

ядерной спин-решеточной релаксации  $R$  были определены неформированные плотности электронных состояний  $N(E_F)$ . Как видно, интеркалирование соединений  $2H-NbS_2$  алюминием значительно уменьшает электронную плотность и в  $Al_{0.5}Nb_2S_4$  ее значение на 35 % меньше, чем в исходном соединении (см. таблицу). Таким образом, происходящий при интеркаляции перенос заряда приводит к уменьшению плотности электронных состояний на уровне Ферми, что, по-видимому, является одним из факторов уменьшения значения критической температуры в системе  $Al_{0.5}Nb_2S_4$ .

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Ehrenfreund E., Gossard A. C., Gamble F. R. Phys. Rev. B, 1972, vol. 5, N 5, p. 1708—1711.
- [2] Матухин В. Л., Сафин И. А., Шамрай В. Ф., Лейтис Г. М. ФТТ, 1985, т. 27, № 1, с. 200—202.
- [3] Karnezos N., Welsh L. B., Shafer M. W. Phys. Rev. B, 1975, vol. 11, N 5, p. 1808—1817.
- [4] Wada S. J. Phys. Soc. Japan, 1976, vol. 40, N 5, p. 1263—1270.
- [5] Mattheiss L. E., Phys. Rev. B, 1973, vol. 8, N 3, p. 3719—3724.
- [6] Nakamura S., Aoki R., Wada S. Synthetic Met., 1983, vol. 6, N 2—3, p. 193—200.

Казанский физико-технический  
институт КФ АН СССР  
Казань

Поступило в Редакцию  
23 июля 1987 г.

## АНИОННАЯ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТЬ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ $CaF_2$ И $PbF_2$

Р. А. Эварестов, И. В. Мурин, А. В. Петров

В настоящее время все большее внимание уделяется изучению механизмов ионного переноса в суперионных проводниках. Феномен суперионной проводимости качественно объясняется «плавлением» одной из подрешеток, характеризующий переход кристалла из диэлектрической фазы в электролитическую.

Кристалл с определенным количеством ионов, смещенных из своих регулярных узлов, претерпевая при этом структурное разупорядочение, обладает высокими значениями ионной проводимости. Представляет значительный интерес установить связь между суперионными свойствами кристалла и изменением его электронной структуры при переходе в электролитическую фазу. До настоящего времени эти вопросы практически не изучены.

Как правило, суперионные свойства присущи неметаллическим кристаллам. Известны и экспериментально изучены электрофизические свойства как катионпроводящих суперионных проводников, так и анионпроводящих. Для катионных проводников в [1] указывается на возможность появления локализованных состояний в зоне проводимости, как следствие разупорядоченности катионной подрешетки. В [1] также отмечено, что локализация состояний катионов, а значит, и увеличение суперионной проводимости стимулируются облучением кристаллов.

В [2] методом ППВ рассчитана зонная структура халькогенидов серебра — катионпроводящих суперионных проводников. На первом этапе в [2] рассчитывалась зонная структура халькогенов с постоянной решетки соответствующих солей серебра. Затем решетка чистого халькогена «запол-

нылась» ионами серебра так, чтобы получаемые структуры соответствовали кристаллам типа перовскита, флюорита и каменной соли. Различное окружение ионов серебра в этих структурах должно по замыслу авторов [2] моделировать движение ионов по кристаллу, т. е. катионную проводимость. Тем не менее в [2] не было найдено прямой корреляции между зонной структурой кристалла и его суперионными свойствами.

Для выявления такой корреляции нами выполнен расчет анионпроводящих проводников — кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{PbF}_2$ , являющихся основой для получения наиболее перспективных высокопроводящих фаз сильноконцентрированных гетеровалентных твердых растворов  $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}\text{F}_{2+2x}$ . При этом структурное разупорядочение флюоритоподобных матриц моделировалось на основе экспериментальных данных по рассеянию нейтронов [2]. При расчете использовался метод полного пренебрежения дифференциальным перекрытием в модели квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки [4]. Такая расчетная схема для квазимолекул  $\text{M}_{32}\text{F}_{64}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Pb}$ ) позволяет передать зонные состояния кристалла в точках симметрии зоны Бриллюэна  $\Gamma, X, L, W$ .

Результаты расчета зонной структуры кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{PbF}_2$

Кристалл	Состояние	$\Delta E_g$	$E_p$	$\Delta E_p$	$Q_M$	$Q_F$
$\text{CaF}_2$	Нормальное	12.50	-8.21	4.84	1.994	-0.994
	Разупорядоченное	12.34	-8.18	4.87	1.998	-0.999
$\text{PbF}_2$	Нормальное	14.74	-8.31	9.54	1.981	-0.991
	Разупорядоченное	14.52	-8.01	9.74	1.987	-0.991

Примечание.  $\Delta E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $E_p$  — вершина верхней валентной зоны,  $\Delta E_p$  — ширина верхней валентной зоны, энергии — в эВ, заряды на атомах металла  $Q_M$  и фтора  $Q_F$  — в ат. ед.

В [3] указаны координаты смещенных из узлов решетки ионов фтора в направлении [111] при переходе кристалла в суперионное состояние. В нашем расчете смещались восемь ионов фтора из ближайшей сферы окружения катиона с сохранением локальной симметрии  $O_h$  относительно катиона, что соответствует концентрации смещенных ионов 12.5%. Величина смещения бралась из экспериментальных данных [3]. Калибровка параметров этой расчетной схемы проводилась по данным фотоэлектронной спектроскопии [5, 6] и зонному расчету [7], выполненному методом сильной связи. Методика калибровки параметров аналогична изложенной в [8].

Из результатов наших расчетов (см. таблицу) видно, что основные характеристики зонной структуры кристаллов изменяются незначительно при смещении ионов фтора из регулярных узлов. Влияние изменения кулоновского взаимодействия разупорядоченных ионов с остальным кристаллом также мало, так как величина смещения имеет порядок нескольких процентов. В [9] дается оценка концентрации разупорядоченных ионов фтора во флюорите, ответственных за суперионное состояние, порядка 2%. Даже при рассмотренной нами относительно высокой концентрации смещенных ионов фтора в зонной структуре не возникают локализованные состояния в отличие от катионпроводящих суперионных проводников [1]. Верхняя валентная зона в кристалле  $\text{CaF}_2$  образована исключительно  $2p$ -состояниями ионов  $\text{F}^-$ , а в кристалле  $\text{PbF}_2$  вершину верхней валентной зоны образуют  $6s$ -состояния ионов  $\text{Pb}^{2+}$ . Влияние анионной разупорядоченности на зонную картину этих кристаллов, несмотря на различие в электронной структуре, как оказалось, очень мало.

Таким образом, приводящая к суперионной проводимости миграция ионов в анионпроводящих и катионпроводящих проводниках по-разному отражается на зонной структуре этих классов кристаллов.

- [1] Кристофель Н. Н. ФТТ, 1985, т. 27, № 7, с. 2001—2005.  
 [2] Hasegawa A. Sol. St. Ionics, 1985, vol. 15, N 1, p. 81—88.  
 [3] Hutchings M. T., Clausen K., Dickens M. N., e. a. J. Phys. C, 1984, vol. 17, № 22, p. 3903—3940.  
 [4] Эварестов Р. А. Квантово-химические методы в теории твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 154 с.  
 [5] Pool R. T., Leckey R. C., Jenkin J. C., Liesegang J. Phys. Rev. B, 1985, vol. 12, № 12, p. 5872—5877.  
 [6] Scrocco M. Phys. Rev. B, 1982, vol. 25, № 3, p. 1535—1539.  
 [7] Баженов В. К., Багдасаров Х. С., Тимофеев В. В. ФТТ, 1977, т. 19, № 6, с. 1638—1642.  
 [8] Эварестов Р. А., Мурич Н. В., Петров А. В. ФТТ, 1984, т. 26, № 9, с. 2579—2576.  
 [9] Catlow C. R. A., Hayes W. J. J. Phys. C, 1982, vol. 15, № 3, p. L9—L13.

Ленинградский государственный  
 университет им. А. А. Жданова  
 Ленинград

Поступило в Редакцию  
 23 июля 1987 г.

УДК 621.315.592 538.971

Физика твердого тела, том 30, в. 1, 1988  
 Solid State Physics, vol. 30, № 1, 1988

## НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ С ВОЗБУЖДЕНИЕМ ЭКСИТОНОВ В СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

О. С. Зинец, Я. М. Стрельникер

Методы электронной спектроскопии открывают новые возможности в исследовании возбуждений различного типа как одночастичных, так и коллективных [1, 2]. Экситонные состояния такими методами практически не исследовались. Неупругое рассеяние электронов с возбуждением экситонов Френкеля в молекулярных кристаллах рассмотрено в [3-6]. В настоящей работе изучается неупругое рассеяние электронов с возбуждением экситонов в слоистых кристаллах (типа  $PbI_2$ , с ковалентным или ионным типом связи в плоскости слоев и ван-дер-ваальсовским взаимодействием между слоями), которое в сочетании с оптическими исследованиями может дать дополнительную информацию об энергетическом спектре и законах дисперсии экситонов.

Пусть моноэнергетический пучок электронов падает на поверхность слоистого полупроводника, параллельную плоскости слоев. Гамильтониан системы имеет вид суммы гамильтониана свободного электрона  $H_0$ , экситонного гамильтониана  $H_{ex}$  и энергии взаимодействия электрона с кристаллом  $H_{int}$ . Волновую функцию системы ищем в виде

$$\psi = \chi(\mathbf{r}) \Phi_0 + \sum_{k, n} f_{k, n}(\mathbf{r}) \Phi_{ex}(n, \mathbf{k}), \quad (1)$$

где  $\Phi_0$  и  $\Phi_{ex}(n, \mathbf{k})$  — волновые функции основного и возбужденного состояний кристалла;  $\mathbf{k} = (K_1, k_3)$ ,  $K_1$  и  $k_3$  — составляющие волнового вектора экситона в плоскости слоев и в направлении, перпендикулярном слоям;  $n$  — номер возбужденного состояния;  $\chi(\mathbf{r})$  и  $f_{k, n}(\mathbf{r})$  — волновые функции упруго- и неупругорассеянного электрона.

Из уравнения Шредингера можно получить уравнения для функций  $\chi(\mathbf{r})$  и  $f_{k, n}(\mathbf{r})$ . Используя схему расчета сечений неупругого рассеяния электронов, изложенную в [1-5] (связь упругих и неупругих каналов учитывается только в уравнении для  $f_{k, n}(\mathbf{r})$ , которое решается с помощью функции Грина), и рассчитанные ранее волновые функции и энергии