

Расчеты из первых принципов электронной и пространственной структуры системы $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ в модели суперъядейки

© А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, А.Н. Вараксин, J. Andriessen*, C.W.E. van Eijk*

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

* Interfaculty Reactor Institute, Delft University of Technology,
2629 JB Delft, The Netherlands

E-mail: kay@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 5 июня 2002 г.)

Проведено исследование электронной и пространственной структуры примеси La в BaF_2 . Расчеты проводились в рамках ab initio метода линейных комбинаций атомных орбиталей, основанного на приближении Хартри–Фока в модели суперъядейки, реализованном в комплексе программ CRYSTAL 98. Оценки вероятных моделей дефектов, энергий образования и параметров искажений производились в рамках метода молекулярной статистики с использованием программы MOLSTAT. Проанализировано влияние дефекта на модификацию зонной структуры BaF_2 .

В ряду щелочно-земельных фторидов особое место занимают кристаллы фторида бария. Наиболее значимая особенность электронной структуры BaF_2 связана с наличием энергетической щели E_{2g} между заполненными состояниями аниона и катиона, которая более чем в 2 раза меньше „основной“ запрещенной зоны E_{g1} . Именно это обстоятельство, связанное с остовно-валентными переходами или кросс-люминесценцией (CL) позволяет считать BaF_2 наиболее быстрым (менее 1 ns) из известных сцинтилляторов. Существенным фактором, лимитирующим использование BaF_2 в качестве быстрого сцинтиллятора, является наличие интенсивной медленной (не менее $0.6 \mu s$) компоненты люминесценции (SL — slow luminescence). Эффективным способом подавления SL является введение в матрицу кристалла примеси редкоземельных элементов (Re) [1–4]. Практически получены твердые растворы $Ba_{1-x}Re_xF_{2+x}$, где величина x может достигать значения 0.3–0.4 (т.е. 30–40 mol.% ReF_3), однако при этом кристалл в целом сохраняет структуру флюорита. Примесь лантана наиболее эффективно из всех редкоземельных элементов подавляет SL во фториде бария, улучшая другие (механическая прочность, радиационная стойкость, плотность) характеристики многокомпонентных сцинтилляторов на базе BaF_2 [2]. Существует достаточное количество предположений о механизме подавления SL, в той или иной степени согласующихся с экспериментальными данными [4]. Так, авторы [1] указывают на снижение энергии диссоциации (безызлучательного распада) (STE) при введении примеси Re в BaF_2 , что схоже с известным механизмом термического тушения экситонной люминесценции в номинально чистом BaF_2 . Существенным фактором, влияющим на механизмы CL и STE-релаксации, может являться нестехиометричность фазы твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ [2]. Это главным образом может быть связано со встраиванием компенсирующих междоузельных ионов фтора не во флюоритную

подрешетку, с искажением структуры и образованием фрагментов тисанитовой структуры LaF_3 .

При введении примеси La во фторид бария, безусловно, модифицируется валентная зона (VB) кристалла. Это может относиться как к изменению VB в целом, так и появлению дополнительных состояний [4]. Эффективным путем детального изучения подобного рода процессов является привлечение методов вычислительной физики и квантовой химии.

В настоящее время для описания кристаллов с дефектами наиболее эффективно используется модель суперъядейки с применением либо ab initio методов расчета электронного строения [5], либо молекулярно-статистических (MS) методов [6]. В настоящей работе мы представляем результаты исследования электронной и пространственной структуры примеси La в BaF_2 . Моделирование проводилось в рамках ab initio метода линейных комбинаций атомных орбиталей, основанного на приближении Хартри–Фока (HF), реализованном в комплексе программ CRYSTAL 98 [5,7]. Для расчетов энергий образования и параметров искажений использовалась программа MOLSTAT [8,9]. Особое внимание уделялось исследованию вероятных моделей дефектов, энергий образования дефектов и искажений в их ближайшем окружении.

1. Модели, методы и параметры расчетов

Кристаллы BaF_2 относятся к кристаллам структурного типа флюорита с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Кристаллическую решетку типа флюорита можно рассматривать как простую кубическую решетку, образованную ионами галоида, со встроенной в нее гранецентрированной кубической решеткой ионов щелочно-земельного металла (узлами этой гранецентрированной решетки являются междоузлия простой кубической решетки галоидов). При введении примеси Re^{3+} в щелочно-земе-

льные флюоритные кристаллы экспериментально была показана [10] и подтверждена теоретическими расчетами [6] предпочтительность образования простейших дефектов двух типов посредством структурного внедрения зарядокомпенсирующего междоузельного фтора F_i . Первый тип дефектов имеет тетрагональную симметрию типа (100) с расположением F_i в ближайшем к примеси кубическом междоузлии (NN), второй тип ассоциируется с F_i , расположенным в так называемом следующем за NN междоузлии (NNN — next-nearest-neighbour) с тригональной симметрией (111).

Детальное описание используемых формализмов и пакета программ CRYSTAL 98 приведено в [5,7]. Для решения линейаризованного HF-уравнения при построении блоховских функций для каждого типа атомов используются базисные наборы (BS) функций гауссова типа (GFT). Электронная подсистема атома описывается с использованием линейных комбинаций GFT, с соответствующими экспонентами и коэффициентами сжатия [5]. Для фтора использовался BS с двенадцатью функциями (7, 3, 1 и 1 GFT для $1s$ -, $2sp$ -, $3sp$ - и $4sp$ -оболочек), опробованный ранее при расчетах CaF_2 [11]. Для Ba и La нами использовались так называемые эффективные остовные потенциалы (ECP — effective core potentials) [12] (программный ключ — HAYWSC) и валентные BS с пятью функциями для Ba (3, 1 и 1 GFT для $5sp$ -, $5d$ - и $6sp$ -оболочек соответственно) [11] и шестью для La (3, 1, 1 и 1 для $5sp$ -, $5d$ -, $6sp$ - и $7sp$ -оболочек) [13]. Расчетные параметры для порогов отсечения кулоновских и обменных серий, а также по критерию сходимости самосогласования полной энергии выбирались в соответствии с рекомендациями, указанными в руководстве CRYSTAL 98 [7]. Программный параметр — фактор сжатия IS [7], определяющий количество k точек в неприводимой части первой зоны Бриллюэна, в которых диагоналируется матрица Фока, — выбирался равным 8.

В расчетах использовался равновесный параметр решетки 6.35 \AA (экспериментальное значение $a = 6.2 \text{ \AA}$), полученный нами по минимуму полной энергии при моделировании бездефектного кристалла BaF_2 . Переоценка данного параметра для HF-метода по отношению к экспериментальному значению является общеизвестным фактом [5]. Полная энергия фторида бария (первичная примитивная ячейка — один атом бария и два атома фтора) с данным значением параметра решетки составила -224.080337 Hartree.

Присутствие дефекта в кристалле нарушает трансляционную симметрию идеального кристалла. Для возможности использования периодической модели стандартным приемом при моделировании дефектных кристаллов является использование схемы суперъядерки (SC). Комплекс программ CRYSTAL 98 имеет мощный и эффективный механизм манипуляций моделями элементарных ячеек кристаллов: введение и удаление атомов, создание дефектов, введение искажений в решетке, построение суперъядерки и др. В случае суперъядерки

первичная примитивная ячейка размножается векторами трансляции SC, причем дефект располагается в центре. Для моделирования кристалла с дефектом в рамках CRYSTAL 98 мы оперировали SC с 24 ионами ($S24$). Поскольку замещение одного иона Ba^{2+} ионом La^{3+} сопровождается внедрением зарядокомпенсирующего междоузельного фтора F_i , реальное количество ионов для $S24$ составило 25. Отметим, что в большинстве работ по расчетам электронного и пространственного строения кристаллов с дефектами в периодических моделях для проведения „чистого эксперимента“ обосновывается необходимостью рассмотрения SC с большим числом ионов (до 128 и более) [14–16]. Данное условие является необходимым при исследовании случая точечного дефекта. В нашем же случае при исследовании системы $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ значительный интерес могут представлять результаты и для SC меньших размеров; так, в случае рассматриваемой нами суперъядерки $S24$ с дефектом имеем концентрацию примеси 12.5 mol.% LaF_3 , что лежит в практически значимом диапазоне концентраций примеси [2].

Необходимым условием, позволяющим сопоставлять результаты для „дефектных“ суперъядерок различных размеров, является достоверная передача объемных свойств бездефектного кристалла для различных суперъядерок. Достаточно точным параметром этого является хорошее соответствие полной энергии для SC на единичную ячейку кристалла [14]. Это условие в нашем случае выполняется с точностью 10^{-5} , для рассматриваемой бездефектной суперъядерки $S24$ получено значение, равное -224.080335 Hartree.

Для определения энергии образования дефекта E_{def} в рамках CRYSTAL 98-моделирования нами использовались следующие значения для энергий изолированных атомов: -99.37495 Hartree (F) [11], -24.83430 Hartree (Ba) и -30.77017 Hartree (La) [12]. Значения для бария и лантана получены с учетом ECP. При этом $E_{\text{def}} = E_{\text{La}} - E_{\text{perf}} - E_{\text{F}}^{\text{at}} - E_{\text{La}}^{\text{at}} + E_{\text{Ba}}^{\text{at}}$, где E_{La} и E_{perf} — полные энергии дефектной и бездефектной SC, а E_{F}^{at} , $E_{\text{La}}^{\text{at}}$ и $E_{\text{Ba}}^{\text{at}}$ — полные энергии соответствующих атомов.

Метод MS является простым и эффективным методом исследования пространственной структуры дефектов в кристалле. Ранее нами были получены удовлетворительные результаты по MS-моделированию кристаллов SrF_2 с примесью церия [17]. Метод MS основан на концепции парных ион-ионных взаимодействий (потенциалов). Парный потенциал конструируется из кулоновской и короткодействующей составляющих. При наличии соглашения о величине зарядов ионов построение MS-модели сводится к определению параметров короткодействующей части парного потенциала, представляемого обычно в стандартной форме Борна–Майера–Вандер-Ваальса. Значения для короткодействующей части парного потенциала для кристалла BaF_2 взяты из работы [6]. Для описания электронной (безынерционной)

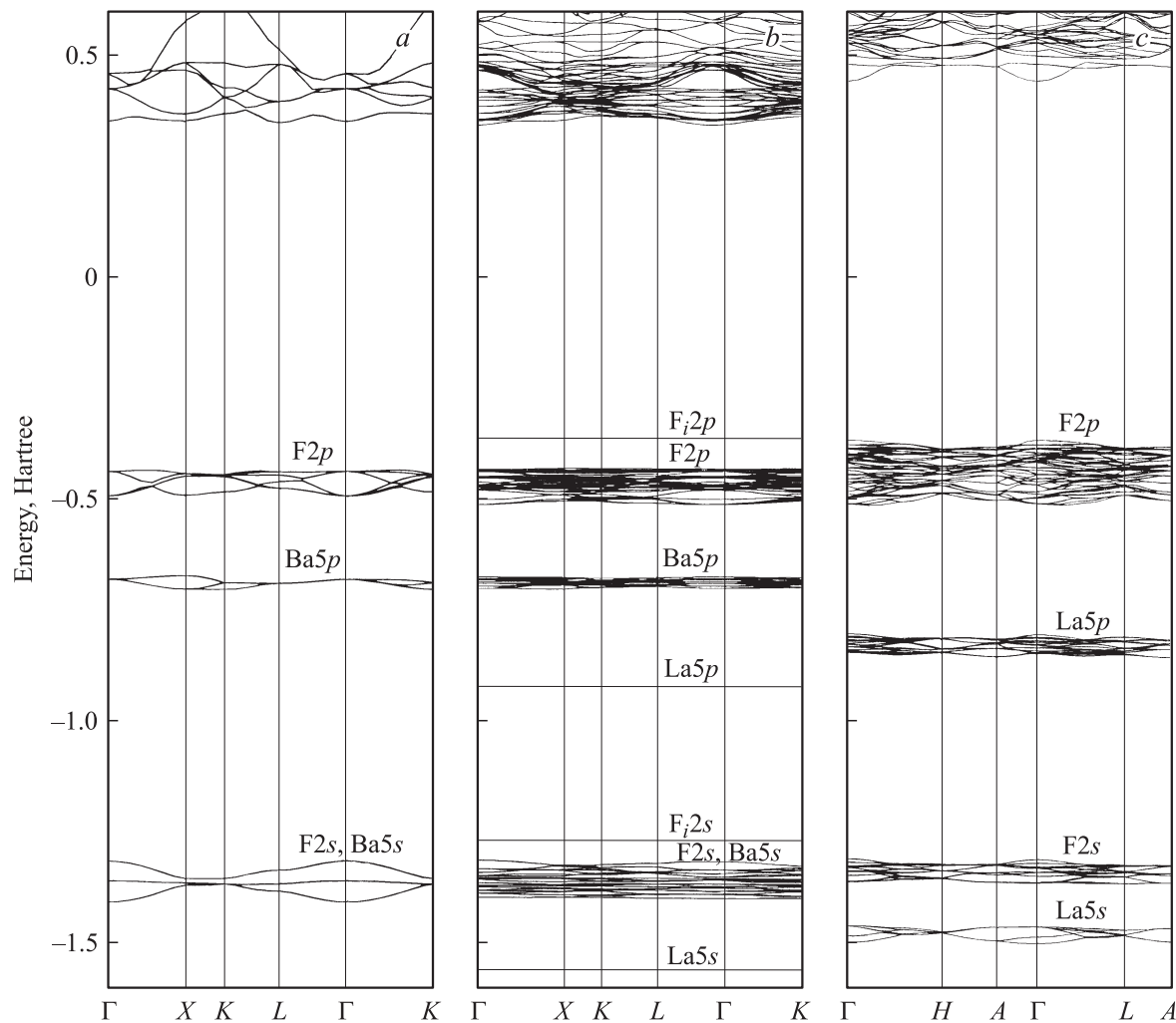


Рис. 1. Зонная структура кристаллов BaF_2 (a), $\text{BaF}_2:\text{La}$, суперъячейка S24 (b) и LaF_3 (c). Состояния в области отрицательных энергий относятся к валентной и квазиостовным зонам, в области положительных энергий — к зоне проводимости.

поляризации ионов фтора использовалась оболочечная модель Дика–Оверхаузера. Параметризация MS-модели кристалла обеспечила воспроизведение структуры идеального кристалла; нулевое давление в кристалле (или минимум полной энергии кристалла при данных размерах ячейки); воспроизведение экспериментальных значений модуля всестороннего сжатия и диэлектрических постоянных кристалла.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Электронная структура кристаллов BaF_2 и LaF_3 . В качестве первого этапа исследований нами были проведены расчеты с использованием CRYSTAL 98 электронной структуры „бездефектных“ кристаллов BaF_2 и LaF_3 . Последовательные расчеты электронного строения кристаллов LaF_3 (тригональная тисанитовая структура, пространственная группа $P-3C1$ [18]) до настоящего времени вообще отсутствовали. Отметим, что для всех рассматриваемых

нами систем (BaF_2 , LaF_3 , $\text{BaF}_2:\text{La}$) полученные значения ширины запрещенной зоны существенно завышены. Такая переоценка характерна для всех традиционных реализаций HF-приближения [5].

Полученная зонная структура фторида бария (рис. 1, a) удовлетворительно согласуется с известными экспериментальными и расчетными данными [19,20]. В соответствии с расчетами валентная зона кристалла главным образом формируется F2p-состояниями, а нижние уровни зоны проводимости обусловлены 6s- и 5d-состояниями бария. Ширина VB кристалла (ΔE_v) составила 1.9 eV; E_{g2} — 4.84 eV; ширина первой остовной зоны ($\text{Ba}5p$) — 0.9 eV. Эффективные заряды $Q_{\text{Ba}} = +1.904$ и $Q_{\text{F}} = -0.952 |e|$, полученные из распределения плотности заряда по Малликену, свидетельствуют о чисто ионном характере химической связи в данном соединении.

На рис. 1, c представлена зонная структура LaF_3 . Подчеркнем, что ΔE_v для этого кристалла на 1.9 eV больше, чем для BaF_2 . Этот факт объясняется зна-

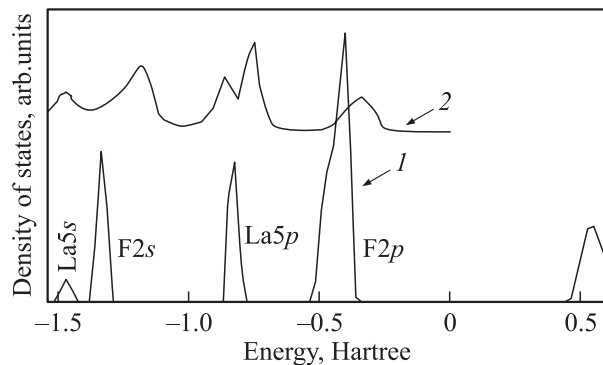


Рис. 2. Модельная TDOS (1) и XPS-спектр (2) кристалла LaF_3 . Состояния в области отрицательных энергий относятся к валентной и квазиловновым зонам, в области положительных энергий — к зоне проводимости.

чительно более сложным кристаллическим строением (24 атома в элементарной ячейке, три неэквивалентных иона фтора) кристаллов LaF_3 по сравнению с BaF_2 . Рассчитанные эффективные заряды для неэквивалентных ионов фтора составили -0.898 , -0.872 и $-0.866 |e|$. Укажем другие параметры зонной структуры, полученные в результате расчета: E_{g2} — 8.16 eV ; ширина $\text{La}5p$ -зоны — 1.3 eV ; энергетический зазор между зонами $\text{F}2s$ - и $\text{La}5s$ -состояний — 2.99 eV . Об адекватности модельного описания электронной структуры LaF_3 можно судить по удовлетворительному соответствию относительного положения пиков модельной общей плотности состояний (TDOS) и экспериментального спектра рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) [21] (рис. 2). Заметная неэлементарность пика $\text{F}2p$, по-видимому, обусловлена наличием незначительной кулоновской анизотропии регулярных ионов фтора в кристалле.

2.2. MS-моделирование пространственной структуры дефекта La в BaF_2 . Для расчета энергий образования и взаимодействия между дефектами в методе MS использовалась модель периодического дефекта. В таблице показана зависимость энергий образования диполя $[\text{La}^{3+}-\text{F}_i^-]$ в BaF_2 от концентрации диполей для SC с 12, 24, 48 и 96 ионами. Наши расчеты подтверждают, что образование NNN-дефекта в BaF_2 выгоднее, чем образование NN-дефекта. Результат для изолированного (точечного) дефекта (0.16 eV) удовлетворительно соответствует известным литературным данным (0.123 eV) [6]. Отметим, что в CaF_2 и SrF_2 ситуация обратная. Традиционно это модельное различие в структуре дефектов для кристаллов CaF_2 и BaF_2 связывают с различием в постоянных решетки [6]. Мы попытались проанализировать эту ситуацию более детально, основываясь на MS-расчетах различных вкладов в энергию образования дефекта. Приведенные в таблице значения MS-энергий образования диполей рассчитаны по формуле $E_{\text{def}} = E_{\text{La}} - E_{\text{perf}}$, где E_{La} — энергия кристалла, в котором один ион Ba^{2+} заменен

на ион La^{3+} и в соседнее междоузлие помещен ион F^- ; при этом считается, что ион Ba^{2+} удален из кристалла на бесконечность, а ионы La^{3+} и F^- внесены в кристалл из бесконечности. Из этих рассуждений ясно, что MS-энергии дефектов не могут по абсолютной величине совпадать с HF-энергиями; разности энергий E_{NN} и E_{NNN} должны быть сравнимы.

Из таблицы следует, что при росте концентрации дефектов образование NNN-дефекта становится все более предпочтительным по сравнению с NN-дефектом. Обсудим детали образования NNN-диполя для случая S24. Начальная энергия суперъячейки с NN-дефектом (без учета релаксации) равна $E_{\text{La}} = -215.35 \text{ eV}$ и формируется из двух частей: -237.67 eV дает кулоновский вклад и $+22.32 \text{ eV}$ вносит короткодействующая составляющая; начальная энергия системы с NNN-дефектом равна -214.55 eV и формируется из -236.85 eV кулоновского вклада и $+22.31 \text{ eV}$ короткодействующей составляющей, т.е. короткодействующие составляющие до релаксации кристаллической решетки равны для обеих позиций дефекта. При этом более выгодным является образование NN-дефекта. Ситуация меняется на противоположную после релаксации решетки. Конечная энергия NN-диполя равна -218.96 eV (с кулоновским вкладом -242.89 eV и вкладом короткодействующей составляющей $+23.93 \text{ eV}$), а энергия NNN-дефекта равна -219.51 eV (с соответствующими вкладами -243.62 eV и $+24.11 \text{ eV}$). В результате выгодной оказывается NNN-позиция диполя. Если из указанных величин E_{La} вычесть энергию бездефектного кристалла (в методе MS она равна $E_{\text{perf}} = -194.22 \text{ eV}$), получим значение E_{def} приведенные в таблице.

Таким образом, предпочтительность образования NN- или NNN-дефекта является следствием релаксации решетки кристалла, и определяющий вклад при этом вносит кулоновская компонента. Релаксация „широкой“ решетки BaF_2 (по сравнению с плотной решеткой CaF_2) создает более выгодные условия для образования NNN-дефекта.

Рассмотрим характер и величину релаксации кристалла вблизи $[\text{La}^{3+}-\text{F}_i^-]$ -диполя в кристалле BaF_2 для случая S24. В NNN-диполе благодаря симметрии дефекта существенный сдвиг испытывают лишь ионы фтора ближайшего окружения иона La^{3+} , при этом семь ионов

Энергии образования (в eV) диполя $[\text{La}^{3+}-\text{F}_i^-]$ в NN- и NNN-конфигурациях с учетом релаксации (по результатам MS-моделирования). $\Delta E = E_{\text{NN}} - E_{\text{NNN}}$. Данные для S_∞ соответствуют случаю изолированного (точечного) дефекта

Суперъячейка	E_{NN}	E_{NNN}	ΔE
S12	-24.00	-25.30	1.30
S24	-24.76	-25.28	0.52
S48	-24.83	-25.12	0.29
S96	-24.86	-25.07	0.21
S_∞	-24.86	-25.02	0.16

фтора ближайшего окружения сдвигаются из своих регулярных позиций на 4.8% к лантану (здесь и далее проценты от параметра решетки кристалла), а оставшийся фтор (наиболее удаленный от F_i по диагонали (111) из восьми NN-ионов фтора) смещается на 4.7%. Остальные ионы фтора испытывают лишь незначительную релаксацию, например ионы второй координационной сферы иона лантана смещаются лишь на 1.0–1.4%. Ближайшее окружение второго компонента диполя дефекта (шесть ионов бария) сдвигаются из своих регулярных позиций к междоузельному фтору на 1.8%. Для случая NN-диполя ионы фтора первой координационной сферы La^{3+} , а также находящиеся между ионами лантана и междоузельного фтора испытывают смещение 3.8% к лантану, остальные четыре NN-иона фтора релаксируют в этом же направлении на 4.0–4.5%. Ион La^{3+} смещается на 1.25% в сторону междоузельного фтора, который испытывает релаксацию в том же направлении на 2.8%. Ближайшие к зарядокompенсирующему фтору ионы бария испытывают релаксацию 1.9% в направлении F_i . Отметим, что учет релаксации ионов Ba^{2+} первой сферы F_i является важным фактором. Если не учитывать этого смещения, NN-дефект становится выгоднее NNN-дефекта.

2.3. CRYSTAL 98-моделирование $BaF_2:La$ в модели суперъячейки. Учет искажений, возникающих в окрестности дефекта при расчетах зонными методами, является сложной задачей, поскольку связан с изменением не только локальной, но и пространственной симметрии задачи. Часто ограничиваются рассмотрением симметричных искажений одной-двух координационных сфер дефекта. Опыт использования CRYSTAL показывает, что электронная структура дефектных систем хорошо передается при учете уже первой координационной сферы дефекта; учет второй и более далеких сфер приводит только к незначительному уменьшению энергии образования дефекта [14]. Исходно при моделировании $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ в рамках CRYSTAL 98 нами использовались параметры релаксации, полученные MS-методом. Поскольку, как это следует из MS-расчетов, релаксации, возникающие во второй координационной сфере, невелики, мы при расчетах La в BaF_2 для NN- и NNN-комплексов учитывали релаксацию только ближайшего окружения дефекта. Расчеты полной энергии (S24) по программе CRYSTAL 98 показывают, что образование NNN-дефекта в кристалле фторида бария на 0.65 eV более выгодно, чем NN-дефекта, что близко к значению, полученному методом MS (0.52 eV). Равновесная конфигурация дефекта в рамках зонных расчетов может быть получена минимизацией полной энергии суперъячейки. Для суперъячейки S24 нами минимизировалась полная энергия при варьировании релаксации сначала NN-ионов фтора лантана, а затем ближайших к F_i ионов бария (рис. 3). Значения релаксаций, определенные таким образом, оказались для F_{NN} на 0.7% меньше, а для Ba_{NN} на 0.2% больше аналогичных значений, полученных при MS-моделировании.

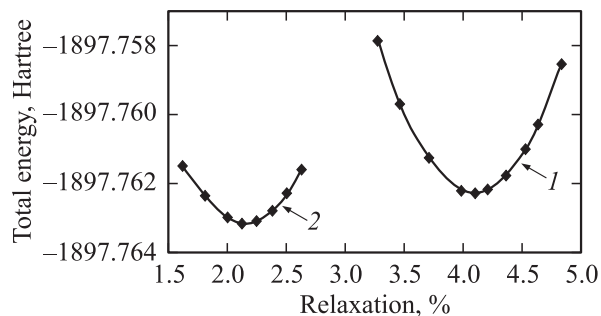


Рис. 3. Полная энергия суперъячейки кристалла $BaF_2:La$ как функция релаксации первой координационной сферы дефекта. Полная энергия минимизировалась при варьировании релаксации сначала NN-ионов фтора лантана (1), а затем ближайших к F_i ионов бария (2).

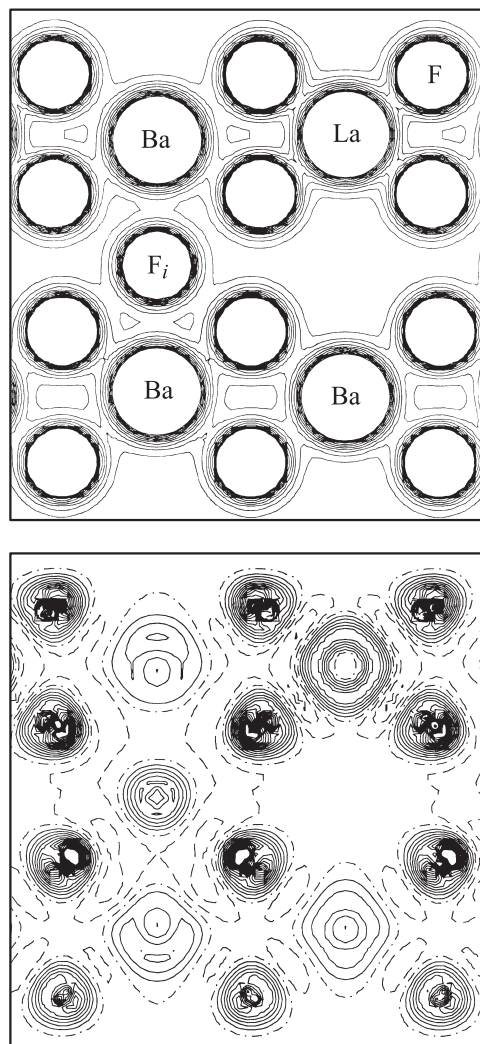


Рис. 4. Карты полных (верхняя) и разностных (нижняя) зарядовых плотностей в плоскости (110) $BaF_2:La$, суперъячейка S24. Интервалы изолиний составляют 0.01 и $0.001e/r_B^3$ (r_B — борковский радиус) для полных и разностных карт соответственно. Сплошные, штриховые и штрихпунктирные линии относятся к положительным, отрицательным и нулевым значениям плотности соответственно. Разностная карта получена относительно суперпозиции изолированных ионов Ba^{2+} , F^- и La^{3+} .

Модельная зонная структура системы $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ для случая суперъядчейки S24 и NNN-дефекта показана на рис. 1, *b*. На рис. 4 представлены полные и разностные карты зарядовой плотности для рассматриваемой концентрации лантана в BaF_2 . Анализ рис. 1, *b* показывает, что качественное изменение электронного строения кристалла фторида бария при переходе к дефектной системе связано не только с появлением самого дефекта замещения (лантана), но и с появлением с зарядокомпенсирующей примеси F_i^- . В запрещенной зоне кристалла появляется группа состояний, соответствующих $F_i 2p$ и расположенных на расстоянии ~ 1.7 eV от потолка валентной зоны. Помимо этого ширина VB увеличивается до 2.2 eV. Такое увеличение ΔE_v по сравнению с BaF_2 (1.9 eV) обусловлено кулоновским воздействием диполя $[La^{3+}-F_i^-]$ на окружающие ионы и как следствие возникновением анизотропии ионов фтора, образующих различные координационные сферы дефекта. Анализ распределения зарядовой плотности по Малликену показывает, что в суперъядчейке S24, соответствующей дефектной системе, имеется четыре типа неэквивалентных ионов фтора с зарядами -0.947 , -0.938 , -0.944 и $-0.958 |e|$. Из кристаллографических данных следует, что первые два типа ионов ассоциируются с релаксирующими ионами из первой координационной сферы дефекта (расстояние $La-F$ равно 2.49 \AA), причем ионы второго типа одновременно близки и междоузельному фтору F_i (3.01 \AA). Ионы третьего типа находятся в первой координационной сфере F_i (расстояние F_i-F равно 2.75 \AA), а ионы четвертого типа удалены от компонент диполя дефекта более чем на 5 \AA . Существование нескольких типов ионов фтора в дефектной суперъядчейке S24 хорошо отражается на разностной карте зарядовых плотностей системы (рис. 4).

Обсудим более подробно влияние релаксации вокруг дефекта как на макроскопические свойства системы, так и на модификацию зонной структуры (суперъядчейка S24, NNN-дефект). В соответствии с нашими результатами при моделировании в рамках CRYSTAL 98 с учетом релаксации первой координационной сферы дефекта энергия образования дефекта уменьшается от 8.368 до 5.303 eV; $F_i 2p$ -состояния опускаются вниз на 1.6 eV относительно потолка VB; ширина VB уменьшается на 0.5 eV и сама зона становится менее дисперсной; $La 5p$ -состояния поднимаются вверх на 3 eV и величина зазора между $F_i 2p$ - и $La 5p$ -зонами становится более близкой к таковой для LaF_3 .

Итак, выполненные в данной работе исследования, базирующиеся на использовании HF-приближения, позволили установить характер изменения зонной структуры BaF_2 при введении примеси лантана и оценить энергию образования дефекта. Показано, что модификация валентной зоны кристалла обусловлена кулоновским воздействием диполя $[La^{3+}-F_i^-]$ на окружающие ионы. В рассматриваемом нами случае (суперъядчейка S24 с дефектом) оценены границы пространственного влияния диполя дефекта на электронную подсистему кристалла.

Результаты исследования пространственной структуры дефекта согласуются с известными литературными данными о предпочтительности образования NNN-дефекта в BaF_2 по сравнению с NN-дефектом. Несмотря на использование принципиально различных схем описания ион-ионных взаимодействий, в рамках MS- и HF-приближений получены близкие результаты по оценке разности энергий образования NN- и NNN-дефектов.

Список литературы

- [1] P. Schotanus, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, H.J. Lamfers. Nucl. Instr. Meth. A **281**, 162 (1989).
- [2] B.P. Sobolev, E.A. Krivandina, S.E. Derenzo, W.W. Moses, A.C. West. Scintillator and Phosphor materials. Materials Research Society Symp. Proc. Pittsburg, Pennsylvania (1994). V. 348. P. 277.
- [3] E. Radzhabov, A. Shalaev, A.I. Nepomnyashikh. Rad. Measurements **29**, 3–4, 307 (1998).
- [4] A.I. Nepomnyashikh, E.A. Radzhabov, A.V. Egranov, V.F. Ivashchkin. Rad. Measurements **33**, 5, 759 (2001).
- [5] R. Dovesi, R. Orlando, C. Roetti, C. Pisani, V.R. Saunders. Phys. Stat. Sol. (b) **217**, 1, 63 (2000).
- [6] J. Corish, C.R.A. Catlow, P.W.M. Jacobs, S.H. Ong. Phys. Rev. B **25**, 10, 6425 (1982).
- [7] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, N.M. Harrison, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson. CRYSTAL 98 User's Manual. University of Torino, Torino (1998). 198 p.
- [8] Ю.Н. Колмогоров, А.Н. Варакин. ЖСХ **32**, 4, 162 (1991).
- [9] J.L. Gavartin, C.R.A. Catlow, A.L. Shluger, A.N. Varaksin, Yu.N. Kolmogorov. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **1**, 1, 29 (1992).
- [10] Crystals with the fluorite structure. Vibrational and defect properties / Ed. W. Hayes. Clarendon Press, Oxford (1974). 450 p.
- [11] http://www.ch.unito.it/ifm/teorical/Basis_Sets.
- [12] P.J. Hay, W.R. Wadt. J. Chem. Phys. **82**, 1, 270 (1985).
- [13] http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets.
- [14] A. Lichanot, C. Larrieu, R. Orlando, R. Dovesi. J. Phys. Chem. Sol. **59**, 1, 7 (1998).
- [15] A. Lichanot, Ph. Baranek, M. Mérawa, R. Orlando, R. Dovesi. Phys. Rev. B **62**, 19, 12 812 (2000).
- [16] G. Mallia, R. Orlando, C. Roetti, P. Ugliengo, R. Dovesi. Phys. Rev. B **62**, 23, 235 102 (2001).
- [17] А.Б. Соболев, А.Н. Варакин, А.Ю. Кузнецов. ФТТ **38**, 9, 2729 (1996).
- [18] B. Maimov, H. Schulz. Acta Cryst. B **41**, 2, 88 (1985).
- [19] П.А. Родный. ФТТ **34**, 7, 1975 (1992).
- [20] Л.К. Ермаков, П.А. Родный, Н.В. Старостин. ФТТ **33**, 9, 2542 (1991).
- [21] K.-H. Pak, S.-J. Oh. Phys. Rev. B **48**, 20, 14 833 (1993).