

05:07

## Внутриячеечный потенциальный рельеф и размерные эффекты в решетке суперионного проводника $\text{LaF}_3$

© В.Ф. Криворотов, Г.С. Нуждов

Отдел теплофизики АН Республики Узбекистан,  
100135 Ташкент, Чилинзар, Республика Узбекистан  
e-mail: valeriy.1980@mail.ru

(Поступило в Редакцию 10 января 2012 г.)

Представлены результаты квантово-химических расчетов потенциального рельефа в решетке кристалла  $\text{LaF}_3$  для кластеров, содержащих от 24 до 1200 ионов. Установлено, что для диэлектрической фазы значения энергии  $E_a$  образования дефектов типа вакансии–межузельный ион фтора и потенциальных барьеров  $E_d$ , препятствующих перемещению ионов фтора, возрастают от минимальных значений  $E_a = 0.12$  eV и  $E_d = 0.22$  eV для кластера из 24 ионов до максимальных  $E_a = 0.16$  eV и  $E_d = 0.26$  eV для кластеров из 576 и 1200 ионов. Значения  $E_a$  и  $E_d$ , полученные квантово-химическими расчетами, хорошо соотносятся с энергиями  $E_a$  и  $E_d$ , полученными из анализа данных комбинационного и квазиупругого рассеяния света в кристалле.

### Введение

Одной из актуальных задач химии твердого тела является разработка методов синтеза многокомпонентных функциональных материалов с необычными и в прикладном плане важными свойствами. При этом на первый план выступает изучение характеристических особенностей ансамбля наноразмерных частиц в сложных (композиционных) материалах, поскольку хорошо известно, что химические и физические свойства таких веществ в значительной мере зависят от размера частиц компонент. К настоящему времени убедительно показано, что так называемые размерные эффекты, проявляющиеся в общем случае для частиц размером 1–100 nm, присущи всем твердым телам [1]. Установлено также, что наиболее полно эти эффекты проявляются в нанодисперсных системах с характерным размером частиц порядка 1–10 nm. В частности, наблюдается заметное изменение таких характеристик вещества, как плотность, электронные свойства (например, диэлектрическая проницаемость, эмиссионный спектр), термодинамические параметры (теплоемкость, энтальпия активации), постоянные решетки и др.

Очевидно, что процессы, протекающие в наноразмерных системах, лежат в основе перспективных твердотельных нанотехнологий. Наиболее детально размерные эффекты изучены на металлах. Между тем полученные в последние годы результаты показывают, что ионные и молекулярные кристаллы не менее перспективны в плане изучения этих эффектов. В контексте сказанного представляется интересным изучение и прогнозирование свойств наноструктурированных ионных материалов на основе исследования некоторых характеристических параметров в малоразмерных системах с числом частиц от 10–20 до 1000–1200.

В работе на примере суперионного (СИ) кристалла  $\text{LaF}_3$  рассмотрены некоторые проявления размерных эффектов в системах, содержащих различное число

частиц (в нашем случае — ионов). Следует заметить, что класс суперионных проводников (СИПов) интересен и сам по себе — своими необычными и во многом уникальными свойствами. Частным случаем в широком классе ионопроводящих соединений являются СИ-кристаллы — особый класс твердых материалов, в которых фазовые превращения (ФП) связаны с температурным разупорядочением одной из кристаллических подрешеток и определяются переходом системы ионов из диэлектрического (ДЭ) состояния в СИ.

В наших исследованиях ограничимся СИ-проводниками, в которых переход из ДЭ-фазы в СИ размыт в некотором интервале температур и не сопровождается значительной перестройкой структуры кристаллической решетки [2–4]. К таким материалам относится и исследуемый трифторид лантана ( $\text{LaF}_3$ ), а также его аналоги структурного типа тисонита, представляющие собой типичные твердые электролиты с удельной проводимостью порядка  $10^{-5}$ – $10^{-3.5}$  S/cm [5–7], которая примерно на 5–6 порядков превосходит проводимости обычных ионных кристаллов. Анионная подрешетка  $\text{LaF}_3$  состоит из трех типов структурно неэквивалентных ионов фтора, называемых  $F_1$ ,  $F_2$  и  $F_3$  [2]. При этом в области  $\approx 180$ – $300$  K разупорядочение решетки определяется движением в подрешетке ионов  $F_1$ , составляющих 2/3 от общего числа ионов фтора. Оставшиеся ионы фтора  $F_2$  и  $F_3$  образуют вместе с ионами металла анионно-катионные плоскости.

Кристалл  $\text{LaF}_3$  не относится к проводникам с высокой ионной проводимостью. По этой причине даже в области относительно высоких температур ( $\approx 1000$  K) множество подвижных ионов фтора трудно назвать свободно мигрирующими частицами. Тепловое движение ионов фтора носит, скорее всего, квазисвободный характер, определяемый в основном прыжками ионов по решеточным позициям. Согласно [8–10], механизм переноса ионов в этих материалах френкелевский, т.е. процесс разупорядочения решетки  $\text{LaF}_3$  связан с обра-

зованием точечных дефектов типа узельная вакансия–межузельный анион.

В рамках модели прыжкового движения ионов фтора в решетке  $\text{LaF}_3$  запишем выражение для ионной проводимости в некотором направлении  $r$  в виде произведения числа  $n_d$  подвижных ионов и частоты  $\nu_d$  их прыжков [11]:

$$\sigma_r \sim n_d \nu_d \sim \exp(-E_a/kT) \exp(-E_d/kT).$$

Здесь  $E_a$  — энергия активации процесса разупорядочения решетки, связанная с образованием дефектов узельная вакансия–межузельный ион,  $E_d$  — энергия активации движения (средняя высота потенциальных барьеров, ограничивающих тепловое движение ионов в направлении  $r$ ).

Очевидно, что при перемещении иона происходит деформация решетки, связанная со смещениями ближайших ионов. В общем случае величина таких смещений определяется соответствующими потенциальными барьерами. Причем преодоление подвижным ионом относительно больших барьеров связано с такими же „большими“ смещениями соседних ионов из равновесных (узельных) положений, тогда как для перехода иона через „невысокие“ барьеры достаточно лишь небольшого их смещения [12].

Как известно [2,9] внутриячеечный потенциальный рельеф определяется суммой всех межчастичных взаимодействий в решетке твердого тела, т.е. энергией всех связей. С другой стороны, для ионных кристаллов энергия связей решеток в первом приближении характеризуется потенциальной энергией ионов, находящихся в минимумах решеточного потенциала [2,12]. Вместе с тем, как будет показано ниже, общая картина потенциального рельефа (высоты барьеров и значения минимумов) в окрестности некоторого произвольного иона в значительной степени определяется его ближайшим окружением. Как показывают оценки, учет связей с более удаленными ионами изменяет рельеф не более чем на 2–5%. Из этого следует, что в общем случае внутриячеечный рельеф достаточно точно можно описать, учитывая лишь определенное число связей в решетке, соответствующих некоторому „эффективному“ числу частиц. Следовательно, должен существовать некоторый предельный размер (объем) системы, при достижении которого дальнейший рост числа частиц в системе уже не будет существенно влиять на картину потенциального рельефа, а соответствующий этому объему „кристаллик“ (называемый далее кластером) будет обладать основными характеристическими параметрами, свойственными объемному материалу. Таким образом, можно установить „точку перехода“, определяющую минимальный размер кластера, при превышении которого свойства вещества перестают быть наноразмерными, зависящими от размера кластера, и становятся макрокристаллическими. Поэтому представляет несомненный интерес более детально исследовать упомянутый выше

размерный эффект, например посредством расчета энергии связей решеток СИ трифторидов редкоземельных элементов (РЗЭ).

Многими авторами из электрофизических, оптических и ЯМР-исследований был установлен интервал значений энергетических параметров, которые связаны с переносом ионов в СИ-трифторидах со структурой тисонита [5–7,12,13]. Так, к настоящему времени известно [6,9,12–14], что в кристалле  $\text{LaF}_3$  характерные для параметров  $E_a$  и  $E_d$  значения энергии активации лежат в интервале 0.25–0.60 eV. В контексте сказанного представляется достаточно интересным на примере решетки кристалла  $\text{LaF}_3$ , во-первых, уточнить и по возможности сузить интервал значений параметров  $E_a$  и  $E_d$  и, во-вторых, установить связь между размерами кристаллического кластера и значениями энергетических параметров  $E_a$  и  $E_d$ , определяемых, как было отмечено выше, числом частиц в нем.

## 1. Методика расчетов

Для проведения расчетов внутриячеечного потенциального рельефа использовался пакет квантово-химических программ МОРАС 2009 [15], в основу которого положено решение уравнения Шредингера полуэмпирическими методами квантовой химии. При расчетах решеточной энергии в кристалле  $\text{LaF}_3$  использовалась параметризация РМ6 с расширенным набором элементов, включающим элементы лантан и фтор. При этом полная энергия системы частиц определяется большим числом „энергетических“ членов, которые обусловлены взаимодействиями различных типов (ядро–ядро, электронная оболочка–ядро и др.). Между тем, как уже отмечалось выше, потенциальная энергия  $U$  связей решетки ионных кристаллов с погрешностью  $\approx 10\%$  определяется лишь одним из этих взаимодействий — электростатическим. Приведенные ниже результаты получены с использованием только кулоновских членов типа

$$U(r_{0i}) = \sum_{i=1}^N q_0 q_i / 4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{0i},$$

где  $q_0$  и  $q_i$  — соответственно заряды подвижного и  $i$ -го ионов решетки,  $r_{0i}$  — расстояние между ними,  $\epsilon = 2.6$  — диэлектрическая проницаемость среды [16],  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная вакуума,  $N$  — полное число ионов решетки. Поскольку степень ионности связей в кристаллах  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$  и др.) очень высока, 0.94–0.96 [17], с ошибкой не более нескольких процентов можно допустить, что в решетке  $\text{LaF}_3$  распределение зарядов в катионах металла и анионах фтора сферически-симметрично. Иными словами, в решетке  $\text{LnF}_3$  практически нет направлений связей и для описания взаимодействия между частицами с хорошей точностью можно использовать „точечное“ приближение. Поэтому при расчетах катионам был приписан знак  $+3$ , а анионам знак  $-1$ . Конечно, при расчетах учитывался

размер ионов, и поэтому „точечное“ приближение было относительным. С учетом сказанного погрешность при вычислении приведенных в работе значений активационных энергий не превышает 10–12%. Для проведения расчетов были использованы модели кристаллических решеток с числом ионов от 24 до 1200. Наименьший кластер, состоящий из 24 атомов, представляет собой элементарную гексамолекулярную ячейку  $\text{LaF}_3$ . Кластеры большего размера получены посредством операций трансляций элементарной ячейки. При этом авторы стремились придавать им форму, близкую к кубической. Это делалось с целью минимизации энергетического вклада так называемых краевых эффектов.

Как было установлено для решеток  $\text{LaF}_3$  [10,12], между анионно-катионными плоскостями статистически образуются достаточно большие междузельные полости, образованные ионами фтора. На рис. 1 показан фрагмент решетки  $\text{LaF}_3$ , включающий два анионно-катионных слоя, в которых ионы металла расположены в вершинах правильных треугольников, развернутых относительно вертикальной оси  $Z$  на угол  $\pi/3$ . Видно, что конфигурация из шести ионов  $\text{F}_1$  и двух ионов  $\text{F}_2$  образует междузельную ромбоэдрическую полость. Расчет показывает, что размеры таких междузелий вдоль оси  $Z$  для решетки  $\text{LaF}_3$  с параметром  $c = 0.7352 \text{ nm}$  составляют  $0.134 \text{ nm}$ . Однако с учетом тепловых смещений ионов  $\text{F}_2$  размеры полостей вдоль оси  $Z$  могут статистически увеличиваться до  $0.226 \text{ nm}$  [12], что лишь на 4–5% меньше эффективного размера фтора [18]. На рис. 1 междузелье отмечено квадратом. Из структурных особенностей решеток  $\text{LaF}_3$  следует [10], что все шесть ионов  $\text{F}_1$ , формирующих междузелье в плоскости  $XY$ , образуют гофрированное шестичленное кольцо таким образом, что относительно центра междузелья эти ионы структурно эквивалентны (рис. 1). Следовательно, пока-

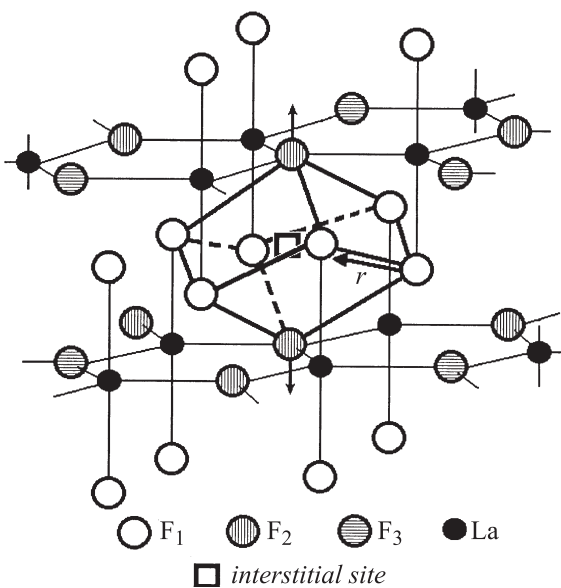


Рис. 1. Фрагмент структуры  $\text{LaF}_3$ , включающий ромбоэдрическое междузелье.

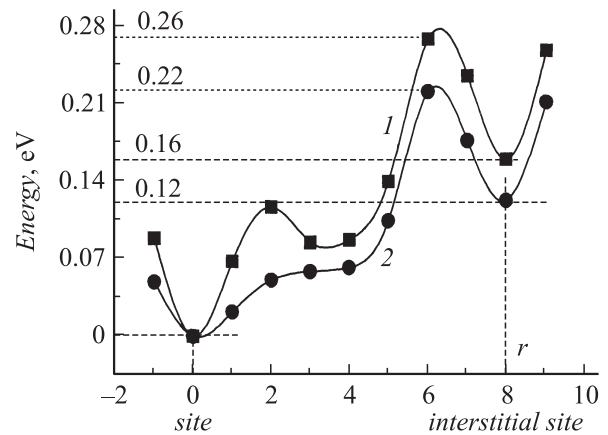


Рис. 2. Потенциальный рельеф в решетке  $\text{LaF}_3$  при перемещении иона  $\text{F}_1$  из узла в междузелье: кривая 1 — в кластере из 1200 ионов, кривая 2 — в кластере из 24 ионов.

занные на рис. 2 потенциальный рельеф и соответствующие ему значения  $E_a$  и  $E_d$  определяют перемещение в междузелье любого из шести ионов  $\text{F}_1$ . Параметр  $r$  соответствует направлению перемещения иона  $\text{F}_1$ .

На начальном этапе расчетов определялась потенциальная энергия связей идеальной решетки соответствующего кластера, в которой ионы занимают равновесные (узельные) позиции. Затем один из 6 ионов  $\text{F}_1$  (рис. 1), формирующих междузелье в центральной части кластера, последовательно восемь шагами перемещался в междузельную полость. Потенциальная энергия решетки рассчитывалась для каждого такого шага. Затем определялась разница между текущей величиной энергии решетки и энергией идеальной решетки для соответствующего шага. Таким образом, был построен потенциальный рельеф, связанный с перемещением иона  $\text{F}_1$  в междузелье в ДЭ-фазе  $\text{LaF}_3$ .

Заметим, что подобное „внимание“ к ионам  $\text{F}_1$  связано с тем, что они образуют значительную (около 70%) долю подвижных ионов фтора. Поэтому изучение энергетических параметров элементарного акта переноса было решено исследовать на примере внутриячейного перемещения иона  $\text{F}_1$ . Расчет потенциального рельефа, преодолеваемого ионом  $\text{F}_1$  при переходе в междузелье, для всех типов кластеров осуществлялся одинаковым образом.

Отметим также, что влияние краевых эффектов, связанных с ионами, расположенными в приповерхностных областях, при расчетах практически исключалось, поскольку они давали примерно одинаковый вклад в энергию связей как при вычислении энергии идеальной решетки, так и при вычислении энергии решетки при последовательном перемещении иона в междузелье (средняя величина связей с приповерхностными ионами при таком перемещении иона изменялась не более чем на 3–5%). Вместе с тем для кластеров с малым числом частиц (как будет показано ниже) относительное изменение длины связей при перемещении иона в

междоузлие может составить значительно большую величину, и влияние краевых эффектов на конфигурацию потенциального рельефа уже не будет пренебрежимо мало. По этой же причине для „малых“ кластеров (с числом частиц  $\approx 20\text{--}100$ ) не представлялось возможным „сформировать“ СИ-фазу с разупорядоченной решеткой. Поэтому особенности размерных эффектов были исследованы только для диэлектрического состояния.

Используемые в МОРАС 2009 программы позволяли выбирать наиболее энергетически выгодную траекторию движения. Это достигалось с помощью оптимизации каждого из восьми положений подвижного иона в соответствующем направлении, а также расчетами наиболее энергетически выгодного пространственного положения всех окружающих его ионов (как плоскости  $XY$ , так и по оси  $Z$ ). Таким образом, полученные значения избыточной (относительно энергии идеальной решетки) энергии задавали потенциальный рельеф, который преодолевает ион фтора при переходе в ближайшее междоузлие. При этом из конфигурации рельефа можно было непосредственно определять различные активационные энергии — энергию  $E_a$  образования точечного дефекта (ион в междоузлии) или энергию  $E_d$  движения (максимальное значение барьера, который преодолевает ион при таком перемещении).

## 2. Результаты и обсуждение

Расчеты потенциального рельефа были сделаны для различных типов кластеров, содержащих от 24 (число частиц в элементарной гексамолекулярной ячейке) до 1200 частиц. Как уже отмечалось выше, значения энергий  $E_a$  и  $E_d$  зависят от числа частиц в кластере, а именно с уменьшением размеров кластера уменьшаются энергии активационных процессов.

Ниже будет показано, что уже при числе  $N$  частиц в кластере  $\approx 400\text{--}600$  энергии активации  $E_a$  и  $E_d$  принимают значения, практически совпадающие со значениями для объемных образцов  $\text{LaF}_3$ . Далее в работе для описания внутриячеечного потенциального рельефа использовались результаты расчетов по кластеру, содержащему  $N = 1200$  частиц.

На рис. 2 приведены потенциальные рельефы, преодолеваемые ионом  $F_1$  при переходе в междоузлие в диэлектрическом состоянии  $\text{LaF}_3$ . Видно, что максимальная величина барьеров  $E_d = 0.26$  eV, полученная квантово-химическими расчетами, хорошо соотносится со значением  $E_d = 0.28$  eV, полученным ранее из анализа спектров квазиупругого рассеяния света. Между значениями энергий  $E_a$  активации разупорядочения соответствие также хорошее: значение  $E_a = 0.20$  eV, полученное по данным рамановских спектров, неплохо согласуется со значением  $E_a = 0.16$  eV, установленным квантово-химическими расчетами. Заметим, что значения энергий  $E_a$  и  $E_d$ , полученных из экспериментов по рассеянию света в  $\text{LaF}_3$ , были определены соответственно из

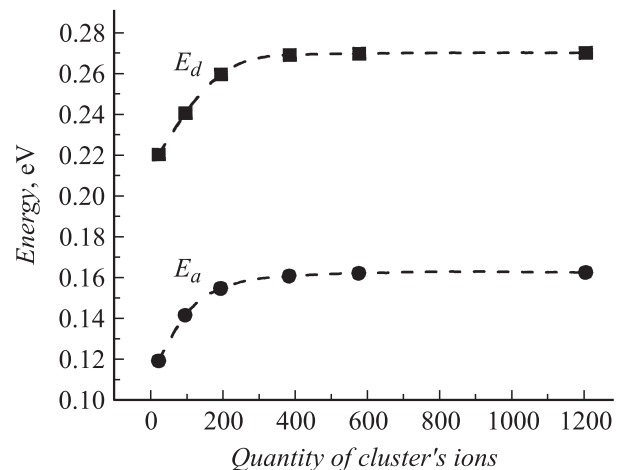


Рис. 3. Графики зависимости величины энергий  $E_d$  и  $E_a$  от количества ионов в кластере.

температурного поведения ширины линий рамановских спектров [12] и квазиупругих (центральных) лоренцевых пиков [13].

Первый барьер на кривой 1 определяется тем, что на втором шаге подвижный ион приближается к двум ближайшим ионам  $F_1$ . Основным же барьером, препятствующим перемещению иона  $F_1$  в междоузлие, следует считать (на шестом и седьмом шагах) суммарное влияние на подвижный ион всех анионов междоузлия. Это влияние к восьмому шагу уменьшается до значения 0.16 eV (по-видимому, за счет смещения ионов  $F_2$  вдоль оси  $c$  в противоположные стороны от центра междоузлия — рис. 1). Очевидно, что такое смещение ионов  $F_2$  объясняется необходимостью сохранения электронейтральности в данной части решетки.

Интересные результаты получаются при расчете внутриячеечного потенциального рельефа в кластерах с различным числом ионов. Анализ данных по потенциальным рельефам для кластеров из 24, 48, 192, 256, 384, 576 и 1200 ионов показал, что значения параметров  $E_d$  и  $E_a$ , вычисленные для кластеров из 576 и 1200 ионов, совпадают с точностью до долей процента. Тогда как для кластеров с числом ионов менее 384 значения  $E_d$  и  $E_a$  уменьшаются. Так, величины барьеров  $E_d$  уменьшаются от 0.26 eV (для кластеров из 576 и 1200 ионов) до 0.22 eV для кластера из 24 ионов. Подобным образом ведут себя и энергии  $E_a$  разупорядочения подрешетки  $F_1$ . Это значит, что кластеры с числом ионов более 500–600 уже несут в себе качества объемного материала (по крайней мере, в плане формирования постоянных энергетических параметров). Графическое представление зависимости параметров  $E_d$  и  $E_a$  от количества частиц в кластере приведено на рис. 3. Заметное изменение энергетических параметров ( $\approx 15\text{--}20\%$ ), коррелирующее с уменьшением размеров кластеров, авторы связывают с так называемым размерным эффектом. Размерный эффект в основном определяется тем

обстоятельством, что при малых размерах образца в формировании энергии решетки, как уже отмечалось выше, все большую роль играют члены, связанные с его поверхностью. Это приводит к некоторому изменению основных физических характеристик материала (постоянных решетки —  $a$ ,  $b$  и  $c$ , температуры плавления, теплоемкости, поляризуемости, констант упругости, пластичности и др.). Поскольку все эти характеристики связаны с внутриячейными энергетическими и силовыми параметрами, полученные зависимости  $E_d$  и  $E_a$  (рис. 2 и 3) позволяют лучше понять и в определенной степени указать направление этих изменений.

Возвращаясь к формуле удельной ионной проводимости (приведенной в начале работы), отметим, что квантово-химические расчеты позволили в значительной степени уточнить значения энергии  $E_a$  активации процесса разупорядочения решетки и энергии  $E_d$  активации теплового движения ионов фтора в диэлектрической фазе кристалла  $\text{LaF}_3$ . Таким образом, проведенные расчеты с использованием программы МОРАС 2009 показали, что основные особенности потенциального рельефа, определяющие энергии активации элементарного акта переноса заряда в кристаллической решетке  $\text{LaF}_3$ , в значительной мере обусловлены наноразмерными эффектами — в частности, для случаев, когда число частиц в кластерах не более 300–400, а их средние размеры не превышают 1.5–2 nm. При увеличении размеров кристаллитов до 2–2.5 nm и более размерные эффекты для СИ-трифторидов РЗЭ не наблюдаются.

Авторы крайне признательны А.К. Иванову-Шицу за внимание к работе и полезные обсуждения результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы фундаментальных исследований Академии наук Республики Узбекистан (грант ФА-Ф2-Ф081) и Узбекско-Российского гранта МР-30-2008.

## Список литературы

- [1] Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307–329.
- [2] Rhandour A., Reau J.M., Matar S.F., Tian S.B., Hagemmaller P. // Mat. Res. Bull. 1985. Vol. 20. P. 1309–1327.
- [3] Гарашина Л.С., Соболев Б.П., Александров В.Б., Вишняков Ю.С. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 2. С. 294–300.
- [4] Хабибуллаев П.К., Ферштат Л.Н., Алиев А.Э. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. С. 320–323.
- [5] Tien C., Charnaya E.V., Sherman A.B. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 9. С. 1578–1580.
- [6] Mohamed El Omari, Jean Sénegas, Jean-Maurice Réau. // Solid State Ionics. 1998. Vol. 107. P. 281–291.
- [7] Privalov A.F., Lips O., Fujara F. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. Vol. 14. P. 4515–4519.
- [8] Воронин Б.М., Волков С.В. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 1. С. 54–56.
- [9] Ngoepe P.E., Jordan W.M., Catlov C.R.A., Comins J.D. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. N 6. P. 3815–3823.
- [10] Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К., Шарипов Х.Т. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 6. С. 745–750.
- [11] *Physics of Superionic Conductors* / Ed. by M.B. Salamon. Berlin–Heidelberg–New York. Springer–Verlag. 1979. 255 p.
- [12] Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К., Фридман А.А., Шарипов Х.Т. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 875–879.
- [13] Криворотов В.Ф., Фридман А.А., Чарная Е.В. // Узб. физ. журн. 2011. Т. 13. Вып. 2. С. 104–110.
- [14] Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К., Фридман А.А., Шарипов Х.Т. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 10. С. 1263–1266.
- [15] МОРАС 2009, James J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springr, CO, USA, <http://openmopac.net>.
- [16] Laiho R., Lakkisto M. // Philos. Mag. B. 1983. Vol. 48. N 2. P. 203–206.
- [17] Координационная химия редкоземельных элементов / Под ред. В.И. Спицына, Л.И. Мартыненко. М.: Изд. МГУ, 1979. 224 с.
- [18] Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. B. 1969. Vol. 25. N 5. P. 925–946.