

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПРОВОДИМОСТЬЮ ПО ФТОРУ

Р. А. Эварестов, А. В. Петров, И. В. Мурын

Кристаллы PbF_2 , SnF_2 нашли широкое применение в качестве фтор-проводящих твердых электролитов (сенсоров, химических источников тока, ионоселективных электродов, элементов оптоионных приборов и т. д.), используемых в различных электрохимических устройствах. В частности, тетрафторстаннат (II) свинца (II) обладает самой высокой ионной проводимостью по фтору из известных твердых электролитов в области низких температур [1].

Теоретическое изучение природы и механизма суперионной проводимости предполагает в качестве первого этапа расчет электронной структуры кристаллического электролита [2, 3]. Для кристалла PbF_2 такой расчет выполнен в [3, 4], для кристаллов SnF_2 и $PbSnF_4$ зонные расчеты отсутствуют вообще, что обусловлено сложностью их атомной структуры (большое число атомов в элементарной ячейке и низкая симметрия).

В нашей работе изложены результаты самосогласованных расчетов электронной структуры кристаллов $PbF_2-SnF_2-PbSnF_4$ на основе приближения ЛКАО—ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрытием) [5], широко применяемого в теории молекул. Расчеты одноэлектронных энергий и кристаллических орбиталей проведены в точках симметрии зоны Бриллюэна с использованием циклической модели кристалла [6]. В качестве атомных орбиталей использованы функции однократно заряженных ионов Pb^+ , Sn^+ , F^- , в базис включены s - и p -орбитали. Основные интегралы схемы ППДП соответствуют параметризации Бойда—Уайтхеда [7], применяемой для молекул.

Параметры схемы ППДП (одноцентровые β_A и двухцентровые β_{AB} резонансные интегралы) калибровались на основе расчетов в том же приближении достаточно изученных кристаллов CaF_2 , PbF_2 и SnO_2 . Первые два имеют структуру флюорита (пространственная группа $O_h^5-Fm\bar{3}m$), третий — структуру рутила (пространственная группа $D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$).

Самосогласование по матрице плотности проводилось с использованием специальных точек зоны Бриллюэна, в качестве которых брались наборы Γ , X , L для структуры флюорита и Γ , M , Z , A для структуры рутила.

Полученные для кристалла CaF_2 основные характеристики электронной структуры удовлетворительно согласуются с данными эксперимента [8] и зонных расчетов [9]. В частности, правильно воспроизводится симметрия состояний в вершине валентной зоны ($X_{2'}$) и на дне зоны проводимости (Γ_1), ширина запрещенной зоны ($\Delta E_g=13.6$ эВ) и верхней валентной зоны — p -зоны кислорода ($\Delta E_v=4.8$ эВ). Использование функций ионов Ca^+ , F^- вместо применявшихся в [3] функций нейтральных атомов дает узкую s -зону кислорода, что лучше согласуется с данными других зонных расчетов. Полученные в расчете заряды на атомах соответствуют практически ионному кристаллу.

В кристалле SnO_2 верхняя валентная зона по результатам наших расчетов образована в основном p -состояниями кислорода, симметрия в вершине этой зоны M_5^- . Дно зоны проводимости (симметрия Γ_{1+}) образовано в основном s -состояниями олова. Заметим, что в несамосогласованном расчете [10] по методу сильной связи симметрия состояний в вершине валентной зоны и на дне зоны проводимости Γ_{3+} и Γ_{1+} соответственно. Рассчитанная нами ионность связи в кристалле SnO_2 равна 3.2. Как и в случае CaF_2 , при подгонке параметров β для кристалла SnO_2 использованы экспериментальные значения ΔE_g и ΔE_v . Эти же величины служили

исходными и при калибровке параметра β_{Pb} в кристалле PbF_2 . Вершина верхней валентной зоны в этом кристалле, по данным наших расчетов, образована в основном s -состояниями свинца, а дно зоны проводимости — p -состояниями свинца (симметрия вершины и дна — X_1 и Γ_4' соответственно).

В расчетах кристаллов CaF_2 , PbF_2 , SnO_2 двухцентровый резонансный интеграл β_{AB} определялся одним и тем же соотношением $\beta_{AB} = \kappa \sqrt{\beta_A \beta_B}$ ($\kappa = 1.3$ — единое для всех кристаллов значение подгоночного параметра). Отметим, что в молекулярных расчетах для β_{AB} используется обычно соотношение $\beta_{AB} = 1/2 (\beta_A + \beta_B)$.

В выполненных здесь впервые расчетах кристаллов SnF_2 и $PbSnF_4$ использованы те же значения β_{Sn} , β_{Pb} , β_F , что и в описанных выше расчетах, а $\beta_{AB} = 1.3 \sqrt{\beta_A \beta_B}$.

Кристалл SnF_2 в α -модификации имеет симметрию пространственной группы $C2/C$ с моноклинной центрированной решеткой, в примитивной ячейке содержится 8 молекул SnF_2 . Наши расчеты показывают, что в отличие от более простых кристаллов использование при самосогласовании лишь точки Γ уже достаточно хорошо передает распределение электронной плотности в кристалле, которое мало изменяется при добавлении других точек (мы рассматривали наборы $\Gamma-Y$ и $\Gamma-M$).

По результатам наших расчетов можно заключить, что в кристалле SnF_2 вершина верхней валентной зоны определяется (как и в кристалле PbF_2) s -состояниями катиона, а сама эта зона достаточно широкая (см. таблицу). Дисперсия зон вдоль направлений $\Gamma-Y$ и $\Gamma-M$ мала, рассчитанные заряды на атомах соответствуют практически ионному кристаллу, но все-таки меньше, чем в кристаллах типа флюорита.

Результаты расчетов электронной структуры кристаллов MF_2 ($M = Ca, Sn, Pb$) и SnO_2

	ΔE_g	E_v	ΔE_v	Q_M	Q_F
Ca_8F_{16}	13.62	-8.82	4.86	1.99	-0.99
Sn_8O_{16}	3.78	-1.39	10.53	3.20	-1.60
Sn_8F_{16}	8.40	-6.90	6.52	1.84	-0.92
$Sn_{16}F_{32}$	8.01	-7.05	6.37	1.77	-0.88
Pb_8F_{16}	9.04	-8.44	6.74	1.77	-0.88
$Pb_{16}Sn_{16}F_{64}$	3.73	-4.47	8.21	1.79 1.82	-0.89

Примечание. ΔE_g — ширина запрещенной зоны, E_v — вершина верхней валентной зоны, ΔE_v — ширина верхней валентной зоны, Заряды на атомах в атомных единицах, энергия — в эВ.

Кристалл $PbSnF_4$ рассчитывался в высокотемпературной γ -модификации, обладающей кубической симметрией. Мы исходили при этом из данных [11], полученных для пленки кристалла $PbSnF_4$. Расчет проводился исходя из циклической системы $Pb_{32}F_{64}$, соответствующей расширенной элементарной ячейке кристалла PbF_2 с кубической симметрией. Для кристалла $PbSnF_4$ рассчитывалась циклическая система $Pb_{16}Sn_{16}F_{32}$ правильно передающая стехиометрию кристалла и в какой-то степени случайное распределение атомов Pb и Sn . Атомы свинца и олова были расположены таким образом, что локальной группой всех катионов была группа O_h .

По результатам нашего расчета вершина верхней валентной зоны в кристалле $PbSnF_4$ образована s -состояниями олова, а дно зоны проводимости — p -состояниями олова. Заряд на атомах олова несколько меньше, чем на атомах свинца (см. таблицу). Рассчитанная ширина запрещенной зоны $\Delta E_g = 3.7$ эВ хорошо согласуется с экспериментальной оценкой. Отметим, что дополнительной калибровки параметров для кристалла не проводилось.

Таким образом, общность электронной структуры исследованных кристаллов указывает на схожий характер электрохимического поведения данных фторидов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Мури́н И. В., Чернов С. В. Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 1982, т. 18, № 1, с. 168—169.
- [2] Hasegawa A. Sol. St. Ionics, 1985, vol. 15, N 1, p. 81—88.
- [3] Эварестов Р. А., Мури́н И. В., Петров А. В. ФТТ, 1984, т. 26, № 9, с. 2579—2586.
- [4] Velicky B., Masek J. Sol. St. Commun., 1986, vol. 58, N 10, p. 663—666.
- [5] Эварестов Р. А. Квантово-химические методы в теории твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 154 с.
- [6] Evarestov R. A., Leko A. V., Smirnov V. P. Phys. St. Sol. (b), 1985, vol. 128, N 1, p. 275—285.
- [7] Boyd R. J., Whitehead M. A. J. Chem. Soc., 1972, N 1, p. 73—77.
- [8] Pool R. T., Leckey R. C., Jenkin J. G., Liesegang J. Phys. Rev. B, 1975, vol. 12, N 12, p. 5872—5877.
- [9] Heaton R. A., Lin C. C. Phys. Rev. B, 1980, vol. 22, N 6, p. 3629—3638.
- [10] Robertson J. J. Phys. C, 1979, vol. 12, N 22, p. 4767—4776.
- [11] Fast ion transport in solids. Ed. P. Vashishta et al., N. Y., etc., North-Holl, 1979, p. 687—690.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова
Ленинград

Поступило в Редакцию
10 сентября 1987 г.

УДК 537.32 : 546

Физика твердого тела, том 30, в. 3, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 3, 1988

НОВАЯ КОНДО-СИСТЕМА CeNiGa_y С СИЛЬНЫМ ОРБИТАЛЬНЫМ ВЫРОЖДЕНИЕМ

М. Д. Котерлин, Б. С. Морозовский, Ю. М. Гринь

С целью изучения закономерностей образования тонкой структуры плотности состояний возле уровня Ферми (E_F) в системах с валентно-нестабильными (ВН) редкоземельными элементами исследованы термоэдс (α) и удельное электросопротивление (ρ) соединений типа CeNiGa_y ($y = 0.5, 2, 3$). Особенностью кристаллической структуры CeNiGa_y является постепенное уменьшение с ростом y количества атомов Ni в ближайшем окружении Ce [¹⁻³]. Согласно данным [¹⁻³], на координационную сферу Ce радиуса $R \approx 3.5 \text{ \AA}$ приходится 6, 4 и 2 атома Ni для составов с $y = 0.5, 2$ и 3. Как известно [^{4, 5}], наличие в ближайшем окружении атомов $3d$ -переходного элемента (M) приводит к возникновению ВН Ce, причем с ростом содержания компоненты M валентность Ce и ширина пика плотности состояний $g_f(E)$ возле уровня E_F возрастают.

Результаты измерений α и ρ в интервале температур 4.2—400 К для CeNiGa_y приведены на рис. 1. Как видно, для $\text{CeNiGa}_{0.5}$ с наименьшим содержанием Ga $\rho(T)$ обладает положительной кривизной с насыщением при $T > 250 \text{ К}$, что характерно для систем с промежуточной валентностью Ce. Это также подтверждается измерениями магнитной восприимчивости [¹]. Несколько необычным является обнаружение двух положительных максимумов $\alpha(T)$ ($T_{\alpha_{\max 1}} \approx 70 \text{ К}$ и $T_{\alpha_{\max 2}} \approx 350 \text{ К}$). Появление двухгорбой структуры $\alpha(T)$ наблюдалось ранее в системах с Ce в состоянии, близком к кондовскому [^{6, 7}]. В случае соединения с наибольшим содержанием Ga ($y = 3$) аномалий ρ и α не обнаружено. Соединение CeNiGa_2 (структурный тип NdNiGa_2 , пространственная группа $Cmcm$ [²]) обнаруживает аномалии $\rho(T)$ и $\alpha(T)$, свойственные немагнитным Кондо-