

01

Компьютерное моделирование миграционных свойств кислорода в $Ba_{1-x}K_xBiO_3$

© Н.В. Мосеев

Институт физики металлов РАН, Екатеринбург

Поступило в Редакцию 24 апреля 1997 г.

В окончательной редакции 12 октября 1997 г.

Методом молекулярной статистики вычислены энергетические барьеры миграции ионов кислорода в $BaBiO_3$ и $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. Рассмотрены вакансионный и межузельный механизмы диффузии. Наименьший энергетический барьер получен для вакансионного механизма.

Интерес к исследованию оксида $BaBiO_3$ возник после того, как авторы работы [1] обнаружили, что при допировании калием он становится сверхпроводящим. Было показано, что калий замещает барий, $T_c \sim 30$ К наблюдали в соединении состава $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_{2.90}$, которое имело кубическую структуру [1].

В работе [2] методом компьютерного моделирования исследовали ионные и электронные дефекты в оксиде $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. Авторы вычислили энергии образования дефектов. Но миграционные свойства дефектов не определили. Нам не известны экспериментальные исследования диффузии кислорода в этом оксиде. Цель настоящей работы заключалась в вычислении энергетических барьеров миграции дефектов в кислородной подрешетке для определения наиболее вероятных механизмов диффузии кислорода.

Расчеты проводили по компьютерной программе MOLSTAT [3], в которой реализован метод молекулярной статистики для ионных кристаллов. В этой программе имеется процедура автоматического поиска седловой точки при миграции дефекта между равновесными позициями. Энергетический барьер миграции E_M определяется по выражению:

$$E_M = E_S - E_D,$$

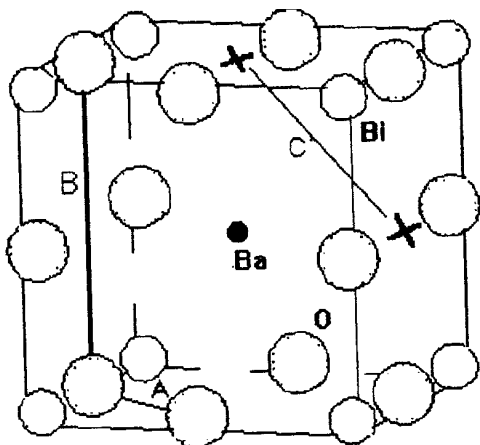
где E_S — энергия дефекта в седловой точке, E_D — энергия дефекта в позиции равновесия.

Энергии миграции ионов кислорода в BaBiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

Путь миграции	Энергетический барьер E_M , eV	
	BaBiO_3	$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$
A	0.96	0.80
B	3.70	2.55
C	2.94	5.20

Потенциалы ион-ионного взаимодействия для чистого BaBiO_3 взяли из работ [4,5]. Потенциал взаимодействия $\text{K}^{1+}-\text{O}^{2-}$ взяли из работы [2]. При использовании этих потенциалов корректно воспроизводилась определенная экспериментально в работе [6] кристаллическая структура оксида $\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{BiO}_3$: после релаксации модельного кристаллита координаты ионов элементарной ячейки соответствовали определенным экспериментально.

Сначала мы вычислили энергетические барьеры миграции в недопированном кубическом BaBiO_3 . В таблице приведены полученные величины энергий миграции ионов кислорода по различным механизмам диффузии. Путь миграции A означает перескок иона кислорода по вакансионному механизму между ближайшими позициями. Путь



миграции *B* предполагает перескок по вакансионному механизму между позициями вторых соседей. Путь миграции *C* означает межузельный механизм диффузии. Межузельный ион кислорода, находящийся в позиции [0.0 0.0 0.5], совершает перескок в ближайшую межузельную позицию [0.0 0.5 0.0]. Все перечисленные пути миграции изображены на рисунке. Из таблицы видно, что минимальную величину имеет энергетический барьер для пути миграции *A*. Таким образом, с энергетической точки зрения в недопированном BaBiO_3 наиболее вероятен вакансионный механизм диффузии кислорода.

Далее мы исследовали влияние допирования калием на миграционные свойства ионов кислорода. Один ион бария был замещен ионом калия. Вблизи этого замещения вычислили энергетические барьеры миграции ионов кислорода по атомным механизмам, аналогичным описанным выше. Результаты расчетов приведены в таблице. Из таблицы видно, что в этом случае наиболее вероятен вакансионный механизм диффузии *A*, при котором величина энергии миграции минимальна. Кроме того, сравнивая данные для BaBiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ видим, что допирование калием уменьшает величину энергетического барьера миграции при вакансионном механизме и увеличивает при межузельном.

Таким образом, мы показали, что в кубическом BaBiO_3 с энергетической точки зрения наиболее вероятен вакансионный механизм диффузии кислорода. Допирование калием не изменяет тип энергетически выгодного механизма диффузии, но уменьшает его энергетический барьер.

Работа частично финансировалась Программой государственной поддержки ведущих научных школ РФ (грант № 96–15–96515).

Список литературы

- [1] Cava R.J., Batlogg B., Kradjewski J.J. et al. // *Nature*. 1988. V. 332. P. 814–816.
- [2] Zhang X., Catlow C.R.A. // *Physica C*. 1991. V. 173. P. 25–31.
- [3] Gavartin J.L., Catlow C.R.A., Shluger A.L. et al. // *Mod. Simul. Mater. Sci. Eng.* 1992. V. 1. P. 29–38.
- [4] Prade J., Kulkarni A.D., de Wette F.W. et al. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. P. 2771–2773.
- [5] Kulkarni A.D., Prade J., de Wette F.W. et al. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 40. P. 2642–2644.
- [6] Weller M.T., Grasmeyer J.R., Lanchester P.S. et al. // *Physica C*. 1988. V. 156. P. 265–268.