

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ KFeO_2 , ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ТИТАНА

Г.Ш. Шехтман^{1*}, Н.В. Проскурнина², В.И. Воронин², В.А. Блатов³,
Н.А. Кабанова³, А.А. Кабанов³

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Самарский государственный университет, Самара, Россия

*e-mail: shekhtman@ihite.uran.ru

Эффективность применения твёрдых электролитов в электрохимических устройствах определяется рядом факторов, главным из которых является высокая ионная проводимость. В свою очередь одним из основных условий, определяющих наличие высокой ионной проводимости в твёрдых телах, является наличие в кристаллической решётке трёхмерной сети пересекающихся сквозных каналов, размер которых достаточен для миграции носителей тока. Исследование тонких деталей кристаллической структуры и возможных путей миграции ионов в твёрдых телах имеет большое значение с точки зрения оценки перспективности исследуемых веществ в качестве базисных соединений при синтезе новых твёрдых электролитов, а также для выбора путей оптимизации транспортных характеристик известных твёрдых ионных проводников.

Одним из перспективных классов твёрдых электролитов являются твёрдые растворы со структурой, производной от β -кристобалита, на основе феррита калия KFeO_2 . Ранее нами была детально исследована кристаллическая структура KFeO_2 в широком интервале температур [1]. Расчёты показали, что существует определённая корреляция между взаимным расположением и размерами каналов миграции с одной стороны и калий-катионной проводимостью с другой. В продолжение изучения взаимосвязи структурных особенностей твёрдых электролитов данного структурного типа и их транспортных свойств нами было проведено детальное исследование кристаллической структуры и её связи с ионной проводимостью для твёрдого электролита $\text{K}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$, имеющего наиболее высокую электропроводность в системе $\text{KFeO}_2\text{-TiO}_2$. На основании полученных данных сопоставлены транспортные свойства чистого и допированного феррита калия.

В качестве основного метода исследования кристаллической структуры была выбрана высокотемпературная нейтронография. Уточнение структурных параметров выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы Fullprof. На основе полученных структурных данных проведён расчёт возможных путей миграции катионов калия с использованием пакета компьютерных программ ToposPro [2], специально разработанных для исследования суперионных проводников [3].

В отсутствие добавок KFeO_2 имеет орторомбическую структуру (β -форма), а при 700°C переходит в кубическую (γ -форма). $\text{K}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ до 430°C

сохраняет структуру низкотемпературной формы KFeO_2 , а при 480°C переходит в кубическую модификацию. Анализ структуры показал наличие в кристаллической решётке как KFeO_2 , так и твёрдого раствора, пяти сквозных каналов, по которым возможна миграция катионов калия. Каналы в β -форме неэквивалентны, а при $\beta \rightarrow \gamma$ переходе в результате внутривещёточной перестройки структуры становятся эквивалентными. Эти каналы формируют трехмерную карту миграции и представляют возможные пути перескоков между двумя неэквивалентными позициями калия K1 и K2.

Основываясь на теории функционала плотности (DFT) с использованием метода упругой эластичной ленты (NEB) для каждого канала была рассчитана энергия миграции. Для низкотемпературной β -формы недопированного KFeO_2 полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Энергия миграции для пяти каналов в β -форме KFeO_2 .

Тип элементарного канала	Энергия миграции, эВ	Тип перехода
I	0,094	K2 – K2
II	0,120	K1 – K2
III	0,083	K2 – K2
IV	0,271	K1 – K2
V	0,095	K1 – K1

Введение катионов титана приводит к возрастанию энергетической неэквивалентности каналов миграции, поскольку в данном случае помимо геометрического фактора на подвижность носителей тока влияет их взаимодействие с катионами иновалентной примеси. Расчёт высоты энергетического барьера для разных путей переноса ионов калия даёт величины от 0,05 до 0,85 эВ. Наиболее неблагоприятными оказываются каналы, включающие позиции катионов калия, лежащие вблизи примесных ионов титана вследствие сильного электростатического взаимодействия между катионами K^+ и Ti^{4+} . Экспериментальная величина энергии активации проводимости допированного образца, определённая из температурной зависимости его электропроводности, в той температурной области, где образец сохраняет структуру низкотемпературной формы KFeO_2 , составляет 0,27 эВ (таблица 2), поэтому следует полагать, что позиции катионов калия, расположенные вблизи ионов титана, практически не участвуют в ионном переносе, т.е. образуются комплексы типа примесный ион – вакансия.

Таблица 2. Энергия активации ионной проводимости KFeO_2 и $\text{K}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$.

Образец	Энергия активации (эВ)	
KFeO_2	0,54 (300-700°C)	0,22 ($t > 700^\circ\text{C}$)
$\text{K}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$	0,27 (300-430°C)	0,22 ($t > 480^\circ\text{C}$)

Использованный в данной работе метод расчёта энергии активации проводимости основан на структурных данных и фактически даёт величину энергии миграции носителей тока. Интересно отметить, что экспериментально определённая величина энергии активации проводимости допированного образца в низкотемпературной области, где он сохраняет структуру β -формы KFeO_2 , практически равна максимальной величине энергии миграции в низкотемпературной β -модификации недопированного феррита калия (0,27 эВ, табл. 1). Экспериментально определённая величина энергии активации ионной проводимости KFeO_2 в той же температурной области приблизительно в два раза выше и составляет 0,54 эВ (таблица 2). Объясняется это тем, что данная величина помимо энергии миграции включает энергию образования дефектов. Полученные результаты говорят о том, что значения энергии миграции катионов K^+ в чистом и допированном образцах близки, и небольшое изменение параметров элементарной ячейки, имеющее место при замещении иона Fe^{3+} катионом Ti^{4+} , практически не сказывается на их подвижности. При этом следует отметить очень низкую величину энергии миграции β - KFeO_2 . Таким образом, низкая ионная проводимость KFeO_2 в отсутствие добавок связана главным образом с высокой энергией образования дефектов.

Энергия активации проводимости в области существования высокотемпературных модификаций для чистого и допированного феррита калия практически одинакова (таблица 2). Это свидетельствует о том, что в кубических модификациях размер каналов миграции практически не влияет на подвижность носителей тока, поскольку значительно превышает критическое значение. Более высокая электропроводность допированного образца объясняется более высокой концентрацией вакантных позиций в калиевой подрешётке вследствие замещения трёхзарядного железа четырёхзарядным титаном. Тем не менее, энергия миграции катионов калия при $\beta \rightarrow \gamma$ переходе уменьшается от 0,27 до 0,22 эВ, что является отражением структурных изменений, заключающихся в выравнивании размеров каналов миграции.

Таким образом, полученные данные говорят о том, что для исследованного твёрдого электролита корреляция транспортных свойств и размеров каналов миграции ионов K^+ , безусловно, имеет место, но геометрические затруднения в данном случае не играют определяющей роли в ионном переносе.

Работа выполнена с использованием УНУ «НМК ИФМ» в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Поток», № 01201463334).

Список литературы

1. Воронин В.И., Блатов В.А., Шехтман Г.Ш. //ФТТ. 2013. Т. 55. С. 968-974.
2. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.// Cryst. Growth Des. 2014. V.14. P.3576-3586.
3. Anurova N.A., Blatov V.A. // Acta Cryst. 2009. V. B.65. P. 426-434.