до звичайної відстані катіон–аніон.

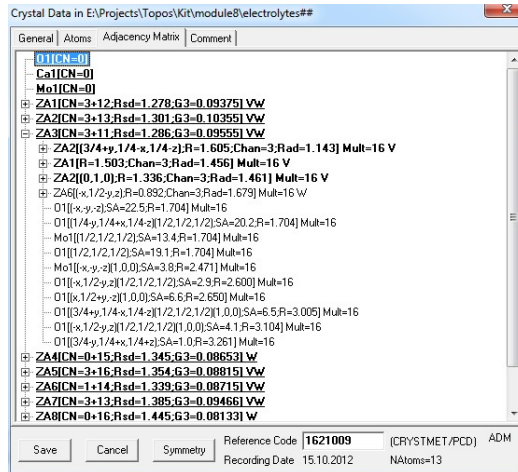


Рис. 3. Вікно програми TOPOS, що містить інформацію про матрицю суміжності розбиття Вороного–Діріхле для  $\text{CaMoO}_4$ .

Детальний опис алгоритму відбору значимих порожнин та каналів, що ґрунтується на аналізі матриці суміжності, наведено в [7].

Для побудови карти провідності  $\text{CaMoO}_4$  використано експериментальні структурні дані [11]. Побудовано розбиття Вороного–Діріхле кристалічного простору при 273 та 1 273 K для йонів Mo та Ca (див. рис. 1, 2). Для виконання розрахунку та аналізу

елементарних порожнин використовували радіуси йонів  $\text{Mo}^{6+}$  (0,55 Å) за координаційного числа (к.ч.) 4,  $\text{Ca}^{2+}$  (1,26 Å) за к.ч. 8 та  $\text{O}^{2-}$  (1,36 Å) [12] та другий момент інерції  $G_3$  – 0,089(5) та 0,0830(1) для йонів Мо та Са, відповідно [13].

Розрахунок матриці суміжності, виконаний для атомів Са за кімнатної температури та за температури 1 273 К, засвідчив, що всі десять елементарних порожнин є значимими. Приймаючи до уваги коефіцієнт деформації  $\gamma_{ia} = 0,9$ , отримаємо, що значимими будуть канали з радіусом  $\geq 2,36$  Å. Отримані канали цій умові не відповідають (рис. 4).

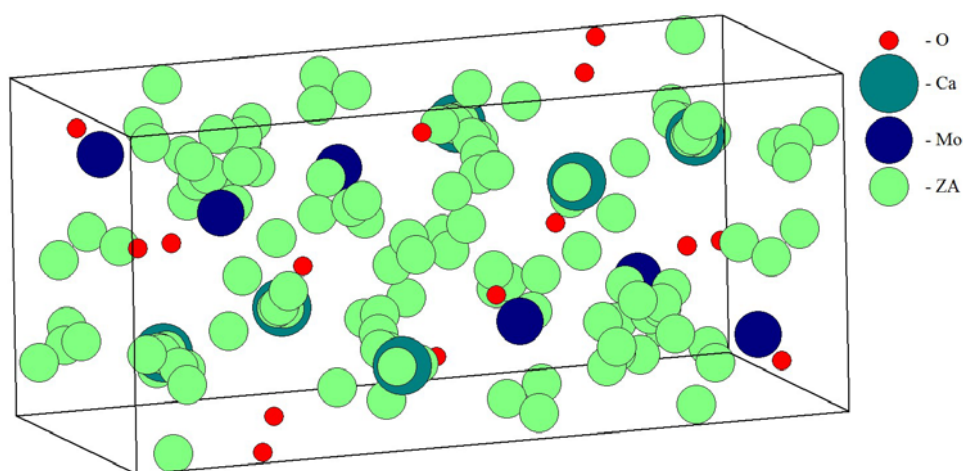


Рис. 4. Значимі порожнини розраховані для йонів Са за температури 1 273 К.

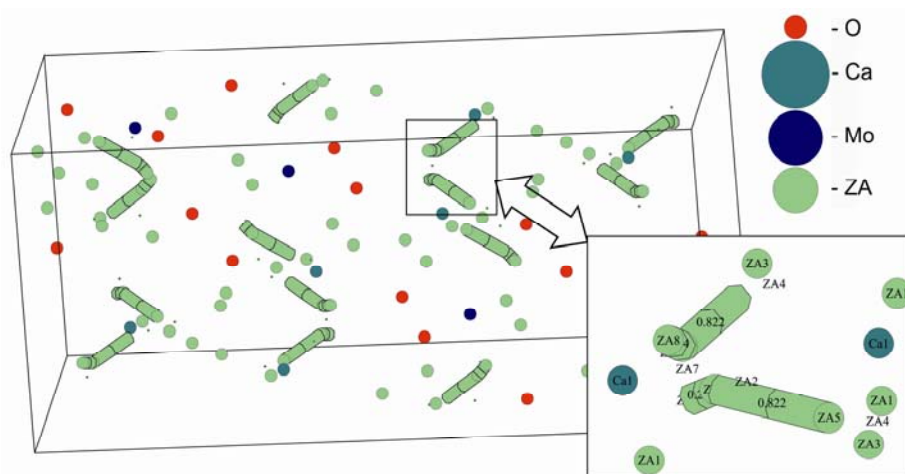


Рис. 5. Фрагменти шляхів провідності кристала  $\text{CaMoO}_4$  за кімнатної температури. Розрахунок для йонів молібдену.

Розрахунок, виконаний для атомів Мо, засвідчив, що всі десять елементарних порожнин є значимими, а каналами, які зможуть пропустити йон Мо, будуть канали з радіусом понад  $0,9(0,55+1,36)=1,72$  (Å). За кімнатної температури значимими будуть канали, пов'язані з порожнинами ZA5-ZA8 (рис. 5). Шлях складається з двох частин: ZA5-ZA6, дорівнює 0,82 Å та ZA6-ZA8 – 0,2 Å. Пустоти ZA6 пов'язані з ZA2 та ZA7 ймовірнісними каналами. За наявності відповідного вакантного вузла катіон має змогу займати ту чи іншу позицію у разі накладення достатнього зовнішнього збурення.

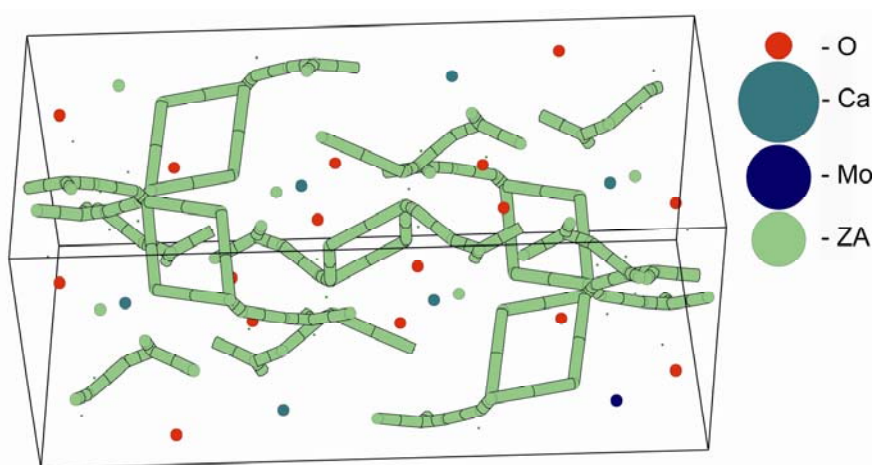


Рис. 6. Карта провідності кристала  $\text{CaMoO}_4$  при 1273 К, розрахована для іонів молібдену.

При 1273 К значимими є канали, пов'язані з усіма порожнинами, крім ZA10 (рис. 6). Як бачимо, за цієї температури утворюються обірвані канали провідності вздовж напрямку [001].

Отже, у межах використаного наближення за кімнатної температури йонна провідність у структурно досконалих кристалах зі структурою шееліту малоімовірна. При 1273 К фіксують обірвані ланцюжки провідності йонів молібдену, які можуть утворювати нескінченні ланцюжки (йонну провідність) за подальшого підвищення температури. Врахування завжди наявних у реальних кристалах дефектів структури дає суттєві шанси для реалізації йонної провідності, яка переважно маскована мобільнішими носіями заряду електронного типу.

Автори щиро вдячні проф. В. А. Блатову (держуніверситет, Самара) за консультації під час виконання роботи.

1. *Nikl M.* Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance / M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2008 – Vol. 245, N 9. – P. 1701–1722.
2. *Shevchuk V. N.* Thermal prehistory and electrical properties of tungstate crystals / V. N. Shevchuk, I. V. Kayun // *Functional Materials.* – 2011. – Vol. 18, N 2. – P. 165–170.
3. *Shevchuk V. N.* Electrical charge transfer in complex oxide crystals / V. N. Shevchuk, I. V. Kayun // *Acta Physica Polonica A.* – 2010. – Vol. 117, N 1. – P. 150–154.
4. *Иванов-Шиц А.К.* Ионные твердые тела / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб. : Из-во С.-Петербур. ун-та, 2000. – Т. 1. – 616 с.
5. *Коньшева Е.Ю.* Высокотемпературная поверхностная фаза на межфазной границе  $\text{CaWO}_4/\text{WO}_3$ : Состав и свойства / Е.Ю. Коньшева, А.Я. Нейман, Е.М. Горбунова // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2002. – Т. 66, № 6. – С. 830–833.
6. *Groenink J.A.* Electrical conductivity and defect chemistry of  $\text{PbMoO}_4$  and  $\text{PbWO}_4$  / J.A. Groenink, H. Binsma // *J. Sol. State Chem.* – 1979. – Vol. 29, N 2. – P. 227–236.
7. *Blatov V.A.* Analysis of migration path in fast-ion conductors with Voronoi-Dirichlet partition / V.A. Blatov, G.D. Illyushin, O.A. Blatova et al. // *Acta Crystallogr. Sect. B.* – 2006. – Vol. 62. – P. 1010–1018.
8. *Шевчук В.* Аналіз процесів електропереносу в кристалах складних оксидів  $\text{AWO}_4$  (A = Ca, Cd, Pb) / В. Шевчук, І. Каюн // *Проблеми електроніки та інформаційні технології : II Всеукр. наук.-практ. конф. Збірн. тез, 2–5 вересня 2010 р.* – Львів; Чинадієво : Львівський національний університет імені Івана Франка, 2010. – С. F1–F2.
9. *Шевчук В.* Розрахунок йонного перенесення в кристалах зі структурою шееліту / В. Шевчук, І. Каюн // *Електроніка та інформаційні технології : III наук.-практ. конф. (ЕЛІТ-2011): Зб. тез, 1–4 вересня 2011 р.* – Львів; Чинадієво : Львівський національний університет імені Івана Франка, 2011. – С. 110–112.
10. *Blatov V.A.* Multipurpose crystallochemical analysis with the program package TOPOS / V.A. Blatov // *IUCr CompComm Newsletter.* – 2006. – N 7. – P. 4–38.
11. *Achary S.N.* High temperature crystal chemistry and thermal expansion of synthetic powellite ( $\text{CaMoO}_4$ ): a high temperature X-ray diffraction (HT-XRD) study / S.N. Achary, S.W. Patwe, M.D. Mathews, A.K. Tyagi // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2006. – Vol. 67, N 4. – P. 774–781.
12. *Современная кристаллография: в 4 т. / [под ред. Ванштейна Б.К. и др.].* – М. : Наука, 1979. – Т. 2. – 59 с.
13. *Blatov V.A.* Voronoi-Dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications / V.A. Blatov // *Crystallography reviews.* – 2004. – Vol. 10, N 4. – P. 249–318.

---

**ION TRANSPORT CALCULATION IN CRYSTALS  
WITH THE STRUCTURE OF SCHEELITE****V. Shevchuk, I. Kayun**

*Ivan Franko Lviv National University  
Semiconductor Physics chair, Dragomanov str., 50, Lviv 79005  
shevchuk@electronics.wups.lviv.ua*

Using program package TOPOS Voronoi-Dirichlet polyhedra for  $\text{CaMoO}_4$  crystals were calculated and migration map were constructed at different temperatures. The possibilities of existence of ionic conductivity in crystals with scheelite structure at high temperature were shown.

*Key words:* Voronoi-Dirichlet polyhedra, elementary void, migration map, scheelite.

**РАСЧЕТ ИОННОГО ПЕРЕНОСА В КРИСТАЛЛАХ  
СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА****В. Шевчук, И. Каюн**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
кафедра физики полупроводников, ул. Драгоманова, 50, г. Львов 79005  
shevchuk@electronics.wups.lviv.ua*

С использованием программы TOPOS рассчитано полиэдры Вороного–Дирихле кристаллов  $\text{CaMoO}_4$ , построено карту проводимости кристалла при разных температурах. Показано возможность существования ионной проводимости в кристаллах со структурой шеелита при высокой температуре.

*Ключевые слова:* полиэдр Вороного–Дирихле, элементарная пустота, карта проводимости, шеелит.

Стаття надійшла до редколегії 10.01.2013

Прийнята до друку 30.01.2013