

Расчеты из первых принципов электронной структуры кристаллов типа флюорита (CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 и PbF_2) с френкелевскими дефектами. Анализ оптических и транспортных свойств

© В.П. Жуков, В.М. Зайнуллина

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: ntst@ihim.ural.ru

(Поступила в Редакцию 3 ноября 1997 г.
В окончательной редакции 23 марта 1998 г.)

Линейным методом ЛМТО в приближении сильной связи исследована электронная структура щелочно-земельных фторидов CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 и PbF_2 с френкелевскими дефектами. Рассчитаны энергии образования и миграции дефектов. Рассмотрены электронная структура и оптические возбуждения H -центра в дефектной структуре флюорита. На основании расчетов энергии связей показано, что CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 являются ионными соединениями, а химическая связь в PbF_2 является частично ковалентной. Исследованы возможные способы смещения междоузельного атома фтора, приводящие к наблюдаемому оптическим спектрам H -центра.

Фториды щелочно-земельных элементов (ЩЗЭ) обладают аномально высокой ионной проводимостью [1,2] и являются перспективными оптическими материалами в области вакуумного ультрафиолета.

Доминирующую роль в формировании ионного транспорта во фторидах ЩЗЭ играют анионные дефекты Френкеля (антифренкелевские дефекты — АФД): междоузельные ионы F^- и связанные с ними вакансии [3]. Экспериментально установлено также присутствие F^- , V_k^- , H -центров во фторидах CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , прошедших специальную обработку [4–6]. В исследованиях ионной проводимости наибольший интерес представляет H -центр, структура которого близка к структуре АФД. Согласно данным, полученным из спектров ЭПР и оптической спектроскопии [7], H -центр является молекулярным ионом F_2^{2-} с ориентацией вдоль направления (111).

Методом классической молекулярной динамики (МД) выполнен ряд работ по исследованию ионного транспорта [8,9]. Пространственно-временное моделирование ионной проводимости методом МД было проведено в [10] для CaF_2 , в [11] для BaF_2 , в [12] для SrF_2 , в [13] для PbF_2 . Возможности метода классической МД позволяют рассчитывать ряд термодинамических характеристик кристаллов. Однако существенным ограничением на применимость метода МД является необходимость подбора эмпирических парных потенциалов межионного взаимодействия, что представляет значительные трудности для соединений с частично ковалентным характером химической связи.

В работах [14,15] для изучения электронной структуры дефектов во фторидах щелочных металлов и ЩЗЭ применялись полуэмпирические методы квантовой химии. Данные методы имеют ряд известных недостатков, которые ограничивают их точность и сферу применения.

Систематические расчеты электронной структуры фторидов ЩЗЭ неэмпирическими расчетными методами начались в семидесятые годы [16–19], однако каких-либо попыток расчета электронной структуры дефектов во

фторидах ЩЗЭ или характеристик ионного транспорта неэмпирическими методами ранее не предпринималось. Исключение составляет работа [19], где были выполнены расчеты энергии образования дефектов в MgO неэмпирическим методом Хартри–Фока в кластерном приближении. Мы впервые выполнили исследование зонной структуры дефектных фторидов CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 и PbF_2 ab initio линейным методом "muffin-tin"-орбиталей (ЛМТО). В настоящей работе показано, что этот метод позволяет вычислить в разумном согласии с экспериментом энергии образования и миграции дефектов Френкеля, выяснить причину разной стабильности катионной и анионной подрешеток, определить возможные сдвиги атомов, которые имеют место в антифренкелевском дефекте.

1. Кристаллическая структура

Структура флюорита представляет суперпозицию двух кубических подрешеток, образованных катионами и анионами (рис. 1). Анионы образуют примитивную кубическую подрешетку, в то время как катионы располагаются в центрах кубов, образованных восемью анионами (т.е. занимают места лишь в половине всех анионных кубов), образуя гранецентрированную кубическую подрешетку. Элементарная ячейка флюорита состоит из четырех формульных единиц MF_2 , где M — катион. Во флюоритовой решетке можно выделить также гранецентрированную кубическую подрешетку, образованную пустыми позициями (междоузлиями). В наших расчетах в каждое междоузлие помещается так называемая экстрасфера — псевдоатом с нулевым зарядом ядра и базисом самосогласованных атомных орбиталей. Благодаря такой достаточно "рыхлой" структуре и возможен ионный перенос во флюоритовых кристаллах. Периоды решеток для кристаллов CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , PbF_2 равны соответственно 5.45, 5.78, 6.18 и 5.93 Å [20].

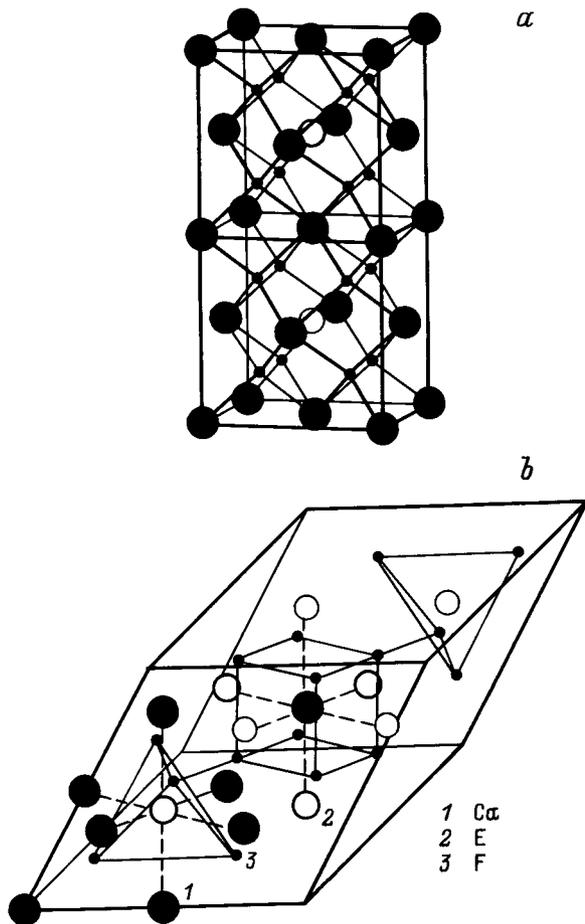


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры флюорита (а) и суперъчейка $2 \times 2 \times 2$, использованная в ЛМТО-расчетах (б).

Вследствие тепловых возбуждений часть междоузлий разупорядоченным образом занята катионами (френкелевские дефекты — ФД) или анионами (антифренкелевские дефекты). При низких температурах концентрация френкелевских дефектов мала, но имеются как экспериментальные, так и теоретические указания на то, что в суперионной фазе степень заполнения междоузлий может достигать до 0.3 [3].

В настоящее время не существует достаточно строгих неэмпирических методов расчета полной электронно-ядерной энергии неупорядоченных твердых тел. С целью обеспечения возможности применения зонных методов расчета электронной структуры, разработанных для периодических кристаллов, мы применили метод суперъчейки. Используемая нами ромбоэдрическая суперъчейка $2 \times 2 \times 2$ (рис. 1) получается путем двукратной трансляции вдоль примитивных векторов. Таким образом, атомный базис в данных расчетах имеет вид $M_8F_{16}E_8$, где $M = Ca, Sr, Ba, Pb$, а E — экстрасфера. АФД в такой ячейке получается путем перевода иона фтора в одно из соседних междоузлий; при этом в анионной подрешетке образуется вакансия. Размеры суперъчейки

позволяют поместить междоузельный ион фтора в первой или второй координационной сфере относительно решеточной вакансии.

В наших расчетах дефекты Френкеля разделены расстоянием минимум в два вектора примитивных трансляций. Далее мы приведем данные, показывающие, что взаимодействие между дефектами на таких расстояниях можно считать пренебрежимо малым, по крайней мере если рассматривается структура одноэлектронных состояний, т. е. дефекты можно считать изолированными друг от друга.

2. Метод расчета

Расчеты электронной зонной структуры CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 и PbF_2 выполнялись линейным методом "muffin-tin"-орбиталей в приближении сильной связи (ЛМТО-СС), математические основы которого изложены в [21]. Методика проведения расчетов в целом соответствует изложенной в [22], поэтому мы ограничимся лишь описанием тех деталей расчетов, которые допускают возможность выбора.

В набор атомных орбиталей (АО), используемых для построения блоховских функций кристалла, включались валентные ns -АО атомов Ca, Sr, Ba , $n = 4, 5, 6$; np - и $(n-1)d$ -АО Ca, Sr, Ba в базис блоховских функций не включались и учитывались при построении матриц гамильтониана посредством методики "down-folding" [23], основанной на теории возмущений Левдина [24]. В атомный базис были также включены s -состояния экстрасфер, тогда как p - и d -состояния экстрасфер учитывались только в рамках методики "down-folding". От атомов свинца в атомный базис были включены $6s$, $6p$ - и $5d$ -АО. От атомов фтора в базис включались $2p$ -АО, а $2s$ - и $3d$ -орбитали фтора учитывались в рамках модели "down-folding".

Расчеты выполнялись для 64 k -векторов на зону Бриллюэна (по 8 k -векторов на ее неприводимую часть). Радиусы атомных сфер определялись из условия заполнения этими сферами объема бездефектного кристалла по автоматической процедуре, описанной в [22]. Полученные посредством данной процедуры значения радиусов для атомов ЦЗЭ и экстрасферы различаются на 5–15%, тогда как радиусы экстрасфер и атомов фтора различаются на 37–41%. Существенную роль в получении достаточно точных результатов по энергии образования дефектов играет правильный выбор радиусов экстрасфер и реальных атомов, которые обмениваются местами, образуя АФД. Мы полагали, что реальный атом, занимающий позицию экстрасферы, приобретает ее радиус, и наоборот, тогда как радиусы атомов и экстрасфер, не участвующих в образовании дефектов, остаются неизменными. Известно, что в методе ЛМТО погрешности, связанные с перекрытием атомных сфер, возрастают пропорциональную кубу перекрытия [25]. Поскольку в нашей работе анализируются разности полной энергии

идеального кристалла и кристалла с дефектом, применение указанной схемы вычисления атомных радиусов позволяет минимизировать ошибки. Использование других способов определения атомных радиусов для кристаллов с дефектами приводит к значениям энергий образования дефектов, в 2–3 раза превышающим приводимые далее.

3. Электронная зонная структура идеальных кристаллов фторидов ЩЗЭ и кристаллов с дефектами. Структура *H*-центров во фторидах ЩЗЭ и их оптические спектры

Расчеты зонной структуры идеальных кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 показывают, что валентная зона образована $2p$ -состояниями фтора, зона проводимости — s -состояниями катиона. В случае кристалла PbF_2 дно валентной зоны состоит из $2p$ -орбиталей фтора, а зоне проводимости соответствуют $6p$ -АО свинца. Типичная для данных расчетов полная плотность состояний для CaF_2 приведена на рис. 2. Полные плотности состояний для прочих фторидов отличаются главным образом шириной запрещенной щели (E_g), сопоставление которой с данными эксперимента [26–28] приведено в табл. 1. Видно, что расчеты воспроизводят тенденцию уменьшения ширины запрещенной щели от CaF_2 к SrF_2 , затем увеличения к BaF_2 . Кристалл PbF_2 характеризуется малым значением запрещенной щели. Вычисленные значения ширины запрещенной зоны занижены по сравнению с экспериментальными данными, что является систематической погрешностью методов теории функционала электронной плотности.

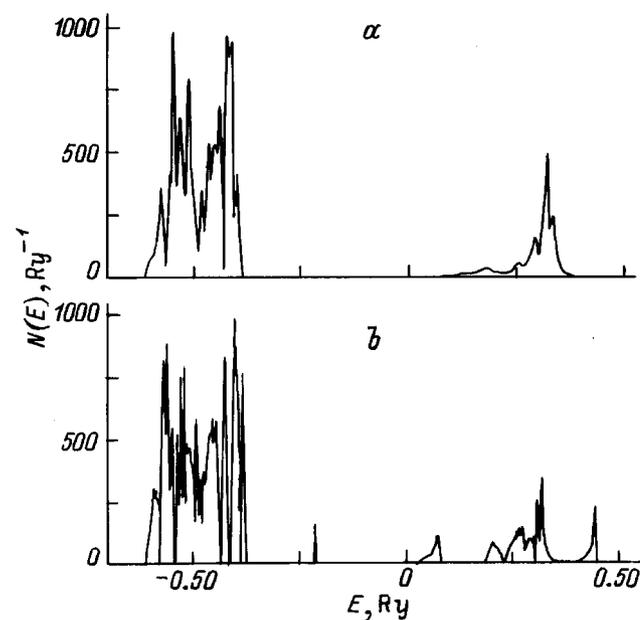


Рис. 2. Полная плотность состояний для идеального кристалла CaF_2 (а) и кристалла с антифренкелевским дефектом (б).

Таблица 1. Ширина запрещенной щели (E_g) в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и PbF_2

Кристалл	E_g, eV	
	Экспер.	Теория
CaF_2	12.10	6.11
SrF_2	11.25	6.02
BaF_2	10.57	6.37
PbF_2	3.00	3.64

При появлении как ФД, так и АФД расчеты указывают на заметное сужение запрещенной зоны. В силу этого можно ожидать, что с ростом температуры, в особенности при резком возрастании концентрации дефектов вблизи температуры перехода в суперионное состояние, должно иметь место понижение энергии края фундаментального поглощения. Однако на край фундаментального поглощения во фторидах накладывается интенсивный пик экситонного поглощения [28]. Кроме того, концентрация АФД во фторидах ЩЗЭ мала, что затрудняет возможность экспериментальной проверки данного результата.

Из рис. 2 видно, что появление АФД в кристалле фторида ЩЗЭ приводит также к возникновению внутри запрещенной щели пика плотности состояний, основной вклад в который вносит междоузельный ион фтора. Обращает на себя внимание тот факт, что ширина этого пика весьма мала и не превышает размера шага, с которым в наших расчетах строились гистограммы плотности состояний: $0.005\text{Ry} = 0.068 \text{eV}$. Весьма малая дисперсия по k -вектору состояний этого пика позволяет считать, что взаимодействие между антифренкелевскими дефектами в количестве одного на 32-атомную ячейку (степень заполнения дефектами междоузлий равна 0.125) приводит к весьма малым погрешностям при анализе электронных возбуждений.

Хотя АФД являются высокотемпературными образованиями, многочисленными исследованиями установлена возможность стабилизации дефектов, подобных АФД. Так, в работе [29] примесные центры были стабилизированы путем допирования трехвалентными ионами редкоземельных элементов и последующим рентгеновским облучением. Было показано, что примесные центры обладают спектрами ЭПР и квазимолекулярными оптическими спектрами. Интерпретация этих спектров проводилась на основе сопоставления с результатами хартри–фоковских расчетов иона F_2^- . Однако подобный подход, не учитывающий взаимодействия иона с окружением, имеет ограниченные возможности. В частности, игнорируется тонкая структура оптических спектров; невозможно определить тип атомов (узельный или междоузельный), на котором локализуется неспаренный электрон; не поддается определению ориентация междоузельного иона относительно связанной с ним вакансии в подрешетке фтора.

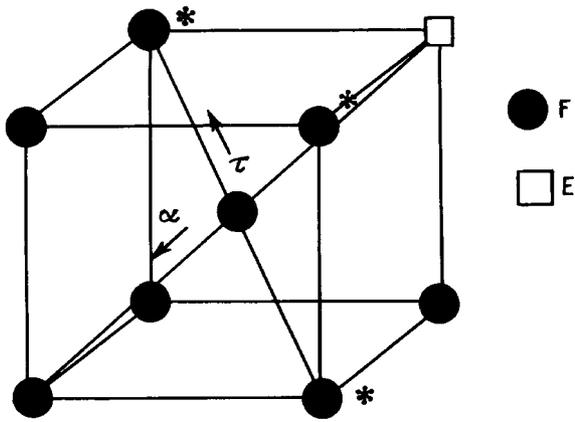


Рис. 3. Возможные сдвиги междуузельного атома фтора, приводящие к образованию молекулярного иона F_2^- : α — аксиальный, τ — тангенциальный.

Из того, что при локализации междуузельного иона фтора точно в центре куба из решеточных ионов фтора ближайшего окружения наблюдается лишь один "примесный" уровень, следует, что важную роль в образовании квазимолекулярных спектров H -центра играют смещения междуузельных ионов. Из рис. 3 видно, что если провести ось из центра упомянутого куба в направлении узельной вакансии, то априорно можно предположить, что образование молекулярного иона F_2^- может осуществляться путем сдвига междуузельного иона фтора как вдоль оси (аксиальное смещение α), так и перпендикулярно ей (тангенциальное смещение τ). Расчеты, проведенные для набора таких смещений в CaF_2 , показывают, что даже при малых смещениях обоих типов происходит расщепление примесного уровня в несколько квазимолекулярных. Оптимальные (в плане соответствия оптическим экспериментальным данным) значения энергии переходов электронов между квазимолекулярными уровнями получаются при тангенциальном смещении $\tau = 0.1$ от F-F-расстояния в идеальном кубе. Нейтронографические исследования порошковых образцов фторидов подтверждают смещение междуузельного атома фтора на $0.07a$ (a — период решетки) от позиции в центре куба [3]. Положение рассчитанных квазимолекулярных уровней при этом смещении показано на рис. 4. Типы симметрии уровней здесь получены путем построения карт пространственного распределения волновых функций для центра зоны Бриллюэна. Видно, что порядок следования уровней при возрастании энергии соответствует тому, что получается для иона F_2^- без точных расчетов и с учетом лишь пространственной ориентации лепестков валентных $2p$ -орбиталей атомов фтора (рис. 5).

Построение суммарной плотности состояний для пары атомов фтора, образующих H -центр, в малом энергетическом диапазоне показывает (рис. 4, *b*), что из-за

взаимодействия иона F_2^- с кристаллическим окружением имеется расщепление уровня π_g на два уровня π'_g , π''_g , симметричный и антисимметричный относительно плоскости, проходящей через аксиально-смещенный ион фтора и ближайшие узельные атомы, отмеченные звездочками на рис. 3. В то же время высокоэнергетический уровень π_u почти не расщепляется.

Расчитанные энергии возбуждений приведены в табл. 2 вместе с типами переходов, которые следуют из наших расчетов и из экспериментальной работы [29]. Их сопоставление приводит к выводу о том, что идентификация низкоэнергетического возбуждения 1.65 eV,

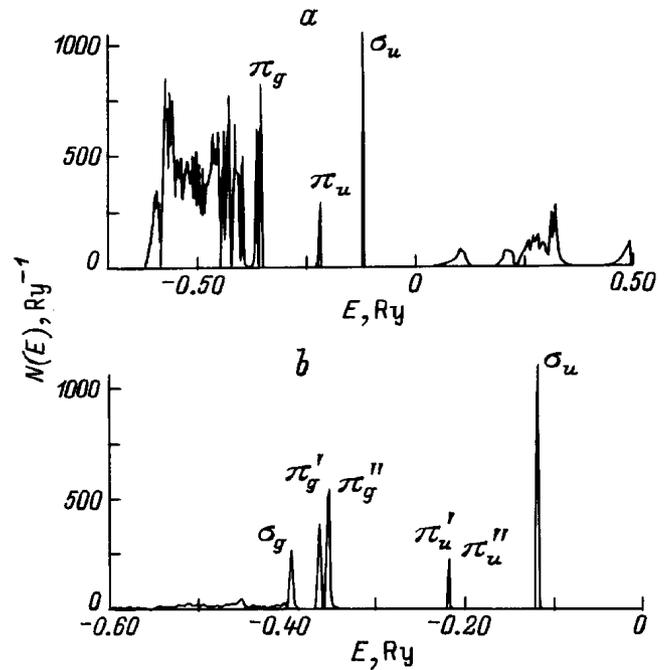


Рис. 4. Полная плотность состояний для кристалла CaF_2 с АФД при смещении междуузельного атома фтора на $\tau = 0.1$ (*a*) и сумма плотностей состояний, относящихся к атомам фтора, входящим в молекулу F_2^- (*b*).

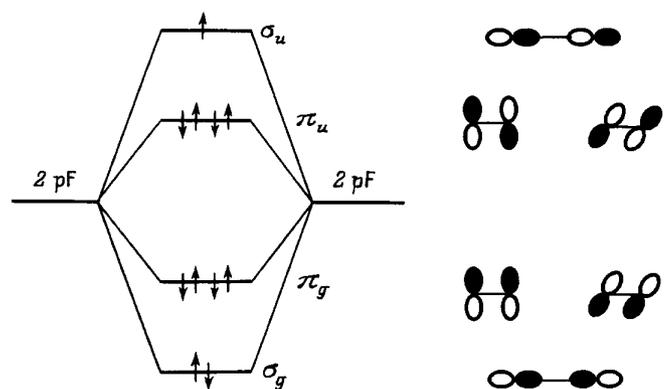


Рис. 5. Качественная схема формирования энергетических уровней молекулы F_2^- .

Таблица 2. Энергии оптических возбуждений для H -центра в CaF_2 согласно ЛМТО-расчетам

Расчетная энергия возбуждения, eV	Тип перехода	Экспериментальная энергия возбуждения [29], eV	Идентификация возбуждения согласно [29]
1.77	$\pi_u \rightarrow \sigma_u$	1.65	$\pi_g \rightarrow \sigma_u$
3.34, 3.20	$\pi_g \rightarrow \sigma_u$	3.87	$\sigma_g \rightarrow \sigma_u$
3.78	$\pi_g \rightarrow \sigma_u$		

проведенная в работе [29] на основе молекулярных хартри–фоковских расчетов, является ошибочной. Недостатком работы [29] является также игнорирование расщепления уровня π_g , что приводит к не вполне корректной интерпретации высокоэнергетического возбуждения 3.87 eV. Между тем приведенные в работе [29] оптические спектры явно указывают на сложный характер высокоэнергетического возбуждения.

Сопоставление энергий оптических возбуждений при варьированном аксиальном смещении междуузельных атомов с экспериментальными данными позволяет также оценить вероятность наличия таких смещений, а именно при возрастании аксиального смещения α от 0 до 0.2 энергия низкоэнергетического возбуждения остается слишком малой, при $\alpha = 0.2$ — равной 1.36 eV. Однако при $\alpha = 0.2$ расчетная энергия следующего возбуждения (4.15 eV) оказывается уже выше экспериментальных значений. Таким образом, варьирование аксиального смещения не позволяет добиться столь хорошего соответствия с экспериментом, которое имеется для тангенциального смещения. Дополнительным аргументом в пользу предпочтительности тангенциального смещения является то, что полная энергия суперъядейки оказывается при всех значениях аксиальных смещений заметно выше, чем при тангенциальных смещениях (при $\alpha = 0.2$ на 2.08 eV).

Согласно экспериментальным данным и их интерпретации на базе хартри–фоковских расчетов, квазимолекулярный уровень σ_u , на который переносятся электроны при оптических возбуждениях, в нормальном состоянии занят неспаренным электроном, обеспечивающим наличие ЭПР-спектра (второй электрон захватывается допирующим атомом РЗЭ). По данным [7], неспаренный электрон делокализован между парой атомов фтора, образующих H -центр, в соотношении 6 : 4. Наши расчеты показывают, что вклады междуузельного и узельного ионов фтора в максимум плотности электронных состояний в диапазоне пика σ_u составляют соответственно 698 и 407 Ry^{-1} , т.е. расчеты выявляют делокализацию неспаренного электрона между атомами H -центра в соотношении, близком к 6 : 4 в пользу междуузельного иона фтора.

4. Химическая связь и характеристики ионной проводимости во фторидах ЦЗЭ

Одним из доминирующих взглядов на механизм ионной проводимости во фторидах ЦЗЭ является мнение о том, что катионная подрешетка является более стабильной, чем анионная, которая при высоких температурах подвергается ”плавлению”, обеспечивая ионную проводимость. Данный взгляд вполне подтверждается моделированием ионной проводимости методом классической молекулярной динамики [8–13]. Однако остается неясной причина более высокой стабильности катионной подрешетки. В частности, возникает вопрос о том, не существует ли химической связи внутри катионной подрешетки.

Мы проверили правомочность подобных предположений путем оценки прочности химической связи, а точнее, ее ковалентной составляющей по энергии связи, которая определяется для пары атомов R и R' как

$$U_{RR'} = \int^{E_F} d\varepsilon \sum_{lm \in R} \sum_{l'm' \in R'} H_{Rlm, R'l'm'} D_{Rlm, R'l'm'}(\varepsilon).$$

Здесь $H_{Rlm, R'l'm'}$ — матричные элементы гамильтониана, а $D_{Rlm, R'l'm'}$ — элементы матрицы плотности. Орбитали с квантовыми числами l, m принадлежат атому R , а орбитали с квантовыми числами l', m' — атому R' , интегрирование ведется во всем энергетическом диапазоне валентных состояний, до уровня Ферми. Ранее аналогичные расчеты применялись в исследованиях химической связи в тугоплавких соединениях переходных металлов [30].

В качестве примера приведем типичные результаты для SrF_2 . Здесь энергия химической связи для пары атомов Sr-Sr составляет -0.037 eV, а для пары Sr-F она равна -0.028 eV. Весьма малые значения данных энергий по сравнению с их энергией сцепления, или теплотой атомизации, позволяют утверждать, что химическая связь Sr-F является почти чисто ионной, а связь Sr-Sr практически отсутствует. Исключением является фторид PbF_2 . При незначительной связи Pb-Pb ковалентная составляющая связи Pb-F равна -0.58 eV.

Таким образом, расчеты показывают, что более высокую стабильность катионной подрешетки во фторидах ЦЗЭ нельзя объяснить наличием в этой подрешетке какой-либо химической связи, т.е. стабильность кристаллов в целом определяется электростатическим взаимодействием между подрешетками. Тем не менее расчеты показывают существенное различие подрешеток относительно образования с их участием дефектов Френкеля.

Расчитанные нами энергии ФД (перенос катиона в междуузелье) и АФД (перенос аниона) сопоставлены с экспериментальными данными в табл. 3. Имеется значительный разброс в экспериментальных значениях

Таблица 3. Энергии образования и миграции дефектов в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и PbF_2

		CaF_2	SrF_2	BaF_2	PbF_2
Энергия АФД, eV	Теория	4.37	3.57	2.55	2.58
	Экспер.	2.2–3.1	1.7–2.3	1.6–1.9	1.1
Энергия ФД, eV	Теория	9.47	8.56	4.40	9.79
	Экспер.	6.0	–	–	–
Энергия миграции, eV	Теория	0.84	0.66	0.45	0.37
	Экспер.	0.52	0.47	0.58	0.23–0.33

энергий образования АФД. Расчетные значения систематически завышены по отношению к эксперименту в 1.5–2 раза, но правильно воспроизводят закономерность понижения энергии образования АФД от Са к Ва. Энергии образования ФД примерно в 2 раза превышают энергии образования АФД. Экспериментальное значение, имеющееся только для CaF_2 (6.0 eV [31]), также подтверждает малую вероятность образования ФД по сравнению с АФД.

Достаточно большой размер используемой в расчетах суперъядейки позволяет также оценить потенциальные барьеры миграции анионов во фторидах ШЗЭ. Решеточная вакансия, образующаяся при переходе иона фтора в междоузельное положение, может находиться в первой или второй координационной сфере относительно междоузельного иона на расстояниях в случае CaF_2 соответственно 2.72 и 4.72 Å. Согласно расчетам, для всех изученных кристаллов полная энергия кристалла при расположении вакансии во второй координационной сфере выше энергии при расположении вакансии в первой координационной сфере.

Поскольку переход вакансии из первой координационной сферы во вторую эквивалентен противоположному движению ионов фтора, можно оценить потенциальные барьеры на первом шаге миграции ионов фтора как разность полных энергий для двух указанных вариантов относительного расположения междоузельного иона и соответствующей ему вакансии. Оцененные таким образом потенциальные барьеры приведены в табл. 3. Экспериментальные значения энергии миграции получаются чаще всего из результатов измерений ионной проводимости [31]. При этом различают два возможных механизма ионной проводимости: движение вакансий, образующихся при возникновении АФД, и движение междоузельных ионов. Результаты как обработки экспериментальных данных, так и молекулярно-динамического моделирования [32,33] показывают, что доминирует первый механизм ионной проводимости, для которого характерны меньшие значения энергии миграции. Экспериментальные значения энергии миграции вакансий [33] также приведены в табл. 3. Как и наши расчеты, эксперимент указывает на понижение энергии миграции от CaF_2 к

SrF_2 и PbF_2 . Лишь для BaF_2 имеется расхождение: экспериментальное значение энергии миграции слишком высоко.

Заметим, что расхождение между нашими расчетными характеристиками и их экспериментальными аналогами имеет в целом систематический характер: энергии образования дефектов и энергии миграции типично завышены в 1.3–1.6 раза. Это ставит под сомнение надежность экспериментального значения энергии миграции в BaF_2 .

Полученная совокупность данных соответствует наблюдаемому в широком интервале температур повышению ионной проводимости от CaF_2 к SrF_2 и BaF_2 [31]. Минимальное расчетное значение энергии миграции отвечает максимальной ионной проводимости, наблюдаемой для PbF_2 [33].

Таким образом, в настоящей работе получены следующие результаты: 1) впервые неэмпирическим методом рассчитана электронная структура кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и PbF_2 с дефектами Френкеля; 2) показано, что химическая связь в соединениях CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 ионная, эффекты ковалентности существенны только для PbF_2 , а связи между атомами ШЗЭ отсутствуют; 3) впервые неэмпирическим методом рассчитаны энергии образования и миграции дефектов, причем в исследуемом ряду соединений предпочтительнее образование АФД; 4) определено предпочтительное направление сдвига междоузельного иона фтора при образовании H -центров и обнаружена преимущественная локализация неспаренного электрона на междоузельном ионе фтора в H -центре; 5) выявлены погрешности, допущенные при идентификации полос в оптических спектрах H -центров на основе молекулярных хартри–фоковских расчетов.

Полученные результаты указывают на наличие перспектив в исследованиях свойств дефектов в ионных кристаллах и характеристик ионной проводимости методами теории функционала электронной плотности в сочетании с методом суперъядейки. Одной из причин завышенных значений энергии образования АФД является неучет в нашей работе взаимодействия между АФД. Считается, что данное взаимодействие, которое также может быть проанализировано на базе использованного нами подхода, понижает при высоких температурах энергию образования АФД, что в конечном счете приводит к переходу в суперионное состояние. Известно, например, что фторид свинца претерпевает переход в суперионное состояние при температурах, начиная с 500 К, тогда как прочие фториды имеют температуру фазового перехода около 1200 К. Поэтому для PbF_2 можно ожидать более высокой концентрации антифренкелевских дефектов при температурах оценки проводимости и поэтому более заметного понижения энергии образования дефектов из-за взаимодействия между ними. Это может объяснить завышенное значение энергии образования ФД, полученное в наших расчетах. Требуется учета и то обстоятельство, что междоузельные ионы могут занимать не

только междоузлия с октаэдрической симметрией, но и позиции на направлениях с тройной или бинарной симметрией [7]. С другой стороны, завышенные значения вычисленных энергий образования дефектов и энергии миграции отчасти объясняются неучетом несферических компонент потенциала внутри атомных сфер и релаксаций ионов, входящих в первую координационную сферу междоузельного атома. Это невозможно в ЛМТО-методе в базе сильной связи, не рассчитанном на вычисление межатомных сил. Но учет этих эффектов вполне возможен в более трудоемких методах, например в полнопотенциальных методах ЛМТО [34] или ЛППВ [35]. Главным же достоинством неэмпирических подходов по сравнению с методами молекулярной статики или динамики [36] является отсутствие необходимости подбора эмпирических параметров, которая сильно затрудняет возможность применения полуэмпирических методов к системам с частично ковалентной или металлической химической связью.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 98-03-33188а.

Список литературы

- [1] A.V. Chadwick. *Sol. Stat. Ion.* **8**, 3, 209 (1983).
- [2] W. Hayes. *Crystals with the fluorite structure*. Clarendon, Oxford (1974).
- [3] Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. Знание, Рига (1982). 315 с.
- [4] W. Hayes, F.R. Lambourn. *Sol. Stat. Phys.* **6**, 1, 11 (1973).
- [5] N. Iton, K. Tanimura. *J. Phys. Chem. Sol.* **51**, 7, 717 (1990).
- [6] A.C. Lewandowski, T.M. Wilson. *Phys. Rev.* **B52**, 1, 100 (1995).
- [7] А.М. Стоунхем. Теория дефектов в твердых телах. Мир, М. (1978). Т. 2.
- [8] R.E. Boyett, M.G. Ford, P.A. Cox. *Sol. Stat. Ion.* **81**, 1, 61 (1995).
- [9] C.A.J. Fesher, M.S. Islam, R.J. Brook. *J. Sol. Stat. Chem.* **128**, 1, 137 (1997).
- [10] Y. Kaneko, A. Ueda. *J. Phys. Soc. Jap.* **57**, 9, 3064 (1988).
- [11] С.Ч. Айтыян, А.К. Иванов-Шиц. *ФТТ* **32**, 5, 1360 (1990).
- [12] D. Bingham, A.N. Cormack, C.R.A. Catlow. *J. Phys.: Condens. Matter.* **1**, 7, 1213 (1989).
- [13] A.B. Walker, M. Dixon, M.J. Gillan. *J. Phys.* **C15**, 19, 4061 (1982).
- [14] J.L. Gavartin, E.K. Shidlovskaya, A.L. Shluger, A.N. Varaksin. *J. Phys.: Condens. Matter.* **3**, 14, 2237 (1991).
- [15] E.A. Kotomin, A. Stashans, L.N. Kantorovich, A.I. Lifshitz, A.I. Popov, I.A. Tele. *Phys. Rev.* **B51**, 14, 8770 (1995).
- [16] В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин, М.Т. Панченко. *ДАН СССР* **231**, 3, 585 (1976).
- [17] Н.В. Старостин, М.П. Шепилов. *ФТТ* **17**, 3, 822 (1975).
- [18] J. Kudrnovsky, N.E. Christensen, J. Masek. *Phys. Rev.* **B43**, 15, 12597 (1991).
- [19] R.W. Grimes, C.R.A. Catlow, A.M. Stoneham. *J. Phys.: Condens. Matter.* **1**, 40, 7367 (1989).
- [20] Г.Б. Боккий. Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, М. (1954). 367 с.
- [21] O.-K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen. *Phys. Rev.* **B34**, 8, 5253 (1986); O.-K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob. In: *Electronic band structure and its applications* / Ed. M. Yussouf. Springer, Berlin (1987); O.-K. Andersen, In: *The electronic structure of complex systems* / Ed. P. Phariseau and W.M. Temmerman. Plenum Press, N. Y. (1984).
- [22] В.П. Жуков. *ФТТ* **38**, 1, 166 (1996).
- [23] W.R.L. Lambrecht, O.-K. Andersen. *Phys. Rev.* **B34**, 4, 2439 (1986).
- [24] P.-O. Löwdin. *J. Chem. Phys.* **19**, 11, 1396 (1951).
- [25] O.-K. Andersen, A.V. Postnikov, S.Yu. Savrasov. *Mat. Res. Symp. Proc.* **253**, 37 (1992).
- [26] R.T. Pool, J. Szajman, R.C.G. Leckey, J.G. Jenkin, J. Liesgang. *Phys. Rev.* **B12**, 12, 5872 (1975).
- [27] M. Scrocco. *Phys. Rev.* **B26**, 3, 1535 (1982).
- [28] G.W. Rubloff. *Phys. Rev.* **B5**, 2, 663 (1972).
- [29] J.H. Beaumont, W. Hayes, D.L. Kirk, G.P. Summers. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A315**, 1520, 69 (1970).
- [30] Р.Ф. Сабириянов, О.Н. Мрясов, А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. *Металлофизика* **13**, 10, 77 (1991); Р.Ф. Сабириянов, А.Л. Ивановский. *Металлофизика* **14**, 6, 7 (1991).
- [31] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. *Электрохимия твердых электролитов*. Химия, М. (1978).
- [32] M.J. Gillan. *Sol. Stat. Ion.* **9/10**, 2, 755 (1983).
- [33] P. Hagemuller. *Inorganic solid fluorides*. Chemistry and physics. Academic Press, N. Y. (1985) P. 260.
- [34] M. Methfessel. *Phys. Rev.* **B38**, 2, 1537 (1988).
- [35] H. Krakauer, M. Posternak, A.J. Freeman. *Phys. Rev.* **B19**, 4, 1706 (1979); M. Weinert. *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [36] А.Н. Вараксин. Взаимодействие и миграция точечных и структурных дефектов в диэлектриках на основе щелочно-галогидных кристаллов: Компьютерное моделирование. Екатеринбург (1977).