

05

## Кооперативные взаимодействия в решетке суперионных кристаллов структурного типа $\text{LaF}_3$

© В.Ф. Криворотов

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

(Поступило в Редакцию 4 июня 2012 г.)

В рамках модели Гуревича–Хубермана исследованы механизм и энергетические параметры коллективных взаимодействий между точечными дефектами типа вакансии — межузельный ион в решетке суперионных трифторидов со структурой  $\text{LaF}_3$ . В диполь-дипольном приближении определена средняя энергия  $\lambda = 0.032 \text{ eV}$  взаимодействия двух пар дефектов. Показано, что кооперативные взаимодействия в „квазжидкой“ решетке  $\text{LaF}_3$  приводят к уменьшению энергии образования дефектов до значений  $\approx kT$ .

### Введение

Трифториды легких редкоземельных элементов  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) представляют собой типичные твердые электролиты с удельной проводимостью порядка  $10^{-5} - 10^{-3} \text{ Sm/sm}$  и энергией активации проводимости  $\approx 0.25 - 0.60 \text{ eV}$  [1,2]. Эти соединения относятся к классу суперионных (СИ) материалов с собственным структурным разупорядочением, в которых переход из диэлектрической (ДЭ) фазы в СИ размыт в некотором интервале температур ( $\sim 20 \text{ K}$ ) и не сопровождается заметным изменением симметрии кристаллической решетки [2]. Отличительной чертой большого ряда СИ-проводников со структурным беспорядком является существование температуры  $T_c$  [3,4], называемой критической (намного меньшей температуры плавления), в окрестности которой имеет место значительное увеличение внутренней подвижности. Как известно [2], рост внутренней подвижности в  $\text{LnF}_3$  связан с „плавлением“ анионных подрешеток, называемых  $F_1$ ,  $F_2$  и  $F_3$ . Причем подрешетка  $F_1$  по данным теплофизических экспериментов [4–6] и ЯМР $^{19}\text{F}$ -спектроскопии [1,7] „плавится“ в основном в области  $\sim 180 - 300 \text{ K}$ , а подрешетки  $F_2$  и  $F_3$  — при температурах, превышающих  $360 - 420 \text{ K}$  [2,7].

В научной литературе „плавление“ кристаллической решетки объясняется коллективными взаимодействиями в ансамбле точечных дефектов (разупорядоченных ионов и их вакансий) [8–10]. Между тем физический механизм таких многочастичных взаимодействий полностью не раскрыт, детально не описан и различными исследователями трактуется по-разному.

Анализ работ по СИ-проводникам показал очень малое число публикаций, в которых приводятся расчеты параметров для описания коллективных взаимодействий в „плавящейся“ решетке. Как правило, подходы к описанию межчастичных взаимодействий построены на феноменологических предположениях с использованием полуэмпирических подгоночных параметров, а результат представляется в виде решений уравнений состояния системы частиц [11–14]. При этом некоторые авторы

обращают внимание на необходимость осторожного подхода к пониманию и интерпретации получаемых при этом результатов (см., например, [15] и ссылки в ней).

Между тем в рамках феноменологического подхода, по-видимому, не следует ожидать адекватного решения проблемы многочастичных взаимодействий в решетке СИ-материалов. Поэтому представляется достаточно интересным независимым образом (на основе лишь известных кристаллофизических данных для кристаллов  $\text{LnF}_3$ ) построить и обосновать микроскопическую структурную модель, которая выявила бы связь энергетических параметров в области перехода из ДЭ-фазы в СИ-состояние с концентрацией разупорядоченных ионов и тем самым показала динамику внутриячеечного потенциального рельефа в областях температур  $T < T_c$  и  $T \geq T_c$  (в области фазовых превращений). В связи с выше сказанным представляется актуальным показать метод вычисления энергетических параметров коллективных взаимодействий, не перегруженный математическими выкладками и графиками, построенный на реалистичском описании процесса „плавления“ кристаллической решетки с использованием широко известных подходов, приемов и моделей.

Основные положения, описывающие изменение энергетических параметров процесса „плавления“ решетки СИ-материалов в области фазовых превращений (ФП), были изложены, как уже отмечалось, в работах Гуревича и Хубермана [9,10]. По модели Гуревича–Хубермана при расчетах, например, энергии образования дефектов в области  $T \geq T_c$  (случай относительно высокой концентрации разупорядоченных ионов) необходимо учитывать эффекты многочастичных взаимодействий, посредством которых межузельные ионы и вакансии взаимодействуют как между собой, так и перекрестно друг с другом. В силу особенностей такого межчастичного взаимодействия, потенциальные барьеры в определенных кристаллографических направлениях (в окрестности случайным образом возникшего межузельного иона) заметно понижаются, что облегчает образование новых точечных дефектов [8,11].

Такое специфичное взаимодействие между точечными дефектами предполагает наличие некоторого макроскопического электрического поля. В нашем случае в качестве такого поля, выступает поле, обусловленное точечными дефектами с зарядами  $\pm e$  ( $+e$  в анионной вакансии и  $-e$  в занятом фтором междоузлии [16]). Оценки показывают [17], что при наличии такого поля изменение потенциального рельефа в определенных кристаллографических направлениях составляет  $\Delta U = 2e^2/\epsilon r$  ( $r$  — среднее расстояние между дефектами) и для некоторых решеток может составить величину порядка 0.1 eV. Иными словами, межчастичные взаимодействия между точечными дефектами в областях решетки, содержащих такие дефекты, изменяют внутрикристаллический энергетический рельеф таким образом, что создаются условия для увеличения числа подвижных ионов.

В этом случае энергию образования  $n$  точечных дефектов в СИ-фазе ионного кристалла удобно представить в виде [11,18]

$$E(n) = nE_a - \lambda f(n). \quad (1)$$

Здесь первый член справа определяет энергию образования  $n$  не взаимодействующих (изолированных) дефектов Френкеля в ДЭ-фазе,  $E_a$  — энергия образования отдельного дефекта. Второй член учитывает результат коллективных взаимодействий во множестве точечных дефектов в СИ-фазе,  $\lambda$  — параметр, характеризующий результирующее взаимодействие в системе межузельных ионов и вакансий (притяжению соответствует  $\lambda > 0$ ),  $f(n)$  — некоторая нелинейная функция числа точечных дефектов. В простейших моделях для оценки числа взаимодействующих пар дефектов (межузельного иона и вакансии) часто полагают  $f(n) = n^2/2$  [18] и (1) принимает вид

$$E(n) = nE_a - \lambda n^2/2. \quad (2)$$

В таком виде параметр  $\lambda$  имеет уже конкретный смысл средней энергии взаимодействия двух пар точечных дефектов. Поскольку образование межузельного иона сопровождается образованием вакансии противоположного знака, здесь и далее под  $n$  будем понимать число пар противоположно заряженных точечных дефектов. В высокопроводящей (ВП) фазе в условиях равновесного числа пар дефектов энергию  $u$  образования пары дефектов можно записать как разность  $E(n+1) - E(n)$ . Тогда энергия  $u$  образования пары дефектов Френкеля в ансамбле взаимодействующих дефектов с учетом (2) оказывается зависящей от  $n$  следующим образом:

$$u = E_a - \lambda n. \quad (3)$$

Очевидно, что для применения положений модели Гуревича–Хубермана, нужно уметь рассчитывать параметр  $\lambda$ , характеризующий энергетическую сторону межчастичных взаимодействий в ансамбле разупорядоченных ионов и вакансий.

В контексте сказанного в работе на основе результатов [3,5,19] в рамках микроскопического подхода, на примере разупорядочивающейся решетки  $\text{LaF}_3$ , описаны механизм межчастичных (кооперативных) взаимодействий и основные параметры, определяющие энергетическую сторону кооперативных явлений в решетке СИ-кристаллов структурного типа тисонита. Предварительно расчетами прямых кулоновских взаимодействий по программе МОРАС 2009 показано, что в СИ-фазе при оценке межчастичных взаимодействий в массиве точечных дефектов в  $\text{LaF}_3$  кулоновские вклады в энергию решетки не являются доминирующими.

## Результаты и обсуждение

Оценки величины межчастичных взаимодействий в общем случае начинают с использования наиболее медленно спадающего с расстоянием кулоновского взаимодействия. При этом следует иметь в виду, что в связи с проявлением в массиве точечных дефектов описанного выше эффекта результирующее кулоновское взаимодействие в кристаллографических направлениях, включающих такие дефекты, оказывается „ослабленным“ и для оценки коллективных взаимодействий между дефектами, возможно, не является определяющим. Более того, в случае использования дальнедействующего кулоновского потенциала применительно к описанию взаимодействий в ансамбле точечных дефектов в ионных кристаллах (достаточно плотноупакованных структурах) уже на второй координационной сфере встанет вопрос об учете эффекта экранирования и введения неких поправочных (подгоночных) параметров.

Далее расчетами прямых кулоновских взаимодействий показано, что для СИ-фазы в областях решетки, включающих точечные дефекты, электростатические вклады в потенциальную энергию всех связей в разупорядоченной решетке  $\text{LaF}_3$  не являются доминирующими среди различных типов взаимодействий между частицами „квазижидкой“ решетки.

Для расчетов величины межчастичных взаимодействий в решетке  $\text{LaF}_3$  и описания температурной динамики внутриячеечного потенциального рельефа, определяемого такими взаимодействиями, использовался пакет квантово-химических программ МОРАС 2009 [20], в основу которых положено решение уравнения Шредингера полуэмпирическими методами квантовой химии [21]. Детальное описание расчетов по программе МОРАС 2009 потенциального внутриячеечного рельефа на примере решетки  $\text{LaF}_3$  дано в [22]. При расчетах межчастичных взаимодействий, характеризующих энергию связей в решетке  $\text{LaF}_3$  (решеточную энергию), использовалась параметризация РМБ с расширенным набором элементов, включающим элементы лантан и фтор. По этой программе энергия системы частиц (ионов) определяется большим числом „энергетических“ членов, которые обусловлены взаимодействиями различных типов

(ядро–ядро, электронная оболочка–ядро и др.). Между тем, известно [23], что в случае ионных кристаллов основной вклад в потенциальную энергию  $U$  связей решетки (в энергию межионного взаимодействия) дает электростатический потенциал (потенциал Маделунга), причем значения энергии связи, вычисленные с учетом только этого потенциала, лишь на 8–10% отличаются от значений, полученных экспериментально. Поскольку степень ионности связей в кристаллах  $\text{LnF}_3$  очень высокая (0.94–0.96 [24]) и в решетках практически нет направленных связей, представляется достаточно разумным для расчета энергии связи произвольно выбранного (нулевого) иона со всеми остальными  $N$  частицами в решетке  $\text{LaF}_3$  использование взаимодействия кулоновского типа

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

Здесь  $q_0$  и  $q_i$  — соответственно заряды выделенного (подвижного) и  $i$ -го ионов решетки,  $r_{0i}$  — расстояние между ними,  $\epsilon = 2.6$  — диэлектрическая проницаемость среды [25],  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная вакуума,  $N$  — полное число ионов решетки. Поскольку для описания взаимодействия между частицами было использовано „точечное“ приближение (4), при расчетах катионам был приписан знак „+3“, а анионам задавался знак „-1“ [22,26]. Конечно, при расчетах учитывался размер ионов, и поэтому „точечное“ приближение было относительным. С учетом сказанного, погрешность при вычислении приведенных ниже 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 трансляции элементарной ячейки. При этом кластерам придавалась форма, близкая к кубической.

Расчеты потенциального рельефа и связанных с ним активационных энергий  $E_a$  и  $E_d$  ( $E_a$  — энергия разупорядочения отдельного иона,  $E_d$  — высота потенциального барьера, ограничивающего его движение) были сделаны для наноразмерных кластеров с различным числом ионов решетки. Анализ данных для кластеров из 24, 96, 192, 384, 576 и 1200 ионов показал, что значения параметров  $E_a$  и  $E_d$ , вычисленные для кластеров из 576 и 1200 ионов, совпадают с точностью до долей процента. Тогда как для кластеров с меньшим числом ионов значения  $E_a$  и  $E_d$  уменьшаются [26]. Так, величина барьеров  $E_d$  уменьшается 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 анионной подрешетки. Это значит, что нанокластеры с числом ионов более 600, по-видимому, уже несут в себе некоторые качества объемного материала. Графическое представление зависимости параметров  $E_a$  и  $E_d$  от количества частиц в кластере (для ДЭ-фазы) показано

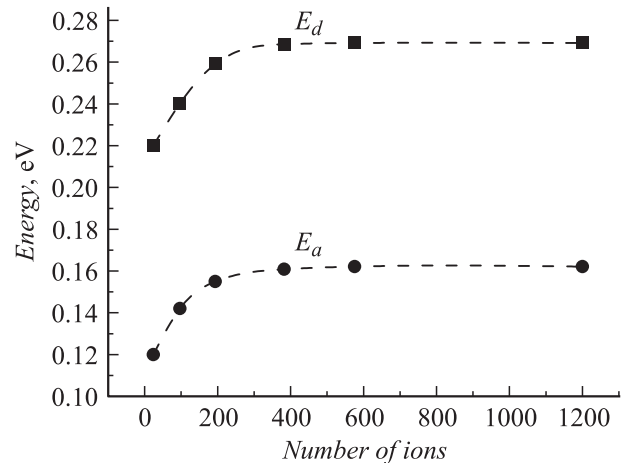


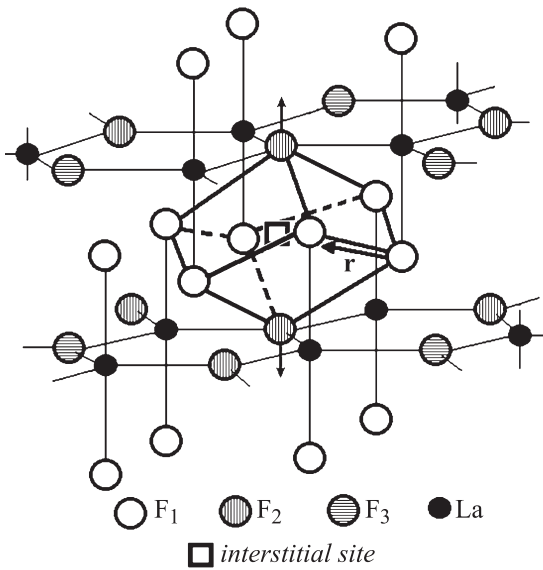
Рис. 1. Зависимости активационных энергий  $E_a$  и  $E_d$  от количества ионов в кластере.

на рис. 1. Для СИ-фазы данные не приведены, поскольку при малых размерах кластеров практически невозможно создать в решетке объем с разупорядоченными ионами фтора.

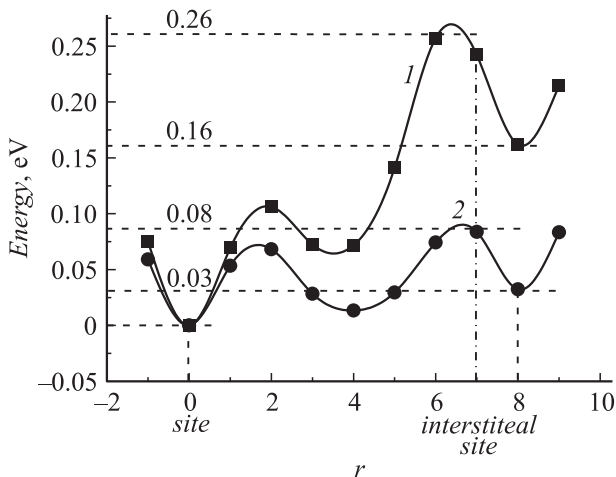
Заметное изменение энергетических параметров ( $\sim 15$ –25%), связанное с уменьшением размеров решетки кластеров, определяется так называемым размерным эффектом. Размерный эффект в основном характеризуется тем обстоятельством, что при малых размерах образца в формировании энергии системы частиц все большую роль играют члены, связанные с его поверхностью [27]. 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 энергетическими и силовыми параметрами, полученные зависимости для  $E_a$  и  $E_d$  позволяют лучше понять и в определенной степени указать направление этих изменений.

Для решетки из 1200 ионов с помощью программы MORAS 2009, используя только кулоновские взаимодействия (4), в 8 точках был определен потенциальный рельеф на пути перемещения иона  $F_1$  из узла в ближайшее междоузлие (рис. 2). Величина шага в направлении  $\mathbf{r}$  составляла 0.032 нм. При каждом таком шаге рассчитывалась потенциальная энергия всех связей подвижного иона со всеми оставшимися ионами. Так, по 8 точкам, равномерно распределенным на пути перемещения иона фтора, строился контур потенциального рельефа между узельной позицией подвижного иона и центром междоузлия (при условии, что начальное значение энергии связей в узельном положении иона принималось за нуль отсчета).

На рис. 3 показан потенциальный рельеф в решетке  $\text{LaF}_3$  при перемещении иона  $F_1$  из узла в междоузлие [22]: кривая 1 соответствует диэлектрической фазе



**Рис. 2.** Схема перемещения иона  $F_1$  из узла в междоузлие вдоль направления  $r$  между анионно-катионными плоскостями в решетке  $LaF_3$ .

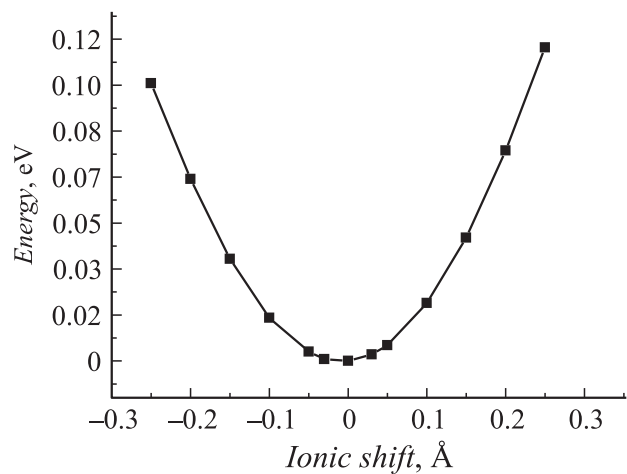


**Рис. 3.** Потенциальный рельеф в решетке  $LaF_3$ , построенный по 8 точкам на пути перемещения иона  $F_1$  из узла в междоузлие: кривая 1 — диэлектрическая фаза ( $T < T_c$ ), кривая 2 — суперионная фаза ( $T \geq T_c$ ).

( $T < T_c$ ), кривая 2 — суперионной ( $T \geq T_c$ ). Нулевая точка соответствует узельному положению иона фтора (идеальная решетка), а 8-я точка — иону фтора в междоузлии. Для единичного акта разупорядочения ( $T < T_c$ ) получено достаточно высокое ( $\sim 0.16$  эВ) значение энергии  $E_a$  образования дефекта, определяемое разностью значений энергии связей в 8-й и нулевой точках рис. 3. Для СИ-фазы ( $T \geq T_c$ ) значение энергии образования дефекта, в соотношении (3) обозначенное как  $u$ , в междоузельной 8-й точке уменьшается в 5 раз (относительно ДЭ-фазы) и составляет  $0.03$  эВ  $\sim (1-1.5)kT$ ). Иными словами, потенциальный рельеф

вблизи точечного дефекта в „квазижидкой“ подрешетке действительно уменьшается примерно на  $0.1$  эВ (как отмечалось выше). Таким образом, межчастичные взаимодействия, вычисленные в кулоновском приближении на примере энергии связи подвижного иона, для СИ-фазы (при наличии множества точечных дефектов) дают заметно уменьшенные значения потенциальной энергии связей относительно решетки с малым числом точечных дефектов в ДЭ-фазе. Из этого следует, что в СИ-фазе  $LaF_3$  суммарная энергия связи междоузельного иона фтора со всеми остальными ионами решетки, определенная с учетом только кулоновских взаимодействий (4), оказывается сравнима с энергией  $kT$  теплового движения ионов и для оценки коллективных (межчастичных) взаимодействий в массиве точечных дефектов решетки, по-видимому, не является доминирующей.

Анализируя уменьшение потенциального рельефа в СИ-фазе вдоль пути перемещения иона из узла в междоузлие до значений  $0.03$  эВ, следует иметь в виду, что уменьшение рельефа имеет место только в плоскости перемещения иона. При проведении расчетов программа позволяла выбирать наиболее энергетически выгодную траекторию движения, оптимизируя каждое из 8 положений иона как в плоскости  $XY$ , так и в направлении кристаллографической оси  $Z$ ; в частности, вычислялись энергии для малых смещений иона в плоскости, перпендикулярной траектории движения. Типичный график зависимости энергии связи от величины таких смещений (для седьмой точки на пути перемещения иона из узла в междоузлие, выделенной на рис. 3 штрихпунктирной линией) показан на рис. 4. Для всех восьми точек на траектории движения иона форма графиков примерно повторяет график рис. 4. Ион фтора перемещается в своего рода желобе, в котором самые нижние точки соответствует кривой 1 на рис. 3. При этом очевидно, что разупорядочение решетки, не может привести к существенному изменению кулоновского вклада в энергию



**Рис. 4.** Сечение потенциального рельефа в точке 7 (рис. 3) на пути перемещения иона из узла в междоузлие плоскостью, нормальной направлению перемещения иона  $F_1$  ( $T < T_c$ ).

кристалла. Оно лишь изменяет общую картину распределения потенциальной энергии: в одних кристаллографических направлениях потенциальный рельеф заметно увеличивается, а в других (вблизи точечных дефектов, кривая 2 на рис. 3) уменьшается (относительно рельефа „идеальной“ решетки при  $T < T_c$ ). Именно вдоль этих „уменьшенных“ направлений энергетического рельефа и наблюдается массовый перенос ионов при наложении внешнего электрического поля.

Обращаясь к соотношению (3), можно заключить следующее: поскольку кулоновская сумма (4) в СИ-фазе для энергии  $u$  образования дефекта дает значение  $0.03 \text{ eV} \sim (1-1.5)kT$ , необходимо, чтобы кооперативный член (второй член в правой части) отличался от энергии  $E_a$  образования изолированного дефекта (первый член в правой части) не более чем на  $(1-1.5)kT$ . Иными словами, кооперативные взаимодействия между точечными дефектами в СИ-фазе должны в несколько раз превосходить кулоновский вклад в потенциальную энергию решетки  $\text{LaF}_3$ , равный  $0.03 \text{ eV}$ . Это обстоятельство позволяет заключить, что межчастичные взаимодействия в СИ-фазе, вычисленные только в кулоновском приближении (4), оказываются относительно „слабыми“ (результат таких взаимодействий:  $u = 0.03 \text{ eV}$ ) и в первом приближении, не могут обеспечить эффективные связи между частицами решетки. Для описания коллективных взаимодействий в ансамбле точечных дефектов, видимо, следует использовать более „энергоемкие“ потенциальные поля, которые позволили бы заметно увеличить „коллективный“ член  $\lambda n$  в (3) и уменьшить разность  $E_a - \lambda n$  до значений  $u \approx 1.5kT$ . Под „энергоемкими“ потенциальными полями будем понимать такие взаимодействия в массиве точечных дефектов с зарядами  $\pm e$ , которые обеспечили бы более сильное сцепление (связь) между этими частицами и, следовательно, были энергетически более „выгодны“ решетке (по сравнению с кулоновскими взаимодействиями). В решетке кристаллов  $\text{LnF}_3$  в ВП-фазе, по-видимому, преобладают именно такие взаимодействия, эффективно связывающие ее частицы.

Между тем в случае разупорядочения решетки  $\text{LnF}_3$  по Френкелю [2,28] в объеме кристаллов имеется очень много частиц с зарядами  $\pm e$ : межузельные анионы с зарядом  $-e$  и узельные вакансии с зарядом  $+e$ , расположенные на некотором расстоянии друг от друга (в СИ-фазе  $\text{LnF}_3$  разупорядочивается около 20% анионной подрешетки [19]). Поэтому попытаемся оценить энергию связей в массиве точечных зарядов в рамках парного взаимодействия между полярными частицами с зарядами  $\pm e$ . Может оказаться, что основной вклад во взаимодействие точечных дефектов определяется именно диполь-дипольным взаимодействием. Это предположение представляется достаточно обоснованным по следующим соображениям. 1) заряды  $\pm e$  находятся достаточно близко друг к другу [3], образуя полярную пару — диполь с электрическим моментом  $\mathbf{P} = e\mathbf{l}$  [16] ( $|\mathbf{l}| = l$  — плечо диполя, среднее расстояние

между точечными зарядами  $+e$  и  $-e$ ); 2) множество дефектов типа вакансии—межузельный ион представляет собой ансамбль зарядов  $\pm e$ , расположенных парами на определенном расстоянии  $r$  друг от друга, причем расстояние  $r$  в 2.5–3.5 раза превышает плечо диполя  $l$ ; 3) взаимодействие между дефектами с хорошей точностью можно описать в рамках точечного приближения в силу высокой ионности связей в этих материалах. Отметим также, что для случая описания взаимодействия между точечными дефектами в диполь—дипольном приближении достаточно учитывать лишь прямые связи между ближайшими соседями, поскольку энергия взаимодействия диполей падает как  $r^{-6}$ , и вклад в энергию связей от диполей второй координационной сферы решетки междоузлий не превышает нескольких процентов. Понятно, что в этом случае влияние эффектов экранирования зарядов минимальное. Поэтому параметр  $\lambda$  в (2) и (3), определяющий коллективные взаимодействия в массиве точечных дефектов через среднюю энергию взаимодействия двух пар точечных дефектов-диполей, был рассчитан (на примере  $\text{LaF}_3$ ) в рамках диполь-дипольного взаимодействия между ними. Далее полярную частицу с зарядами  $\pm e$  будем называть дефектом-диполем.

Ниже будет показано, что для некоторого произвольно выбранного в объеме кристалла дефекта-диполя энергия его взаимодействия со всеми остальными диполями с погрешностью 4–5% определяется лишь его связями с ближайшими дефектами. Значит, в уравнении (3) вместо  $n$  достаточно учесть лишь число ближайших дефектов-диполей. Тогда энергия  $u$  образования одного дефекта-диполя во множестве взаимодействующих точечных дефектов запишется в виде

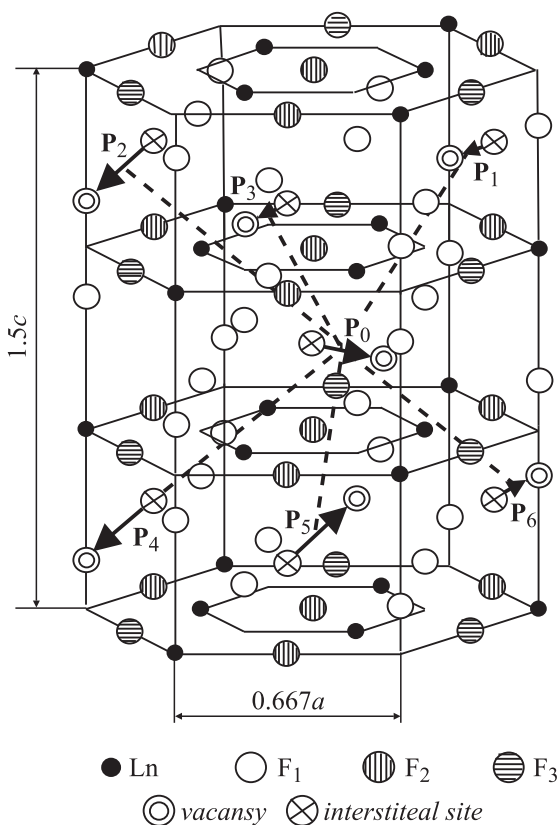
$$u = E_a - \lambda z(1 + g)^{-1}. \quad (5)$$

Здесь первый член справа, как уже отмечалось, определяет среднюю энергию образования изолированного дефекта в ДЭ-фазе ( $T < T_c$ ), второй, называемый кооперативным членом, описывает взаимодействие выбранного дефекта-диполя с ближайшими дефектами в СИ-фазе,  $z$  — координационное число подрешетки междоузлий, множитель  $(1 + g)^{-1}$  определяет населенность этих междоузлий при относительной их концентрации  $g = 1/6$  [3,19]. В (5) второй член справа можно записать как

$$\lambda z(1 + g)^{-1} = E_a - u. \quad (6)$$

Уравнение (6) имеет простое физическое толкование: кооперативный член  $\lambda z(1 + g)^{-1}$  характеризуется изменением энергии активации разупорядочения решетки при переходе из диэлектрической в СИ-фазу (в расчете на один ион).

Опишем основные положения, используемые при расчете параметра  $\lambda$ . Будем рассматривать кристалл  $\text{LaF}_3$  как диэлектрик, у которого часть ионов при  $T > T_c$  имеет возможность сравнительно легко перемещаться



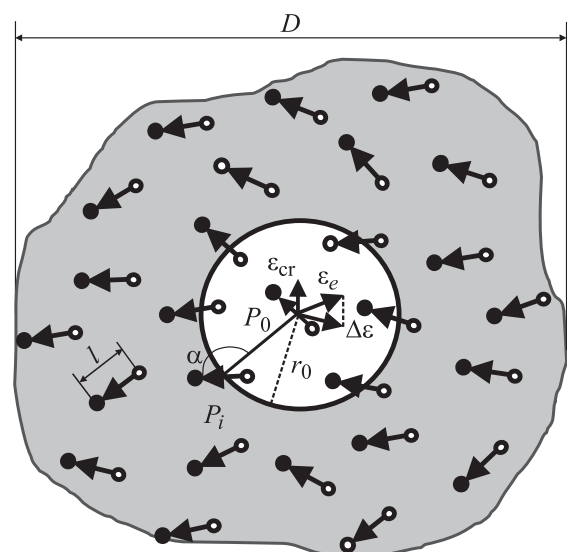
**Рис. 5.** Одна из конфигураций дипольных пар вблизи выделенного диполя  $P_0$  в решетке  $\text{LaF}_3$  в суперионной фазе (для наглядности показано максимальное число ближайших диполей — шесть).

в ближайшие междоузлия, образуя своего рода решеточный газ подвижных ионов и вакансий [16]. Будем также считать, что в СИ-фазе вероятности заселения подвижными ионами междоузлий и вакансий очень близки [3]. Тогда средние „населенности“ этих позиций можно считать одинаковыми, равными  $(1 + g)^{-1} \approx 0.86$ . Такие относительно высокие значения населенностей объясняются тем, что в СИ-фазе в элементарной ячейке 18 ионов фтора располагаются в 21 решеточной позиции (18 узлов и 3 междоузлия [3]). Тогда вероятность того, что произвольно выбранная решеточная позиция окажется занятой (населенной), есть  $18/21 = 0.86$ . Анализ структуры  $\text{LaF}_3$  показывает, что вблизи выбранного в объеме образца дефекта типа вакансия-междузельный ион, образующего в общем случае полярную частицу-диполь с электрическим моментом  $P_0$ , находится  $z = 6$  ромбоэдрических междоузлий, энергетически близких узельным позициям ионов фтора [3]. Следовательно, в СИ-фазе в решетке  $\text{LaF}_3$  в ближайшем окружении выделенного дефекта в среднем находится  $z(1 + g)^{-1} = 6 \times 0.86 \approx 5$  дефектов-диполей, статистически распределенных по 6 междоузлиям. На некотором расстоянии от диполя  $P_0$  эти дефекты-диполи образуют своего рода шаровой слой. На рис. 5 показана одна из

возможных конфигураций дипольных пар в окрестности диполя  $P_0$ .

Для дальнейших вычислений используем известный подход, предложенный Лоренцем для расчета напряженности локального электрического поля  $\epsilon_e$ , действующего на выделенную частицу в полярном диэлектрике [29,30]. В модели Лоренца на каждую полярную частицу действует среднее макроскопическое поле  $\epsilon_{cr}$ , определяемое всей совокупностью частиц среды. Однако для каждой отдельной частицы диэлектрик не является сплошной средой. Частица отделена от остальных частиц среды ближайшими частицами, которые определенным образом группируются вокруг нее. При таком микроскопическом подходе можно считать, что каждая полярная частица (дефект-диполь) находится в локальном поле  $\Delta\epsilon$  ближайших  $N$  дефектов-диполей. В результате поле  $\epsilon_e$ , действующее на выделенную частицу, в общем случае отличается от среднего макроскопического поля  $\epsilon_{cr}$ . Для расчета напряженности поля  $\epsilon_e$  в диэлектрике выделяется область размером  $D$  и физически малая сфера в ней радиусом  $r_0 < D$ , включающая выделенную частицу и ближайшие к ней  $N$  полярных частиц. При выполнении соотношений  $l < r_0 < D$  ( $l$  — плечо диполя) можно записать:  $\epsilon_e = \epsilon_{cr} + \Delta\epsilon$ . Здесь  $\Delta\epsilon$  — добавочное поле, создаваемое  $N$  полярными частицами из сферы радиуса  $r_0$ . В кристаллических структурах поле  $\epsilon_{cr}$  для большинства точек решетки представляет медленно меняющуюся малую величину. Поэтому наибольший вклад в величину электрического поля  $\epsilon_e$ , действующего на выделенную частицу, дает быстро меняющееся поле  $\Delta\epsilon$ , определяемое ближайшими соседями.

По аналогии с вышеизложенным выделим в решетке  $\text{LaF}_3$  область размером  $D$  и малый объем радиуса  $r_0$ , включающий выделенный диполь  $P_0$  и ближайшие к



**Рис. 6.** Модель локального поля  $\epsilon_e$  для сферической полости в диэлектрике размером  $D$ , содержащем полярные частицы — диполи с зарядами  $\pm e$ , показывающая картину взаимодействия выделенного диполя  $P_0$  с полем  $\Delta\epsilon$  ближайших  $N$  диполей.



нему  $N$  диполей-дефектов (рис. 6). Будем считать, что на диполь  $\mathbf{P}_0$  действует малое по величине поле  $\varepsilon_{\text{cr}}$ , а также локальное поле  $\Delta\varepsilon$ , определяемое полями  $\varepsilon_i$  каждого из ближайших  $N$  диполей-дефектов. Для изотропных сред с хаотически-сферическим распределением зарядов  $\pm e$  поле  $\Delta\varepsilon$  исчезает при усреднении. Однако для решетки  $\text{LaF}_3$  тригональной сингонии  $\text{R}\bar{3}\text{c}1$  поле  $\Delta\varepsilon$ , вообще говоря, отлично от нуля. В общем случае направления полей  $\varepsilon_i$  и  $\Delta\varepsilon$  достаточно произвольны и определяются структурой решетки. С другой стороны, наличие в объеме малого по величине поля  $\varepsilon_{\text{cr}}$  приводит к тому, что в ориентации ближайших  $N$  диполей наблюдается определенная корреляция, и направления векторов  $\varepsilon_i$  и  $\Delta\varepsilon$  уже не равновероятны. Так, во множестве направлений вектора  $\varepsilon_i$  появляется наиболее вероятное, характеризуемое некоторым средним значением  $\langle\varepsilon_i\rangle$ .

В общем случае модуль напряженности поля диполя  $\mathbf{P}_i$  в точке, отстоящей от его центра на расстояние  $r_i$  от его центра, записывается как [23,30]

$$\varepsilon_i = \left( \frac{P_i}{\delta_\nu r_i^3} \right) (1 + 3 \cos^2 \alpha)^{1/2}, \quad (7)$$

где  $\alpha$  — угол между направлением  $\mathbf{P}_i$  и прямой, проведенной из его середины в рассматриваемую точку,  $\mathbf{P}_i = e\mathbf{l}$ ,  $e$  — заряд иона фтора (заряд электрона),  $l$  — плечо диполя, среднее расстояние между вакансиями и междоузлиями,  $\delta_\nu$  — диэлектрическая проницаемость материала на частотах  $\nu$ , сравнимых с частотой прыжков подвижного иона. Напомним, что среднее значение  $\langle\varepsilon_i\rangle$  характеризует наиболее вероятное направление во множестве направлений вектора  $\varepsilon_i$ . Тогда для средней по времени напряженности поля  $i$ -го диполя вместе расположения диполя  $\mathbf{P}_0$ , которая соответствует наиболее вероятному направлению вектора  $\varepsilon_i$ , можно записать

$$\langle\varepsilon_i\rangle = \left( \frac{P_i}{\delta_\nu r_i^3} \right) (1 + 3 \langle \cos^2 \alpha \rangle)^{1/2}. \quad (8)$$

Очевидно, что среднее значение напряженности  $\langle\varepsilon_i\rangle$  зависит от энергии диполя  $\mathbf{P}_i$  в поле  $\varepsilon_{\text{cr}}$  и температуры, поскольку хаотическое тепловое движение частиц произвольно меняет ориентацию диполей. Отметим, что малое по величине поле  $\varepsilon_{\text{cr}}$ , хотя и определяет некоторую асимметрию в ориентации  $N$  диполей, все же не сильно искажает сферически хаотичное распределение их осей. Переходя от средних по времени значений к средним значениям по ансамблю частиц, по определению статистического среднего получим [31]

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = \int_0^\pi \cos^2 \alpha dW(\Omega) / \int_0^\pi dW(\Omega).$$

Здесь  $dW(\Omega) = \text{const} \exp(-U_i/kT) d\Omega$ , согласно распределению Больцмана, определяет вероятность ориентации оси диполя  $\mathbf{P}_i$  внутри телесного угла  $d\Omega$ , а  $U_i = -P_i \varepsilon_{\text{cr}} \cos \alpha$  есть энергия диполя  $\mathbf{P}_i$  в поле  $\varepsilon_{\text{cr}}$ .

В рамках рассматриваемой модели решеточного газа полярных частиц среднюю потенциальную энергию взаимодействия выделенного диполя  $\mathbf{P}_0$  со средним полем  $\langle\varepsilon_i\rangle$  одного из ближайших  $N$  дефектов-диполей (рис. 6) можно записать в виде [30]

$$U_{0i} = -\frac{P_0}{N} \langle\varepsilon_i\rangle \langle \cos \beta \rangle, \quad (9)$$

где  $\beta$  — угол между осью  $\mathbf{P}_0$  и средним направлением  $\langle\varepsilon_i\rangle$ , множитель  $1/N$  учитывает повторяющиеся связи диполя  $\mathbf{P}_0$  с ближайшими  $N$  диполями. Будем считать, что набор углов  $\beta$  представлен достаточно широким спектром значений, и при определении средних значений суммирование по ряду можно заменить интегрированием. Как известно [30], вероятность того, что ось диполя  $\mathbf{P}_0$  направлена по отношению к среднему полю под углом, заключенным между  $\beta$  и  $\beta + d\beta$ , будет зависеть от температуры через больцмановский фактор, содержащий энергию  $U_{0i}$  взаимодействия диполя  $\mathbf{P}_0$  со средним полем  $\langle\varepsilon_i\rangle$  диполя  $\mathbf{P}_i$ . Переходя от средних по времени значений к среднестатистическим значениям по ансамблю, можно определить  $\langle \cos \beta \rangle$ ,  $\langle \cos^2 \alpha \rangle$  и  $\langle\varepsilon_i\rangle$  и тем самым с учетом (8) и (9) найти значение энергии  $U_{0i}$ , определяющей взаимодействие двух соседних диполей  $\mathbf{P}_0$  и  $\mathbf{P}_i$  во множестве разупорядоченных ионов и их вакансий.

Выполнив стандартные расчеты, связанные с вычислением среднестатистических значений, можно показать [30], что  $\langle \cos^2 \alpha \rangle \approx 1/3 + (2/45)(P_0 \varepsilon_{\text{cr}})^2$  и  $\langle \cos \beta \rangle = \text{cth}(h) - 1/h = L(h)$ , где  $h = P_0(1/N)\langle\varepsilon_i\rangle/kT$ . Здесь  $L(h)$  — функция Ланжевена, широко используемая в теории дипольных диэлектриков [31].

Тогда, используя разложение  $L(h)$  в ряд и переходя к прежним переменным, получим

$$\langle \cos \beta \rangle = [P_0(1/N)\langle\varepsilon_i\rangle/kT] \times [1/3 - (1/45)[P_0(1/N)\langle\varepsilon_i\rangle/kT]^2 + \dots]. \quad (10)$$

Оценки показывают, что в области  $T \approx 250\text{--}450$  К, включающей ФП в  $\text{LaF}_3$ , параметр  $(P_0/N)\langle\varepsilon_i\rangle/kT \ll 1$  [29,30]. Следовательно, в рамках рассматриваемой модели решеточного газа полярных частиц [16]

$$\langle \cos \beta \rangle = P_0(1/N)\langle\varepsilon_i\rangle/3kT. \quad (11)$$

Пренебрегая вторым слагаемым в  $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ , из (8) получим  $\langle\varepsilon_i\rangle = 2^{1/2} P_i / \delta_\nu r_i^3$ .

С учетом  $\langle\varepsilon_i\rangle = 2^{1/2} P_i / \delta_\nu r_i^3$  и соотношения (11) для энергии  $U_{0i}$  взаимодействия диполя  $\mathbf{P}_0$  с полем диполя  $\mathbf{P}_i$  по соотношению (9) получаем

$$U_{0i} = -P_0(1/N)\langle\varepsilon_i\rangle \langle \cos \beta \rangle = -[P_0(1/N)]^2 \langle\varepsilon_i\rangle^2 / 3kT = -(2/3kT)[P_0(1/N)]^2 (P_i / \delta_\nu r_{0i}^3)^2.$$

Здесь учтено, что при переходе к диполю  $\mathbf{P}_0$  значение  $r_i$  необходимо заменить на  $r_{0i}$  — среднее расстояние между центральным диполем  $\mathbf{P}_0$  и ближайшими  $\mathbf{P}_i$  диполями

(рис. 5 и 6). Поскольку плечи  $l$  всех диполей системы одинаковы, то модули диполей  $\mathbf{P}_0$  и  $\mathbf{P}_i$  также равны, и следовательно, энергию  $U_{0i}$  взаимодействия диполя  $\mathbf{P}_0$  с полем диполя  $\mathbf{P}_i$  из ближайшего окружения можно представить как

$$U_{0i} = -(2/3) (P_0^2 / \delta_v r_{0i}^3)^2 (1/N)^2 (1/kT). \quad (12)$$

Здесь  $\delta_v = 2.6$  — высокочастотный предел диэлектрической проницаемости для кристалла  $\text{LaF}_3$  [25],  $r_{0i} = (1/N) \sum_I^N r_i \approx 0.572 \text{ nm}$  — среднее расстояние между диполем  $\mathbf{P}_0$  и ближайшими  $N$  диполями  $\mathbf{P}_i$  для решетки  $\text{LaF}_3$  [3],  $P_0 = el$ ,  $e$  — заряд иона фтора (заряд электрона),  $l = 0.256 \text{ nm}$  — плечо диполя (в решетке  $\text{LaF}_3$  [3]), среднее расстояние между вакансией и центром междоузлия. Очевидно, что определенная таким образом величина  $U_{0i}$ , описывающая среднюю энергию коллективных взаимодействий в расчете на одну диполь-дипольную связь, эквивалентна, очевидно, параметру  $\lambda$ , введенному ранее в соотношениях (2) и (3), который характеризует среднюю энергию взаимодействия двух пар точечных дефектов в СИ-фазе  $\text{LnF}_3$ .

Расчет по (12) для  $T = T_c = 263 \text{ K}$  [4] показывает, что параметр  $\lambda = 0.032 \text{ eV}$ . В силу аддитивности энергетических параметров средняя энергия взаимодействия произвольного дефекта-диполя  $\mathbf{P}_0$  с полями ближайших  $N$  дефектов-диполей может быть записана как

$$\lambda N = -(2/3) (P_0^2 / \delta_v r_{0i}^3)^2 (1/N) (1/kT). \quad (13)$$

Тогда значение  $\lambda z(1+g)^{-1} = \lambda N = 5 \times 0.032 \text{ eV} = 0.16 \text{ eV}$  описывает величину кооперативного члена из (5) и (6) для  $\text{LaF}_3$ . Как показали оценки, в силу наличия множителя  $r_{0i}^{-6}$ , вклад в величину  $\lambda z(1+g)^{-1}$  от 12 диполей, статистически расположенных по 14 междоузлиям второго шарового слоя на расстояниях  $0.84\text{--}0.88 \text{ nm}$  [3,19], составляет 4–5%. Тем самым, для подрешетки  $F_1$  в СИ-фазе  $\text{LaF}_3$  в диполь-дипольном приближении определен кооперативный член  $\lambda z(1+g)^{-1}$ , характеризующий среднюю энергию взаимодействия произвольно выбранного дефекта с ближайшими дефектами в окрестности критической точки  $T_c$ . В силу сделанных предположений, основная погрешность в определении величины кооперативного члена  $\lambda z(1+g)^{-1}$  не превышает 12–15%. Следовательно, для  $\text{LaF}_3$  кооперативный член  $\lambda z(1+g)^{-1} = (0.16 + 0.02) \text{ eV}$ .

Из полученных результатов следует, что при выборе типа межчастичных взаимодействий в массиве точечных дефектов модель диполь-дипольного взаимодействия между точечными дефектами в СИ-фазе  $\text{LaF}_3$  более предпочтительна (по сравнению с кулоновским приближением), поскольку в этом случае между точечными дефектами реализуются относительно „сильные“ связи, энергетически более выгодные рассматриваемой системе частиц.

Для оценки адекватности полученного значения кооперативного члена  $\lambda z(1+g)^{-1} = 0.16 \text{ eV}$  сравним его

с данными соответствующих экспериментов. Как уже отмечалось, в работах по исследованию особенностей ионного переноса в СИ-проводниках не обнаружено аналитического описания кооперативного вклада в энергию межчастичных взаимодействий в ансамбле разупорядоченных ионов и вакансий. Поэтому полученные выше значения кооперативного члена  $\lambda z(1+g)^{-1} = 0.16 \text{ eV}$  сравним с данными, которые были получены ранее из анализа параметров спектров КР  $\text{LaF}_3$  и  $\text{PrF}_3$  [3] и частично повторены в [32]. В этих работах на основе анализа температурного поведения ширины линий КР в  $\text{LaF}_3$  и  $\text{PrF}_3$  было установлено, что энергия  $u$  образования дефектов Френкеля в СИ-фазе равна  $0.04 \text{ eV}$  (для  $\text{LaF}_3$  и  $\text{PrF}_3$ ), а энергия  $E_a$  образования дефектов в ДЭ-фазе составляет  $0.20 \text{ eV}$  ( $\text{LaF}_3$ ) и  $0.22 \text{ eV}$  ( $\text{PrF}_3$ ). Тогда кооперативный член  $\lambda z(1+g)^{-1} = E_a - u = 0.16 \text{ eV}$  для ( $\text{LaF}_3$ ) и  $0.18 \text{ eV}$  для ( $\text{PrF}_3$ ). Видно, что оба значения ( $0.16$  и  $0.18 \text{ eV}$ ) хорошо согласуются с расчетным значением  $0.16 \text{ eV}$  межчастичных (кооперативных) взаимодействий, полученных в диполь-дипольном приближении. Далее для энергии  $u$  образования дефектов Френкеля в СИ-фазе  $\text{LaF}_3$  в соответствие с (5) из данных [3,32] можно получить:  $u = E_a - \lambda z(1+g)^{-1} = 0.04 \text{ eV}$  для  $\text{LaF}_3$  ( $\sim 1.5kT$ ) и  $0.06 \text{ eV}$  для  $\text{PrF}_3$  ( $\sim 2.0kT$ ). Видно, что значения  $u = 0.04$  и  $0.06 \text{ eV}$ , полученные с использованием расчетного значения  $\lambda z(1+g)^{-1}$ , достаточно хорошо соотносятся с одним из положений физики СИ-проводников, по которому значение энергии  $u$  образования дефекта Френкеля в СИ-фазе не должно превышать  $1.5\text{--}2.0kT$  [11]. Таким образом, как показал расчет для решетки  $\text{LaF}_3$ , энергетические параметры, определяющие кооперативные явления в СИ-фазе, можно с хорошим приближением описать парным диполь-дипольным взаимодействием в ансамбле решеточных зарядов  $\pm e$ .

Следует также отметить, что малое макроскопическое поле  $\epsilon_{cr}$ , определяемое всей совокупностью частиц в области  $D$ , имеет, вообще говоря, вполне определенное направление, связанное со структурой решетки и направлением первого диполя-зародыша „квазизжидкой“ фазы в данной области решетки. С другой стороны, таких диполей-зародышей, произвольно (тепловым образом) рождающихся в решетке реального кристалла, достаточно много, так что в объеме образца малые макроскопические поля  $\epsilon_{cr}$  от областей  $D$  взаимно уничтожаются. В противном случае кристаллы  $\text{LnF}_3$  имели бы сегнетоэлектрические свойства.

Подход, использованный для описания параметров, характеризующих кооперативные явления в „квазизжидкой“ решетке кристалла  $\text{LaF}_3$ , можно, по-видимому, применить ко всему ряду  $\text{LnF}_3$ , поскольку основное различие в решетках СИ-трифторидов — это некоторое (порядка 1–2%) уменьшение постоянных решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$  вдоль ряда. С другой стороны, проблема многочастичных (кооперативных) взаимодействий в СИ-проводниках с размытыми переходами может, по-видимому, иметь и другие решения.



Автор признателен д. ф.-м. н. Е.В. Чарной за внимание к работе и полезные обсуждения.

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

## Список литературы

- [1] *Tien C., Charnaya E.V., Sherman A.B.* // ФТТ. 2004. Т. 46. № 9. С. 1578–1580.
- [2] *Rhandour A., Reau J.M., Matar S.F.* et al. // Mat. Res. Bull. 1985. Vol. 20. P. 1309–1327.
- [3] *В.Ф. Криворотов, П.К. Хабибуллаев, А.А. Фридман* и др. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 875–879.
- [4] *Хабибуллаев П.К., Ферштат Л.Н., Алиев А.Э.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 2. С. 320–324.
- [5] *В.Ф. Криворотов, П.К. Хабибуллаев, А.А. Фридман* и др. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 10. С. 1263–1266.
- [6] *Алиев А.Э., Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 9. С. 1548–1553.
- [7] *Привалов А.Ф., Мурин И.В.* // ФТТ. 1999. Т. 41. № 9. С. 1616–1620.
- [8] *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. СПб. 2000. Т. 1. 614 с.
- [9] *Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И.* // УФН. 1982. Т. 136. № 4. С. 693–712. .
- [10] *Hiberman V.A.* // Phys. Rev. Lett. 1974. Vol. 32, P. 1000–1008.
- [11] *Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац.* Суперионные проводники. М.: Наука. 1992. 244 с.
- [12] *Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац.* // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 1977–1983.
- [13] *Чеботин В.Н., Цидильковский В.И.* // Электрохимия. 1980. Т. XVI. № 5. С. 651–656.
- [14] *Гуревич Ю. Я., Харкац Ю.И.* // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 1977–1983.
- [15] *Aniya M., Ichihara S.* // J. of Phys. and Chem. of Solids. 2005. Vol. 66. P. 288–291.
- [16] *Лидоренко Н.С., Зильберварг В.Е., Нагаев Э.Л.* // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. № 1. С. 180–188.
- [17] Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Под ред. К.К. Шварца. Рига: Зинатне. 1991. 382 с.
- [18] *Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И.* Итоги науки и техники. Сер. Химия твердого тела, Т. 4, М.: Изд-во ВИНТИ, 1987, 156 с.
- [19] *Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К., Шарипов Х.Т.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 6. С. 745–750.
- [20] MOPAC 2009, James J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://openmopac.net>.
- [21] *Кларк Т.* Компьютерная химия. Пер. с англ. М.: Мир. 1990. 385 с.
- [22] *Криворотов В.Ф., Нурждов Г.С., Фридман А.А., Чарная Е.В.* // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 1. С. 1–7.
- [23] *Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. Изд. МГУ. 1987. 274 с.
- [24] Координационная химия редкоземельных элементов. Изд.: МГУ. 1979. 224 с.
- [25] *Laiho R., Lakkisto M.* // Philosoph. Magasine B. 1983. Vol. 48. № 2. P. 203–206.
- [26] *Криворотов В.Ф., Нурждов Г.С.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 12. С. 58–62.
- [27] *Уваров Н.Ф., Болдырев В.В.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307–326.
- [28] *Воронин Б.М., Волков С.В.* // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 1. С. 54–56.
- [29] *Криворотов В.Ф.* // Дисс. канд. дис. Ташкент, 1989. 170 с.
- [30] *Жданов Г.С.* ФТТ. Изд. МГУ, 1962. 502 с.
- [31] *Желудев И.Г.* Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука. 1988. 462 с.
- [32] *Криворотов В.Ф.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 1. С.84–92.