

Н. М. ЖАРСКИЙ, В. П. ПАХОМОВ, Г. С. БОКУН, В. С. ВИХРЕНКО

ПРИМЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Твердые электролиты, имеющие высокую ионную электропроводность, являются типичными ионными кристаллами. Они характеризуются наличием узких зон разрешенных электронных состояний и широкой запрещенной щелью между валентной зоной и зоной проводимости. Свойства диоксидциркониевых твердых электролитов в значительной мере определяются количеством и видом примесных катионов пониженной валентности [1], стабилизирующих диоксид циркония в кубическую флюоритную фазу. Ранее было рассмотрено влияние примесных катионов на свойства твердых электролитов в рамках классической модели твердого тела [2]. Для многих процессов необходимо также учитывать их электронные свойства.

Важную информацию о влиянии дефектов на свойства узкозонных ионных кристаллов можно получить, моделируя зоны вырожденными уровнями ионов [3]. В таком случае влияние конечной ширины зон может быть учтено на основании модели Костера—Слэтера [4, 5]. При этом целесообразно выделить класс решений, соответствующий локализованным состояниям, что позволяет построить простой алгоритм для описания не только одиночных дефектов, но и их произвольных комплексов [6].

Волновую функцию дефектного кристалла ищем в виде

$$\psi(r) = \sum_{q,l} U(R_q^l) \chi_l(r - R_q^l), \quad (1)$$

где $\chi_l(r - R_q)$ — атомная орбиталь, относящаяся к иону или дефекту, расположенному в узле R_q ; индексы l и q перечисляют неэквивалентные узлы в примитивной ячейке и ячейки кристалла соответственно.

Для искоемых амплитуд используем представление

$$U_l(R_q^l) = \int \omega_l(k) e^{ikR_q^l} dk. \quad (2)$$

Интегрирование в (2) осуществляется по приведенной к единичному объему первой зоне Бриллюэна.

Используя (1), (2) в одноэлектронном уравнении Шредингера, приходим к системе интегральных уравнений относительно $\omega_l(k)$:

$$\int e^{ikR_q^1} [(\varepsilon_{11}^{R_q^1} - E) \omega_1(k) + \varepsilon_{12} \omega_2(k) f(k) + \varepsilon_{13} \omega_3(k) f^*(k)] dk = 0, \quad (3)$$

$$\int e^{ikR_q^2} [(\varepsilon_{22}^{R_q^2} - E) \omega_2(k) + \varepsilon_{12} \omega_1(k) f(k)] dk = 0, \quad (4)$$

$$\int e^{ikR_q^3} [(\varepsilon_{33}^{R_q^3} - E) \omega_3(k) + \varepsilon_{12} \omega_1(k) f(k)] dk = 0, \quad (5)$$

$$f(k) = 4 \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) - \\ - 4i \sin\left(\frac{k_x a}{2}\right) \sin\left(\frac{k_y a}{2}\right) \sin\left(\frac{k_z a}{2}\right). \quad (6)$$

Система уравнений записана для случая кристалла со структурой

флюорита (a — расстояние между анионными узлами, равное половине параметра решетки) при условии предельной локализации волновых функций на узлах решетки. Соответственно отличны от нуля только диагональные (ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33}) и относящиеся к ближайшим соседям (ϵ_{12}) матричные элементы. Влияние дефектов передается возмущением диагональных элементов. Для невозмущенных узлов $\epsilon_{ll}^l = \epsilon_{ll}$.

Радиусы-векторы возмущенных узлов обозначим как R_Q^l ($l=1, 2, 3$). Из вида системы (3)—(5) следует, что уравнения для невозмущенных узлов будут удовлетворены, если положить:

$$\omega_1(k)(\epsilon_{11} - E) + \epsilon_{12}\omega_2(k)f(k) + \epsilon_{12}\omega_3(k)f^*(k) = \lambda_1(k), \quad (7)$$

$$\omega_2(k)(\epsilon_{22} - E) + \epsilon_{12}\omega_1(k)f(k) = \lambda_2(k), \quad (8)$$

$$\omega_3(k)(\epsilon_{33} - E) + \epsilon_{12}\omega_1(k)f^*(k) = \lambda_3(k) \quad (9)$$

и определить функции, входящие в правые части этих уравнений, следующим образом:

$$\lambda_l(k) = \sum_Q B_Q^l \exp(-ikR_Q^l). \quad (10)$$

Из представлений (10) вытекает, что $\omega_l(k)$, определенные из (7)—(10), удовлетворяют всем уравнениям бесконечной системы (3)—(5) для невозмущенных узлов при произвольных значениях параметров B_Q^l .

Для определения последних и энергетического спектра локализованных состояний снова используем (7)—(9), но для тех уравнений исходной системы (3)—(5), которые относятся к возмущенным узлам. В результате приходим к системе:

$$B_Q^l \frac{1}{V_{R_Q^l}} = \sum_{l'} \sum_{Q'} B_{Q'}^{l'} g(R_Q^l - R_{Q'}^{l'}), \quad (11)$$

$$g_{ll'}(R_Q^l - R_{Q'}^{l'}) = \int \exp\{ik(R_Q^l - R_{Q'}^{l'})\} \omega_{l'}^{l'}(k) dk. \quad (12)$$

Здесь $\omega_{l'}^{l'}(k)$ — функция Грина для системы уравнений (7)—(9), а возмущение диагональных элементов в узлах, где расположены дефекты

$$V_{R_Q^l} = \epsilon_{ll} - \epsilon_{ll}^{R_Q^l}, \quad (13)$$

определяется разностью диагональных элементов ионов матрицы и дефекта.

Численное решение системы уравнений (11)—(13) позволяет рассмотреть локализованные состояния в кристалле [7]. На рис. 1 отражен сдвиг электронных уровней дефектов в кристаллах при различных значениях возмущения V . В зависимости от расположения дефекта в решетке возмущения, согласно (13), отсчитываются от уровня катона или аниона матрицы и его абсолютная величина откладывается по оси ординат. По оси абсцисс откладываются соответствующие уровни в кристалле, отсчитываемые от дна зоны проводимости. Точки s и v диаграммы обозначают границы зон проводимости и валентной соответственно. Результаты получены при параметрах модели $\epsilon_{11} = -4,2$; $\epsilon_{22} = -11$, $\epsilon_{12} = -0,2$ эВ, характерных для кристаллического диоксида циркония.

Из диаграммы видно, что смещение энергий локализованных состояний по сравнению с вычисленными по схеме [3] (последним на рисунке соответствуют прямые линии) незначительно, если уровни дефекта в катионном узле отделены от потолка валентной зоны промежутком, превышающим 2 эВ. Уровень же анионного дефекта, в том числе и вакан-

сии, еще менее подвержен влиянию зоны проводимости. Заметное смещение в этом случае наблюдается лишь при сближении уровня дефекта с границей зоны на интервал, меньший 1 эВ.

Отрезок AB на диаграмме отделяет энергии свободных дефектов, попадающие в разрешенные зоны. В случае, когда уровень катона по оценкам [3] попадает в валентную зону (часть кривой 1, расположенная выше AB), наблюдается выталкивание этого уровня в энергетическую щель. Аналогично и уровень анионного дефекта, оказавшийся, по

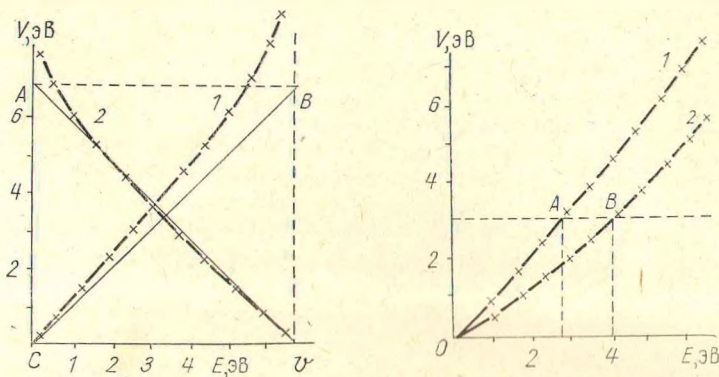


Рис. 1. Зависимость энергии локализованных уровней от величины возмущения (V) электронных уровней дефектов: 1 — дефект в катионной подрешетке, 2 — анионной подрешетке

Рис. 2. Зависимость ширины примесной подзоны от величины энергии возмущения примесного аниона либо вакансии. Обозначения см. на рис. 1

оценкам [3], в зоне проводимости, располагается в энергетической щели вблизи дна зоны.

Полная стабилизация диоксида циркония в кубическую фазу достигается введением примесных катионов пониженной валентности в достаточно высоких концентрациях, что приводит к появлению большого количества вакансий в анионной подрешетке. В таких условиях примесные уровни могут образовывать в запрещенной щели примесную подзону. Для изучения возможных характеристик примесной подзоны вакансий предполагалось, что они регулярно, по закону ГЦК решетки с параметром $4a$, распределены в объеме твердого электролита. При этом концентрация вакансий равна 6,25%. Кривые 1 и 2 на рис. 2 определяют границы примесной подзоны в зависимости от энергии возмущения V . Например, при $V=3$ эВ ширина примесной подзоны составляет 1,3 эВ. Отметим, что при $V=5,6$ эВ примесная подзона вакансий сливается с зоной проводимости. Возможность интерпретации экспериментальных данных по поглощению света кристаллами стабилизированного диоксида циркония с привлечением понятия о примесной подзоне вакансий рассмотрена в [8].

Summary

The model of Slater and Koster has been employed to investigate imperfect ionic crystals. The electronic impurity levels have been determined for the fluorite structure crystal.

Литература

1. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М., 1978. 312 с.
2. Vikhrenko V. S., Kulak M. I., Pakhomov V. P., Zharskii I. M. // Extended Abstracts of the 37th Meeting of ISE. Vilnius, 1986. Vol. 3. P. 195—197.
3. Levine J. D., Mark P. // Phys. Rev. 1966. Vol. 144, N 2. P. 751—763.
4. Wolfram T., Kraut E. A., Morin F. J. // Phys. Rev. 1973. Vol. 7B, N 4. P. 1677—1693.
5. Вольфрам Т., Эллиялтноглу Т. // Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. М., 1983. С. 211—255.

6. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Жарский И. М., Иванова Н. П. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1987. № 1. С. 121.

7. Жарский И. М., Бокун Г. С., Вихренко В. С. и др. // Алгоритмы и программы. ГосФАП СССР. ВНТИЦ ГКНТ. 1988. № 3. С. 5.

8. Александров В. А., Батыгов С. Х., Вишнякова М. А. и др. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26, № 5. С. 1313—1318.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
15.10.87

УДК 666.01

Л. М. СИЛИЧ, Н. М. БОБКОВА, Л. Ф. ПАПКО

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ БЕСЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ДВУМЯ ДВУХВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ

Системы типа $RO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ привлекают внимание многих исследователей, так как являются основой для синтеза стеклокристаллических материалов с высокими характеристиками. Как правило, объектом исследования являются системы, в которых RO представлен оксидами MgO , CaO , SrO либо BaO . Однако введение двух двухвалентных катионов одновременно позволяет изменить физико-химические характеристики стеклокристаллических материалов и получать, таким образом, материалы с комплексом заранее заданных свойств. В связи с этим представляет интерес изучение строения стекол, содержащих катионы с близкими (Sr^{2+} , Ba^{2+}) и резко отличными (Mg^{2+} , Ba^{2+}) кристаллохимическими и энергетическими характеристиками. Полученные стекла содержат от 40 до 50 мол. % SiO_2 и от 20 до 35 мол. % RO .

Исследованием физико-химических свойств стекол установлено, что повышение содержания оксидов группы RO , а при их постоянном суммарном содержании замена MgO , SrO на BaO вызывает снижение показателей таких структурно-чувствительных свойств, как микротвердость, температура начала размягчения, кислотоустойчивость. Поскольку данные характеристики определяются прочностью химических связей катион—анион в его структуре, то снижение степени ковалентности связей металла с кислородом при введении BaO , имеющего самый большой ионный радиус и наименьшую степень ковалентности связи $Ba-O$ из числа всех катионов группы R^{2+} , и вызывает снижение показателей данных свойств.

Электронно-микроскопическое исследование стекол систем $MgO-BaO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ и $SrO-BaO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ выявляет их микронеоднородное строение. Четко выраженная капельная форма и резко обозначенные границы неоднородностей в стеклах с содержанием Al_2O_3 до 20 мол. % свидетельствуют о ликвационной природе данных неоднородностей. Распывчатая форма неоднородностей, характерная для стекол высокоглиноземистой области (свыше 20 мол. % Al_2O_3), не позволяет четко отнести данную структуру к ликвационной. Возможно, развитие ликвационных явлений в высокоглиноземистых стеклах затруднено их высокой вязкостью. Нужно отметить, что при переходе от магниевого и стронциевого стекол к бариевым количество ликвационных капель уменьшается. Повышение степени однородности структуры при эквивалентной замене MgO , SrO на BaO подтверждается данными инфракрасной спектроскопии.

Инфракрасные спектры поглощения стекол системы $SrO-BaO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ с преобладающим содержанием SrO состоят из основной полосы поглощения в области $900-1100\text{ см}^{-1}$ с резкими максимумами при $1040-1020\text{ см}^{-1}$, т. е. основные структурные комплексы представлены дисиликатными группировками слоистого типа [1]. Менее ин-