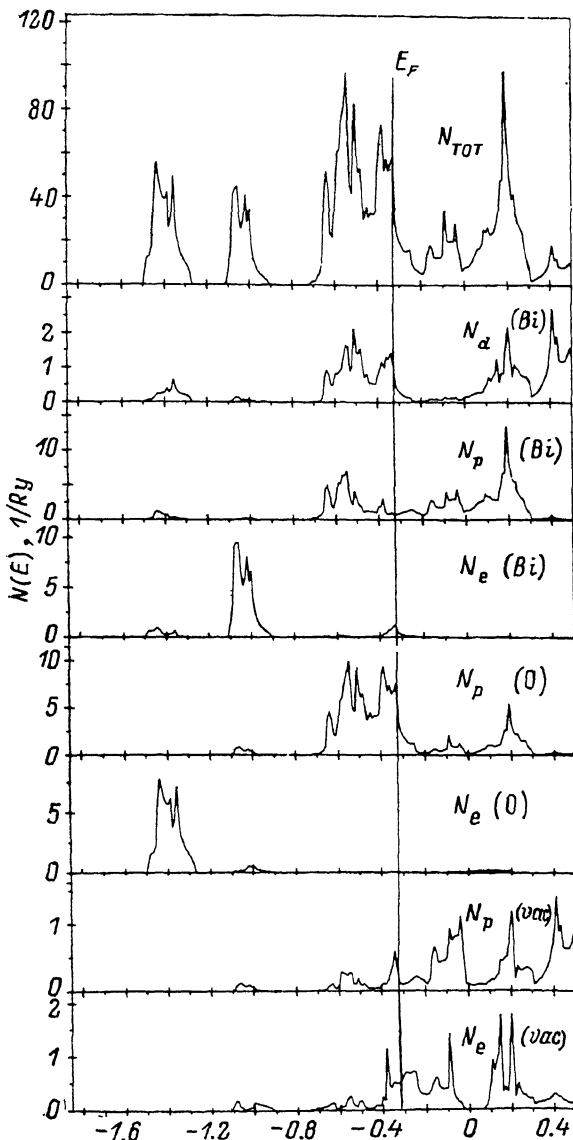


ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

Н. И. Медведева, В. П. Жуков, В. А. Губанов

Высокотемпературная кубическая  $\delta$ -фаза  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  обладает высокой ионной проводимостью, которая на несколько порядков превышает проводимость широко используемого на практике стабилизированного оксида

Рис. 1. Парциальные и полная плотности состояний  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

циркония и является наилучшим кислород-ионным проводником [1].  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  имеет структуру флюорита с двумя формульными единицами и двумя вакансиями на элементарную ячейку с предпочтительной ориентацией вакансий вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ . Изучение механизма ионной проводимости в  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  требует детального исследования устойчивости

структуры, энергетике образования анионных вакансий, а также электронной структуры. Поэтому мы провели расчеты зонной структуры  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  в скалярно-релятивистском варианте метода ЛМТО с использованием приближения атомных сфер в базисе ортогональных орбиталей [2]. Была вычислена также энергия сцепления  $E_{\text{coh}}$ , которая определялась как разность полной энергии кристалла и суммы энергий атомов кристалла в свободном состоянии. Использовалось приближение замороженного остова, состояния  $6s, 5d, 6p$  для  $\text{Bi}$  и  $2s, 2p$  для  $\text{O}$  трактовались как валентные. Поскольку скалярно-релятивистский подход не учитывает спин-

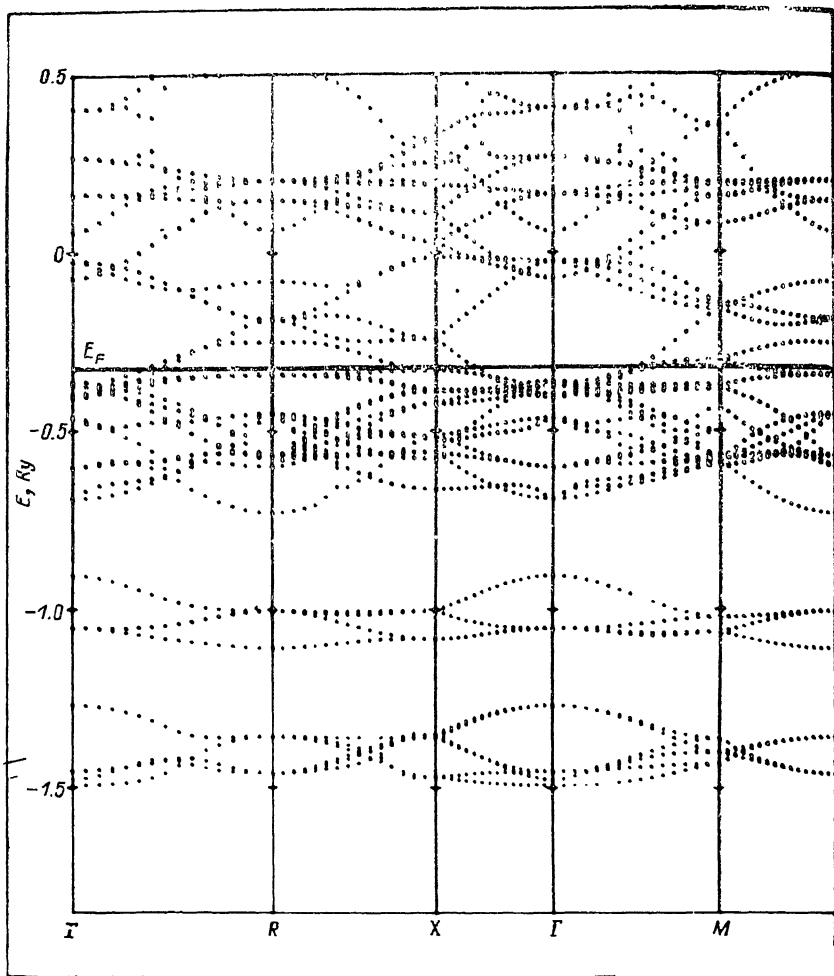


Рис. 2. Энергетические зоны для  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

спиновую корреляцию, то в расчеты  $E_{\text{coh}}$  введена соответствующая поправка  $\Delta E_{sp}$ , которая вычислялась как разность нерелятивистских валентных энергий атома в спин-поляризованном и спин-ограниченном состояниях [3]. Расчеты  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  проведены для кубической структуры флюорита с одной, двумя и тремя вакансиями на элементарную ячейку (ЭЯ). В четвертом расчете предполагается, что вакансий нет и все позиции кислорода заняты. В этом случае рассчитана FCC структура  $\text{CaF}_2$  с тремя атомами на ЭЯ. (гипотетическое соединение  $\text{BiO}_2$ ). Первые три расчета проведены для 35 k-точек, а последний для 55 k-точек в  $1/48$  неприводимой части зоны Бриллюэна. Для  $\text{Bi}_4\text{O}_{5\text{vac}}$ ,  $\text{Bi}_4\text{O}_{6\text{vac}}$ ,  $\text{Bi}_4\text{O}_{7\text{vac}}$  и  $\text{Bi}_4\text{O}_8$  полученные значения  $E_{\text{coh}}$  равны соответственно 0.18,  $-0.90$ , 0.08,  $-0.09$  (Ry на ЭЯ). Нелинейное изменение  $E_{\text{coh}}$  объясняется следующим образом.

При наличии одной вакансии происходит дестабилизация кристалла по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  за счет разрыва части связей  $\text{Bi}-\text{O}$ . Зона металлических состояний расположена выше уровня Ферми, и возникновение  $\text{Bi}-\text{Bi}$  связей не компенсирует этой дестабилизации. При появлении двух вакансий металлическая зона опускается ниже  $E_F$ , формируются связи металл—металл и энергия образования вакансий оказывается отрицательной. Для трех вакансий повышение  $E_{\text{coh}}$  обусловлено увеличением  $E_F$ , средней энергии  $2p$ -состояний и разрывом связей  $\text{Bi}-\text{O}$ . Поскольку  $E_{\text{coh}}$  характеризует прочность химической связи, то в соответствии с экспериментом наиболее устойчивой является структура с двумя вакансиями. Существование одной или трех вакансий энергетически невыгодно.

Расчитанные парциальные и полные плотности состояний и дисперсионные кривые вдоль главных направлений симметрии в зоне Бриллюэна для  $\text{Bi}_4\text{O}_{6\text{vac}_2}$  приведены на рис. 1, 2. Низкоэнергетические неперекрывающиеся полосы около  $-1.4$  и около  $-1$  Ry являются соответственно  $2s$ - и  $6bs$ -зонами, их можно считать полуостовными. Следующая широкая полоса представляет гибридованную зону  $2p$ -состояний кислорода и  $5d$ -,  $6p$ -состояний висмута. Уровень Ферми попадает в край этой полосы, плотность на уровне Ферми имеет довольно большое значение ( $30.3$   $1/\text{Ry}$  на ЭЯ) и обусловлена  $2p$ -состояниями кислорода (70 %) и  $6p$ -состояниями висмута (30 %). В точке  $\Gamma$  наблюдается запрещенная щель величиной  $0.29$  Ry между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости, состоящей в основном из  $6p$ -состояний висмута. Плотность состояний в области энергий от  $-0.3$  до  $-0.1$  Ry обусловлена вакансионными состояниями и  $p$ -состояниями висмута и кислорода. Отсутствие полупроводниковой щели является характерным для расчетов зонной структуры соединений висмута [4] и, возможно, обусловлено использованием формализма функционала электронной плотности [5] либо образованием волн спиновой или зарядовой плотности [4]. В точках  $R$ ,  $M$  низкоэнергетические зоны, расположенные выше уровня Ферми, имеют  $2p$ -характер. В направлении  $\Gamma-R$  и  $R-X$  эффективные массы отрицательные, т. е. должна наблюдаться дырочная проводимость. В направлениях  $X-\Gamma$ ,  $\Gamma-M$  существует зона, состоящая из состояний  $6p\text{Bi}$  и вакансий, для которой эффективная масса положительна, т. е. через подобные уровни возможна электронная проводимость. Такая зонная картина позволяет объяснить не только наличие в  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  электронной и дырочной проводимостей, но и их зависимость от давления  $\text{O}_2$  [1]. При среднем давлении концентрация электронов существенно меньше концентрации дырок и дырочная проводимость  $\sigma_p$  превалирует над электронной  $\sigma_n$ . При понижении давления уровень Ферми сдвигается вверх, при этом концентрация дырок в связывающей  $2p$ -полосе уменьшается, а плотность на уровне Ферми металлических  $p$ -состояний  $\text{Bi}$  возрастает. Это соответствует экспериментально наблюдаемому уменьшению  $\sigma_p$  и возрастанию  $\sigma_n$  при понижении давления кислорода.

#### Список литературы

- [1] Takahashi T., Iwahara H., Arao T. // J. Appl. Electrochem. 1975. V. 5. P. 187—195.
- [2] Andersen O. K. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 8. P. 3060—3083.
- [3] Жуков В. П., Медведева Н. И., Михайлов Г. Г., Губанов В. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2243—2245.
- [4] Takegahara K., Kasuya T. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 4. P. 1478—1489.
- [5] Wang C., Pickett W. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 597—601.

Институт химии УрО АН СССР  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
9 ноября 1989 г.