

- [1] Барьяхтар В. Г., Григуть О. В., Василенко А. В., Дьяченко А. И., Свистунов В. М., Таренков В. Ю., Черняк О. И. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 9. С. 457—459.
- [2] Песчанская Н. Н., Смирнов Б. И., Шпейзман В. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 292—294.
- [3] Орлова Т. С., Смирнов Б. И., Шпейзман В. В., Степанов Ю. П., Чернова С. П. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 1031—1037.
- [4] Марков Л. К., Смирнов Б. И., Шпейзман В. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2818—2820.
- [5] Shpeizman V. V., Orlova T. S., Smirnov B. I., Markov L. K., Engert J., Kaufmann H.-J., Rudolf K., Matz W. // Cryst. Res. Technol. 1990. V. 25. N 7. P. 827—831.
- [6] Орлова Т. С., Песчанская Н. Н., Марков Л. К., Смирнов Б. И., Шпейзман В. В., Енгерт Й., Кауфманн Х.-Й., Шлефер У., Шнайдер Л. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 166—173.
- [7] Таренков В. Ю., Дьяченко А. И., Черняк О. И., Афанасьев Д. Н., Василенко А. В., Климов В. В., Свистунов В. М. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 11. С. 79—87.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
12 июля 1991 г.

УДК 548.736

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

АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ОДНОМЕРНАЯ ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТРИБОРАТА ЛИТИЯ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

С. Ф. Радаев, Н. И. Сорокин, В. И. Симонов

В работе [1] установлено, что кристаллы боратов лития LiVO_2 и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ относятся к ионным проводникам. Для тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ измерения электропроводности и магнитный резонанс на ядрах ^7Li и ^{11}B показали, что тетрагональные монокристаллы этого соединения ($a=9.479$ (3), $c=10.290$ (4) Å, пр. гр. $I 4_1 cd$) обладают проводимостью по ионам Li^+ при 300 °С, которая вдоль оси c достигает $\sigma_{lc}=3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ [2, 3]. В данной работе представлены рентгеноструктурные и электрофизические исследования трибората лития LiB_3O_5 . Монокристаллы этого соединения выращены В. А. Дьяковым в МГУ им. М. В. Ломоносова методом раствор-расплавной кристаллизации.

Для рентгеноструктурного исследования монокристалл LiB_3O_5 был приготовлен в форме сферы диаметром 0.320 (7) мм. Измерения интегральных интенсивностей рентгеновских дифракционных отражений выполнены на автоматическом дифрактометре CAD-4F при комнатной температуре в полной сфере обратного пространства: $\text{Mo}(K_\alpha)$ -излучение, графитовый монохроматор, $\omega-(1/3)^\circ$ и метод сканирования, $\sin \theta/\lambda \leq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$. Всего было измерено 8586 интенсивностей, которые после усреднения эквивалентных по симметрии отражений дали массив из 1229 независимых структурных амплитуд. Ромбическая симметрия кристалла характеризуется пр. гр. $Rna2_1$. В элементарной ячейке $a=8.447$ (1), $b=7.3789$ (8), $c=5.1408$ (6) Å размещаются $Z=4$ формульные единицы состава LiB_3O_5 . В качестве исходной для уточнения была использована структурная модель из работы [4]. Все вычисления проведены по системе программ «ПРОМЕТЕЙ» [5]. Уточнение атомной модели выполнено методом наименьших квадратов в полноматричном варианте с учетом анизотропии тепловых колебаний атомов в гармоническом приближении. Экстинкция учитывалась в изотропном приближении по формализму Беккера—Коппенса [6]. Заключительные факторы расходимости между эксперименталь-

ными и вычисленными модулями структурных амплитуд составили $R_w = 2.00$ и $R = 2.04$ %. Координаты и эффективные тепловые параметры B базисных атомов приведены в таблице.

Структура LiB_3O_5 построена из $[\text{BO}_3]$ треугольников и $[\text{BO}_4]$ тетраэдров, объединенных в трехмерный каркас общими кислородными вер-

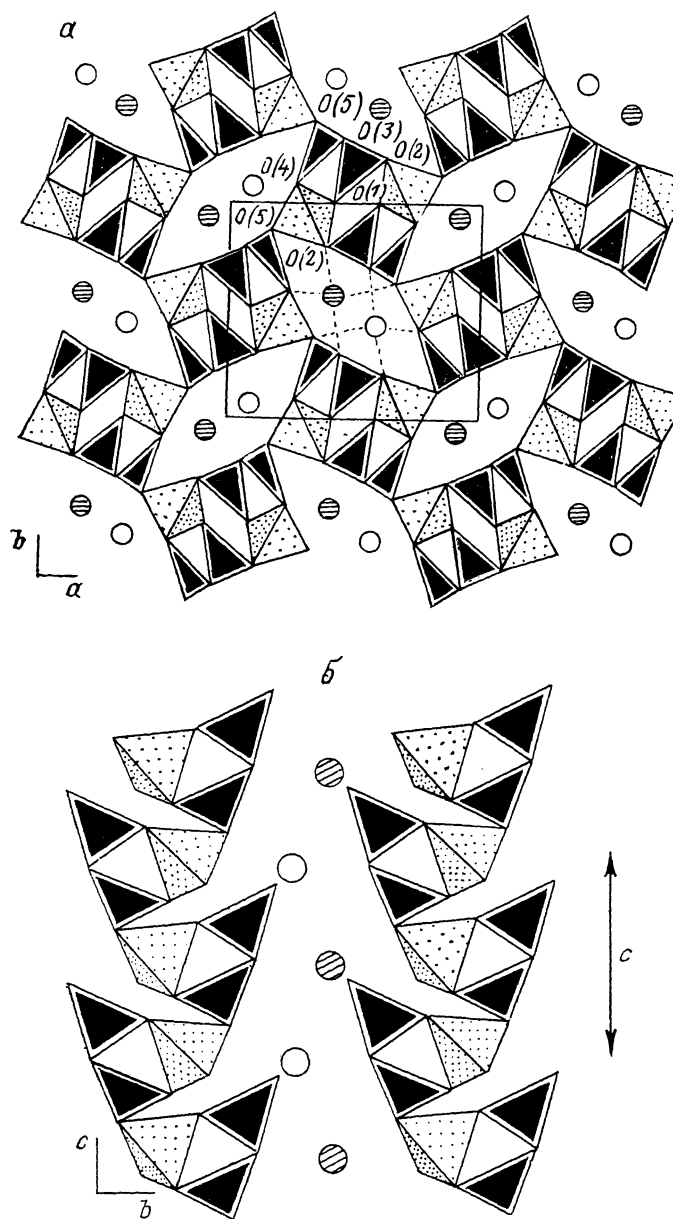


Рис. 1. Атомная структура LiB_3O_5 .

α — проекция структуры на плоскость (x, y) . Заштрихованные и светлые кружки — атомы Li с $z = 0.9545$ и 0.4545 соответственно; β — проекция одного атомного слоя структуры на плоскость (y, z) .

пинами (рис. 1). В полостях каркаса размещаются ионы Li^+ , ближайшее кислородное окружение которых также образует тетраэдры. Анализ кристаллической структуры LiB_3O_5 выявил сквозные каналы, параллельные оси c , в которых и размещены ионы Li^+ (рис. 1, б). Именно предположить возможную ионную проводимость соединения по направлению оси c . Строение бор-кислородного каркаса трибората лития таково, что ионная

АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B, \text{Å}^2$
Li	0.0873 (2)	0.0667 (2)	0.9545 (4)	1.58 (2)
B (1)	0.00969 (9)	0.66433 (9)	0.8099 (2)	0.575 (7)
B (2)	0.19436 (8)	0.44328 (9)	0.0064 (2)	0.488 (7)
B (3)	0.15706 (8)	0.74852 (9)	0.1896 (2)	0.525 (7)
O (1)	0.08653 (6)	0.50440 (7)	0.8024 (7)	0.690 (5)
O (2)	0.11631 (6)	0.29510 (7)	0.1537 (1)	0.624 (5)
O (3)	0.05811 (6)	0.79813 (7)	0.9849 (2)	0.676 (5)
O (4)	0.26104 (6)	0.09026 (6)	0.6902 (1)	0.540 (5)
O (5)	0.83896 (6)	0.12498 (7)	0.8840*	0.623 (5)

* По этому значению фиксировано начало координат по оси z .

проводимость в перпендикулярных оси c направлениях существенно менее вероятна.

Для измерения электропроводности из монокристалла LiB_3O_5 был вырезан прямоугольный параллелепипед $2.8 \times 3.0 \times 3.6$ мм, стороны которого ориентированы по кристаллографическим направлениям $[001]$ (\parallel оси c), $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ (\perp оси c). На параллельные поверхности образца наносили графитовые электроды. Ячейки $C | \text{LiB}_3\text{O}_5 | C$ помещали в измерительную установку, описание которой дано в [7]. Эксперименты проводили в вакууме (10^{-1} Па) в интервале температур 300–750 К. Величина

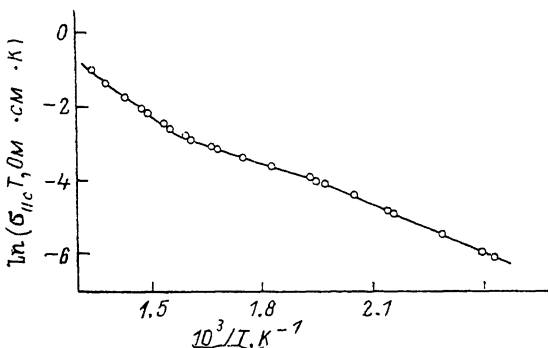


Рис. 2. Температурная зависимость ионной проводимости вдоль оси c для монокристалла LiB_3O_5 .

объемного сопротивления кристаллов определялась из анализа частотных зависимостей импеданса в диапазоне частот 5 Гц—500 кГц. Оценка электронной проводимости по поляризационному методу Хебба—Вагнера [8] показала, что в данном случае электронной составляющей электропроводности по сравнению с ионной можно пренебречь.

В области температур < 400 К (при определении проводимости $\sigma_{||c}$) и < 750 К (при определении $\sigma_{\perp c}$) измерения затруднены, поскольку импеданс ячейки становится сравнимым с входным импедансом измерительного прибора. При $T=750$ К удается оценить величину проводимости по направлениям $[110]$ и $[1\bar{1}0]$: $\sigma_{\perp c} = (4-6) \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, величина анизотропии проводимости оценивается $\sigma_{\perp c} : \sigma_{||c} \sim 10^{-3}$. Температурный ход проводимости $\sigma_{||c}$ для LiB_3O_5 воспроизведен на рис. 2. Кривая $\ln \sigma_{||c} T$ от $1/T$ имеет два излома при T , равных 510 и 640 К. В исследованном нами интервале температур никаких тепловых эффектов у LiB_3O_5 не обнаружено [9]. Параметры температурной зависимости $\sigma_{||c}(T)$, согласно аррениусовскому уравнению $\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta H_a/kT)$, где ΔH_a — энтальпия активации проводимости, равны $\lg(\sigma_0, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \times \text{К}) = 1.94$ (7), 3.95 (26) и $\Delta H_a = 0.38$ (1), 0.29 (1), 0.65 (4) эВ для интервалов температур 400–510, 510–640 и 640–750 К соответственно. Отметим,

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 квази-остовных 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.