

## Моделирование из первых принципов структуры соединения $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$

С.А. Калькута\*

Институт магнетизма НАН Украины и МОНМС Украины, бул. Вернадского, 36-б, 03142 Киев, Украина

(Получено 21.10.2012; в отредактированной форме – 26.12.2012; опубликовано online 29.12.2012)

Высокоточным ab-initio методом зонных расчетов FLAPW исследована кристаллическая структура ионного проводника  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Рассчитаны полные энергии шести модельных упорядоченных структур  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  с разным типом распределения атомов лантана и лития. Определены энергетически выгодные положения ионов лития. Найдены пути движения ионов лития в решетке и энергетические барьеры, которые ион лития должен преодолевать при таком движении.

**Ключевые слова:** Расчеты из первых принципов, Кристаллическая структура, Лантан-литиевый титанат, Ионная проводимость, Энергетический барьер.

PACS numbers: 66.30. – h, 64.70.Kb

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Твердые электролиты на основе литий-замещенного титаната лантана  $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  (LLTO) имеют высокую литий-ионную проводимость, что вызывает интерес исследователей на протяжении многих лет, начиная со времени их открытия [1,2]. LLTO имеет перовскитоподобную структуру, при этом разные способы изготовления образцов приводят к существенным отличиям их кристаллического строения. Кристаллическое строение определяет величину эффекта ионной проводимости. Существует большое число работ посвященных исследованию LLTO. Большинство исследователей едины во мнении, что максимальная ионная проводимость в LLTO достигается при концентрации лития  $x \sim 0.33$ . Однако сейчас нет полного понимания этого факта.

В работах [3-7], посвященных изучению процессов упорядочения атомов лантана в LLTO обнаружено существование плоскостей, обогащенных и обедненных атомами лантана. Показано, что диффузия ионов лития возможна только в плоскостях, обедненных атомами лантана. Наличие таких плоскостей приводит к сильноному тетрагональному искажению. В работе [8] показано, что возникновение обогащенных и обедненных атомами лантана плоскостей вдоль оси тетрагональности  $\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$  зависит от термообработки образцов. Наибольший эффект упорядочения атомов лантана в слои достигается при температуре отжига 600-800 °С.

Ранее считалось, что ионы лития замещают атомы лантана в центре перовскитовой ячейки. В работах [4, 9-11] делается вывод о том, что иону лития выгодно находиться в центре грани перовскитовой ячейки. Этот факт экспериментально подтвержден в работе [4] методом нейтронной дифракции соединения  $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$ .

В качестве объекта исследования в настоящей работе выбрано соединение  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Атомное строение этого соединения достаточно простое и применение метода ab-initio моделирования для него наиболее эффективно. Несмотря на то, что  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  не обладает максимальной ионной

проводимостью и содержит предельно возможную концентрацию лития, знание его кристаллического строения очень важно для понимания общих закономерностей формирования кристаллической структуры LLTO с разной концентрацией ионов лития.

### 2. ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ РАСЧЕТОВ

Для исследований атомной и электронной структуры  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  в настоящей работе используется линейаризованный метод присоединенных плоских волн с полным приближением для кристаллического потенциала (FLAPW). Для расчетов использовался программный комплекс WIEN2k [12]. Применение такого высокоточного ab-initio метода зонных расчетов позволяет получить достаточно точную информацию об атомной и электронной структуре исследуемого соединения.

Точность расчетов в методе FLAPW зависит от следующих основных величин: числа плоских волн в базисном наборе, числа k-точек в зоне Бриллюэна, числа LM-слагаемых и Фурье-коэффициентов в разложении электронной плотности и потенциала. Радиусы атомных сфер выбирались равными 1.7, 1.8, 2.4, 1.6 а.е. для атомов кислорода, титана, лантана и лития, соответственно. Внутри атомной сферы разложение волновой функции для валентных электронов проводилось до  $l_{max} = 12$ . Электронная плотность и потенциал раскладывались внутри сфер по базису кристаллических гармоник до  $L_{max} = 6$ . Зарядовая плотность разложена в ряд Фурье до  $G_{max} = 12$ . Мы использовали ППВ+lo [13] базис с дополнительными локальными орбитальями. Для определения оптимального числа плоских волн в базисном наборе была рассчитана зависимость полной энергии от размера базиса. Размер базиса был выбран 190 плоских волн на один атом. Количество k-точек в зоне Бриллюэна используемое в расчетах равно 1000. Выбранные параметры обеспечили точность расчета полной энергии 0.001 эВ.

Расчеты методом FLAPW включали в себя полную структурную оптимизацию: оптимизацию параметров элементарной ячейки (однородная деформа-

\* kalk@imag.kiev.ua

ция) и оптимизацию положений атомов в ней (неоднородная деформация), которые не нарушают пространственную группу симметрии ячейки.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Расчет оптимальных положений ионов лития

Вопрос о том, где энергетически выгодно находиться иону лития в решетке  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  является очень важным для понимания природы ионной проводимости в этом материале. Положение иона лития определяет тип и число литиевых вакансий, участвующих в проводимости. Очевидно, что существует две возможности для ионов лития находиться в решетке этого соединения: 1. Положение в центре перовскитовой ячейки (подрешетка атомов лантана); 2. Положения в центрах граней перовскитовой ячейки. При интерпретации экспериментальных структурных данных разные авторы используют первое либо второе предположение. В данной работе рассчитаны полные энергии шести модельных структур, с разным типом распределения атомов лантана и лития (рис. 1).

Структура 1 <b>Fm-3m (№225)</b>	Структура 2 <b>P4/mmm (№123)</b>	Структура 3 <b>P4/mmm (№123)</b>
E=0.748	E=0.606	E=0.445
Структура 4 <b>Pmmm (№47)</b>	Структура 5 <b>Pmmm (№47)</b>	Структура 6 <b>P4mm (№99)</b>
E=0	E=4.68	E=2.74

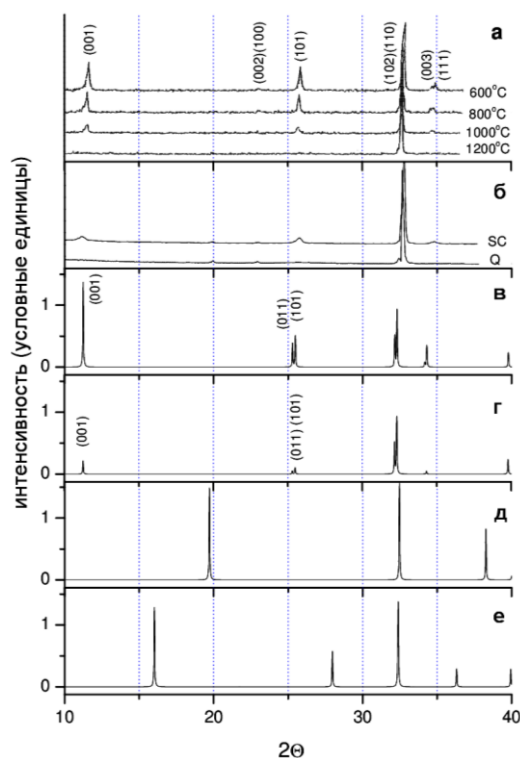
**Рис. 1** – Упорядоченные структуры, моделирующие соединение  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  с разным типом распределения атомов лития и лантана. Представлены полные энергии структур  $E(\text{эВ/атом Li})$

Из расчетов полной энергии упорядоченных структур установлено, что литию энергетически выгодно находиться в центре грани перовскитовой ячейки, в центре которой нет атома лантана (структура 4) [14]. Позиции в центрах граней перовскитовой ячейки, содержащей атом лантана (структуры 5, 6) иону лития занимать энергетически не выгодно из-за сильного электростатического отталкивания.

Анализ электронного строения показал, что понижение полной энергии структуры 4 происходит из-за sp-гибридизация электронных состояний атомов кислорода и лития. Это свидетельствует о наличии ковалентной составляющей в энергии химической связи.

#### 3.2 Исследование распределения атомов лантана и лития

Из расчетов следует, идеально синтезированный и отожженный образец  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ , должен содержать чередующиеся слои атомов лантана и лития. Очевидно, что упорядочение атомов лантана в слои должно наблюдаться также в образцах с концентрацией атомов лития  $x < 0.5$ . В этом случае должны существовать обогащенные и обедненные слои атомов лантана. Образцы с таким упорядочением атомов лантана должны получаться в процессе отжига. Действительно, существует ряд экспериментальных работ, в которых наблюдается упорядочение атомов лантана при отжиге.



**Рис. 2** – Экспериментальные дифрактограммы образцов  $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ : а)  $x = 0.33$ , отожженный при разных температурах [8]; б)  $x = 0.5$ , SC – медленно охлажденный, Q – закаленный [15]; Теоретически рассчитанные дифрактограммы модельных структур: в) структуры 4, г) структуры 1, д) структуры 1, е) структуры 2

На рисунке 2(а) приведены экспериментальные дифрактограммы для LLTO ( $x = 0.33$ ), полученные отжигом при разных температурах [8]. Как следует из экспериментальных исследований, о степени упорядочения атомов лантана в слои можно судить по интенсивности рефлексов  $I_{(001)}$  и  $I_{(110)}$ . Экспериментально установлено, что наибольшее упорядочение достигается длительным отжигом при 600 °С. В этом случае отношение интенсивности  $I_{(001)}/I_{(110)}$  достигает максимальной величины. Для образцов с концентрацией лития  $x \sim 0.5$  добиться полного упорядочения атомов лантана с помощью высокотемпературного отжига трудно из-за испарения ионов лития, что приводит к нарушению стехиометрии образца.

Однако можно добиться частичного упорядочения атомов лантана медленно охлаждая образец. Это сделано в работе [15]. На рис. 2(б) приведены экспериментальные дифрактограммы закаленного (Q) и медленно охлажденного (SC) образцов с концентрацией лития  $x = 0.5$ . Рефлексы (001) и (101) четко проявляются на дифрактограмме медленно охлажденного образца и отсутствуют на дифрактограмме закаленного. Из сравнения дифрактограммы отожженного ( $600^\circ\text{C}$ ) образца с концентрацией  $x = 0.33$  работы [8] и дифрактограммы медленно охлажденного образца с концентрацией  $x = 0.5$  работы [15] следует, что атомы лантана более упорядочены в отожженных образцах. Таким образом, экспериментальные данные доказывают возможность существования обогащенных и обедненных слоев атомов лантана в LLTO. Это хорошо согласуется с результатами расчетов, полученными в настоящей работе.

Используя программу PowderCell [16], в работе рассчитаны теоретические дифрактограммы структур 1-4. Для этого использовались результаты расчетов: параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Для структуры 4 результаты представлены на рис. 2(в). Экспериментальные и теоретические результаты хорошо согласуются между собой за исключением трех пиков (001) и (101), (011). Эти пики имеют большую интенсивность в теоретической дифрактограмме, так как в модельной структуре 4 атомы лантана полностью упорядочены и все находятся в одной плоскости. Было проведено моделирование частичного разупорядочения атомов лантана в структуре 4. Для этого 30 % атомов лантана были перемещены в литиевую плоскость. Результаты моделирования представлены на рис. 2(г). Интенсивность пиков (001) и (101), (011) резко уменьшается, что коррелирует с экспериментальным результатом. Когда атомы лантана полностью разупорядочены эти пики имеют нулевую интенсивность, как показано на дифрактограмме закаленного образца (рис. 2(б);Q) Дифрактограммы от структур 1 и 2 представлены на рис. 2(д) и 2(е), соответственно. Эти результаты не совпадают с экспериментальными данными. Можно сделать вывод, что распределение атомов лантана и лития, реализованные в этих структурах не осуществляются в реальных образцах.

Таким образом, среди структур 1-6 структура 4 должна наилучшим образом описывать кристаллическую структуру LLTO и она может быть хорошей моделью этого соединения.

### 3.3 Расчет возможных путей диффузии ионов лития

Однако остается открытым вопрос о том, является ли положение иона лития в центре перовскитовой ячейки локальным энергетическим минимумом. Для

ответа на этот вопрос была проведена серия расчетов полной энергии структуры 4 с разным расположением иона лития в плоскости Li-O. Структурная оптимизация при этом не проводилась. Параметры решетки и положения атомов титана, кислорода и лантана оставались неизменными (такими как в структуре 4). Результаты расчетов приведены на рис. 3. Очевидно, что ион лития не может находиться в центре куба, так как это положение не является для него локальным энергетическим минимумом. В центре куба ион лития преодолевает энергетический барьер, величина которого составляет 0.55 эВ. На рис. 3 представлены оптимальные пути движения иона лития в плоскости Li-O из одной грани в другую (a, b). Иону лития выгоднее двигаться по сложной траектории, а не через центр куба (c). Из расчетов следует, что при движении иона лития из одной позиции в центре грани в другую он должен преодолеть барьер 0.436 эВ. Эта величина хорошо согласуется с экспериментальным значением 0.45 эВ [17].

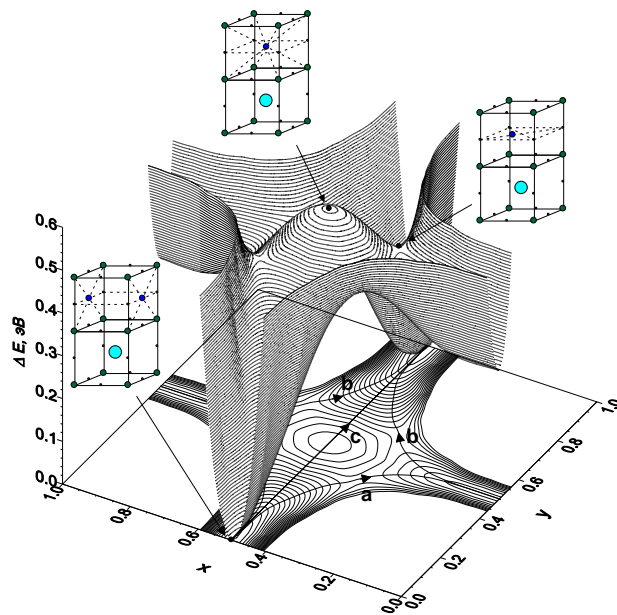


Рис. 3 – Зависимость полной энергии структуры 4 от положения иона Li в плоскости Li-O

## 4. ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показывают, что в упорядоченных структурах, моделирующих соединение  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ , иону лития энергетически выгодно находится в центрах граней перовскитовой ячейки, не содержащей в центре атомов La. Энергетически выгодно образование чередующихся слоев La-O/Li-O. При диффузии ион лития совершает скачки по ближайшим граням, преодолевая барьер 0.436 эВ

**Ab-initio Simulation Structure of the Compound  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$** 

S.A. Kalkuta

*Institute of Magnetism NAS of Ukraine and MESYS of Ukraine, 36-b, Vernadskogo Blvd., 03142 Kyiv, Ukraine*

Crystal structure of the ion conductor  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  with high-precision ab-initio method FLAPW was studied. Total energies of six model ordered structures of  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  with different type of distribution of lanthanum and lithium atoms were calculated. Energetically favorable position of lithium ions was defined. Paths of motion of lithium ions in the lattice and energy barrier that lithium ions have to overcome with this motion were found.

**Keywords:** Ab-initio calculations, Crystal structure, Lanthanum lithium titanate, Ionic conductivity, The energy barrier.

**Моделювання з перших принципів структури сполуки  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$** 

С.А. Калькута

*Інститут магнетизму НАН України та МОНмолодьспорту України, бул. Вернадського, 36-б, 03142 Київ, Україна*

Високоточним ab-initio методом зонних розрахунків FLAPW досліджена кристалічна структура іонного провідника  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Розраховані повні енергії шести модельних впорядкованих структур  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  з різним типом розподілу атомів лантану і літію. Визначено енергетично вигідні положення іонів літію. Знайдені шляхи руху іонів літію в ґратці і енергетичні бар'єри, які іон літію повинен долати при такому русі.

**Ключові слова:** Розрахунки з перших принципів, Кристалічна структура, Лантан-літійовий титанат, Іонна провідність, Енергетичний бар'єр.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. А.Г. Белоус, *УФЖ* **31**, 576 (1986).
2. Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, *Solid State Commun.* **86**, 689 (1993)
3. J. Sanz, A. Varez, J.A. Alonso, M.T. Fernandez-Diaz, *J. Solid State Chem.* **177**, 1157 (2004).
4. M. Yashima, M. Itoh, Y. Inaguma, Y. Morii, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3491 (2005).
5. Y. Inaguma, T. Katsumata, M. Itoh, Y.J. Morii, *J. Solid State Chem.* **166**, 67 (2002).
6. S. Garcia-Martin, M.A. Alario-Franco, H. Ehrenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3587 (2004).
7. O. Bohnke, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Solid State Ionics* **149**, 217 (2002).
8. Y. Harada, Y. Hirakoso, H. Kawai, J. Kuwano, *Solid State Ionics* **121**, 245 (1999).
9. J.A. Alonso, J. Sans, J. Santamaria, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 619 (2000).
10. A. Varez, J. Ibarra, A. Rivera, *Chem. Mater.* **15**, 225 (2003).
11. Y. Inaguma, T. Katsumata, M. Itoh, *Solid State Ionics* **177**, 3037 (2006).
12. P. Blaha, *WIEN2K An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Technische Universitat, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 edition* (2001).
13. G.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
14. А.Н. Тимошевский, С.А. Калькута, Л.В. Тимошевская, *УФЖ* **50** №8а, А37 (2005) (A.N. Timoshevskii, S.A. Kalkuta, L.V. Tymoshevskaya, *Ukr. J. Phys.* **50**, No8A, A37 (2005)).
15. J. Ibarra, A. Varez, C. Leon, *Solid State Ionics* **134**, 219 (2000).
16. W. Kraus, *PowderCell program. Federal Institute for Materials Research and Testing.*
17. S. Takai, T. Mandai, Y. Kawabata, T. Esaka, *Solid State Ionics* **176**, 2227 (2005).