

# Эффект кластеризации дефектов и транспортные свойства оксидных и фторидных ионных проводников со структурой флюорита. Квантовохимический подход

© В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: Veronika@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 17 ноября 2000 г.)

На базе неэмпирического метода ЛМТО в приближении сильной связи и полуэмпирического метода Хюккеля проведены систематические исследования влияния точечных дефектов на электронную структуру, химическую связь и ионную проводимость классических ионных проводников:  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ),  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Рассчитаны энергии образования и взаимодействия антифренкелевских дефектов. Обнаружен эффект кластеризации дефектов в этих соединениях. Наличием данного эффекта объясняются причины возникновения суперионного состояния и аномальное поведение физико-химических свойств данных твердых электролитов. Изучена природа нестабильности флюоритной структуры, предложены способы ее стабилизации. Исследованы механизмы и энергетика ионного транспорта в оксидных и фторидных проводниках со структурой флюорита.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 98-03-33188а).

Твердые электролиты, сочетающие высокую ионную проводимость с механической прочностью и упругостью твердого тела, представляют обширную группу проводников, имеющих исключительное научное и технологическое значение. Ионные проводники находят широкое применение в качестве химических источников тока, электрохимических сенсоров и датчиков [1–3], используются в различных оптоионных приборах [4].

Дальнейшие перспективы практического применения материалов на основе твердых электролитов определяются глубиной понимания природы формирования физико-химических свойств и нахождением возможностей их целенаправленного модифицирования. Решение подобных задач требует детального изучения электронной структуры и химической связи этих соединений. Исследования такого рода осуществлялись в течение нескольких десятилетий как экспериментальными, так и теоретическими методами [5–13]. Пониманию электронной структуры классических твердых электролитов во многом способствовали результаты рентгеноэмиссионной, рентгеноэлектронной и фотоэлектронной спектроскопии [5–7]. Однако описание электронной структуры ионных проводников все еще остается неполным. Известные из литературы квантовохимические расчеты направлены в основном на изучение электронного энергетического спектра проводников ( $\text{PbF}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  и др.) [8–13] и пока не дают ответа на вопрос о природе суперионного состояния.

Бурное развитие вычислительной техники в последнее десятилетие и появление ряда мощных вычислительных программ существенно расширили возможности вычислительных методов физики твердого тела в исследовании не только электронной структуры, но и важных физико-химических свойств твердых тел. Однако данная

методология практически не используется для анализа транспортных явлений и изучения природы проводимости в суперионных проводниках. Имеются лишь единичные примеры моделирования ионной проводимости и диффузии в твердых электролитах на базе *ab initio* методов [14].

В настоящей работе для анализа особенностей дефектной электронной структуры и химической связи ряда ионных проводников  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{Ca}_{1-x}\text{L}_x\text{F}_{2+x}$ , где  $\text{L} = \text{Yb}, \text{La}$ , и нахождения характеристик ионной проводимости (энергия образования и взаимодействия дефектов) используются неэмпирический линейный метод "muffin-tin" орбиталей в приближении сильной связи [15,16] и расширенный метод Хюккеля [17]. Совместное их применение позволяет исследовать влияние электронной структуры дефектов и их взаимодействий на транспортные свойства твердых электролитов, установить взаимосвязь между природой химических связей и спецификой дефектообразования, устойчивостью флюоритной структуры фторидных и оксидных проводников.

## 1. Кристаллическая структура

Высокие значения ионной проводимости твердых электролитов определяются особенностями их кристаллической структуры. В частности, структура флюорита оказывается удобной для быстрого ионного транспорта. Данная структура представляет собой суперпозицию двух кубических подрешеток, образованных катионами и анионами (рис. 1) [18,19]. Катионы располагаются в центрах кубов, образованных восемью анионами, и занимают места лишь в половине всех анионных кубов, образуя гранецентрированную кубическую решетку.

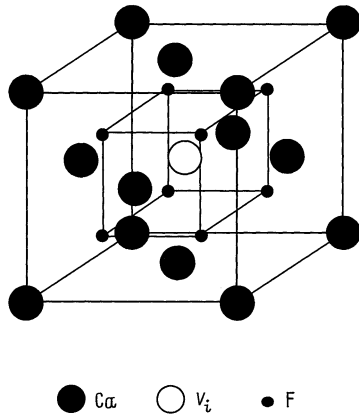


Рис. 1. Элементарная ячейка флюорита [7,8].

Элементарная ячейка флюорита состоит из четырех формульных единиц  $MF_2$ , где  $M$  — катион. Во флюоритной решетке можно выделить гранецентрированную кубическую подрешетку, образованную пустыми решеточными позициями (междоузлиями), по которым возможен быстрый ионный транспорт.

Яркими представителями класса соединений со структурой флюорита являются фториды щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) и  $PbF_2$ . Существование междоузельных ионов фтора в решетке этих соединений доказано опытами по дифракции нейтронов [20,21].

Среди оксидных ионных проводников со структурой флюорита особое место занимает  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . В настоящее время существует несколько структурных моделей  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , уточняющих его строение. Они основаны на различном расположении вакансий и распределении атомов кислорода в флюоритовой решетке [22]. В соответствии с моделью Силлена [23] шесть возможных позиций кислорода заняты, а две вакансии упорядочены в направлении  $\{111\}$ . Другая модель [24] учитывает высокую степень разупорядочения кислородной подрешетки. Авторы рассматривают статистическое заполнение всех восьми позиций кислорода с фактором заполнения  $3/4$ . В модели Виллуса [25] учитываются ангармонические колебания анионной подрешетки и четыре атома кислорода локализованы в положениях  $[x, x, x]$ , где  $x = 1/4 + \delta$ ,  $\delta = 0.066$ . В результате анионы статистически распределены по граням тетраэдра висмута с вероятностью заполнения  $3/16$ . Однако эксперимент не может дать однозначного ответа в пользу какой-либо из упомянутых моделей.

Другой обширный класс соединений со структурой типа флюорита — оксидные электролиты с примесным разупорядочением  $MO_2\text{-}M'\text{O}$ ,  $MO_2\text{-}M''O_3$ , где  $M = Zr, Hf, Ce$ ;  $M' = Ca, Ba, Sr$ ;  $M'' = Y, Sc$  и редкоземельные элементы (РЗЭ). Высокая ионная проводимость этих соединений обусловлена большой концентрацией вакансий кислорода, появляющихся при введении ионов, активирующих разупорядочение структуры флюорита [18,19,26].

## 2. Методы расчета

Известно, что основным фактором, определяющим ионную проводимость твердых электролитов, является наличие точечных дефектов, вызванных собственным или примесным разупорядочением структуры. Энергии образования и миграции таких дефектов в кристалле — важнейшие характеристики ионного транспорта [27–29]. При высоких концентрациях дефектов существенное влияние на изменение ионной проводимости может оказывать взаимодействие между ними [18,26]. Поскольку величины энергии образования, миграции и взаимодействия дефектов относительно малы для суперионных проводников (единицы, десятые электронвольта), требуются достаточно точные квантово-химические методы расчета полной энергии электронно-ядерной системы. Методы теории функционала электронной плотности (ФЭП) являются на данный момент наиболее подходящими для таких расчетов.

Полная энергия электронно-ядерной системы в основном состоянии в соответствии с теорией ФЭП имеет вид [30]

$$E(\rho) = T(\rho) + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}(\rho) + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r, \quad (1)$$

где  $T(\rho)$  — кинетическая энергия системы без учета электрон-электронного взаимодействия,  $E_{xc}$  — обменно-корреляционная энергия,  $v_{\text{ext}}$  — электростатический потенциал ядер (внешний потенциал).

Однако попытки проведения подобных расчетов встречаются с большими трудностями.

Во-первых, этому мешает разупорядоченность кристаллов с точечными дефектами. На базе теории ФЭП был разработан ряд методов и программ расчета электронной структуры разупорядоченных твердых тел [31], однако каких-либо систематических попыток вычисления полной энергии в данных методах пока не предпринималось. В связи с этим нами был использован метод суперячейки, позволивший применить зонные методы расчета электронной структуры, разработанные для периодических кристаллов.

Во-вторых, при движении ионов по кристаллу имеет место релаксация кристаллической структуры вблизи дефекта, учет которой сильно затрудняет оценки указанных характеристик проводимости. Мы пренебрегаем в наших расчетах релаксацией атомов вокруг дефектов. Оправданием этому может служить тот факт, что без учета релаксации мы получаем расчетные данные, воспроизводящие тенденции, наблюдаемые в эксперименте, т.е. погрешности из-за неучета релаксации являются систематическими.

При расчете электронной структуры и полной энергии мы использовали один из наиболее быстрых

Таблица 1. Параметры ЛМТО-расчетов: состав расчетной ячейки; набор атомных орбиталей

Кристалл (пр. гр.)	Константы решетки, Å	Состав расчетной ячейки	Атомные орбитали	$N_k$
CaF <sub>2</sub> ( <i>Fm3m</i> )	$a = 5.45$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ca <sub>8</sub> F <sub>16</sub> E <sub>8</sub>	4s(4p, 3d)-Ca 2p(2s, 3d)-F s(p, d)-E	64
SrF <sub>2</sub> ( <i>Fm3m</i> )	$a = 5.78$	Sr <sub>8</sub> F <sub>16</sub> E <sub>8</sub>	5s(5p, 4d)-Sr	64
BaF <sub>2</sub> ( <i>Fm3m</i> )	$a = 6.18$	Ba <sub>8</sub> F <sub>16</sub> E <sub>8</sub>	6s(6p, 5d)-Ba	64
PbF <sub>2</sub> ( <i>Fm3m</i> )	$a = 5.93$	Pb <sub>8</sub> F <sub>16</sub> E <sub>8</sub>	6s, 6p(5d)-Pb	64
$\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>Fm3m</i> )	$a = 5.66$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Bi <sub>4</sub> O <sub>6</sub> E <sub>4</sub> <sup>*</sup> Bi <sub>4</sub> O <sub>6</sub> E <sub>6</sub> <sup>**</sup>	6s, 6p(6d, 5f)-Bi 2p(3s, 3d)-O	64
0.875 ZrO <sub>2</sub> –0.125 CaO ( <i>Fm3m</i> )	$a = 5.129$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Zr <sub>7</sub> CaO <sub>15</sub> E <sub>9</sub>	5s, 5p, 4d(4f)-Zr 2p(3s, 3d)-O 4s(4p, 3d)-Ca	64
0.75 ZrO <sub>2</sub> –0.25 YO <sub>1.5</sub>	$a = 5.129$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Zr <sub>6</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>15</sub> E <sub>9</sub>	5s, 5p, 4d(4f)-Zr 2p(3s, 3d)-O 5s, 4d(5p)-Y	64

\* Состав расчетной ячейки для  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в модели Виллиса.

\*\* Состав для расчетной ячейки для  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в модели Силлена.

В скобках представлены орбитали атомов, которые не включались в базис блоховских функций и учитывались при построении матрицы гамильтониана посредством методики "down-folding" [36], основанной на теории возмущений Левдина [37];  $N_k$  — количество  $k$ -векторов на неприводимую зону Бриллюэна.

ствующих и достаточно точных методов теории функционала электронной плотности — линейный метод "muffin-tin"-орбиталей в приближении атомных сфер (ЛМТО–ПАС) в варианте орбиталей сильной связи (ЛМТО–СС) [15,16,32–35]. Работы [32–35] содержат подробное описание математических основ метода, поэтому остановимся лишь на тех деталях расчетов, которые допускают возможность выбора в рамках имеющихся компьютерных программ, а также влияют на точность получаемых результатов. Оптимальные параметры расчета представлены в табл. 1.

Для описания электронной структуры кристаллов с дефектами мы использовали ромбоэдрическую суперячейку, полученную путем двукратных трансляций примитивной ячейки вдоль примитивных векторов ГЦК-структуры флюорита. Атомный базис суперячейки Me<sub>8</sub>F<sub>16</sub>, Me = Ca, Sr, Ba, Pb, Zr достаточно велик, чтобы обеспечить возможность изучения характеристик ионной проводимости в зависимости от концентрации дефектов, от расстояния между ними и степени их плотноупакованности. В наших расчетах в междоузлия вводились пустые сферы (так называемые экстрасферы — E) с базисом орбиталей, вычисляемых самосогласованным образом. Необходимость введения экстрасфер объясняется тем обстоятельством, что метод ЛМТО–ПАС был развит (и дает наиболее точные результаты) для плотноупакованных кристаллов. С учетом введения экстрасфер состав расчетной суперячейки меняется на восемь пустых сфер — Me<sub>8</sub>F<sub>16</sub>E<sub>8</sub>.

На точность ЛМТО-расчетов наряду с размером суперячейки существенно влияет выбор радиусов атомных

Таблица 2. Атомные параметры, использованные в расчетах по методу Хюккеля: потенциалы ионизации валентных орбиталей  $H_{ii}$ , показатели экспонент  $\xi_i$  и весовые коэффициенты  $C_i$  при экспонентах в выражениях для атомных орбиталей слетеровского типа

Атом	Орбиталь	$H_{ii}$ , eV	$\xi_1$ ( $C_1$ )	$\xi_2$ ( $C_2$ )
O	2s	32.30	2.275	—
	2p	14.80	2.275	—
F	2s	40.00	2.425	—
	2p	18.10	2.425	—
Ca	4s	7.00	1.20	—
	4p	4.00	1.20	—
Sr	5s	6.62	1.214 (1.00)	—
	5p	3.92	1.214 (1.00)	—
	5s	8.94	1.63 (1.00)	—
Y	5p	6.00	1.61 (1.00)	—
	4d	10.26	3.59 (0.6114)	1.36 (0.6010)
	5s	8.00	1.817 (1.00)	—
Zr	5p	5.40	1.777 (1.00)	—
	4d	10.20	3.836 (0.6224)	1.506 (0.57822)
Pb	6s	15.00	2.35 (1.00)	—
	6p	20.00*	—	—
		8.00	2.06 (1.00)	—
13.00*	—	—		
Bi	6s	15.19	2.560 (1.0)	—
	6p	7.79	2.072 (1.0)	—

\* Скорректированные в соответствии с ЛМТО-расчетами зонной структуры кристалла PbF<sub>2</sub> потенциалы ионизации.

сфер. Исходные радиусы атомных сфер определялись из условия заполнения этими сферами объема бездефектного кристалла по автоматической процедуре, описанной в [38]. Существенную роль в получении достаточно точных результатов по энергии образования дефектов играет правильный выбор радиусов экстрасфер и реальных атомов, которые обмениваются местами, образуя дефект. Мы полагали, что реальный атом, занимающий позицию экстрасферы, приобретает ее радиус и наоборот, тогда как радиусы атомов и экстрасфер, не участвующих в образовании дефектов, остаются неизменными. Известно, что в методе ЛМТО погрешности, связанные с перекрыванием атомных сфер, возрастают пропорционально кубу перекрывания [39]. Поскольку в нашей работе анализируются разности полной энергии идеального кристалла и кристалла с дефектом, применение указанной схемы вычисления атомных радиусов позволяет минимизировать ошибки, связанные с перекрыванием. Использование других способов определения атомных радиусов для кристаллов с дефектами приводит к значениям энергий образования дефектов, в 2–3 раза превышающим приводимые далее, хотя тенденции изменения экспериментальных значений энергии образования дефектов воспроизводятся правильно.

Анализ характеристик химической связи выполнен в рамках полуэмпирического расширенного метода Хюккеля в кластерном и зонном приближении [40]. Стандартные значения параметров расчета табулированы в [41] и представлены в табл. 2.

### 3. Электронная структура, химическая связь и транспортные свойства фторидов ЦЗЭ и фторида свинца с антифренкелевскими дефектами

3.1. Электронное строение и характеристики ионной проводимости. Рассчитанная электронная структура фторидов ЦЗЭ и  $\text{PbF}_2$ , идеальных и с дефектами Френкеля, обсуждалась подробно нами в работе [42]. В соответствии с результатами ранее выполненных исследований валентная зона состоит главным образом из  $2p$ -состояний фтора с малыми примесями виртуальных  $s$ -состояний ЦЗЭ. Валентная зона отделена запрещенной щелью от пустой зоны проводимости, образованной в основном  $s$ -состояниями ЦЗЭ. При переносе фтора в октаэдрическое междуузлие (образование антифренкелевского дефекта) в запрещенной щели появляется очень узкая зона состояний дефекта. При малом сдвиге междуузельного атома фтора в сторону одного из ближайших узельных атомов фтора флюорита данная зона расщепляется в ряд квазимолекулярных уровней, определяющих наличие оптических и ЭПР-спектров  $H$ -центров (молекулярный ион  $\text{F}_2^-$  с ориентацией вдоль направления [111]) (табл. 3). При перемещении в октаэдрическое междуузлие атома ЦЗЭ (образование френкелевского дефекта — ФД) квазиатомных уровней

**Таблица 3.** Энергии оптических возбуждений для  $H$ -центра в  $\text{CaF}_2$  согласно ЛМТО-расчетам

Расчетная энергия возбуждения, eV	Тип перехода	Экспериментальная энергия возбуждения, eV [43]
1.77	$\pi_u \rightarrow \sigma_u$	1.65
3.34, 3.20 3.78	$\pi_g \rightarrow \sigma_u$ $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$	3.87

**Таблица 4.** Энергии образования дефектов в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{PbF}_2$

Энергия, eV		$\text{CaF}_2$	$\text{SrF}_2$	$\text{BaF}_2$	$\text{PbF}_2$
Образования АФД	Теория	4.37	3.57	2.55	2.58 (1.82)
	Эксперимент	2.2–3.1	1.7–2.3	1.6–1.9	1.1
Образования АФД	Теория	9.47	8.56	4.40	9.79
	Эксперимент	6.0	—	—	—

не возникает, но происходит изменение ширины валентной и запрещенной зон.

Энергетические эффекты образования френкелевских и антифренкелевских дефектов, определенные по перемещению в октаэдрическое междуузлие лишь одного атома, характеризуются данными, приведенными в табл. 4. Скомпилированные в основном в [18] экспериментальные данные различаются в зависимости от деталей эксперимента. Однако существует общая тенденция плавного понижения энергии образования антифренкелевских дефектов (АФД) от  $\text{CaF}_2$  к  $\text{BaF}_2$  и далее резкого уменьшения к  $\text{PbF}_2$ . Расчетные значения АФД завышены, но воспроизводят данную тенденцию. Слишком высокое расчетное значение энергии образования АФД для  $\text{PbF}_2$  объясняется далее. Скорректированное с учетом особенностей химической связи значение энергии образования АФД в  $\text{PbF}_2$ , приведенное в скобках, также соответствует имеющейся тенденции. По энергии образования ФД имеются экспериментальные данные 6.0 eV лишь для  $\text{CaF}_2$  [18]. И расчетные, и экспериментальные данные указывают на доминирующую роль образования АФД, что соответствует устоявшимся представлениям об ионном транспорте в данном классе соединений [2,3,18].

3.2. Эффект кластеризации антифренкелевских дефектов. Совместное использование первопринципного метода ЛМТО–СС и метода суперячейки позволило нам обнаружить взаимодействие между дефектами при их больших концентрациях, достигаемых в суперионном состоянии. Во-первых, мы исследовали взаимодействие между двумя АФД на кратчайшем расстоянии и всеми возможными ориентациями спаренных с ними анионных вакансий. Во-вторых, вычислили энергии образования АФД для некоторых конфигураций из трех и пяти АФД на ячейку.

**Таблица 5.** Зависимость энергии образования АФД от пространственной конфигурации и числа АФД на суперячейку для CaF<sub>2</sub>

Число дефектов	Конфигурация *	Расстояние между дефектами *	Энергия образования АФД, eV
Два АФД	(1/2, 1/2, 1/2)	$\sqrt{2}/2$	3.36
	(1/2, 0, 0)	1	4.26
	(0, 1/2, 0)		
	(0, -1/2, 0)	$\sqrt{6}/2$	4.47
	(1/2, 1/2, 1/2)		
	(-1/2, 0, 0)		
	Три АФД	(1/2, 1/2, 1/2)	$\sqrt{2}$
(3/2, 1/2, 3/2)		$\sqrt{3}$	4.25
(1/2, 1/2, 1/2)			
(-1/2, -1/2, -1/2)		$\sqrt{2}/2$	3.68
(0, 0, 1/2), (0, 1/2, 0)			
Пять АФД	(1/2, 0, 0)(0, 1/2, 0)	$\sqrt{2}/2, \sqrt{6}/2$ (2)**	3.94
	(-1/2, -1/2, -1/2)	$\sqrt{2}/2$ (8), 1 (2)	3.21
(0, 0, 1/2)(0, 1/2, 0)			
(1/2, 0, 0)(0, 0, 1/2)			
Пять АФД	(-1/2, 0, 0)	$\sqrt{2}/2$ (6), $\sqrt{6}/2$ (3), $\sqrt{3}$	3.65
	(-1/2, 0, 0)(0, -1/2, 0)		
	(0, 0, -1/2)		
	(1/2, 1/2, 1/2)		
	(-1/2, -1/2, -1/2)		

\* В единицах периода решетки CaF<sub>2</sub>  $a = 5.45 \text{ \AA}$ .

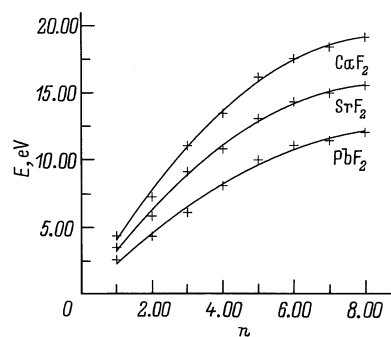
\*\* В скобках отмечена кратность появления указанного расстояния между дефектами.

Минимальная полная энергия для CaF<sub>2</sub> наблюдается при минимальном удалении междоузельного атома фтора F<sub>i</sub> от его вакансии V, т.е. АФД существует в виде диполя V–F<sub>i</sub>. С другой стороны, при разных конфигурациях двух АФД и фиксированном расстоянии V–F<sub>i</sub> изменение полной энергии суперячейки сравнительно мало. Следовательно, взаимодействие между узельными вакансиями — второстепенный эффект. Во всех последующих исследованиях априорно учитывался обнаруженный эффект короткодействующего притяжения между междоузельным ионом фтора и вакансией.

Результаты исследования изменения энергии взаимодействия между АФД в зависимости от расстояния и числа АФД на суперячейку на примере CaF<sub>2</sub> приведены в табл. 5. При увеличении расстояния между двумя АФД до параметра решетки  $a$  энергия образования АФД повышается примерно на 1 eV, что можно рассматривать как признак наличия короткодействующего притяжения между АФД (кластеризации), экспериментально обнаруженного в работах [44–46]. Короткодействующее притяжение между дефектами наблюдается также для трех и пяти АФД на ячейку. Для одного и того же количества дефектов на ячейку минимум энергии образования одного АФД соответствует конфигурации с наиболее плотной упаковкой АФД.

Из табл. 5 видно, что понижение энергии образования АФД имеет место не только при минимальном расстоянии между дефектами, но и при повышении числа де-

фектов на суперячейку. Мы исследовали этот эффект для CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub> для наиболее плотных конфигураций расположения дефектов. На рис. 2 приведены значения суммарной энергии образования дефектов в зависимости от их числа  $n$ . Кривые были аппроксимированы полиномом второй степени  $An^2 + Bn + C$ . Из рис. 2 видно, что данное простое приближение является весьма хорошим и обеспечивает малое среднеквадратичное отклонение от результатов расчета (0.5387 для CaF<sub>2</sub>, 0.4890 для SrF<sub>2</sub>, 0.6273 для PbF<sub>2</sub>). Из данных кривых следует понижение энергии образования одного дефекта с ростом числа дефектов  $n$ . Ранее наличие такого эффекта постулировалось в квазихимической теории перехода в суперионное



**Рис. 2.** Зависимость суммарной энергии образования дефектов  $E(n)$  от числа дефектов на суперячейку  $n$ . Кривые аппроксимированы полиномом второй степени  $E = An^2 + Bn + C$ .

состояние [1,3,4]. 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 проводников. Наша работа является, вероятно, первой, в которой существование этого эффекта подтверждается первопринципными расчетами электронного строения.

В квазихимической теории Хюбермана–Гуревича считается, что зависимость энергии образования АФД от их относительной концентрации  $x$  имеет вид [47–50]

$$E = N(\omega x - \lambda x^2/2), \quad (2)$$

$x = n/N$ ,  $N = 16$  — число узлов фторной подрешетки,  $n$  — число энергетически эквивалентных междоузельных позиций. Пренебрегая малым  $C$  в аппроксимации  $E(n) = An^2 + Bn + C$ , получаем, что  $\omega = B$ ,  $\lambda = 2NA$ .

Поскольку зависимости энергии образования АФД  $E(n)$  хорошо аппроксимируются полиномом  $An^2 + Bn + C$ , можно вычислить основные параметры квазихимической теории перехода в суперионное состояние: энергию образования изолированного дефекта  $\omega$  и энергию взаимодействия между парой дефектов  $\lambda$  (табл. 6). Хотя величины  $\lambda$ ,  $\omega$  несколько завышены по сравнению с экспериментальными значениями, тем не менее их отношение разумно и позволяет в рамках квазихимической теории определять параметры  $\chi$  и  $\lambda$  из следующих равенств:

$$\lambda/\omega = (\lambda_{\text{calc.}}/\omega_{\text{calc.}}), \quad (3)$$

$$\ln \chi = 13.066(\omega_{\text{calc.}}/\lambda_{\text{calc.}}) - 4.362, \quad (4)$$

где отношение  $\lambda_{\text{calc.}}/\omega_{\text{calc.}}$  вычислено на основе результатов первопринципных ЛМТО-расчетов, а  $\lambda$ ,  $\chi$  — параметры квазихимической теории, энергия взаимодействия и функция частот колебаний соответственно, которые трудно определить экспериментально. С учетом найденных параметров теории  $\chi$ ,  $\lambda$  ( $\lambda = (\lambda_{\text{calc.}}/\omega_{\text{calc.}})\omega_{\text{exp.}}$ ) и основного уравнения квазихимической теории Чеботина–Цидильковского, адаптированной к соединениям со структурой флюорита [50], имеем

$$G/N = (\omega x - \lambda x^2/2) + kT \left\{ 2x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + (0.5-x) \ln(0.5-x) - x \ln \chi + 1/2 \ln 2 \right\}, \quad (5)$$

где  $G$  — термодинамический потенциал кристалла, рассчитаны температуры фазовых переходов в суперионное состояние во фторидах кальция и свинца. Температура фазового перехода для  $\text{PbF}_2$  составила 731 К, для  $\text{CaF}_2$  отвечает диапазону от 1440 до 1450 К и удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением 705 и 1430 К соответственно [51].

Из наших расчетов следуют также некоторые выводы о природе взаимодействия между АФД. Вычисленные

**Таблица 6.** Результаты аппроксимации зависимости энергии образования дефектов от их числа

Параметры	$\text{CaF}_2$	$\text{SrF}_2$	$\text{PbF}_2$
$A = \lambda/2N$	−0.255	−0.214	−0.135
$B = \omega, \text{eV}$	4.43	3.67	2.60
$C$	−0.05	−0.21	−0.094
$\lambda, \text{eV}$	8.32	6.84	4.31

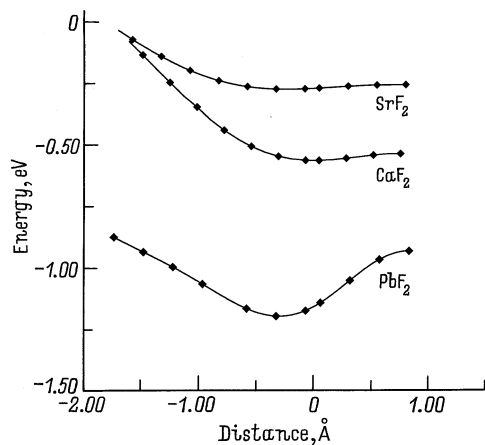
значения энергии одиночного дефекта  $\omega$ , приведенные в табл. 6, на 0.05–0.1 eV выше значений энергии образования одного АФД на суперъячейку из табл. 1. Это показывает, что при  $n = 1$  дефекты, расположенные в соседних суперъячейках, взаимодействуют между собой с энергией не более 0.1 eV. Из малости данного взаимодействия следует, что удаленные друг от друга дефекты взаимодействуют слабо, и главной причиной понижения энергии образования АФД по мере роста их концентрации является отмеченное выше взаимодействие между АФД на кратчайшем расстоянии. Чтобы выяснить природу данного взаимодействия, мы выполнили также расчет ковалентной составляющей энергии химической связи по методике, описанной в [52]. Прочность химической связи по предложенной авторами работ схеме [52] определяется для пары атомов  $R$  и  $R'$  как

$$U_{RR'} = \int_{\epsilon_F}^{\epsilon} d\epsilon \sum_{l,m \in R} \sum_{l',m' \in R'} H_{Rlm,R'l'm'} D_{Rlm,R'l'm'}(\epsilon). \quad (6)$$

Здесь  $H_{Rlm,R'l'm'}$  — матричные элементы гамильтониана, а  $D_{Rlm,R'l'm'}$  — элементы матрицы плотности. Орбитали с квантовыми числами  $l, m$  принадлежат атому  $R$ , а орбитали с квантовыми числами  $l', m'$  — атому  $R'$ , интегрирование проводится во всем энергетическом диапазоне валентных состояний до уровня Ферми.

Полученное для  $\text{CaF}_2$  значение ковалентной составляющей химической связи, 0.0015 eV, показывает, что данное взаимодействие нельзя рассматривать как появление виртуальной химической связи, возникающей между АФД при высоких температурах. С другой стороны, при рассмотрении разных компонент полной энергии нам не удалось выявить какой-либо один компонент (маделунговская энергия, кулоновская энергия валентной оболочки и др.), изменение которого определяло бы взаимодействие между ближайшими АФД. По-видимому, данное взаимодействие является результатом изменения всей совокупности кулоновских и обменно-корреляционных взаимодействий в результате поляризации электронной плотности при помещении АФД на кратчайшее расстояние друг от друга.

**3.3. Особенности химической связи.** Анализ природы химической связи позволил установить особенности дефектообразования в простых и двойных фторидах ШЦЭ и  $\text{PbF}_2$ . Результаты расчетов ковалентной

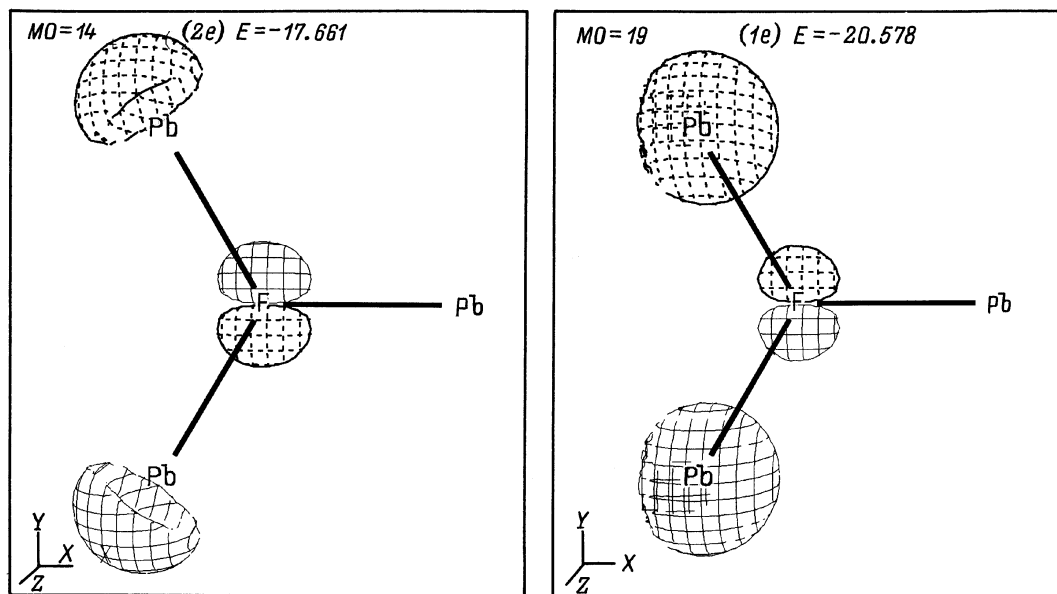


**Рис. 3.** Зависимость полной энергии кластера  $(Me_4F)^{3+}$ ,  $Me = Ca, Sr, Pb$  при движении иона фтора из центра тетраэдра  $Me_4$  к октаэдрическому междузлию в флюоритной структуре.

составляющей химической связи по ранее упомянутой схеме (формула (4)) показали, что химическая связь во фторидах ШЗЭ является в основном ионной. Ковалентная составляющая энергии связи пары, в частности  $Sr-F$ , равна только  $0.028 \text{ eV}$ . Особый случай —  $PbF_2$ . При незначительной ковалентной составляющей связи  $Pb-Pb$  ковалентная доля энергии связи  $Pb-F$  равна  $0.58 \text{ eV}$ . Существенный вклад ковалентной составляющей химической связи  $Pb-F$  в  $PbF_2$  оказывает влияние на геометрию АФД. Это следует из данных работы [53], в которой методом нейтронной дифракции авторы определяли изменение степени заполнения ионами фтора узлов и междузлий при температу-

рах перехода в суперионное состояние. Было показано, что ионы фтора во фториде свинца заселяют преимущественно не октаэдрические междузлия, как это имеет место в  $CaF_2, SrF_2$ , а тригональные междузлия, т.е. центры граней тетраэдра  $FMe_4$ . Степень заполнения тригональных междузлий резко возрастает с началом перехода в суперионное состояние при температуре около  $770 \text{ K}$  и аномально велика ( $0.38$ ) при  $1023 \text{ K}$ . Степень заполнения октаэдрических междузлий в 2–3 раза ниже. Это позволяет считать, что в случае  $PbF_2$  энергия образования АФД с атомом фтора в тригональном междузлии должна быть при температурах перехода в суперионное состояние на несколько сотых электронвольта ниже, чем для дефекта в октаэдрическом междузлии.

В связи с указанными эффектами было целесообразно выполнить расчеты изменения полной энергии при движении атомов фтора из их нормальных положений в направлении через тригональные позиции к октаэдрическим междузлиям. Это, однако, невозможно сделать в рамках метода ЛМТО–ПАС как из-за плохой сходимости процессов самосогласования при некоторых положениях атомов фтора, так и из-за погрешностей, связанных с перекрыванием атомных сфер. Поэтому мы выполнили модельные несамосогласованные расчеты расширенным методом Хюккеля. Изучалось изменение суммарной одноэлектронной энергии кластеров ближайшего окружения атома фтора  $(Pb_4F)^{3+}$  при движении атома фтора из центра тетраэдра ( $0.9 \text{ Å}$ ) через центр грани  $Pb_3$  ( $0 \text{ Å}$ ) и далее к октаэдрическому междузлию ( $-1.7 \text{ Å}$ ) (рис. 3). Подобные нестрогие расчеты не включают в себя ряд важных взаимодействий, таких как электростатическое



**Рис. 4.** Псевдопространственное изображение связывающей и антисвязывающей МО кластера  $FPb_4$  в плоскости  $Pb_3$ .

взаимодействие ионных зарядов и отталкивание атомных остовов. Тем не менее расчеты указывают на наличие минимума полной энергии на кривой ее зависимости от координаты движения вдоль указанного пути вблизи тригонального междоузлия. Имеется также качественное соответствие с экспериментальными данными [54,55]. Для  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  минимум неглубок, что отвечает наличию лишь ангармоничности колебаний атомов фтора относительно их нормальных тетраэдрических положений, тогда как для  $\text{PbF}_2$  он заметно глубже, что отвечает сдвигу в тригональное положение при высоких температурах. Таким образом, частичная ковалентность химической связи способствует данному сдвигу, выраженному значительно сильнее для  $\text{PbF}_2$ .

Частично ковалентный характер химической связи  $\text{Pb}-\text{F}$ , реализуемый при тригональном положении иона фтора, выявляется при построении карт молекулярных орбиталей (МО). На рис. 4 приведены псевдопространственные изображения МО кластера  $\text{FPb}_4$  в плоскости  $\text{Pb}_3$ , осуществляющих связывание и антисвязывание атомов свинца с ближайшими атомами фтора в тригональном междоузлии. Как орбиталь  $1e$ , так и ее антисвязывающий партнер  $2e$  содержат в основном вклады от  $2p\text{F}$ -атомных состояний и от  $6s$ -орбиталей атомов свинца. Однако если  $6s$ -вклады в орбиталь  $1e$  сохраняют сферическую симметрию, то вид  $2e$ -орбиталей указывает на примешивание  $6p$ -орбиталей, которое уменьшает эффективность  $6s\text{Pb}-2p\text{F}$ -антисвязывания. Таким образом, химическая связь в треугольнике  $\text{FPb}_3$  может быть описана как  $s\text{Pb}-p\text{F}$ -связывание–антисвязывание, не скомпенсированное за счет  $6p\text{Pb}-2p\text{F}$ -гибридизации.

С учетом рассмотренных выше особенностей дефектообразования для  $\text{PbF}_2$  была пересчитана энергия образования АФД при перемещении атома фтора в тригональную позицию. Она составила 1.82 eV, что значительно ниже первоначально вычисленной величины 2.58 eV (табл. 2). Вновь полученная энергия образования АФД находится в хорошем соответствии с экспериментальной тенденцией понижения данной величины в ряду  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ .

Эффекты ковалентности оказываются существенными не только для простых фторидов. Известно, что во фторидах ШЦЭ, допированных иттрием и РЗЭ, имеет место кластеризация трехвалентных примесей с образованием дефектных областей. Согласно результатам работ [44–46,56], в случае допирования фторидов ШЦЭ иттрием и тяжелыми РЗЭ образуется ряд кластеров с центром в узле октаэдрической симметрии, тогда как при допировании легкими РЗЭ образуется набор кластеров с центром в узле тетрагональной симметрии. Из кристаллографических исследований [57,58] следует, что дополнительные ионы фтора, связанные с трехвалентными примесями, занимают не октаэдрические междоузлия при допировании иттрием и тяжелыми РЗЭ, а локализованы на бинарных осях симметрии, тогда как при допировании легкими РЗЭ они занимают положения на тройных осях.

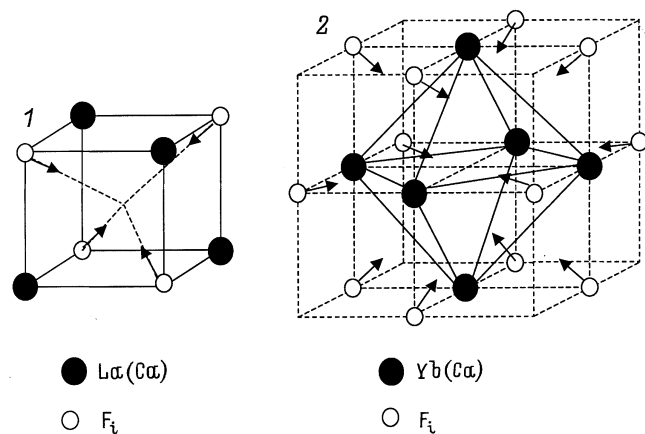


Рис. 5. Кластер 1 моделирует ситуацию, наблюдаемую для легких РЗЭ, кластер 2 — для тяжелых РЗЭ.

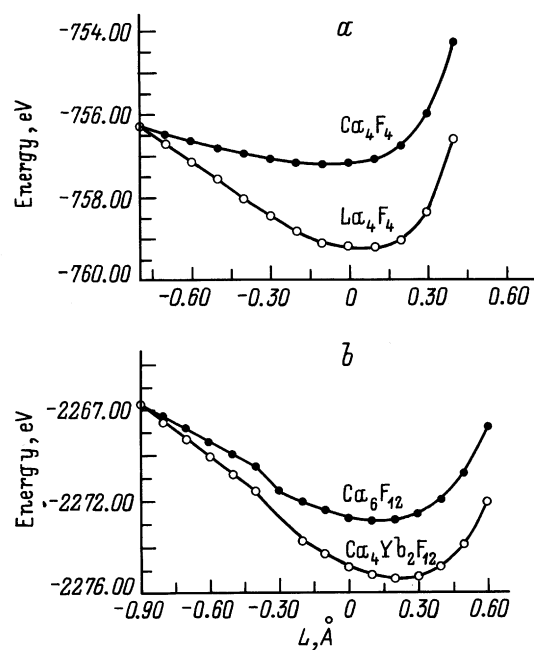


Рис. 6. Зависимость полной энергии кластеров 1 и 2 соответственно при перемещении междоузельных атомов фтора вдоль осей третьего (а) и второго порядков (б).

Можно предположить, что данные эффекты являются результатом нестабильности междоузельных атомов фтора в присутствии РЗЭ относительно сдвига из октаэдрической позиции в тригональную и бинарную. Мы проверили данное положение, выполнив ряд кластерных расчетов по методу Хюккеля. Изучалось изменение полной энергии кластеров, указанных на рис. 5, при перемещении междоузельных ионов фтора вдоль указанных направлений (рис. 6). Для сравнения аналогичные расчеты проводились и для кластеров, содержащих только ШЦЭ.

Графики изменения полной энергии кластеров при движении ионов фтора вдоль направлений, указанных



стрелками, показывают, что при замещении атомов кальция на атомы лантана или РЗЭ наблюдается углубление минимума на кривых вблизи бинарной или тригональной позиции, что соответствует указанным выше экспериментальным данным. Показатели заселенности связи по Малликену для связей Ca–F равны 0.08 для положения фтора в тригональной позиции и 0.134 для положения на бинарной оси, что заметно ниже, чем аналогичные показатели для связей La–F — 0.146, и Yb–F — 0.263. Таким образом, в двойных фторидах ШЗЭ эффекты ковалентности также являются ответственными за наблюдаемую в эксперименте координацию междоузельных ионов фтора.

#### 4. Квантовохимическое моделирование электронной структуры и ионной проводимости $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Результаты структурного моделирования хорошо известного ионного проводника  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  позволили нам изучить особенности его электронной структуры и выбрать модель, хорошо описывающую его кристаллическую структуру.

При выполнении неэмпирических расчетов по модели Силлена две вакансии кислорода размещали вдоль кристаллографических осей  $\{111\}$ . В модели Виллиса шесть атомов кислорода разместили случайным образом по 32 свободным позициям в структуре флюорита при смещении атомов кислорода в направлениях к центрам граней тетраэдров  $\text{Bi}_4$ .

Полная плотность состояний в  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  для модели Силлена и модели Виллиса представлена на рис. 7. Наблюдается четкое разделение электронного энергетического спектра на три зоны для модели Виллиса (рис. 7, b). Низкоэнергетической зоне (около  $-12.5$  eV) соответствуют  $6s$ -состояния Bi. Плотность состояний в диапазоне энергий от  $-8$  до  $-3$  eV построена из  $2p\text{-}6p\text{Bi}$  гибридных состояний. Зона проводимости имеет металлический характер и состоит в основном из  $p$ -состояний Bi. Валентная зона оксида висмута полностью заполнена. Анализ расчетных данных показывает, что модель Виллиса точнее описывает кристаллическую структуру  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , чем модель Силлена. Во-первых, в электронном энергетическом спектре  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  по модели Виллиса присутствует полупроводниковая щель, наличие которой объясняется статистическим распределением

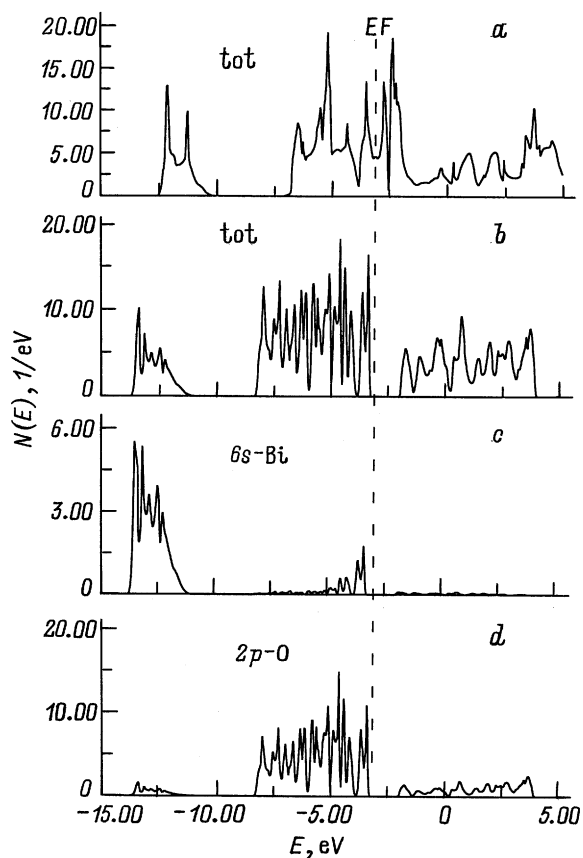


Рис. 7. Полная и частичная плотность состояний  $N(E)$   $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  по модели Виллиса (a) и Силлена (b, c, d).

кислорода по решетке и повышением гибридизации атомных орбиталей висмута и кислорода при смещении кислорода из центра тетраэдра  $\text{Bi}_4$  в тригональные позиции. Во-вторых, полная энергия кристалла при расположении атомов кислорода в тригональных позициях значительно ниже, чем энергия кристалла с распределением кислорода по октаэдрическим и тетраэдрическим междоузлиям. Модель Виллиса не противоречит также традиционным представлениям о сверхпроводящих фазах. Высокая ионная проводимость этих фаз определяется присутствием достаточно большого количества пустых позиций с низкими потенциальными барьерами миграции.

Наряду с исследованием электронной структуры кубического оксида висмута был выполнен анализ химической связи для  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  фаз с помощью метода Хюккеля. Оценки средней заселенности перекрывания связей Bi–Bi и Bi–O по Малликену приведены в табл. 7. Результаты расчетов показывают, что основные взаимодействия в фазах оксида висмута осуществляются за счет ковалентных связей Bi–O. Средняя заселенность связи Bi–O в ряду  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  постепенно уменьшается и оказывается минимальной для флюоритоподобной структуры оксида висмута. Минимальная заселенность перекрывания связи висмут–кислород в  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  соответствует подвижности

Таблица 7. Средняя заселенность перекрывания связей в  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Фаза	Заселенность связи	
	Bi–O	Bi–Bi
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0.15	0.05
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0.14	0.01
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0.07	0.00

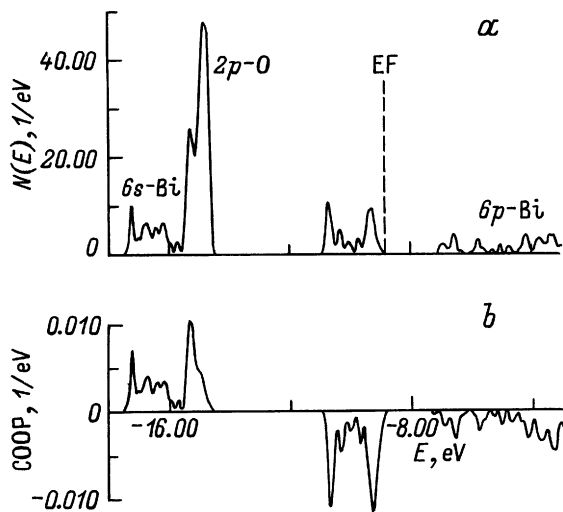


Рис. 8. Полная плотность состояний ( $N(E)$ ) (а) и малликовская заселенность перекрытия (COOP) связи Bi–O (b).

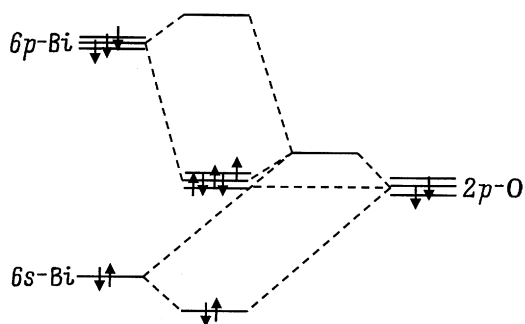


Рис. 9. Схема образования гибридных связей в трехуровневой системе  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

кислорода в структуре кубического оксида висмута, т.е. высокой ионной проводимости. Ковалентная составляющая связи Bi–Bi во всех модификациях оксида висмута практически отсутствует.

Результаты анализа электронной структуры и химической связи были использованы для исследования возможных моделей проводимости в кубическом оксиде висмута. В флюоритоподобной структуре  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  возможны два механизма миграции ионов кислорода с учетом модели Виллиса: через центры тетраэдров  $\text{Bi}_4$  и октаэдров  $\text{Bi}_6$  или через тетраэдры и тригональные пирамиды, минуя октаэдрические междоузлия. Предпочтительность того или иного механизма оценивалась по разнице полных энергий идеального кристалла и кристалла с атомом кислорода, смещенным в окта- или тетрамеждоузлия. Расчеты показали, что при перемещении атома кислорода в тетраэдрические междоузлия полная энергия кристалла меняется на 0.7 eV, а в случае октаэдрических междоузлий — на 3.2 eV. Можно предположить, что миграция ионов кислорода будет проходить через тетраэдрические

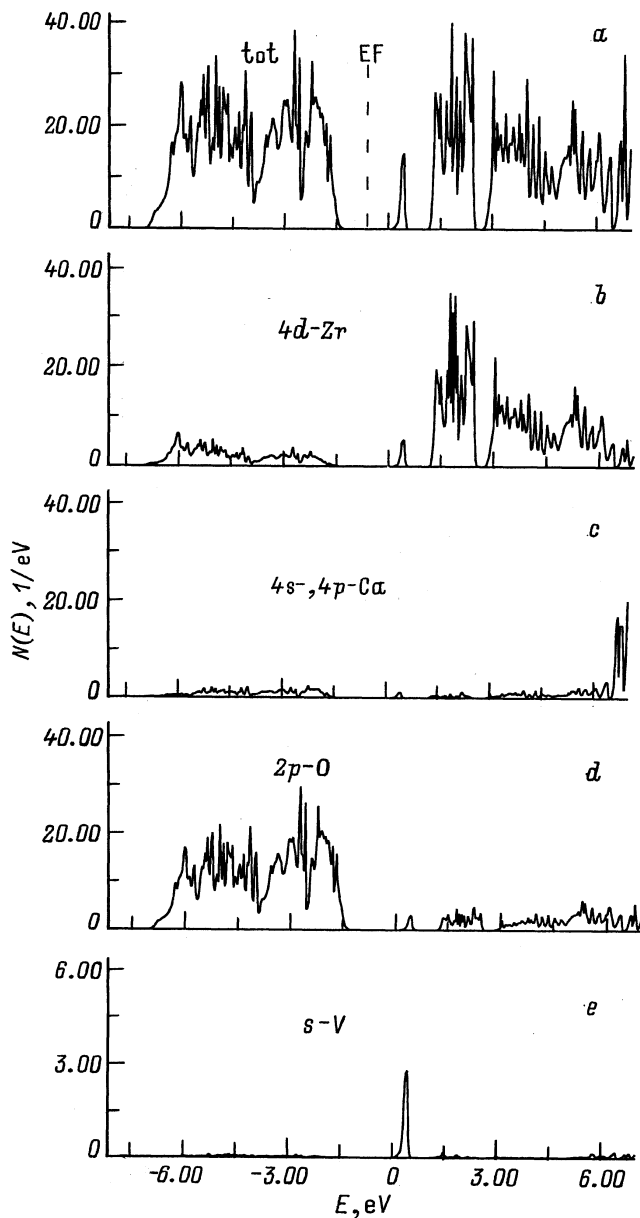
пустоты в структуре флюорита, а не по октаэдрическим позициям.

Анализ кривых заселенностей перекрытия связи Bi–O по Малликену (рис. 8) и схемы образования химической связи (рис. 9) в  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  позволил объяснить неустойчивость флюоритной структуры твердого электролита. Потолок верхней заполненной полосы (рис. 8) определяется нескомпенсированным антисвязыванием  $6s$ -,  $6p\text{-Bi}$ - и  $2p\text{-O}$ -состояний. Антисвязывающий характер гибридизации  $6s$ -,  $6p$ -состояний Bi и  $2p$ -состояний O приводит к ослаблению взаимодействий Bi–O. При введении двухзарядовых катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и др.) антисвязывание  $6s$ -,  $6p\text{-Bi}$ - $2p\text{-O}$  уменьшается. При добавлении высококовалентных ионов, не имеющих низкоэнергетических  $s$ -состояний (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), и трехвалентных катионов, не имеющих  $s$ -уровня с энергией ниже и близкой к энергии  $2p$ -состояний кислорода (PЗЭ и Y), не происходит расщепления  $2p$ -состояний кислорода в поле  $6p\text{-Bi}$ . Перечисленные выше катионы могут быть использованы в качестве стабилизаторов кристаллической структуры  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Малые добавки оксидов свинца, олова и сурьмы практически не меняют зонную структуру чистого  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

## 5. Влияние взаимодействия дефектов на электронную структуру и ионную проводимость стабилизированного оксида циркония

На основе неэмпирических ЛМТО-расчетов получена электронная структура стабилизированного оксида циркония, соответствующая фазе состава  $0.875\text{ZrO}_2\text{-}0.125\text{CaO}$  (рис. 10). Добавки CaO,  $\text{YbO}_{1.5}$  не вносят существенных изменений в электронный энергетический спектр чистого кубического оксида циркония. Полная плотность состояний для  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  (рис. 10) характеризуется двумя широкими зонами. Низкоэнергетическая валентная зона образована в основном гибридными  $2p$ -состояниями кислорода и  $4d$ -состояниями циркония. Зона проводимости имеет металлический характер и состоит главным образом из  $4d$ -состояний атомов циркония. Наблюдается расщепление  $d$ -зоны на  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -подзоны. В области запрещенной щели вблизи дна зоны проводимости располагается узкий пик, состоящий из  $4d$ -состояний атомов циркония ближайшего окружения кислородных вакансий и  $s$ -состояний самих вакансий. С появлением таких состояний ширина запрещенной щели между заполненной валентной зоной, образованной в основном  $2p$ -состояниями кислорода, и пустой зоной проводимости уменьшается. Электронный энергетический спектр фазы  $\text{ZrO}_2\text{-YbO}_{1.5}$  практически совпадает с электронной структурой фазы состава  $0.875\text{ZrO}_2\text{-}0.125\text{CaO}$ .

На основе зонного метода Хюккеля были определены основные типы взаимодействия и прочность химических связей в допированном оксиде циркония. Ре-



**Рис. 10.** Полная  $N(E)$  (a) и парциальные плотности состояний (b-e) для кристалла состава  $0.875 \text{ZrO}_2-0.125 \text{CaO}$ .

зультаты анализа маллиkenовских заселенностей перекрытия связей (табл. 8) показывают, что ковалентная составляющая связи  $\text{Zr}-\text{O}$  немного увеличивается в  $0.875 \text{ZrO}_2-0.125 \text{CaO}$  и не изменяется в  $0.75 \text{ZrO}_2-0.25 \text{YO}_{1.5}$  по сравнению с чистым  $\text{ZrO}_2$ . Наиболее прочными являются взаимодействия  $\text{Zr}-\text{O}$  для атомов  $\text{Zr}$  первой координационной сферы вакансии. Наблюдается упрочнение химической связи  $\text{Zr}-\text{O}$  с ростом числа вакансии на расчетную ячейку. Взаимодействие  $\text{Ca}-\text{Zr}$ ,  $\text{Zr}-\text{Zr}$  практически отсутствует. Анализ этих данных позволяет объяснить повышение стабильности структуры кубического диоксида циркония при внедрении атомов  $\text{Ca}$  локальным упрочнением химической связи  $\text{Zr}-\text{O}$ , а при внедрении атомов  $\text{Y}$  — появлением

ковалентной связи  $\text{Y}-\text{O}$  в результате перераспределения электронной плотности.

На базе расчетов из первых принципов удалось объяснить также anomальное поведение некоторых физико-химических свойств допированного оксида циркония со структурой флюорита.

В многочисленных работах [18,19,59-61] было зафиксировано наличие максимума на изотермах электропроводность-состав в области 15-20 mol.% для оксидных электролитов со структурой флюорита. Если восходящий участок изотермы соответствует теории о непрерывном росте электропроводности с увеличением концентрации примеси [18], то нисходящий участок изотермы противоречит этой теории. Попытки объяснить экстремальное поведение ионной проводимости кубических твердых электролитов предпринимались в работах О'Кифа [62], Картера и Рота [63]. Однако представления О'Кифа о наличии только отталкивания между одноименно заряженными вакансиями в анионной подрешетке не получили подтверждения и противоречат экспериментальным данным о склонности к образованию бивакансий [64]. Не была подтверждена также предложенная в [63] модель переноса тока ассоциированными дефектами.

На основе неэмпирического подхода нами была изучена кластеризация примесей, допускаемая в моделях Картера и Рота, как возможная причина понижения проводимости при высоких концентрациях допанта (более 14 mol.%) для систем  $\text{ZrO}_2-\text{YO}_{1.5}$ ,  $\text{ZrO}_2-\text{CaO}$ .

Исследована зависимость полной энергии кристалла в расчете на одну расчетную ячейку от числа дефектов и вычислена средняя энергия взаимодействия одного дефекта с окружением. В расчете предполагалось, что дефекты в структуре  $\text{ZrO}_2$  (катионы кальция и вакансии) существуют в виде диполей  $\text{Ca}-\text{V}$  и диполи  $\text{Ca}-\text{V}$  располагаются друг относительно друга на минимальном расстоянии (расстояние  $\text{Ca}-\text{Ca}$  равно 3.726 Å). На рис. 11 приведены значения разности между вычисленными значениями полной энергии  $E_{\text{tot}}$  и ее линейной частью, равной  $5983.3608 \cdot n$  (Ry). Линейная часть определялась как произведение числа диполей и значения полной энергии кристалла с одним диполем в расчете на элементарную ячейку. Фактически была получена зависимость энергии взаимодействия дефектов от их концентрации. Во всем диапазоне  $n$  энергия взаимодействия отрицательна, что свидетельствует о наличии

**Таблица 8.** Анализ заселенности связи в  $\text{ZrO}_2$  и твердых растворах  $\text{ZrO}_2-\text{CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$

Фаза	Средняя заселенность связи			
	Zr-O	Zr-Zr	Me-O, Me = Ca, Y	Me-Zr
$\text{ZrO}_2$	0.238	0.000	—	—
$0.875 \text{ZrO}_2-0.125 \text{CaO}$	0.247	0.000	0.071	-0.008
$0.75 \text{ZrO}_2-0.25 \text{CaO}$	0.253	0.000	0.080	-0.007
$0.75 \text{ZrO}_2-0.25 \text{YO}_{1.5}$	0.233	0.000	0.288	0.001

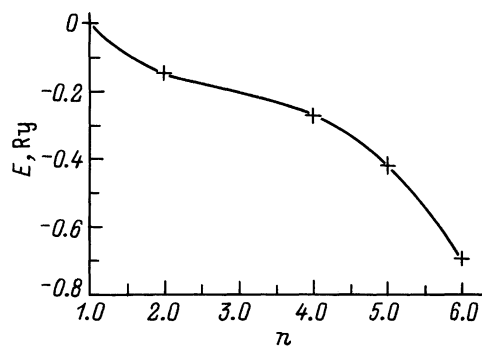


Рис. 11. Зависимость энергии взаимодействия дефектов  $E$  от их числа  $n$ .

притяжения между диполями, понижающего значение полной энергии. Используемая схема позволяет оценить энергию взаимодействия одного диполя со всеми прочими диполями как  $(E_{\text{tot}} - 5983.3608n)/n$ . Рассчитанная средняя энергия взаимодействия в расчете на один диполь составила 1.1 eV.

Таким образом, в системах  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_{0.5}$  сильное взаимодействие между дефектами  $\text{Ca-V}$  и  $\text{Y-V-Y}$  (кластеризация) уменьшает концентрацию носителей тока (подвижных вакансий кислорода) и оказывает доминирующее влияние на поведение транспортных свойств, в частности на понижение ионной проводимости при высоких концентрациях добавки.

Итак, в настоящей работе получены следующие основные результаты.

1) Определено влияние дефектов на электронную структуру ряда ионных проводников со структурой флюорита  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ),  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и проанализированы состояния, ответственные за электронный перенос. Показано, что для  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  модель Виллиса предпочтительнее модели Силлена.

2) На примере фторидов ШЗЭ отработана методика неэмпирического расчета энергии образования и взаимодействия антифренкелевских дефектов. Полученные значения данных величин воспроизводят экспериментальную тенденцию уменьшения энергии образования АФД в ряду  $\text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2, \text{PbF}_2$ .

3) Изучено взаимодействие между точечными дефектами. Обнаруженным на основе неэмпирических расчетов эффектом кластеризации дефектов объясняются природа возникновения суперионного состояния во фторидах ШЗЭ и  $\text{PbF}_2$  и экстремальное поведение ионной проводимости допированного оксида циркония со структурой флюорита.

4) Показано, что феноменологически введенное приближение  $E = N_2(\omega x - \lambda x^2/2)$  выполняется для фторидов ШЗЭ и  $\text{PbF}_2$  с высокой точностью. Рассчитанные параметры данной теории ( $\omega, \lambda$ ) позволяют получить разумные значения температур перехода в суперионное состояние.

5) Рассмотрено влияние эффектов ковалентности в соединениях  $\text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2, \text{PbF}_2, \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2\text{-CaO}$  на геометрию дефектов, стабильность проводящих фаз и транспортные свойства.

6) Проанализированы возможные способы ионного транспорта в оксидных и фторидных проводниках со структурой флюорита.

Полученные результаты исследования демонстрируют широкие возможности использования вычислительных методов квантовой химии в изучении физико-химических свойств твердых электролитов. На их основе оказывается возможным расчет характеристик ионной проводимости ряда твердых электролитов. Результаты выполненных неэмпирических расчетов позволяют анализировать влияние процессов дефектообразования на макроскопические свойства твердофазных соединений.

Дальнейшие перспективы применения квантовохимических подходов в анализе ионного транспорта заключаются в повышении точности расчетов характеристик ионной проводимости при использовании более сложных полнопотенциальных методов расчета электронной структуры: полнопотенциального метода ЛМТО [65], метода Хартри-Фока [66]. Динамические характеристики ионной проводимости могут быть изучены с помощью метода Кара-Парринелло [67], применение которого в настоящее время ограничивается компьютерными мощностями.

## Список литературы

- [1] A.V. Chadwick. *Solid State Ionics* **8**, 3, 209 (1983).
- [2] W. Hayes. *Crystals with the fluorite structure*. Clarendon, Oxford (1974).
- [3] S. Geller. *Solid Electrolytes*. Springer-Verlag, N. Y. (1977).
- [4] P. Hagenmuller. *Inorganic solid fluorides. Chemistry and physics*. Academic Press, N. Y. (1985).
- [5] M. Scrocco. *Phys. Rev.* **B32**, 2, 1301 (1985).
- [6] W. Hayes, A.B. Kunz, E.E. Koch. *J. Phys.* **C4**, 10, 1200 (1971).
- [7] В.В. Немешкаленко, В.Г. Алешин, И.А. Брытов, К.К. Сидорин, Ю.Н. Ромашенко. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **38**, 3, 628 (1974).
- [8] J. Kudrnovsky, N.E. Christensen, J. Masek. *Phys. Rev.* **B43**, 15, 12 597 (1991).
- [9] Н.В. Старостин, В.А. Ганин. *ФТТ* **15**, 11, 3404 (1973).
- [10] N.I. Medvedeva, V.P. Zhukov, D.L. Novicov, V.A. Gubunov, B.M. Klein. *J. Phys. Chem. Solid.* **57**, 1243 (1996).
- [11] E.V. Stefanovich, A.L. Shluger, C.R.A. Catlow. *Phys. Rev.* **B49**, 11 560 (1994).
- [12] G.A. Ol'khov, I.I. Naumov, O.I. Velikokhatnyi. *J. Phys.: Condens. Matter.* **7**, 1273 (1995).
- [13] R.H. French, S.J. Glass, F.S. Ohuchi, Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev.* **B49**, 5133 (1994).
- [14] R.W. Grimes, C.R.A. Catlow, A.M. Stoneham. *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 40, 7367 (1989).
- [15] O.-K. Andersen, O. Jepsen. *Physica* **B 91**, 317 (1977).
- [16] O.-K. Andersen. *Phys. Rev.* **B 12**, 3060 (1975).
- [17] R. Hoffman. *Manuals for extended Huckel calculations*. Cornell University, Ithaca (1989).

- [18] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электролитов. Химия, М. (1978).
- [19] У.А. Укше, Н.Г. Букин. Твердые электролиты. Наука, М. (1977).
- [20] А.К. Cheatham, В.Е. Fender, М. J. Cooper. *J. Phys.* **C4**, 3107 (1971).
- [21] D. Steele, P.E.F. Childs. *J. Phys.* **C5**, 2677 (1972).
- [22] Н.А. Harwig. *Z. Anorg. Chem.* **44**, 151 (1978).
- [23] L.G. Sillen. *Ark. Kemi. Mineral. Geol.* **A12**, 1 (1937).
- [24] G. Gattow, H. Schutze. *Z. Anorg. allg. Chem.* **328**, 44 (1964).
- [25] В.Т.М. Willis. *Proc. Roy. Soc.* **A274**, 134 (1963).
- [26] Ю.Я. Гуревич, А.К. Иванов-Шитц, Ю.И. Харкац. *Успехи химии* **50**, 11, 1960 (1981).
- [27] Дж. Хладик. Физика электролитов. Процессы переноса в твердых электролитах и электродах. Мир, М. (1978).
- [28] А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. Мир, М. (1962).
- [29] А.Н. Мурин. Химия несовершенных кристаллов. Изд-во ЛГУ, Л. (1975).
- [30] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **A140**, 1133 (1965).
- [31] J. Kudrnovsky, V. Drchal, J. Masek. *Phys. Rev.* **B35**, 2487 (1987).
- [32] О.-К. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen. *Phys. Rev.* **B34**, 5253 (1986).
- [33] О.-К. Andersen, O. Jepsen, M. Sob. In: *Electronic band structure and its applications*. Springer, Berlin (1987).
- [34] О.-К. Andersen. In: *The electronic structure of complex systems*. Plenum Press, N.Y. (1984).
- [35] О.-К. Andersen, O. Jepsen. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 27, 2571 (1984).
- [36] W.R.L. Lambrecht, O.-K. Andersen. *Phys. Rev.* **B34**, 2439 (1986).
- [37] P.-O. Löwdin. *J. Chem. Phys.* **19**, 11, 1396 (1951).
- [38] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O.-K. Andersen. *The TB-LMTO-ASA program*. Stuttgart: MPI für Festkörperforschung (1996).
- [39] О.-К. Andersen, A.V. Postnikov, S. Yu. Savrasov. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **253**, 37 (1992).
- [40] М.Н. Whangbo, R. Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6093 (1978).
- [41] S. Alvarez. *Tables of parameters for extended huckel calculations*. Uversitat de Barcelona, Barcelona (1989).
- [42] В.П. Жуков, В.М. Зайнуллина. *ФТТ* **40**, 11, 2019 (1998).
- [43] J.H. Beaumont, W. Hayes, D.L. Kirk, G.P. Summers. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A315**, 1520, 69 (1970); А.М. Стоунхем. *Теория дефектов в твердых телах*. Т. 2. Мир, М. (1978).
- [44] А.К. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin. *Solid State Ionics* **36**, 7 (1989).
- [45] А.К. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov, B.P. Solovev. *Solid State Ionics* **31**, 269 (1989).
- [46] А.К. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov, B.P. Solovev. *Solid State Ionics* **31**, 253 (1989).
- [47] В.А. Huberman. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 18, 1000 (1974).
- [48] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. *Итоги науки и техники. Химия твердого тела* **4**, 3 (1987).
- [49] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. *Успехи физических наук* **136**, 4, 693 (1982).
- [50] В.Н. Чеботин, В.И. Цидильковский. *Электрохимия* **XVI**, 5, 651 (1980).
- [51] J. Schoonman. *Solid State Ionics* **1**, 1–2, 121 (1980).
- [52] R. Dronskowski, P.E. Blochl. *J. Phys. Chem.* **97**, 8617 (1993).
- [53] М.Б. Саламона. Физика суперионных проводников. Знание, Рига (1982).
- [54] M.J. Cooper, K.D. Rouse. *Acta Crystallogr.* **A 27**, 622 (1971).
- [55] M.J. Cooper, K.D. Rouse. *Acta Crystallogr.* **A24**, 484 (1968).
- [56] А.К. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov, B.P. Solovev. *Solid State Ionics* **37**, 125 (1990).
- [57] В.Б. Александров, Л.С. Гарашина. *ДАН СССР* **189**, 307 (1969).
- [58] Л.А. Мурадян, Б.А. Максимов, В.И. Симонов. *Координационная химия* **12**, 1398 (1986).
- [59] T.H. Etsell, S.N. Flengas. *Chem. Rev.* **70**, 339 (1970).
- [60] J.M. Dixon, L.D. LaGrange, U. Merten, C.F. Miller, J.T. Porter. *J. Electrochemical Soc.* **110**, 276 (1963).
- [61] Э.Х. Курумчин. Автореф. док. дис. Институт электрохимии УрО РАН, Екатеринбург (1997).
- [62] M. O'Keefe. In: *The Chemistry of Extended Defects in Nonmetallic Solids* / Ed. by E. Le Roy, M. O'Keefe. North-Holland Publish. Com., Amsterdam–London (1970).
- [63] R.E. Carter, W.L. Roth. In: *Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems*. Inst. of Mining and Metallurgy. London (1968).
- [64] M.R. Thornber, D.J. Bevan. *J. Solid State Chem.* **1**, 536 (1970).
- [65] M. Methfessel. *Phys. Rev.* **B38**, 1537 (1988).
- [66] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti. In: *Lecture notes in chemistry*. Vol. 48. Springer, Berlin (1988).
- [67] R. Car, M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).