

что в случае LiB_3O_5 величина ионной проводимости вдоль оси c выше в 20 раз, чем $\sigma_{||c}$ для $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, и достигает $7 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C .

Проводимость в кристаллах LiB_3O_5 имеет существенно одномерный характер. Анализ особенностей кристаллической структуры и экспериментально установленный ионный характер проводимости дают основание для заключения, что проводимость в LiB_3O_5 обусловлена подвижностью ионов Li^+ . Этот вывод согласуется с результатами исследования носителей тока в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [2, 3]. Установление детальных особенностей температурного поведения ионного переноса в одномерном проводнике LiB_3O_5 является задачей дальнейших исследований.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Button D. P., Mason L. S., Tuller H. L., Uhlmann D. R. // *Solid State Ionics*. 1983. V. 9—10. P. 585—592.
- [2] Алиев А. Э., Бурак Я. В., Лысейко И. Т. // *Изв. АН СССР, неорг. мат.* 1990. Т. 26. С. 1991—1993.
- [3] Иванов Ю. Н., Бурак Я. В., Александров К. С. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 12. С. 3379—3383.
- [4] König H., Hoppe R. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1978. V. 439. P. 71—79.
- [5] Zucker U. H., Perenthaler E., Kuhs W. F. et al. // *J. Appl. Cryst.* 1983. V. 16. P. 358.
- [6] Becker P. J., Coppens P. // *Acta Cryst.* 1974. V. A30. P. 129—147.
- [7] Иванов-Шиц А. К., Сорокин Н. И., Федоров П. П., Соболев В. П. // *ФТТ*. 1983. Т. 25. № 5. С. 1748—1753.
- [8] Wagner C. // *Z. Electrochem.* 1956. V. 60. P. 4—7.
- [9] Zhao S., Huang C., Zhang H. // *J. Crystal Growth*. 1990. V. 99. P. 805—811.

Институт кристаллографии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
12 июля 1991 г.

УДК 538.915

© Физика твердого тела, том 33, № 12, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 12, 1991

ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ОСТОВНЫХ СОСТОЯНИЙ В ШГК В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ЛОКАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ С УЧЕТОМ КОРРЕКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

И. Ф. Бикметов, А. Б. Соболев

Известно, что использование процедуры коррекции самовзаимодействия (СВК) [1, 2] в теории функционала локальной плотности (ФЛП) [3] позволяет получить близкую к экспериментальной величину энергетической щели в диэлектриках [4]. Однако вопрос о применимости ФЛП одноэлектронных состояний для оценки рентгеновских возбуждений в кристалле остается открытым и может быть решен лишь при проведении численных тестовых расчетов простейших систем.

Целью данной работы был расчет энергий связи остовных и квазиостовных состояний в ряде щелочно-галогидных кристаллов (ШГК) NaF , NaCl , KCl в рамках кластерного метода рассеянных волн (РВ), базирующегося на формализме ФЛП. Корректность процедуры внедрения кластера в кристалл обеспечивалась использованием модели кристаллического кластера (КК) [5], а также его достаточно большими размерами. Анализ результатов тестовых расчетов фрагментов ШГК в модели КК, включающих в себя более трех координационных сфер [6], показал, что относительное положение заполненных состояний (включая остовные) слабо зависит от способа выбора кластера.

В данной работе рассчитывалась электронная структура кластеров, включающих в себя шесть координационных сфер как относительно позиции катиона $[A_{13}H_{38}]^{5+}$ (а), так и аниона $[H_{13}A_{38}]^{5-}$ (б) (где $A=Na, K; H=Cl, F$) и имеющих точечную симметрию O_h . Изменение относительного энергетического положения состояний при переходе от (а) к (б) составило не более чем 0.01 эВ.

Решение поставленной задачи невозможно в рамках стандартного варианта метода РВ [7], в котором в самосогласование включаются лишь внешние валентные орбитали ионов кластера, а остовные орбитали сохраняют существенно атомный характер — приближение «замороженного» остова. Поэтому наряду со стандартным использовался модифицированный вариант метода РВ, одной из особенностей которого является использование приближения «оттаявшего» остова. При этом на каждой итерации расчета в процедуру самосогласования включались все орбитали, а энергии, соответствующие остовным состояниям, вычислялись с учетом наложения нулевого граничного условия на волновую функцию иона на границе соответствующей МТ-сферы. Из расчетов атомов известно, что ФЛП одноэлектронные энергии являются заниженными оценками энергий связи орбиталей при сопоставлении с экспериментальными данными [1]. Принципиальное улучшение результатов может быть получено с использованием СВК [1, 2], устанавливающей компенсацию соответствующих слагаемых взаимодействия электрона самого с собой в выражении для кулоновского и обменного вкладов в полную энергию. В данной работе была использована схема СВК-коррекции, предложенная первоначально для атомов в [1], а в дальнейшем использованная в зонных [4] и кластерных расчетах [8]. В конкретных расчетах использовались выражения, предложенные в работе [2], в которой основу СВК составляют орбиталезависимые добавки-константы в эффективный потенциал. На энергетическое положение остовных орбиталей оказывает влияние учет релятивистских эффектов. Принимая во внимание малость величины последних, учет

Таблица 1

Энергия связи (эВ) электронов в NaF, NaCl, KCl и атомах Na, K, F, Cl в сравнении с экспериментальными данными

Кристалл	Орбиталь	Ион	Атом	Эксперимент [10]	
NaF	Na 2p	0.0	0.0	0.0	
	2s	27.36	27.26	32.6	
	1s	1048.0	1048.0	1041.2	
	F 2p	0.0	0.0	0.0	
	3s	18.99	19.0	20.4	
	1s	685.63	687.1	—	
NaCl	Na 2p	0.0	0.0	0.0	
	2s	27.1	27.26	32.6	
	1s	1051.9	1048.0	1041.0	
	Cl 3p	0.0	0.0	0.0	
	3s	12.01	13.76	10.80	
	2p	198.6	200.5	193.5	
	2s	257.2	259.0	264.1	
	1s	2822.4	2829.0	2815.4	
	KCl	K 3p	0.0	0.0	0.0
		3s	17.19	17.28	15.89
2p		281.8	280.1	278.0	
2s		350.3	350.0	358.5	
1s		3593.8	3593.6	3590.5	
Cl 3p		0.0	0.0	0.0	
3s		12.33	13.76	10.80	
2p		199.0	200.5	193.5	
2s		256.7	259.0	264.1	
1s		2821.9	2829.0	2815.4	

релятивистских эффектов был проведен нами в рамках теории возмущения по схеме, предложенной в работе [9]. Отметим, что использование приближения «оттаявшего» остова и учет релятивистских эффектов ранее в модели КК не применялись.

Результаты расчетов энергии связи остовных и квазиостовных состояний в кристаллах приведены в табл. 1. Для удобства сопоставления результатов с экспериментальными данными энергии связи приведены относительно верхней заполненной орбитали для каждого иона в кристалле. Анализ результатов показывает, что взаимное энергетическое положение орбиталей слабо изменяется при переходе от свободного атома к иону в кристалле, что согласуется с результатами работы [10] (энергии связи соответствующих атомов рассчитаны с учетом СВК по схеме, предложенной в работе [2]). Таким образом, погрешность в определении энергии связи орбиталей в кристалле в рамках данного подхода прямо связана с таковой в атоме и определяется схемой, используемой СВК. При интерпретации рентгеновских спектров в рамках кластерных моделей, базирующихся на приближении ФЛП, основное внимание должно быть уделено как схеме внедрения кластера в кристалл, так и корректировке погрешности ФЛП. Использование СВК значительно улучшает согласие с экспериментальными данными для орбиталей *s*-типа (за исключением *2s*-орбиталей) при определении энергии связи. Для орбиталей *p*-типа погрешность несколько больше. Другим важным моментом, который необходимо отметить, является то, что в расчетах в модели КК с учетом СВК корректно воспроизводится разность порогов ионизации катиона и аниона в кристалле (табл. 2). Учет релаксации остова приводит к незначительному

Таблица 2

Сопоставление расчетных (РВ) и экспериментальных данных

Кристалл	Ширина запрещенной зоны, эВ			Разность порогов ионизации внешних <i>p</i> -орбиталей катиона и аниона, эВ	
	ЛКАО* [4]	эксперимент [4]	РВ	эксперимент [10]	РВ
NaF	13.3	11.7; 11.9	13.7	21.6	21.9
NaCl	8.6	8.8	9.2	25.5	25.2
KCl	8.6	8.7	8.9	12.0	11.4

* ЛКАО — метод линейной комбинации атомных орбиталей.

перераспределению валентной плотности, однако основные параметры одноэлектронного спектра энергии (ширина запрещенной зоны E_g , ширина валентной зоны) практически не изменяются. В табл. 2 приведены оценки E_g , полученные как разность энергий последнего заполненного и первого вакантного состояний, рассчитанных с учетом СВК. Из табл. 2 видно, что использование СВК позволяет получить величины E_g , близкие к таковым, полученным в [4] в зонных ЛКАО расчетах в рамках более точных подходов учета СВК. Очевидно, что в случае ШГК обоснованием использованной схемы СВК являются высокая степень локализации волновых функций соответствующих состояний в области валентной зоны и возможность применения атомного предела.

Список литературы

- [1] Perdew J. P., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 10. P. 5048—5079.
- [2] Perdew J. P., Norman M. R. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 10. P. 5445—5450.
- [3] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста: Пер. с англ. М., 1987. 407 с.
- [4] Erwin S. C., Lin C. C. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1988. V. 21. N 23. P. 4285—4309.
- [5] Lobatch V. A., Sobolev A. B., Rubin I. R. // Phys. Stat. Sol. B. 1990. V. 159. N 2. P. 111—119.
- [6] Соболев А. Б., Безель А. В. // ЖСХ. 1990. Т. 31. № 2. С. 17—23.

- [7] Johnson K. H. // Adv. Quant. Chem. 1973. V. 7. P. 143—185.
 [8] Рубин И. Р., Лобач В. А., Кулябин Б. Е. // Препринт. Свердловск, 1989. С. 14—17.
 [9] Wood J. H., Boring A. M. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 6. P. 2701—2711.
 [10] Citrin P. H., Thomas T. D. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. N 10. P. 4446—4461.
 [11] Алукер А. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. Рига, 1979. 251 с.

Уральский политехнический институт
 Екатеринбург

Поступило в Редакцию
 3 октября 1990 г.
 В окончательной редакции
 26 июня 1991 г.

УДК 537.533.2+537.534

© Физика твердого тела, том 33, № 12, 1991
 Solid State Physics, vol. 33, N 12 1992

АДСОРБЦИЯ ТЕРБИЯ И ГАДОЛИНИЯ НА ГРАНИ (100) КРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА

*В. К. Медведев, Т. П. Смерека, С. И. Степановский, Ф. М. Гончар,
 Р. Р. Каменецкий*

В ряде работ [1-4] была выявлена реконструкция поверхности некоторых граней кристаллов вольфрама под действием адсорбированного слоя атомов щелочноземельных и редкоземельных элементов. Интересно изучить влияние реконструкции поверхности на эмиссионно-адсорбционные свойства металлопленочных систем и зависимость этого влияния от кристаллографической ориентации поверхности. Так, исследование адсорбции Ва [1] La [2] на грани (100) вольфрама показало, что реконструкция поверхности этой грани приводит к существенному ухудшению эмиссионной эффективности металлопленочных систем Ва—W (100) и La—W (100). Однако эмиссионная эффективность адсорбционных систем La—W (111) [3], Ва—W (111) [3], Tb—W (111) и Gd—W (111) [4] улучшалась при реконструкции подложки.

В целях дальнейшего выяснения влияния реконструкции подложки разной кристаллографической ориентации на эмиссионно-адсорбционные свойства пленок редкоземельных элементов в настоящей работе методом контактной разности потенциалов проведено исследование работы выхода ϕ и термической устойчивости пленок тербия и гадолиния на грани W (100) в широком интервале температур подложки. Источниками Tb и Gd служили наплавленные в вакууме капли этих металлов в тиглях из тантала. Калибровка потоков атомов тербия и гадолиния проводилась нами по времени достижения минимума работы выхода систем Tb—W (100) и Gd—W (100) при непрерывном напылении адсорбата на поверхность. Концентрации, соответствующие ϕ_{\min} , устанавливались с помощью автоэлектронных измерений. При этом использовались данные работ [5, 6]. Во время экспериментов давление активных к адсорбции компонентов остаточных газов не превышало $\sim 10^{-9} \div 10^{-10}$ Па. В остальном методика эксперимента была такая же, как и в наших предыдущих работах [2-4].

На рисунке приведены концентрационные зависимости ϕ систем Tb—W (100) (а) и Gd—W (100) (б) при разных температурах подложки. Работа выхода чистой грани W (100) принималась равной 4.5 эВ [7]. Отметим, что тербий и гадолий адсорбировались на подложке при указанных температурах, а ϕ измерялась при 300 К. Как видно из этого рисунка, концентрационные зависимости работы выхода при $T=300$ К существенно отличаются от кривых $\phi(n)$, полученных при более высоких (вплоть до $T \approx 1000$ К) температурах подложки. При температурах под-