

05

Активационные энергии движения ионов в наноразмерной решетке суперионного проводника LaF_3

© В.Ф. Криворотов, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий Академии наук Республики Узбекистан,
100125 Ташкент, Узбекистан
e-mail: valeriy.1980@mail.ru

(Поступило в Редакцию 9 ноября 2015 г.)

Представлены результаты квантово-химических расчетов профиля внутрикристаллического потенциального рельефа в нанорешетке суперионного кристалла LaF_3 , содержащей 1200 ионов, размером $3.5 \times 2.0 \times 2.2$ nm соответственно вдоль кристаллографических осей X , Y и Z . С помощью пакета программ MORAC 2012 проведены расчеты профиля потенциального рельефа в центральной части нанорешетки при элементарном акте разупорядочения в самой легкоплавкой подрешетке ионов F_1 . Установлено, что в диэлектрической фазе кристалла LaF_3 эффективная величина барьеров E_m , препятствующих движению F_1 , равна 0.37 eV, в суперионном же состоянии барьер уменьшается до 0.15 eV. Установлено, что значение энергии E_a активации разупорядочения подрешетки ионов F_1 в диэлектрическом состоянии равно 0.16 и 0.04 eV для суперионной фазы. Представлены расчеты профиля потенциального рельефа на поверхности граней XY и XZ трехмерной нанорешетки LaF_3 при перемещении иона F_1 в направлении кристаллографической оси X в диэлектрическом состоянии кристалла. Полученные для этого случая активационные барьеры в 1.5–2 раза меньше барьеров в центральной части нанорешетки LaF_3 .

DOI: 10.21883/JTF.2017.03.44239.1686

Введение

Интерес, проявляемый специалистами по исследованию процессов переноса в твердых телах к фторпроводящим ионным проводникам с общей формулой LnF_3 ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$), в первую очередь, определяется широкими возможностями их приложения в различных технических областях. Наряду с тем, что эти материалы интересны как модельные системы с достаточно простой двухкомпонентной решеткой, обеспечивающей относительно высокие электролитические свойства, они крайне перспективны в качестве материала для рабочих модулей в твердотельных батареях, электрохромных дисплеях, газоаналитических датчиках и различных микроионных устройствах [1–6]. Достаточно важным фактором при различных технических приложениях выступает и то обстоятельство, что относительно высокой ионной проводимостью кристаллы LnF_3 обладают уже при комнатной температуре ($T \approx 300$ K), тогда как, например, оксидные твердые электролиты со структурой флюорита имеют высокие электропроводящие свойства лишь при высоких температурах ($T > 900$ K). Такая относительно низкотемпературная анионная проводимость кристаллов LnF_3 определяется тем, что анионы фтора имеют сравнительно малые размеры (около 0.23 nm), а потенциальные барьеры, ограничивающие их движение, в суперионной (СИ) фазе ($T > 260 - 280$ K [7]) не превосходят $2.0 - 3.0 kT$ [8,9].

Как известно, активное разупорядочение анионной подрешетки, например в кристалле LaF_3 , определяемое высокой подвижностью ионов фтора, наблюдается

в области температур 260–540 K и продолжается до температуры плавления решетки [10–12]. Причем в области 260–320 K разупорядочение решетки определяется движением ионов в подрешетке F_1 , составляющих $2/3$ от общего числа ионов фтора. Оставшиеся ионы фтора, называемые F_2 и F_3 , образуют вместе с катионами металла анионно-катионные плоскости в структуре решетки. Подрешетки этих ионов разупорядочиваются („плавятся“) при температурах, превышающих 360–420 K [12–14].

В предыдущих работах авторами было показано [9,15], что такое качество СИ материалов, как высокая анионная подвижность, сохраняется даже в ультрадисперсных кристаллитах с числом частиц в решетке 600–1000. Иными словами, в наноструктурированных материалах с характерным размером решеток порядка 3–5 nm полностью сохраняются важнейшие качества объемных СИ материалов, например, высокие электропроводящие свойства. Таким образом, можно считать очевидным, что протекающие в наноразмерных структурах процессы могут лежать в основе перспективных твердотельных нанотехнологий, направленных на решение одной из актуальных задач современной химии и физики твердого тела — разработку и синтез наноструктурированных функциональных материалов с необычными свойствами. С учетом сказанного в плане технических приложений представляется крайне интересным установить некоторое соответствие между линейными размерами нанорешетки СИ проводника и активационными энергиями, которые определяют эффективность ионного переноса в его решетке. Не менее интересно установить значения

активационных энергий в различных областях нанорешетки LaF_3 , — например, на гранях решетки и в ее центре.

В свете сказанного представляется актуальным и важным рассчитать (на примере нанорешетки СИ кристалла LaF_3) энергетические параметры переноса ионов в области фазовых превращений (ФП), которые детально описывали бы динамику внутрикристаллического потенциального рельефа в области температур $T < T_c = 263 \text{ K}$ [16] — диэлектрическая (ДЭ) фаза кристалла LaF_3 и $T \geq T_c$ (СИ фаза). Для этого используем то обстоятельство, что ввиду высокой ионности связей в кристаллах LnF_3 ($\approx 0.95\text{--}0.96$ [17]) ковалентная составляющая межионных взаимодействий не превышает 5%, и, следовательно, энергия связей в решетке LnF_3 с погрешностью не более 5–8% определяется потенциальной энергией системы частиц, локализованных в минимумах решеточного потенциала [18]. Из этого следует, что для описания и расчета энергии межчастичных взаимодействий в решетке LaF_3 (которыми в общем случае и определяется внутрикристаллический потенциальный рельеф) в качестве определяющего фактора с погрешностью, не хуже отмеченной выше, можно использовать кулоновское приближение для массива сферически-симметричных заряженных частиц [13,19]. Квантово-химические расчеты других межчастичных взаимодействий в кристаллической решетке в этом случае выступают в качестве важного дополнительного фактора.

Методика расчетов

Для проведения таких расчетов использовался пакет квантово-химических программ МОРАС 2012 [20]. В основу программ положено решение уравнения Шредингера полуэмпирическими методами квантовой химии. При расчетах решеточной энергии связей в кристалле LaF_3 использовалась параметризация РМ6 с расширенным набором элементов, включающим элементы лантан и фтор. В контексте сказанного выше в процессе расчетов по программам МОРАС 2012 энергия связей системы частиц (ионов) определялась большим числом „энергетических“ членов, которые обусловлены взаимодействиями различных типов (ядро–ядро, электронная оболочка–ядро и др.) с учетом как дальнедействующих, так и короткодействующих потенциалов. Таким образом, энергия межчастичных связей в рассматриваемой далее нанорешетке LaF_3 , в физике твердого тела называемая решеточной энергией сцепления (энергией когезии), рассчитывалась в физически достаточно адекватном приближении.

Как уже отмечалось, с ошибкой около 5% можно допустить, что в решетке LaF_3 распределение зарядов в катионах металла и анионах фтора сферически-симметричное. Иными словами, в решетке LaF_3 практически нет направленных связей, и для описания взаимодействия между частицами с хорошей точностью

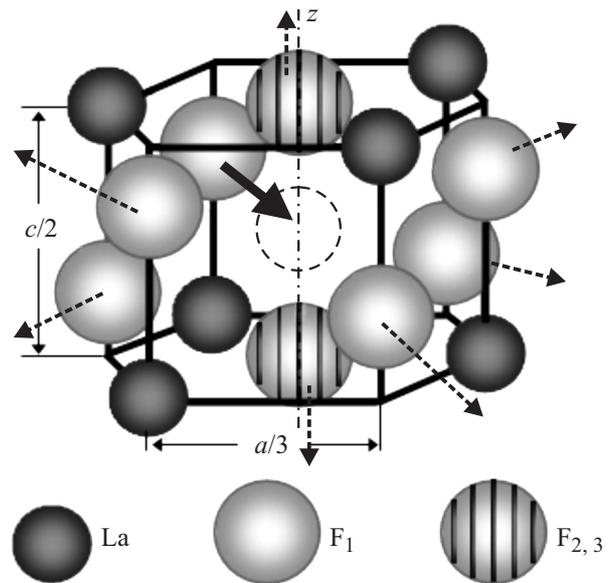


Рис. 1. Конфигурация ионов фтора в решетке LaF_3 , образующая между анионно-катионными плоскостями междуузельную полость (показана штриховой окружностью). Пунктирными стрелками показаны возможные смещения ионов F_1 и $F_{2,3}$.

можно использовать „точечное приближение“. Поэтому при расчетах катионам был приписан знак $+3$, а анионам задавался знак -1 . Помимо этого, при расчетах учитывался размер ионов, поэтому точечное приближение было достаточно условным. С учетом сказанного погрешность при вычислении приведенных в работе значений активационных энергий не превышала 6–8%.

Расчеты профиля потенциального рельефа были сделаны для трехмерной („кубической“) нанорешетки с линейными размерами $3.5 \times 2.0 \times 2.2 \text{ nm}$. Причем значения 3.5 и 2.2 nm, соответствующие в наших расчетах кристаллографическим координатам X и Z , определяют величину ребер „куба“ вдоль постоянных решетки a и c , а параметр 2.0 nm, соответствующий координате Y , показывает величину ребра куба вдоль прямой, составляющей линейный угол 30° с постоянной решетки b , дополняя угол 60° между постоянными решетки a и b до 90° .

На начальном этапе рассчитывалась потенциальная энергия связей идеальной нанорешетки, в которой ионы занимают равновесные (узельные) позиции в соответствии с ее низкотемпературной структурой, а междоузлия, с ростом температуры участвующие в процессе разупорядочения решетки [13,21], остаются свободными от подвижных ионов фтора. Для получения энергетического профиля потенциального рельефа в ДЭ фазе LaF_3 один из ионов F_1 (рис. 1) последовательными восемью шагами перемещался в междоузлие в центральной части идеальной решетки. При этом энергия связей решетки рассчитывалась для каждого такого шага. Затем из таких пошаговых значений энергии связей решетки вычиталось установленное ранее значение когезионной

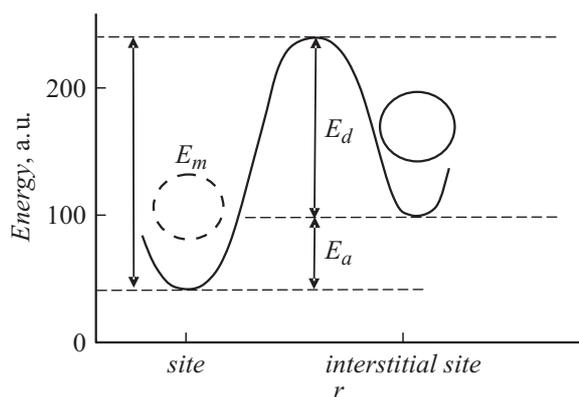


Рис. 2. Схема профиля потенциального рельефа между вакансией F_1 и центром междоузлия в решетке структурного типа тисонита, показывающая связь между величиной потенциального барьера E_m , энергией активации движения E_d и энергией E_a активации процесса разупорядочения подрешетки ионов F_1 .

энергии идеальной решетки. Полученные значения избыточной энергии задавали профиль потенциального рельефа, вдоль которого ион F_1 перемещается из узла в междоузлие в ДЭ состоянии кристалла LaF_3 .

Для расчета внутрикристаллического профиля в нанорешетке LaF_3 в СИ фазе все междоузлия нанорешетки (кроме одного, расположенного в ее центральной части) заполнялись ионами фтора. При этом рассчитывалась энергия связей в такой „недозаполненной“ решетке. Затем в свободное междоузлие по описанной выше методике перемещался один из ионов F_1 , и производился расчет когезийной энергии в нанорешетке LaF_3 при каждом таком шаге. Таким способом, с учетом энергии связей в недозаполненной решетке по восьми точкам был получен профиль потенциального рельефа, по которому ион F_1 совершает элементарный акт разупорядочения в СИ состоянии LaF_3 . С учетом того, что перемещение иона совершалось в потенциальном поле, образованном всеми остальными частицами решетки, такой перенос иона позволял достаточно корректно вычислить профиль рельефа между конкретным анионным узлом и центром междоузлия [15,22].

В результате таких расчетов из формы профиля потенциального рельефа в ДЭ и СИ фазах можно было непосредственно получить различные активационные энергии для движения ионов в центральной части нанорешетки: величину барьера E_m , который преодолевает ион F_1 при перемещении в междоузлие, энергию E_a разупорядочения подрешетки F_1 (энергию образования пары точечных дефектов типа вакансии F_1 — междоузельный анион), а также энергию E_d движения иона фтора, связанную с величиной барьера известным соотношением $E_m = E_a + E_d$ [23–25] (рис. 2).

Отдельный интерес представляет расчет активационных энергий E_m , E_a и E_d , полученных при перемещении иона F_1 вдоль различных граней нанорешетки LaF_3 , в частности, параллельных и перпендикулярных анионно-

катионным плоскостям. Таким образом, изменяя начальные положения иона F_1 на тех или иных гранях нанорешетки, можно было прописать профиль внутрикристаллического потенциального рельефа на пути перемещения ионов F_1 в соответствующие междоузлия в различных частях нанорешетки LaF_3 .

Результаты и обсуждение

Как уже отмечалось, в плане технического использования наноразмерных материалов крайне интересно установить определенное соответствие между степенью разупорядочения исследуемой нанорешетки и активационными энергиями E_m , E_d и E_a , которые определяют основные параметры ионного переноса в LaF_3 . На рис. 3 для ДЭ состояния (при близкой к нулю степени разупорядочения нанорешетки, кривая 1) и СИ фазы (при максимальной степени разупорядочения подрешетки, равной 0.17 для подрешетки F_1 [25,26], кривая 2) показаны результаты расчетов профиля потенциального рельефа при перемещении иона F_1 из узла в центр междоузлия в центральной части кубической нанорешетки LaF_3 . Параметр r соответствует перемещению иона из узла (нулевая точка на рис. 3) в центр междоузлия (восьмая точка). Хорошо видно (рис. 1), что первый барьер величиной ≈ 0.11 eV определяется тем, что на втором шаге подвижный ион приближается к двум ближайшим ионам F_1 , формирующим междоузлие. Основным же барьером величиной 0.26 eV, препятствующим перемещению иона F_1 в междоузлие, следует считать (на шестом шаге) суммарное влияние на подвижный анион всех ближайших анионов. Это влияние к восьмому шагу уменьшается до значения 0.16 eV. Такое заметное изменение потенциального рельефа связано с уменьшением противодействия перемещению иона F_1 и происходит в первую очередь за счет расширения междоузлия (при-

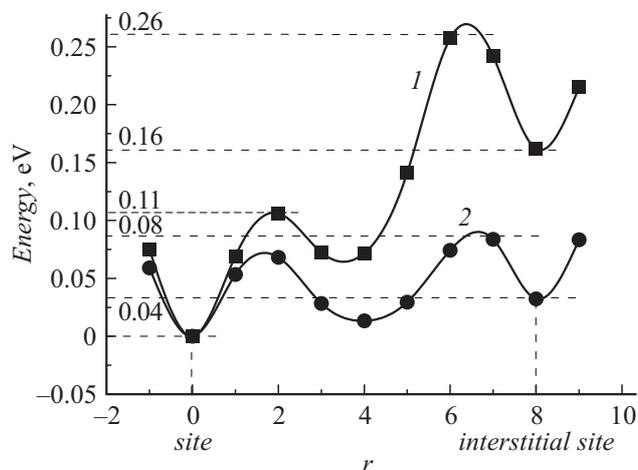


Рис. 3. Профили потенциального рельефа в кубической нанорешетке LaF_3 при перемещении иона F_1 из узла в междоузлие в центральной ее части: кривая 1 — ДЭ фаза ($T < T_c$), кривая 2 — СИ фаза ($T \geq T_c$).

мерно на 0.2 nm [26]) посредством смещения ионов $\text{F}_{2,3}$ вдоль оси Z в противоположные стороны от его центра (рис. 1), связанного с необходимостью сохранения зарядовой нейтральности в данной части решетки [9,15].

Завершая описание барьеров на пути перемещения иона F_1 , следует заметить, что однозначно не установлено точного критерия определения эффективной величины нескольких близко расположенных барьеров на пути перемещения мобильной частицы [24]. Достаточно разумным представляется положение, по которому за эффективное значение таких барьеров в первом приближении можно принять их суммарную величину. Тогда эффективная величина всех барьеров E_m на пути перемещения иона F_1 , полученных квантово-химическими расчетами, для кубической решетки примерно равна их сумме и в ДЭ фазе (кривая 1 рис. 3), составляет величину $E_m \approx 0.37 \text{ eV}$ ($0.11 + 0.26 \text{ eV}$). В СИ фазе (кривая 2) эффективная величина барьеров E_m уменьшается более чем в 2 раза, до значения 0.15 eV ($0.07 \text{ eV} + 0.08 \text{ eV}$). Тогда значения энергии E_d движения в соответствии с соотношением $E_m = E_a + E_d$ составляют 0.21 eV ($0.37 - 0.16 \text{ eV}$) в ДЭ фазе и 0.11 eV ($0.15 - 0.04 \text{ eV}$) для СИ состояния. Здесь значения 0.16 и 0.04 eV соответствуют активационным энергиям E_a разупорядочения подрешетки F_1 соответственно в ДЭ и СИ фазах LaF_3 (рис. 3). Для сравнения отметим, что по данным квазиупругого рассеяния света в LaF_3 величина барьеров E_m составляет 0.48 eV в ДЭ состоянии и 0.09 eV в СИ фазе [8,22]. Видно, что эти значения неплохо соотносятся со значениями барьеров E_m , полученными квантово-химическими расчетами.

Заметим, что между значениями энергий E_a активации разупорядочения решеток LaF_3 , полученными различными способами, соответствие также хорошее. Так, значения $E_a = 0.20 \text{ eV}$ (ДЭ фаза) и $E_a = 0.04 \text{ eV}$ (СИ фаза), полученные по данным Раман-спектров [25], хорошо согласуются соответственно со значениями $E_a = 0.16 \text{ eV}$ (ДЭ фаза) и $E_a = 0.04 \text{ eV}$ (СИ фаза), полученными квантово-химическими расчетами (рис. 3). Таким образом, для исследуемой нанорешетки LaF_3 активационные энергии E_a , E_d и E_m в ДЭ фазе составляют соответственно 0.16 , 0.21 и 0.37 eV , которые в СИ состоянии уменьшаются в несколько раз до значений 0.04 , 0.11 и 0.15 eV . Такое заметное уменьшение активационных энергий определяется так называемыми кооперативными взаимодействиями в „квазжидкой“ подрешетке и обуславливает возникновение СИ состояния в нанорешетке LaF_3 [23]. Следует также отметить, что если в данное междуузелье перемещать соседние ионы F_1 (расположенные по гофрированному кольцу под углом 60° друг относительно друга в плоскости XY , рис. 1), то вид потенциальных кривых 1 и 2 для центральной части кубической нанорешетки изменяется лишь на 2–6%.

Представляется интересным получить потенциальные профили не только при перемещении ионов F_1 в центральной части нанорешетки, но и при перемещении ионов фтора на поверхности ее граней. Причем в одном

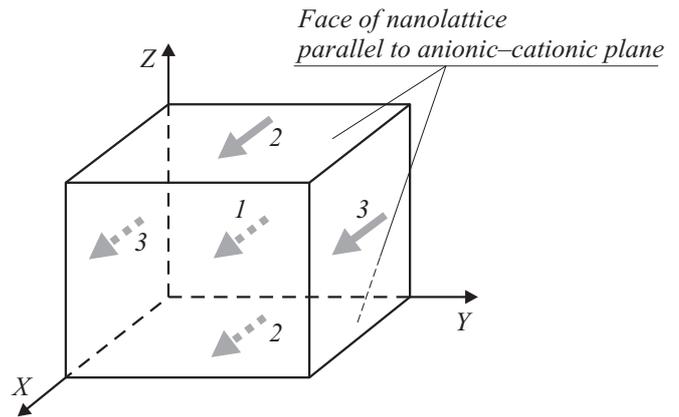


Рис. 4. Изометрическая картина движения иона F_1 в центре (1) и в плоскости смежных граней XY (2) и XZ (3) нанорешетки в лабораторной системе координат.

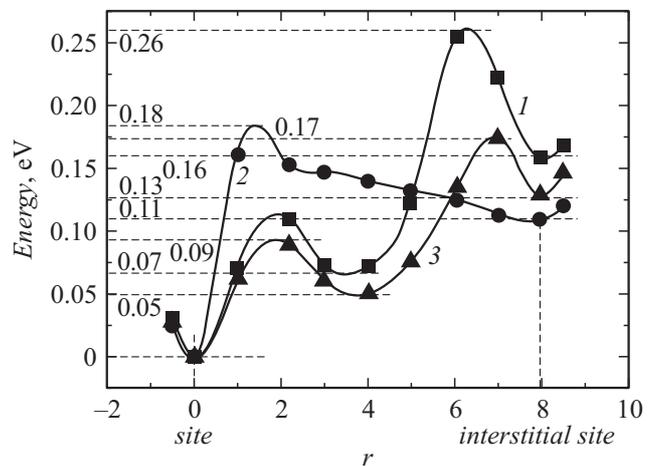


Рис. 5. Профили потенциальных рельефов в ДЭ фазе кристалла LaF_3 , связанных с перемещением различных ионов F_1 в кубической нанорешетке: кривая 1 — профиль потенциального рельефа при перемещении иона F_1 в междуузелье в центральной части нанорешетки, кривые 2 и 3 — профили потенциальных рельефов, связанные с перемещением в междуузелья ионов F_1 в смежных гранях нанорешетки, параллельных и перпендикулярных анионно-катионным плоскостям.

случае перемещение иона F_1 в междуузелье будет происходить параллельно постоянной решетки a (параллельно кристаллографической оси X) в плоскости грани XY , параллельной анионно-катионным плоскостям, а в другом случае — также параллельно постоянной решетки a , но в плоскости грани XZ , перпендикулярной анионно-катионным плоскостям (рис. 4). На рис. 4 стрелки показывают направление прыжка ионов F_1 из узельных позиций решетки в междуузельные в центральной части нанорешетки и на различных ее гранях. Цифры 1–3 соответствуют кривым 1–3 на рис. 5.

На рис. 5 показаны результаты расчетов профилей потенциальных рельефов в ДЭ фазе кристалла LaF_3 , связанных с перемещением отдельных ионов F_1 в различ-

ных частях кубической нанорешетки $3.5 \times 2.0 \times 2.2$ nm. Кривая 1, приведенная для сравнения, описывает профиль потенциального рельефа в ДЭ фазе LaF_3 при перемещении иона F_1 в междоузлие в центральной части нанорешетки; кривые ж 2 и 3 показывают профили потенциальных рельефов в ДЭ состоянии, связанные с перемещением в междоузлия отдельных поверхностных ионов F_1 , расположенных на двух смежных гранях кубической нанорешетки. Понятно, что противоположные грани такой решетки структурно эквивалентны, и значит потенциальные профили на них описываются одинаковыми кривыми.

Анализ кривой 2, которая описывает профиль рельефа при движении иона F_1 в плоскости грани XY в направлении кристаллографической координаты X , параллельной анионно-катионным плоскостям, показывает, что в самом начале движения ион фтора наталкивается на потенциальный барьер $E_m = 0.18$ eV, образуемый ближайшими ионами фтора. Преодолев барьер, ион скатывается в междоузлие по пологой кривой без заметных особенностей. Почти линейный ход кривой 2 после 2-го шага обусловлен тем, что по мере продвижения подвижного иона к центру междоузлия ионы фтора, формирующие его, несколько раздвигаются (рис. 1), как бы уступая ему дорогу и определяя тем самым достаточно высокую однородность потенциальной поверхности на грани XY , без локальных минимумов и пиков. В конечном положении (на восьмом шаге в междоузлии) энергетическое состояние иона F_1 определяется значением $E_a = 0.11$ eV — энергией разупорядочения подрешетки F_1 в ДЭ фазе LaF_3 .

Особо отметим то обстоятельство, что при перемещении иона фтора по грани XY потенциальный барьер $E_m = 0.18$ eV, ограничивающий его движение вдоль постоянной решетки a , в 2 раза меньше барьера $E_m = 0.37$ eV, который препятствует такому же перемещению иона F_1 в центральных областях нанорешетки. Иными словами, прыжки F_1 вдоль грани XY в соответствие с соотношением $\nu_i \sim \nu_0 \exp(-E_m/kT)$ для области температур $T < T_c$ реализуются более чем на три порядка чаще (при прочих равных условиях), чем в центральных областях нанорешетки (здесь ν_0 — узловая частота колебаний иона F_1 , ν_i — частота его попадания на вершину барьера E_m).

Совершенно иной вид имеет потенциальный профиль при перемещении иона F_1 по грани XZ нанорешетки, перпендикулярной анионно-катионным плоскостям (кривая 3). В этом случае эффективный барьер $E_m = 0.26$ eV (0.09 eV + 0.17 eV), а энергия E_a разупорядочения подрешетки F_1 на грани XZ равна 0.13 eV (рис. 5). Такой барьер E_m лишь на 30% меньше барьера $E_m = 0.37$ eV, ограничивающего движение иона F_1 в центральных областях решетки. Между тем именно это обстоятельство позволяет прыжкам F_1 по грани XZ для области температур $T < T_c$ осуществляться примерно на 2 порядка чаще, чем в центральных областях нанорешетки. Иными словами, в ДЭ фазе перемещение отдельных поверхност-

ных ионов F_1 в плоскости грани XZ кубической нанорешетки LaF_3 в несколько десятков раз более эффективно, чем, например, в центральных областях нанорешетки.

Полученные результаты показывают, что наиболее активный (массовый) перенос ионов F_1 в направлении кристаллографической оси X для области температур $T < T_c$ наблюдается на боковых (относительно направления движения ионов F_1) гранях нанорешетки LaF_3 . Из чего следует, что самые разупорядоченные („квазижидкие“) области нанорешетки в ДЭ состоянии LaF_3 — это грани XY и XZ , а также противоположные им грани нанорешетки. Иными словами, для нанорешетки LaF_3 в области температур $T < T_c$, когда разупорядочиваются отдельные ионы подрешетки F_1 [7,13,26], по-видимому, имеет место некоторый аналог скин-эффекта (если высокую локальную подвижность ионов фтора понимать как необходимое условие направленного переноса ионов фтора).

В нанорешетке кристалла LaF_3 этот эффект характеризуется тем, что процесс разупорядочения самой легкоплавкой подрешетки F_1 наиболее активно идет на гранях нанорешетки, параллельных направлению переноса ионов фтора вдоль кристаллографической оси X (рис. 4). Между тем этот вывод можно назвать достаточно ожидаемым, поскольку число связей для поверхностных ионов, как правило, заметно меньше числа связей для ионов, расположенных во внутренних областях нанорешетки. По этой причине можно ожидать, что и при более высоких температурах ($T > T_c$, СИ фаза) перенос поверхностных ионов F_1 будет намного эффективнее переноса ионов в других областях нанорешетки. В свете сказанного следует интересное заключение о том, что ВП состояние, в первую очередь, наступает в поверхностных областях нанорешетки LaF_3 , с ростом температуры распространяясь на весь ее объем.

Проведенные расчеты энергетических параметров движения ионов F_1 показали, что в рассматриваемом случае ионы фтора наиболее активно разупорядочиваются не в центральных областях нанорешетки, а в ее поверхностных слоях, в плоскости граней XY и XZ , параллельных направлению перемещения ионов F_1 . Понятно, что этот эффект имеет место лишь при условии, что число „эквивалентных“ междоузлий в приповерхностных областях нанорешетки примерно равно числу междоузлий в ее центральной части, что для трехмерных наноструктурированных решеток выполняется практически всегда. Таким образом, для ряда СИ трифторидов (на примере кристалла LaF_3) проведены квантово-химические расчеты решеточной энергии и определены внутрикристаллические потенциальные барьеры, которые преодолевают подвижные ионы F_1 при перемещении в эквивалентное междоузлие в широком интервале температур.

Нами исследовались особенности перемещения только ионов F_1 , поскольку именно они составляют основной массив подвижных ионов фтора, определяющих процесс „плавления“ анионной подрешетки LaF_3 . Следует также

заметить, что в связи с невозможностью прямого теоретического расчета электропроводности ионных кристаллов (по причине трудности расчета энергетических параметров, ответственных за ионный перенос) полученные значения E_a , E_d и E_m представляются важными для адекватного описания и понимания основных закономерностей процессов переноса заряда в ионных кристаллах.

Заключение

Важным итогом анализа результатов квантово-химических расчетов потенциального рельефа, преодолеваемого подвижными ионами фтора как в области температур $T < T_c$, так и для $T \geq T_c$, является заключение о том, что они показывают безусловное наличие в области $T \geq T_c$ некоторого эффекта, определяемого высокой концентрацией разупорядоченных ионов. Этот эффект, как уже отмечалось, проявляется в значительном уменьшении параметров потенциального рельефа вблизи дефектов типа вакансии–межузельный ион (рис. 3) и в литературе по СИ проводникам называется кооперативным. Причем этот вывод получен не путем построения соответствующих моделей и связанных с ними предположений и предпосылок, а на базе лишь двух положений:

1) была построена кристаллическая решетка типа титсонита, в которой (для моделирования СИ состояния) каждый шестой ион фтора определенным образом перемещался в ближайшее междоузлие — тем самым задавалась расплавленная структура, соответствующая тому или иному типу разупорядочения решетки в ВП фазе,

2) для СИ кристалла LaF_3 были определены значения энергии связей для восьми точек на пути перемещения различных ионов F_1 из узлов в соответствующие междоузлия.

Эти два положения позволили достаточно надежно установить, что при переходе из ДЭ состояния в СИ фазу энергетический рельеф на пути движения иона фтора претерпевает значительные изменения.

Достаточно интересными итогами анализа потенциального рельефа, преодолеваемого подвижными ионами фтора в области температур $T < T_c$, представляются следующие заключения, вытекающие из квантово-химических расчетов параметров внутриячейного потенциального рельефа:

1) для наноразмерных кластеров в полной мере сохраняются основные особенности СИ материалов, и для них можно применять понятия ДЭ и ВП состояний со всеми свойственными им закономерностями,

2) для нанорешеток размером $\approx 3 \times 3 \times 3$ nm установлено, что в плоскости граней XY и XZ (рис. 4) эффективность переноса ионов F_1 в направлении постоянной решетки a в сотни раз превосходит эффективность ионного переноса в других частях нанорешетки кристалла LaF_3 .

Оба этих вывода, очевидно, применимы ко всем СИ трифторидам структурного типа LaF_3 , поскольку основное различие в их строении — это некоторое (около 1–2%) уменьшение постоянных решетки a , b и c вдоль лантаноидного ряда.

Приведенные выше выводы могут оказаться важными при выборе формы рабочих элементов на основе наноструктурированных ионопроводящих материалов в различных технических устройствах. В частности, при проектировании энергоемких аккумуляторов и батарей, работающих в области комнатных температур, вместо цилиндрических и прямоугольных проводящих элементов, по-видимому, можно (в целях экономии ионопроводящего материала и уменьшения веса устройства) использовать длинные трубочки, ориентированные вдоль постоянной решетки a (или b), без заметной потери плотности ионного потока.

Таким образом, результаты, получаемые посредством квантово-химических расчетов когезийной энергии нанорешеток СИ материалов, заметно расширяют спектр физических процессов, исследуемых методом компьютерного моделирования. А сами результаты исследований могут быть использованы для оптимизации рабочих модулей в процессе создания, например, современных вторичных источников электрической энергии на основе наноструктурированных СИ материалов.

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] Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Суперионные проводники. М.: Наука, 1992. 244 с.
- [2] Tarahashi T., Kuwabara K. Physics and Chemistry of Solid Electrolytes. Ed. I. Yokota. Niigata. Japan: Niigata University, 1990. P. 40–93.
- [3] Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергия, 1981. 360 с.
- [4] Потанин А.А. // Российский хим. журн. 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 58–63.
- [5] Moritz W., Filippov V.I., Vasiliev A.A. et al. 12th Europ. Symp. Fluorine Chem. Germany, Berlin, Aug. 29–Sept. 2, 1998. Berlin. 1998. P. 1–70.
- [6] Нефедов А.А., Сбитнев С., Фанченко С. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 24. № 14. С. 31–34.
- [7] Privalov A.F., Vieth H.-M., Murin I.V. // J. Phys. Chem. Sol. 1989. Vol. 50. N 4. P. 395–398.
- [8] Криворотов В.Ф., Фридман А.А., Чарная Е.В. // Узбек. физич. журн. 2011. Т. 13. № 2. С. 104–109.
- [9] Криворотов В.Ф., Нурждов Г.С., Фридман А.А. и др. // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 12. С. 1285–1291.
- [10] Tien C., Charnaya E.V., Sherman A.B. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 9. С. 1578–1580.
- [11] Mohamed El Omari, Jean Sénegas, Jean-Maurice Réau // Sol. Stat. Ionics. 1998. Vol. 107. P. 293–305.

- [12] *Privalov A.F., Lips O., Fujara F.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. Vol. 14. P. 4515–4518.
- [13] *Rhandour A., Reau J.M., Matar S.F.* et al. // Mat. Res. Bull. 1985. Vol. 20. P. 1309–1327.
- [14] *Trnovcova V., Garashina L.S., Skubla A.* et al. // Sol. Stat. Ionics. 2003. Vol. 157. P. 195–201.
- [15] *Криворотов В.Ф., Нуждов Г.С.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 12. С. 58–62.
- [16] *Хабибуллаев П.К., Ферштат Л.Н., Алиев А.Э.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 2. С. 320–323.
- [17] Координационная химия редкоземельных элементов / Под ред. В.И. Спицына, Л.И. Мартыненко. Изд-во МГУ, 1979. 224 с.
- [18] *Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. Изд-во МГУ, 1987. 274 с.
- [19] Physics of Superionic Conductors / Ed. M.B. Salamon. Berlin–Heidelberg–N. Y.: Springer-Verlag, 1979. 255 p.
- [20] MOPAC 2012. James J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://openmopac.net>.
- [21] *Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К., Фридман А.А.* и др. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 10. С. 1263–1266.
- [22] *Криворотов В.* Внутреннее движение и кооперативные явления в суперионных трифторидах (Эксперименты, модели, расчеты). Изд-во LAMBERT Academic Publishing. Saarbrücken, Deutschland, 2013. 286 с.
- [23] *Криворотов В.Ф.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 5. С. 82–87.
- [24] *Manning J.* Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals. Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1968. 256 p.
- [25] *Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К., Фридман А.А.* и др. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 875–879.
- [26] *Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К., Фридман А.А.* и др. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 11. С. 1387–1391.