

PACS numbers: 61.50.Lt, 61.50.Nw, 61.72.J-, 66.30.hd, 71.15.Ap, 71.15.Nc, 71.20.Ps

## О природе ионной проводимости в системе La–Li–TiO<sub>3</sub>

А. Н. Тимошевский, С. А. Калькута

Институт магнетизма НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского 36<sup>б</sup>,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина

Высокоточный *ab-initio* метод FLAPW применен для исследования атомного и электронного строения соединения La<sub>0,5</sub>Li<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> (LLTO). Рассчитаны полные энергии пяти упорядоченных структур, моделирующих LLTO с разным типом расположения атомов лития. На основе этих расчетов определены парные потенциалы межатомного взаимодействия Li–Li в LLTO. Эти парные потенциалы использованы для Монте-Карло-моделирования процессов упорядочения атомов лития. В результате моделирования установлено, что температура разупорядочения атомов лития в LLTO равна 450 К. Ниже этой температуры атомы лития упорядочены, и кристаллическая структура LLTO описывается группой симметрии *P4/mmm* (№ 123). Определены параметры элементарной ячейки LLTO и координаты атомов в ячейке. Проведено сравнение с экспериментальными данными кристаллографических исследований. Проведен детальный анализ температурных и концентрационных зависимостей числа литиевых вакансий, участвующих в проводимости. На основе полученных результатов предлагается новый ионный проводник La<sub>x</sub>Me<sub>1/2-x</sub>Li<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (Me — четырехвалентный металл, например, Ce), который обладает двумерной литиевой проводимостью. Согласно результатам расчетов, он должен обладать большей проводимостью по сравнению с известными лантан-литиевыми проводниками. Получены температурные и концентрационные зависимости числа литиевых вакансий, участвующих в проводимости.

Високоточну *ab-initio* методу FLAPW застосовано для дослідження атомової й електронної будови сполуки La<sub>0,5</sub>Li<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> (LLTO). Розраховано повні енергії п'яти впорядкованих структур, що моделюють LLTO з різним типом розташування атомів літію. На основі цих розрахунків визначено парні потенціали міжатомової взаємодії Li–Li в LLTO. Ці парні потенціали використано для Монте-Карло-моделювання процесів упорядкування атомів літію. В результаті моделювання встановлено, що температура розупорядкування атомів літію в LLTO дорівнює 450 К. Нижче цієї температури атоми літію впорядковані, і кристалічна структура LLTO описується групою симетрії *P4/mmm* (№ 123). Визначено параметри елементарної комірки LLTO і коор-

динати атомів у комірці. Виконано порівняння кристалографічних досліджень з експериментальними даними. Виконано й детальну аналізу температурних і концентраційних залежностей числа літійових вакансій, що беруть участь у провідності. На основі одержаних результатів пропонується новий йонний провідник  $\text{La}_x\text{Me}_{1/2-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  (Me — чотиривалентний метал, наприклад, Ce), який має двовимірну літійову провідність. Згідно з результатами розрахунків, він має більшу провідність у порівнянні з відомими лантан-літійовими провідниками. Одержано температурні й концентраційні залежності числа літійових вакансій, що беруть участь у провідності.

High-precision FLAPW *ab initio* method is used to investigate the atomic and electronic structure of  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  (LLTO) compound. We have calculated total energies of five ordered structures, which simulate LLTO having different Li-atoms location types. Based on these calculations, pair potentials of Li–Li interatoms interaction in LLTO are calculated. These pair potentials are used for Monte Carlo modelling of the Li-atoms ordering processes. As determined on a basis of this modelling, the Li-atoms disordering temperature in LLTO is 450 K. Below this temperature, Li atoms are ordered, and LLTO crystal structure is specified by  $P4/mmm$  (#123) symmetry group. We have determined LLTO unit cell parameters and atomic coordinates. Comparison with the crystallography measurements data is done. We have carried out detailed analysis of the temperature and concentration dependences of the number of lithium vacancies, which take part in conductivity. Based on the results of our investigation, we propose a new ion conductor  $\text{La}_x\text{Me}_{1/2-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  (Me is a four-valence metal, for example, Ce), which possess two-dimensional lithium conductivity. According to our calculations, it possesses a higher lithium conductivity than known La–Li conductors. We have also obtained temperature and concentration dependences of the number of lithium vacancies, which contribute to the conductivity.

**Ключевые слова:** суперионик, кристаллическая структура, литиевые вакансии, ионная проводимость, Монте-Карло-моделирование.

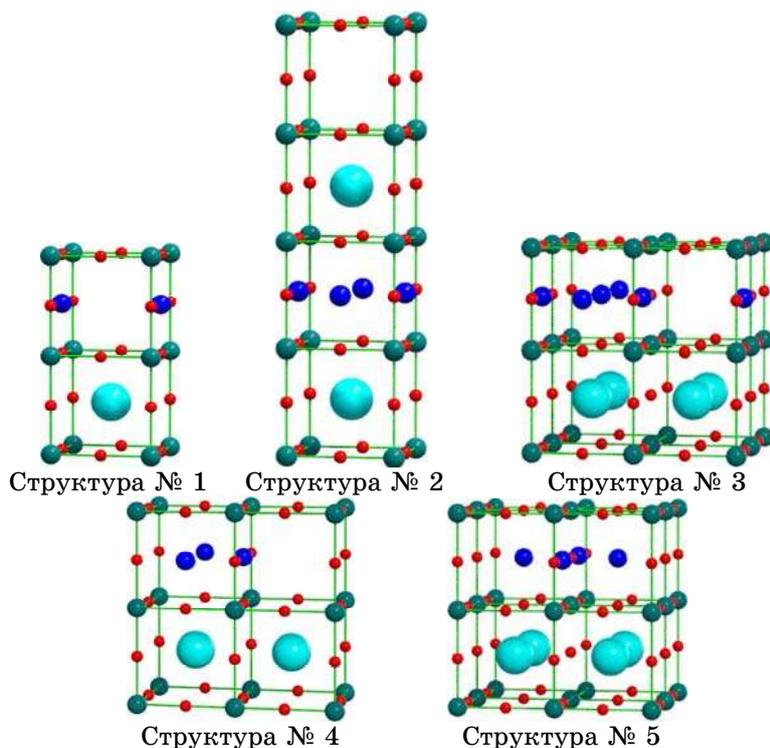
(Получено 23 ноября 2007 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Система  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  является перспективным ионным проводником и вызывает неослабевающий интерес у многих исследователей, начиная с открытия в этих системах литиевой проводимости [1]. Существует очень большое число работ посвященных исследованию кристаллической структуры этого материала и эффекта ионной проводимости в ней. Результаты исследований разных авторов существенно отличаются. Проблема состоит в том, что кристаллическая структура  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  сильно зависит от способа приготовления образцов. Основной сложностью при кристаллографических исследованиях является определение положений атомов лития в кристаллической решетке. Эта информация является чрезвычайно

важной, так как определяет число и распределение литиевых вакансий, что и обуславливает литиевую проводимость в этом материале. Конечной целью всех проводимых исследований, безусловно, является достижение оптимальной ионной проводимости.

Настоящая работа посвящена первопринципному исследованию кристаллической структуры и электронного строения соединения La<sub>0,5</sub>Li<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> (LLTO). Такие работы были начаты нами ранее. Результаты этих исследований представлены в работах [2–4]. В этих работах нами было установлено, что атом лития расположен в центре грани куба из атомов титана. Мы показали, что упорядоченная структура 1, представленная на рис. 1, может быть хорошей моделью для LLTO. Высокоточным методом FLAPW мы просчитали возможные пути диффузии лития в этой модельной структуре [3]. Наши расчеты показали, что для исследования кристаллической структуры LLTO необходимо использовать высокоточные методы расчета, например, FLAPW. Это связано с тем, что в этих соединениях очень важно точно рассчитывать оптимальные значения параметров ячейки и координаты атомов в ней. Изменение положения атома лития,



**Рис. 1.** Модельные кристаллические структуры для расчета потенциалов парного взаимодействия Li–Li в LLTO. ● — La; ● — Li; ● — Ti; ● — O.

даже его смещение из положения равновесия, приводит к существенной перестройке всей кристаллической структуры. Поэтому применение приближенных методов расчета для исследования электронного и атомного строения  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  не позволяет получать достоверную информацию о кристаллическом строении. Например, результаты полученные методом  $\text{DV-X}_\alpha$  в работах [6, 7] по нашему мнению не обладают достаточной точностью для описания свойств реальных образцов  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ . Модельные кластеры, которые используются в этих работах, не могут описать даже их диэлектрических свойств. Такой же недостаток содержится в результатах работы [8]. В этой работе используется метод ЛМТО для расчета электронного строения модельной структуры  $\text{La}_3\text{LiTi}_4\text{O}_{12}$ . При таком подходе невозможно получить надежную информацию о пути диффузии атома Li, и о величине энергетических барьеров при этом движении.

Для изучения кристаллической структуры, процессов атомного упорядочения и диффузии атомов в литиевых проводниках методами компьютерного моделирования необходимо использовать высокоточные *ab-initio* методы. Необходимо, чтобы используемый метод позволял рассчитывать полную энергию кристалла с точностью  $\sim 0,001$  эВ. При этом метод расчета должен обладать возможностью оптимизации геометрии решетки, которая включает оптимизацию параметров элементарной ячейки и оптимизацию положений атомов в ячейке. В настоящей работе мы применили высокоточный *ab-initio* метод FLAPW для расчета парных потенциалов межатомного взаимодействия Li–Li в LLTO. Эти потенциалы мы использовали при Монте-Карло-моделировании процессов упорядочения атомов Li в этом соединении. Такой подход позволяет исследовать природу эффекта ионной проводимости в  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ , а именно, провести детальный анализ температурных и концентрационных зависимостей числа литиевых вакансий, участвующих в проводимости.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию кристаллической структуры и ионной проводимости в образцах  $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ , в настоящее время нет единого мнения о кристаллическом строении этих материалов. До сих пор непонятно как распределены в кристаллической решетке атомы Li и литиевые вакансии. Ответ на этот вопрос представляется очень важным, так как фактически определяет литиевую проводимость в этой системе. Необходимо отметить, что особый интерес представляет не общее число литиевых вакансий, а распределение литиевых вакансий, непосредственно участвующих в проводимости. Определение числа именно таких вакансий в зависимости от концентрации атомов лития, на наш взгляд, является очень важной задачей.

Многие исследователи используют зависимость числа всех литиевых вакансий от концентрации ионов лития, пользуясь формулой  $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x(1-2x)/3\text{TiO}_3$ . Эта формула получена в предположении, что атомы Li и La всегда располагаются в центре куба, образованного атомами Ti. В этом случае при  $x = 0,5$  атомные вакансии отсутствуют, однако в соединении LLTO ионная проводимость существует. Этот факт свидетельствует о том, что приведенная выше формула является неправильной. Мы решили последовательно применить методы современного компьютерного моделирования для исследования электронного строения, атомной структуры и распределения литиевых вакансий в соединении LLTO.

В прежних наших работах [2–4], мы применили *ab-initio* компьютерное моделирование для изучения кристаллического строения LLTO. Для расчета полной энергии нескольких упорядоченных структур с разным типом расположения атомов La и Li мы использовали метод FLAPW, реализованный в пакете WIEN2k [9]. Все расчеты проводились с оптимизацией геометрии кристаллических структур. Наши исследования показали, что атомам La и Li энергетически выгодно располагаться в отдельных слоях. Подробно результаты этих исследований приведены в работе [2]. Дальнейшие наши исследования показали, что атом Li не может находиться в центре куба, состоящего из атомов Ti. Энергетически выгодно положение атома Li в центре грани этого куба [3, 4]. Результаты наших исследований нашли подтверждение в экспериментальной работе [5]. При проведении структурных исследований соединения  $\text{La}_{0,62}\text{Li}_{0,16}\text{TiO}_3$  авторы этой работы также пришли к выводу о том, что ион лития расположен в центре грани куба из атомов титана, а не в центре его. Полученная нами кристаллическая структура LLTO (рис. 1, структура № 1) позволила получить новую структурную формулу, описывающую полное число литиевых вакансий:  $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_{x-3-x}\text{TiO}_3$ . Эта формула объясняет возможность ионной проводимости в LLTO, так как при  $x = 0,5$  полное число литиевых вакансий равно 2,5. Однако нас интересует не общее число литиевых вакансий, а число вакансий обуславливающих ионную проводимость. В работе [3, 4] мы показали, что в LLTO атом Li не может находиться в грани куба из атомов Ti, в центре которого находится атом La. При таком расположении атома Li полная энергия кристалла увеличивается на 4,6 эВ [3]. Эти результаты позволили нам оценить число литиевых вакансий, участвующих в проводимости в зависимости от концентрации атомов лития. При этом мы сделали следующие предположения:

- 1) атомы La и Li располагаются отдельными слоями (La–O и Li–O) при концентрации лития 0,5;
- 2) при концентрации лития меньше 0,5 в слое Li–O появляются дополнительные атомы La, которые располагаются в «шахматном» порядке.

Такие предположения позволили получить формулу соединения LLTO с учетом литиевых вакансий, участвующих в ионной проводимости [3]:  $\text{La}_{0,5}^{(1)}\text{La}_{1/3(1/2-x)}^{(2)}\text{Li}_x\text{Ti}_{1/3(1+x)}\text{TiO}_3$

Предложенная нами формула является более точной и общей по сравнению с формулой, предложенной в работе [5].

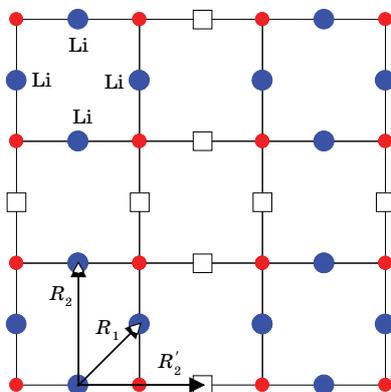
Описанные выше результаты анализа количества литиевых вакансий были получены нами, из расчетов вероятности распределения атомов лития и лантана без учета межатомного взаимодействия Li–Li. Учет этого взаимодействия, несомненно, очень важен, так как позволит определить число вакансий, около которых находится хотя бы один атом лития.

В настоящей работе мы использовали *ab-initio* метод FLAPW для нахождения парных потенциалов межатомного взаимодействия Li–Li в LLTO. Этот подход основан на методике кластерного разложения [10], позволяющей рассчитать полную энергию упорядоченной кристаллической структуры, зная парные межатомные потенциалы. Как правило, для нахождения парных потенциалов межатомного взаимодействия строят набор упорядоченных структур с разным расположением атомов. Это позволяет составить систему уравнений для нахождения парных потенциалов  $V_j$ :

$$E_i = \sum_j \alpha_j V_j,$$

где  $\alpha_j$  — известные коэффициенты, а  $E_i$  — полная энергия  $i$ -ой структуры.

Для всех структур первопринципным методом рассчитываются полные энергии, что позволяет найти неизвестные величины  $V_j$ . Мы построили набор из четырех упорядоченных структур с разным



**Рис. 2.** Распределение лития и литиевых вакансий в плоскости Li–O в структуре № 3;  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_2'$  — радиусы координационных сфер, использованные при расчете взаимодействия Li–Li.

расположением атомов Li в плоскости Li-O моделирующих соединения LLTO. Эти структуры представлены на рисунке 1 (структуры № 1–4). Выбор такого набора структур позволил получить систему уравнений для определения потенциалов межатомного взаимодействия Li-Li в первой и второй координационных сферах  $R_1$  и  $R_2$ , а также потенциал взаимодействия Li-Li в координационной сфере  $R_2$  (рис. 2).

Система уравнений для определения потенциалов имеет вид:

$$\begin{aligned} E_1 &= A + \frac{1}{10} V_2 + \frac{1}{10} V_2', \\ E_2 &= A + \frac{1}{5} V_1 + \frac{1}{10} V_2 + \frac{1}{10} V_2', \\ E_3 &= A + \frac{1}{10} V_1 + \frac{1}{10} V_2, \\ E_4 &= A + \frac{1}{10} V_1 + \frac{1}{20} V_2 + \frac{1}{20} V_2', \end{aligned}$$

где  $A$  — энергетическая константа.

При расчетах методом FLAPW полных энергий модельных структур проводилась полная структурная релаксация, включающая в себя, как оптимизацию параметров элементарной ячейки, так и оптимизацию положений атомов в ячейке. Обменно-корреляционный потенциал рассчитывался в градиентном приближении (GGA) в соответствии с моделью Пердью-Бурке-Эрнзерхоф [11]. Радиусы атомных сфер выбирались из условия касания. Было установлено, что минимальный радиус сферы кислорода, необходимый для сходимости результатов, должен быть равен 1,7 ат.ед. Это позволяет выбрать радиусы сфер атомов Ti = 1,8, La = 2,4, Li = 1,6 ат.ед. В методе FLAPW точность результатов зависит от следующих основных параметров: числа  $k$ -точек в зоне Бриллюэна, числа LM-слагаемых и Фурье-коэффициентов в разложении электронной плотности и потенциала, а также от числа плоских волн в межсферной области. Все эти параметры выбирались нами из условия сходимости результатов расчета. Проверка на сходимость позволила установить значение параметра  $R_{\min}K_{\max} = 8,19$ , что соответствует 190 плоским волнам на один атом в базисном наборе. Внутри атомной сферы разложение волновой функции проводилось до  $l_{\max} = 12$ . Электронная плотность и потенциал раскладывались внутри сфер по базису кристаллических гармоник до  $L_{\max} = 6$ . В межсферной области указанные величины раскладывались в ряд Фурье с учетом 850 коэффициентов. Расчет проводился для 1000  $k$ -точек в первой зоне Бриллюэна. Выбранные параметры обеспечивали точность расчета полной энергии 0,1 мРид.  $3s$ - и  $3p$ -состояния титана рассматривались как полуостовные путем введения для них «локальных орбиталей». Аналогичная процедура была проведена для  $1s$ -состояний лития,  $5s$ -,  $5p$ -состояний лантана.

Введение локальных орбиталей увеличило гибкость базисного набора, повысило точность и ускорило расчеты.

Расчет полных энергий упорядоченных структур позволил определить парные потенциалы межатомного взаимодействия Li–Li в плоскости Li–O в соединении LLTO. В первой координационной сфере атомы Li отталкиваются ( $V_1 = 0,076$  эВ), во второй притягиваются ( $V_2 = -0,032$  эВ) и во второй сфере, через атом кислорода наблюдается сильное отталкивание атомов лития ( $V'_2 = 0,142$  эВ). Для проверки точности определения величин  $V_j$  мы рассчитали полную энергию проверочной структуры (рис. 1, структура № 5) двумя способами: методом FLAPW с полной структурной релаксацией и, используя уравнение  $E_5 = A + \frac{1}{10} V_1 + \frac{1}{10} V'_2$ . Отличие значений полных энергий составило 0,0005 эВ. Эта величина свидетельствует о высокой точности определения величин  $V_j$ . Полученные потенциалы мы использовали для моделирования ближнего порядка в LLTO методом Монте-Карло (МК).

Метод Монте-Карло является мощным прямым методом для оценки равновесных параметров ближнего порядка и температур фазовых переходов в сплавах. В отличие от аналитических методов, он не содержит упрощающих приближений и способен естественным образом работать с моделями, учитывающими взаимодействия атомов в нескольких координационных сферах.

В настоящей работе моделирование выполнялось на плоскости Li–O размером  $30 \times 30$  параметров ячеек LLTO перовскита ( $2 \times 30 \times 30 = 1800$  атомных узлов) с периодическими граничными условиями. Начальное расположение атомов Li задавалось случайным образом в плоскости Li–O. В дальнейшем, случайно выбранный атом Li мог меняться местами с атомом Li из первой координационной сферы в плоскости Li–O. Вероятность такого обмена  $P$  зависит от изменения энергии  $\Delta E$  всего кристалла в случае такого обмена:  $P = \exp(-\Delta E) / (1 + \exp(-\Delta E))$ . Хорошо известно [12], что такой выбор для вероятности приводит к правильным, статистически равновесным значениям физических величин. Первоначально, кристалл приводился в статистическое равновесие, осуществлением 8000 обменов (в расчете на один атом Li), а затем рассчитывались средние физические величины по кристаллу, а так же осуществлялось усреднение по различным равновесным реализациям статистического ансамбля.

Мы применили метод МК для исследования процессов упорядочения атомов Li в плоскости Li–O в LLTO. В результате расчетов установлено, что в LLTO атомы лития упорядочиваются в плоскости Li–O так, как показано на рис. 2. Таким образом, кристаллическая структура LLTO соответствует структуре № 3 на рис. 1 (пространственная группа  $P4/mmm$ , № 123).

**ТАБЛИЦА 1.** Кристаллографические данные структуры LLTO, полученные в результате моделирования  $a = b = 7,849 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,814 \text{ \AA}$  ( $P4/mmm$ , № 123).

Атом	Тип позиции (Wyckoff)	$x$	$y$	$z$
Ti	$8r$	0,746	0,746	0,255
La1	$1c$	0,5	0,5	0,0
La2	$2f$	0,0	0,5	0,0
La3	$1a$	0,0	0,0	0,0
Li	$4m$	0,0	0,720	0,5
O1	$8t$	0,5	0,748	0,212
O2	$4j$	0,770	0,770	0,0
O3	$4k$	0,751	0,751	0,5
O4	$8s$	0,0	0,742	0,751

Рассчитанные нами параметры элементарной ячейки LLTO (табл. 1) коррелируют с экспериментальными данными. Проведено большое число экспериментальных исследований кристаллической структуры LLTO. Однако авторы этих исследований по-разному определяют группу симметрии этого соединения. В ряде работ группа симметрии определяется как тетрагональная  $P4/mmm$ , № 123 [13] (совпадает с полученной нами). В других работах кристаллическая структура LLTO описывается кубической симметрией  $R\bar{3}c$  [14]. Для интерпретации экспериментальных кристаллографических данных, как правило, необходимо иметь модель исследуемой кристаллической структуры, которая используется в программах обработки данных. Основная трудность при этом для кристаллической структуры LLTO связана с моделью распределения атомов лития в этом соединении. С нашей точки зрения представляет интерес использовать, полученную нами модель кристаллической структуры LLTO, для интерпретации существующих экспериментальных данных.

Для нахождения температуры разупорядочения атомов Li в плоскости Li-O были проведены расчеты температурной зависимости теплоемкости  $C_V$ . Результаты представлены на рис. 3. Температура разупорядочения атомов Li в соединении LLTO составляет по нашим оценкам 450 К.

Ранее в работе [3] мы использовали вероятностный подход для расчета зависимости числа литиевых вакансий  $n$  от концентрации атомов лития  $x$ :  $n = (1 + x)/3$ . Такой метод оценки числа вакансий не учитывает взаимодействия атомов Li-Li и не позволяет получать температурные зависимости числа литиевых вакансий. Учет этих двух факторов представляется, несомненно, важным для понимания механизма ионной проводимости. Методом МК мы рассчитали температурную зависимость числа литиевых вакансий в соединении LLTO в плоскости Li-O. Рассчитывалось число только тех вакансий,

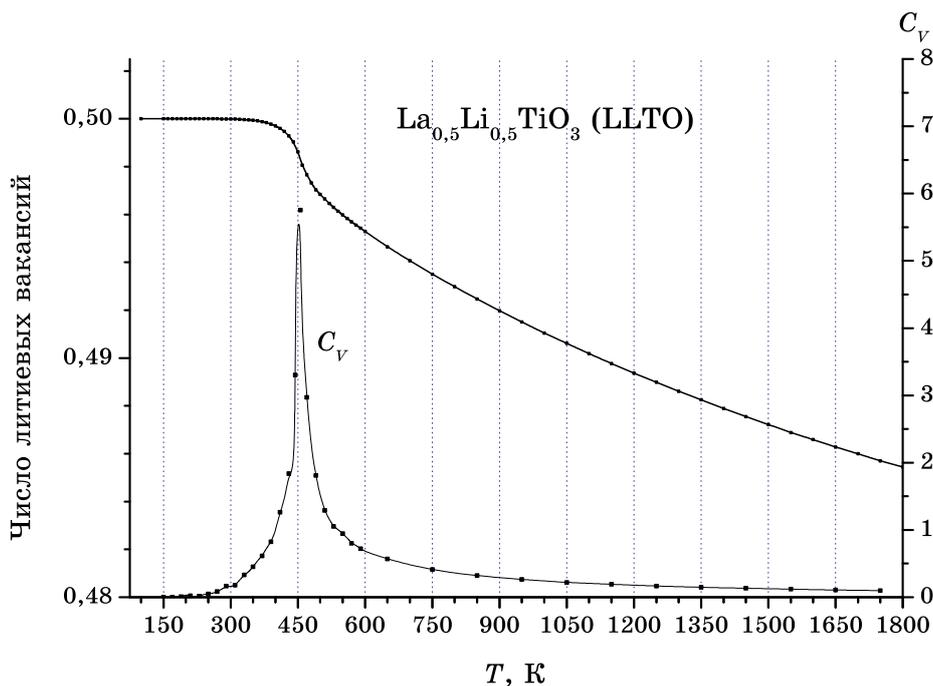


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости  $C_V$  и числа литиевых вакансий на формульную единицу LLTO.

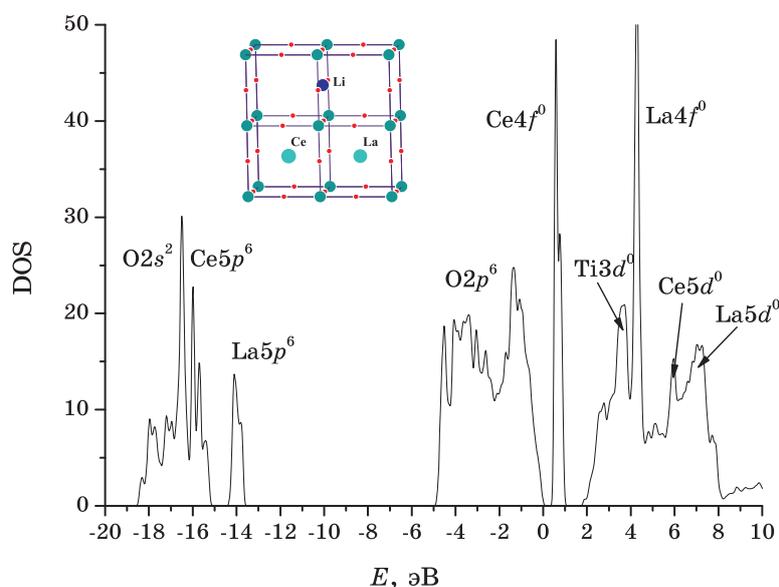
около которых есть хотя бы один атом Li. Температурная зависимость числа таких литиевых вакансий для LLTO представлена на рис. 3. В интервале температур  $T = 0-450$  К число вакансий равно 0,5, что совпадает с результатом при использовании вероятностного подхода описанного выше. При температурах выше 450 К наблюдается уменьшение числа литиевых вакансий, связанное с разупорядочением атомов лития. Такая температурная зависимость числа литиевых вакансий должна проявляться в экспериментальных температурных зависимостях ионной проводимости в LLTO. Действительно многие исследователи отмечали сложный характер зависимости ионной проводимости от температуры [15, 16]. Наши исследования показывают, что такая зависимость может иметь особенность, связанную с температурой разупорядочения атомов лития  $T_c = 450$  К.

В образцах  $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  при  $x < 0,5$  возрастает число литиевых вакансий, участвующих в проводимости, и, как правило, возрастает экспериментально наблюдаемая ионная проводимость. Однако, вследствие появления при этом в плоскости Li–O атомов La, часть литиевых вакансий исключается из процесса ионной проводимости [3]. Таким образом, очевидно, что для достижения максимальной ионной проводимости в  $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  было бы желательно иметь свободную

от атомов La плоскость Li-O при любой концентрации атомов Li. В этом случае можно было бы подобрать оптимальное соотношение числа носителей (ионов Li) и числа литиевых вакансий для достижения максимальной ионной проводимости. Тогда ионная проводимость в таком образце будет иметь всегда двумерный характер.

Мы предлагаем для создания таких образцов частично замещать трехвалентный атом La на четырехвалентный атом Ce. В этом случае лантан-литиевый проводник будет описываться формулой  $\text{La}_x\text{Ce}_{1/2-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ .

При таком легировании образец должен оставаться диэлектриком и ионным проводником. Для этого не достаточно соблюдать только концентрационные соотношения атомов. Необходимо убедиться в том, что электронные состояния четырехвалентного атома будут располагаться в валентной зоне таким образом, что соединение будет диэлектриком с достаточно широкой запрещенной щелью. Мы предлагаем легировать LLTO четырехвалентным Ce, частично замещая атомы La. Мы рассчитали электронное строение упорядоченной кристаллической структуры  $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,25}\text{Li}_{0,25}\text{TiO}_3$ . Расчет проводился с учетом полной структурной релаксации. Полная плотность электронных состояний этого соединения представлена на рис. 4. Из анализа электронной структуры следует, что атом Ce может быть использован в качестве легирующего атома. Хорошо известно, что расчеты на основе функционала плотности дают заниженное значение



**Рис. 4.** Полная плотность электронных состояний в кристаллическом соединении  $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,25}\text{Li}_{0,25}\text{TiO}_3$ .

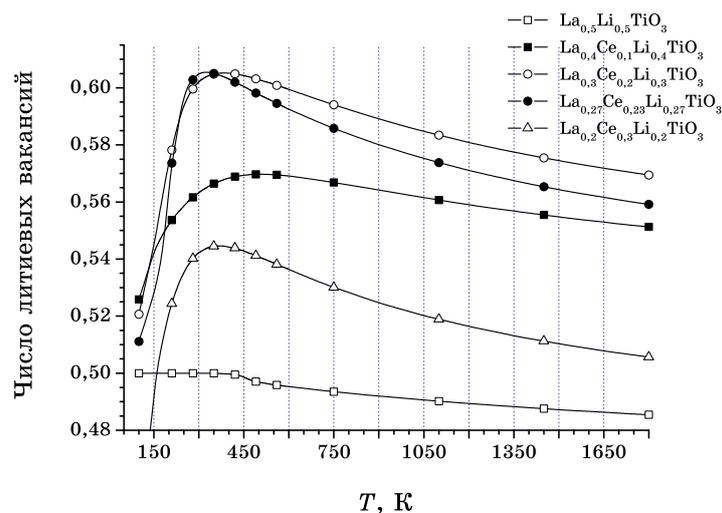


Рис. 5. Температурная зависимость числа литиевых вакансий (на формульную единицу) для соединения  $\text{La}_x\text{Ce}_{1/2-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ .

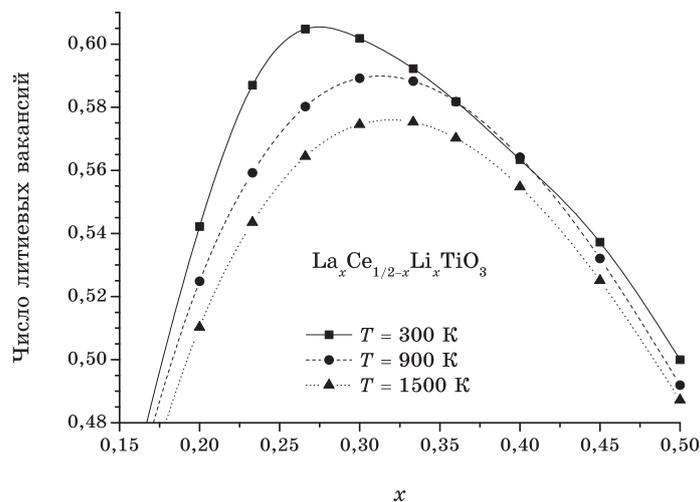


Рис. 6. Концентрационная зависимость числа литиевых вакансий (на формульную единицу) для соединения  $\text{La}_x\text{Ce}_{1/2-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ .

величины запрещенной щели. Это означает, что реальные образцы  $\text{La}_x\text{Ce}_{1/2-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  будут обладать диэлектрическими свойствами. Такой ионный проводник при концентрациях лития менее 0,5 будет содержать плоскость Li–O, в которой отсутствуют атомы La и Ce. Мы предполагаем, что атомам церия будет энергетически выгодно находиться вместе с атомами лантана в одной плоскости.

Мы применили МК-моделирование для расчета температурной зависимости числа литиевых вакансий в соединении La<sub>x</sub>Ce<sub>1/2-x</sub>Li<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> при разных концентрациях лития. Как и для LLTO, моделирование МК-методом проводилось только в плоскости Li-O. При моделировании мы использовали потенциалы межатомного взаимодействия Li-Li полученные для соединения LLTO. Мы полагаем, что эти потенциалы одинаковы в LLTO и в La<sub>x</sub>Ce<sub>1/2-x</sub>Li<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. Это, наверное, правильно, так как в соединении с Ce атомы лития и литиевые вакансии находятся в такой же плоскости, как и в LLTO. Результаты расчетов температурной зависимости числа литиевых вакансий представлены на рис. 5. Максимальное число литиевых вакансий, около которых есть хотя бы 1 атом лития, содержится в образцах La<sub>x</sub>Ce<sub>1/2-x</sub>Li<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> при  $x \sim 0,3$  и температуре  $\sim 300$  К.

При повышении температуры число вакансий уменьшается. Температурная зависимость числа вакансий существенно зависит от концентрации атомов лития. Литиевая проводимость непосредственно связана с числом рассчитанных нами вакансий. На основе наших расчетов можно предположить, что максимальной ионной проводимостью будет обладать соединение La<sub>0,27</sub>Ce<sub>0,23</sub>Li<sub>0,27</sub>TiO<sub>3</sub>. Максимальная проводимость в нем будет достигаться при температуре  $\sim 300$  К. Наши расчеты показывают, что для разных температурных интервалов можно оптимизировать состав образца и достичь максимальной ионной проводимости. На рисунке 6 мы привели зависимость числа литиевых вакансий от концентрации лития для трех разных температур. Из этих результатов следует, что при повышении температуры максимальной проводимостью будут обладать образцы с увеличенным содержанием лития. Необходимо отметить, что выводы о литиевой проводимости делаются нами только на основе анализа распределения литиевых вакансий. Для более точного расчета ионной проводимости необходимо знание коэффициента диффузии и пути движения атомов лития. Для этого необходимо рассчитать величины энергетических барьеров, которые должен преодолеть атом лития в процессе диффузии. В работе [3] мы уже провели предварительные исследования пути движения атомов лития в структуре № 1, приведенной на рис. 1 и получили оценку величины энергетического барьера  $\sim 0,44$  эВ. Расчеты коэффициента диффузии и величины ионной проводимости в рамках первопринципного подхода являются целью наших дальнейших исследований.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Белоус, УФЖ, 31: 576 (1986).
2. А. N. Timoshevskii, B. Z. Yanchitskii, S. A. Kalkuta, and L. V. Tymoshevskia, *The Proceedings Computational and Mathematical Methods on Science and Engineering (20–25 September, 2002, Alicante, Spain)* (2002), vol. 2, p. 391.

3. A. N. Timoshevskii and S. A. Kalkuta, *The Proceedings 2004 International Conference on Solid Dielectrics (5–9 July, 2004, Toulouse, France)* (2004), vol. 2, p. 607.
4. А. Н. Тимошевский, С. А. Калькута, Л. В. Тимошевская, *УФЖ*, **50**, № 8А: А37 (2005).
5. M. Yashima, M. Itoh, Y. Inaguma, and Y. Morii, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, No. 10: 3491 (2005).
6. N. Inoue and Y. Zou, *Ionics*, **13**: 151 (2007).
7. N. Inoue and Y. Zou, *Solid State Ionics*, **176**: 2341 (2005).
8. Sh. Ono, Yu. Seki, Sh. Kashida, and M. Kobayashi, *Solid State Ionics*, **177**: 1145 (2006).
9. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K—An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Ed. K. Schwarz) (Wien: Technische Universitat: 2001).
10. J. M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias, *Physica A*, **128**: 334 (1984).
11. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
12. K. Binder and D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* (Berlin: Springer: 2002).
13. J. Ibarra, A. Varez, C. Leon, J. Santamaria, L. M. Torres-Martinez, and J. Sanz, *Solid State Ionics*, **134**: 219 (2000).
14. C. P. Herrero, A. Varez, A. Rivera, J. Santamaria, C. Leon, O. V'yunov, A. G. Belous, and J. Sanz, *J. Phys. Chem. B*, **109**, No. 8: 3262 (2005).
15. C. Leon, J. Santamaria, M. A. Paris, J. Sans, J. Ibarra, and A. Varez, *J. Non-Cryst. Solids*, **235–237**: 753 (1998).
16. J. Ibarra, A. Varez, C. Leon, J. Santamaria, L. M. Torres-Martinez, and J. Sasz, *Solid State Ionics*, **134**: 219 (2000).