

Электронная структура кристаллов фторида и хлорида свинца (II)

© И.В. Мурин, А.В. Петров, И.И. Тупицын, Р.А. Эварестов

Научно-исследовательский институт химии при Санкт-Петербургском государственном университете, 199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 6 июня 1997 г.)

Методом полного пренебрежения дифференциальным перекрытием рассчитана электронная структура кристаллов α -PbF₂, β -PbF₂ и PbCl₂ — базовых матриц для синтеза новых суперионных проводников. Показано, что электронная подсистема оказывается достаточно стабильной при переходе от высокосимметричного кристалла β -PbF₂ к низкосимметричному α -PbF₂. Впервые выполнены расчеты электронной структуры кристалла PbCl₂ со структурой котуннита.

Галоидные соединения свинца являются базовыми для синтеза широкого класса суперионных соединений [1,2]. Однако природа аномально высокой подвижности фторида или хлоридов пока не получила должного объяснения в физико-химических исследованиях этих соединений. В качестве начального шага для понимания существа процесса ионной проводимости в настоящей работе предпринята попытка расчета электронной структуры галоидов свинца PbF₂ и PbCl₂.

Известно, что фторид свинца кристаллизуется в двух модификациях: кубической (пространственная группа $Fm\bar{3}m$ [3]) и орторомбической (группа $Pnma$ [4]). При этом кубический кристалл стабилен при высоких температурах. Для поиска новых перспективных соединений представляется важным определить различия в электронной структуре этих двух модификаций PbF₂ одного брутто-состава, но с различным пространственным расположением атомов.

Суперионное состояние кристалла характеризуется структурным разупорядочением подрешетки фтора во фториде свинца. Можно предположить, что ионы фтора в тетрагональном фториде свинца, имеющем более низкую локальную симметрию, находятся в состоянии, более близком к разупорядоченному.

Нам неизвестны расчетные данные об электронной структуре фторида свинца в орторомбической модификации, поэтому представляет интерес теоретическое исследование электронной структуры и зарядового состояния ионов в этом кристалле. Полученная информация будет полезна и для спектроскопических исследований этого кристалла.

Кристалл хлорида свинца обладает теми же пространственными характеристиками, что и тетрагональный фторид свинца, и известен как котуннит [5]. Расчеты электронной структуры котуннита также нам неизвестны.

Расчет электронной структуры кристаллических фторидов и хлоридов свинца проводился методом КО ЛКАО (кристаллические орбитали — линейная комбинация атомных орбиталей) в приближении ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрытием) [6]. В рамках этого метода удается провести расчет зонной структуры кристалла достаточно сложной природы: с большим числом атомов в элементарной ячейке и с низкой симметрией пространственной группы.

При наложении циклических граничных условий на основную область кристалла волновой вектор \mathbf{k} имеет N различных значений, что соответствует N примитивным ячейкам, нумерованным радиус-вектором \mathbf{R}_n . Поскольку в приближении ППДП значительное число интегралов не вычисляется, выражения для матричных элементов одноэлектронного гамильтониана и оператора Хартри–Фока в кристалле имеют следующий вид:

$$H_{pp}(\mathbf{k}) = U_{pp} + Z_A \gamma_{AA}^{00} - \sum_C \sum_{n=0}^{N-1} Z_C \gamma_{AC}^{0n} + \sum_{n=1}^{N-1} \beta_{AA}^0 S_{pp}^{0n} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n), \quad (1)$$

$$H_{pq}(\mathbf{k}) = \sum_{n=0}^{N-1} \beta_{AB}^0 S_{pq}^{0n} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n), \quad (2)$$

$$F_{pp}(\mathbf{k}) = H_{pp}(\mathbf{k}) + \frac{1}{N} \sum_C \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{k'} P_{rr}(\mathbf{k}') \gamma_{AC}^{0n} - \frac{1}{2N} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{k'} P_{pp}^*(\mathbf{k}') \gamma_{AA}^{0n} \exp(i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_n), \quad (3)$$

$$F_{pq}(\mathbf{k}) = H_{pq}(\mathbf{k}) - \frac{1}{2N} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{k'} P_{pq}^*(\mathbf{k}') \gamma_{AB}^{0n} \times \exp(i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_n). \quad (4)$$

Расчет матрицы плотности, зависящей от \mathbf{k}

$$P_{pq}(\mathbf{k}) = 2 \sum_i^{\text{occ.}} C_{ip}^*(\mathbf{k}) C_{iq}(\mathbf{k}), \quad (5)$$

требует суммирования по всем занятым кристаллическим орбиталам (i), которые в свою очередь являются линейными комбинациями атомных орбиталей. В выражениях (1)–(4) S_{pq}^{0n} и γ_{AB}^{0n} — интегралы перекрытия и кулоновский соответственно для орбитали p атома A в примитивной ячейке 0 и атомной орбитали q атома B в ячейке n , U_{pp} описывает взаимодействие электрона с атомным остовом атома A , заряд остова Z_A равен числу валентных электронов атома A .

Параметры электронной структуры фторидов и хлорида свинца (II) (в eV)

Параметр	Кристалл		
	α -PbF ₂	β -PbF ₂	PbCl ₂
Дно зоны проводимости	1.247	1.227	5.151
Вершина верхней валентной зоны	-4.558	-4.510	-3.748
Энергетическая щель	5.805	5.737	8.899
Дно верхней валентной зоны	-14.816	-15.113	-14.527
Ширина верхней валентной зоны	10.258	10.604	10.779

Характерной чертой метода ППДП является наличие варьируемых (подгоночных) параметров, которые значительно облегчают компьютерный расчет. Для правильного выбора параметров, в частности так называемых резонансных интегралов β , использовались экспериментальные данные для хорошо изученных кристаллов. Так, на основе расчета кристаллов CaF₂ и KCl были откалиброваны параметры фтора и хлора соответственно. Параметры свинца были уточнены для кубической модификации как наиболее изученной. Наконец, предполагалось, что возможен перенос параметров атома данного типа из одного кристалла в другой.

Расчеты показали (см. таблицу), что при переходе кристалла PbF₂ из β -фазы (структура флюорита) в α -фазу (структура котуннита) изменение электронной структуры очень мало. Практически не меняются ширина запрещенной зоны, ширина верхней валентной зоны и заряды на атомах. Вершина верхней валентной зоны состоит в обоих случаях из s -состояний свинца, а дно зоны проводимости — из p -состояний свинца. Наличие достаточно широкой энергетической щели (5.8 и 5.7 eV для α - и β -PbF₂ соответственно) позволяет уверенно отнести эти кристаллы к изоляторам. Заряды на атомах фтора, полученные в результате расчетов, составляют $-0.94e$, что согласуется с обнаруженной экспериментально высокой ионной проводимостью по фтору.

Условно можно выделить два вклада в электропроводность, связанные с ионной и электронной подсистемами. Электронная подсистема определяет тип химической связи и распределение электронной плотности в кристалле. Ионная подсистема определяет особенности данных кристаллов с точки зрения иона как минимальной частицы, принимающей участие в переносе заряда. При таком подходе полученные в расчете данные об электронной структуре кристалла "встраиваются" в общую картину процесса ионного транспорта. В рассматриваемом случае сравнение электронной структуры двух кристаллов одного брутто-состава, но с различным пространственным расположением атомов показывает, что электронная подсистема оказывается достаточно стабильной при переходе от высокосимметричного кристалла к низкосимметричному. Это согласуется с тем, что фторидные соединения свинца являются проводниками с высокой ионной проводимостью в силу особенностей кристаллических структур флюорита и котуннита.

Нами впервые выполнены расчеты электронной структуры кристалла PbCl₂ в структуре котуннита. Наши расчеты дают для ширины запрещенной зоны величину 8.9 eV, что указывает на диэлектрические свойства данного кристалла. Ширина верхней валентной зоны равна 10.7 eV, т.е. близка к аналогичной величине для фторидов свинца. Структура верхней валентной зоны аналогична таковой для фторидов: вершину зоны определяют s -состояния свинца, дно зоны проводимости кристалла PbF₂ образовано s -состояниями свинца. Заряды на атомах хлора равны $-0.96e$, что также выявляет высокую степень ионности связи в кристалле.

Некоторые исследователи предпринимали ранее попытки объяснить природу ионного транспорта в катионопроводящих твердых электролитах [7,8], связывая катионную проводимость с особенностями электронной структуры (в частности, с появлением локальных уровней в зоне проводимости и значительным изменением ширины запрещенной зоны). В случае анионопроводящих твердых электролитов, по всей видимости, электронная картина до и после перехода кристалла в суперионную фазу практически не меняется. Это означает, что природа анионного разупорядочения в них имеет качественно другие характеристики.

Действительно, при выходе из своего регулярного узла в решетке (симметрия O_h для атома фтора в кристалле флюорита) атом фтора движется по позициям, заведомо менее симметричным. Однако в α -фазе фторида свинца (структура котуннита) уже регулярная позиция достаточно низкосимметрична, но и это не вызывает значительных изменений в электронной структуре по сравнению с β -фазой фторида свинца (структура флюорита).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-33134).

Список литературы

- [1] I.V. Murin, O.V. Glumov, A.M. Andreev. XIII Int. Symp. Reactivity of Solids. Hamburg, Germany (1996). ЗРО-196.
- [2] I.V. Murin, A.M. Andreev, H. Elgandoz. VII Europhys. Conf. on defects in insulating materials. Lyon, France (1994). P. 138.
- [3] H. Koto, H. Schulz, R.A. Huggins. Sol. Stat. Ion. **1**, 355 (1980).
- [4] P. Boldrini, B.O. Loopstra. Acta Crist. **22**, 744 (1967).
- [5] Yu.Z. Nozik, L.E. Fykin, L.A. Muradyan. Kristallografiya **21**, 76 (1976).
- [6] R.A. Evarestov, V.A. Veryazov. Rev. Sol. Stat. Sci. **5**, 415 (1991).
- [7] A. Hasegava. Sol. Stat. Ion. **15**, 1, 81 (1985).
- [8] Н.Н. Кристофель. ФТТ **27**, 7, 2001 (1985).