

# Спектры оптических фононов монокристаллов $\text{PbF}_2$

© А.В. Баженов, И.С. Смирнова, Т.Н. Фурсова, М.Ю. Максимук, А.Б. Кулаков, И.К. Бдикин

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 7 июля 1999 г.)

Измерены спектры дипольно-активных оптических фононов кубической и орторомбической фаз монокристаллов  $\text{PbF}_2$ , рассчитаны собственные частоты и построены собственные векторы мод орторомбической фазы  $Pnma$ . В спектре кубической фазы обнаружены избыточные колебания моды, являющиеся модами орторомбической фазы  $\text{PbF}_2$ .

Монокристаллический фторид свинца рассматривается в качестве материала для создания детекторов ионизирующего излучения [1]. Поэтому исследование их оптических свойств и динамики кристаллической решетки представляет интерес как с экспериментальной, так и теоретической точки зрения. Известны две модификации  $\text{PbF}_2$ : орторомбическая фаза, симметрия структуры которой описывается пространственной группой  $Pnma D_{2h}^{16}(62)$ , и кубическая —  $Fm\bar{3}m O_h^5(225)$ . Спектр дипольно-активных оптических фононов орторомбической фазы не исследовался до настоящего времени. Спектр дипольно-активных фононов кубического  $\text{PbF}_2$  изучался, например, в [2,3]. В этих работах помимо одной фононной особенности, которая должна наблюдаться в кубической фазе, отчетливо видны дополнительные линии, например около  $140 \text{ cm}^{-1}$ , природа которых осталась невыясненной. В данной работе измерены спектры дипольно-активных оптических фононов кубической и орторомбической фаз  $\text{PbF}_2$ , и проведен теоретический анализ собственных векторов и частот оптических фононов  $Pnma$  фазы. В спектре кубической фазы обнаружено несколько избыточных линий, наиболее отчетливо проявляющихся при понижении температуры кристалла от 300 до 5 К. Оказалось, что избыточные колебательные моды соответствуют орторомбической фазе  $\text{PbF}_2$ .

## 1. Эксперимент

1.1. Методика эксперимента. Монокристаллы кубической фазы  $\text{PbF}_2$  выращивались методом Чохральского. Исследованные образцы кубического  $\text{PbF}_2$  имели параметр элементарной ячейки  $a = 5.92 \text{ \AA}$ .

Известно, что орторомбический  $\text{PbF}_2$  можно получить из водных растворов [4]. Однако малые размеры получающихся при этом монокристаллов (до  $20 \mu\text{m}$ ) не позволяли исследовать их колебательные спектры. В настоящей работе для выращивания кристаллов орторомбической фазы использовался насыщенный раствор  $\text{PbF}_2$  в смеси хлорной кислоты с дистиллированной водой. При скорости охлаждения раствора 1–2 К/л получались прозрачные ограниченные пластинки размерами до  $3 \times 3 \times 0.15 \text{ mm}$  [5]. Рентгено-структурные измерения показали, что кристаллы являлись орторомбиче-

ской фазой  $Pnma$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 6.42 - 0.02$ ,  $b = 3.89 - 0.02$ ,  $c = 7.63 - 0.02 \text{ \AA}$ . Развита поверхность пластинок имела ориентацию (001). Поскольку пластинки были очень тонкие, то спектры отражения света измерялись только для двух ориентаций:  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  (волновой вектор света  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ ).

Инфракрасные (ИК) спектры отражения монокристаллов исследовались с помощью фурье-спектрометра в геометрии, близкой к геометрии нормального падения света на поверхность монокристалла. Для измерения температурной зависимости спектров отражения в диапазоне от 5 до 300 К образцы закреплялись на хладопроводе в вакуумной полости проточного гелиевого криостата.

1.2. Экспериментальные результаты. На рис. 1, 2 показаны спектры отражения кубического и орторомбического монокристаллов соответственно, измеренные при  $T = 300 \text{ K}$ . В обоих случаях в области частот  $\nu < 400 \text{ cm}^{-1}$  наблюдаются однофононные возбуждения. В этом диапазоне в спектре кубического кристалла присутствует одна широкая линия. Спектр орторомбической фазы более сложный: на рис. 2, *a* представлен спектр, измеренный в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ , на рис. 2, *b* —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ .

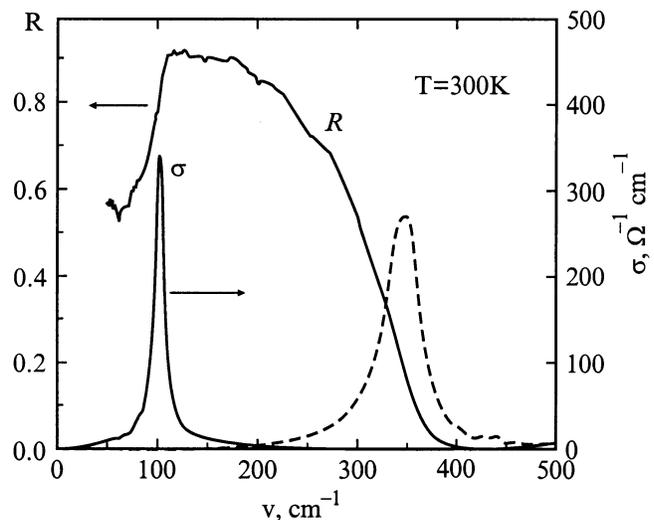
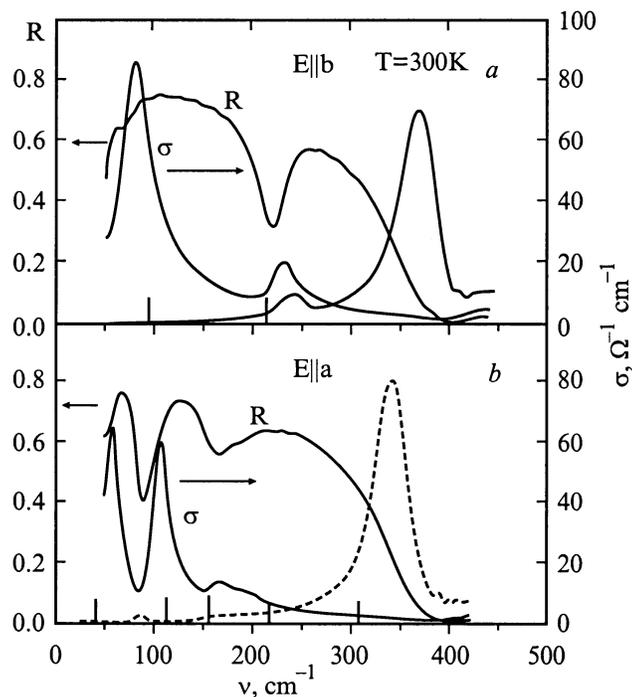


Рис. 1. Спектр отражения ( $R$ ), оптической проводимости ( $\sigma$ ) и  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  (штриховая линия, произвольные единицы) кубического монокристалла  $\text{PbF}_2$  при  $T = 300 \text{ K}$ .



**Рис. 2.** Спектр отражения ( $R$ ), оптической проводимости ( $\sigma$ ) и  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$  (штриховая линия, произвольные единицы) орторомбического монокристалла  $\text{PbF}_2$  при  $T = 300$  К:  $a$  — поляризация света  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ ,  $b$  —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ . Вертикальные штрихи показывают расчетные значения  $TO$  частот.

На этих же рисунках представлены зависимости  $\sigma(\nu)$  и  $\text{Im}[-1/\varepsilon(\nu)]$  ( $\varepsilon$  — диэлектрическая функция), полученные с помощью преобразования Крамерса–Кронига. Их максимумы дают значения частот поперечных ( $TO$ ) и продольных ( $LO$ ) фононов в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна. Поскольку для математической обработки спектров этим методом необходимо интегрировать по энергии, вообще говоря, от нуля до бесконечности, спектры измерялись до  $6000 \text{ cm}^{-1}$  и в более высоких энергиях аппроксимировались приближением одного осциллятора. При  $\nu < 50 \text{ cm}^{-1}$  использовалось приближение, характерное для диэлектрических кристаллов. Как видно из рис. 1, для кубической модификации  $\text{PbF}_2$  в зависимости  $\sigma(\nu)$  доминирует один максимум, соответствующий частоте  $TO$ -фонона  $\nu_{TO} = 103 \text{ cm}^{-1}$ . Для орторомбических кристаллов (рис. 2) кривые  $\sigma(\nu)$  дают два значения частот  $\nu_{TO}$  для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ . В поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  отчетливо видны три линии  $\nu_{TO} = 59, 107, 168 \text{ cm}^{-1}$  и четвертая слабая линия  $\nu_{TO} = 198 \text{ cm}^{-1}$ . Полученные частоты  $\nu_{TO}$  и  $\nu_{LO}$  для кубической и орторомбической модификаций  $\text{PbF}_2$  сведены в табл. 1.

С помощью значений  $\omega_{TO}$  и  $\omega_{LO}$  можно рассчитать величину эффективного динамического заряда  $Ze$  колеблющихся ионов и оценить степень ионности межатомной связи. В соответствии с [2] в кубическом кристалле

заряд иона фтора определяется соотношением

$$Ze = [(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)m\pi r_0^3]^{1/2}, \quad (1)$$

где  $m = M_{\text{Pb}}M_{\text{F}}/(M_{\text{Pb}} + 2M_{\text{F}})$  — приведенная масса ионов,  $M_{\text{Pb}}$  — масса иона металла,  $M_{\text{F}}$  — масса иона фтора,  $r_0 = a/2$ , где  $a$  — постоянная решетки.  $\omega_{TO}$  и  $\omega_{LO}$  — угловые частоты  $TO$  и  $LO$  мод соответственно.

Учитывая, что  $M_{\text{Pb}} \gg M_{\text{F}}$ , данная формула даст эффективный заряд ионов фтора. В соответствии с (1)  $Z = 0.97$  для кубической фазы  $\text{PbF}_2$  при  $T = 300$  К. Это согласуется с данными [2], где для тонких пленок  $\text{PbF}_2$  было получено значение эффективного заряда 0.93 при  $T = 300$  К и 0.94 при  $T = 100$  К. Ахе [3] получил значение эффективного заряда 0.91 при  $T = 295$  К.

В орторомбической фазе  $\text{PbF}_2$ , где имеются три типа атомов ( $\text{Pb}$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ), уравнения для определения эффективных зарядов имеют следующий вид [6]:

$$\sum_j (\omega_{jLO}^2 - \omega_{jTO}^2)\alpha = \frac{4e^2}{\varepsilon_v} \left( \frac{Z_{\text{Pb}}^2}{m_{\text{Pb}}} + \frac{Z_{F_1}^2}{m_{F_1}} + \frac{Z_{F_2}^2}{m_{F_2}} \right), \quad (2)$$

$$Z_{\text{Pb}} + Z_{F_1} + Z_{F_2} = 0, \quad (3)$$

где  $\alpha$  означает поляризацию,  $Z$  и  $m$  — заряды и масса ионов (индексы указывают тип иона),  $V$  — объем элементарной ячейки,  $\omega_{TO}$  и  $\omega_{LO}$  — угловые частоты  $TO$  и  $LO$  мод соответственно,  $\varepsilon_v$  — диэлектрическая проницаемость вакуума.

В случае анизотропных кристаллов измерения ИК спектров в поляризованном свете дают информацию не только о зарядах, но в некоторых случаях позволяют определить различие зарядов симметрично неэквивалентных ионов одного типа. Примером может служить спектр  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , в котором была экспериментально обнаружена анизотропия динамического заряда кислорода [7,8]. Возможность наблюдения анизотропии заряда в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  связана с тем, что в одной поляризации во всех модах преимущественный вклад в энергию дает кислород  $\text{O}_2$ , в другой поляризации доминирует вклад кислорода

**Таблица 1.** Частоты дипольно-активных оптических фононов в монокристаллах  $\text{PbF}_2$

Кубическая фаза		Симметрия	Орторомбическая фаза			
$\nu_{TO}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{LO}, \text{cm}^{-1}$		$\nu_{TO}, \text{cm}^{-1}$		$\nu_{LO}, \text{cm}^{-1}$	
			экспер.	теория	экспер.	теория
103(105)	347(344)	$F_{1u}$				
168(176)		$B_{3u}$	59	40	87	124
200(218)			107	114	164	176
250(265)			168	156	196	248
(307)			198	218	343	260
		$B_{2u}$		307		309
			83	92	217	240
			232	214	358	273

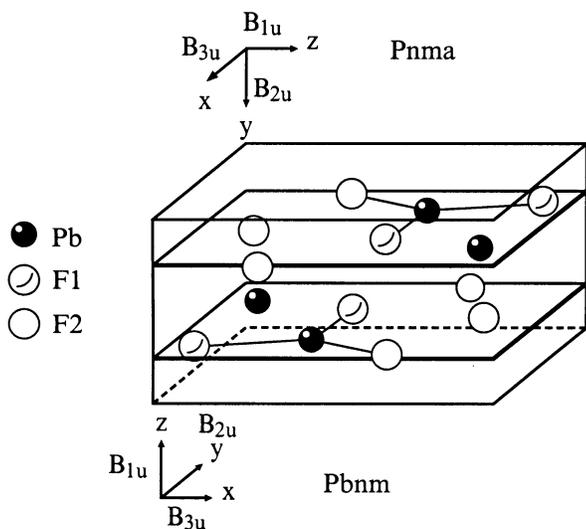
Примечание. В скобках даны величины, полученные при  $T = 5$  К.

О1. Наблюдаемое в эксперименте различие зарядов О1 и О2 в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [7] согласуется с расчетом зонной структуры в приближении сильной связи, в соответствии с которым заряд кислорода О2 равен  $-1e$ , а О1 равен  $-1.5e$  [9]. Это связано с тем, что расстояние  $\text{Cu}-\text{O}_2$  мало ( $1.9 \text{ \AA}$ ), поэтому имеется сильная гибридизация электронных состояний  $\text{Cu}$  и  $\text{O}_2$ . Гибридизация состояний  $\text{Cu}$  и  $\text{O}_1$  слабее, так как расстояние  $\text{Cu}-\text{O}_1$  равно  $2.43 \text{ \AA}$ .

Расчет эффективного заряда фтора в орторомбической фазе  $\text{PbF}_2$  для двух поляризаций дал мало отличающиеся значения:  $0.92$  для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  и  $0.94$  для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ . Это может быть связано с тем, что, как показал анализ собственных векторов нормальных мод, в данном кристалле оба иона фтора участвуют в модах обеих поляризаций. Отсутствие преимущественного вклада одного типа фтора в какой-либо поляризации (см. рис. 4) приводит к близким значениям эффективного заряда в двух поляризациях даже при заметно отличающихся зарядах ионов  $\text{F}_1$  и  $\text{F}_2$ . В  $\text{PbF}_2$  различие в зарядах должно быть меньше, чем в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , так как разница в расстояниях  $\text{Pb}-\text{F}_1$  и  $\text{Pb}-\text{F}_2$  невелика.

## 2. Теоретический расчет нормальных мод орторомбической фазы $\text{PbF}_2$

2.1. Теоретико-групповой анализ нормальных мод орторомбической фазы  $Pnma$ . На рис. 3 показана структура кристаллической решетки орторомбической фазы  $\text{PbF}_2$ . Прежде всего отметим, что в кубической фазе все ионы фтора являются эквивалентными в соответствии с симметрией решетки. Рентгеноструктурный анализ показал [10], что в элементарной ячейке орторомбической фазы имеется 12 ионов: 4 иона



**Рис. 3.** Структура элементарной ячейки орторомбической фазы  $\text{PbF}_2$ . Указаны две ориентации системы координат  $Pnma$  и  $Pbnm$  и соответствующие им направления векторов электрического дипольного момента.

$\text{Pb}$  и 8 ионов фтора двух типов —  $\text{F}_1$  и  $\text{F}_2$ . 4 иона  $\text{F}_1$  (и аналогично 4 иона  $\text{F}_2$ ) можно перевести друг в друга с помощью операций симметрии, таким образом, эти атомы являются симметрично эквивалентными. Однако не существует операции симметрии, которая смогла бы перевести атом  $\text{F}_1$  в атом  $\text{F}_2$ . Это связано с тем, что, хотя эти атомы имеют одинаковую локальную симметрию  $C_s$ , они имеют различные наборы расстояний до ближайших ионов свинца: для  $\text{F}_1-\text{Pb}$  они равны  $2.48, 2.51, 2.50 \text{ \AA}$ , для  $\text{F}_2-\text{Pb}$  —  $2.57, 2.81, 2.84 \text{ \AA}$ . Симметрично неэквивалентные ионы  $\text{F}_1$  и  $\text{F}_2$  должны, вообще говоря, иметь разные заряды и разные градиенты электрических полей, создаваемые другими ионами кристалла на данном ионе.

Симметрично эквивалентные ионы (например, 4 иона  $\text{F}_1$ ) должны иметь одинаковые по модулю векторы смещений в каждой колебательной моде, однако направления векторов могут отличаться. Симметрично неэквивалентные ионы  $\text{F}_1$  и  $\text{F}_2$  могут иметь разный модуль вектора смещения в каждой моде и поэтому в орторомбической фазе  $\text{PbF}_2$  возможны моды, в которых ионы  $\text{F}_1$  колеблются, а ионы  $\text{F}_2$  практически неподвижны, и наоборот. Пример таких мод показан на рис. 5:  $B_{3g}$  моды с расчетными частотами  $224$  и  $116 \text{ cm}^{-1}$ .

При теоретико-групповом анализе фононных спектров кубической фазы произвол в выборе осей координат несущественен. Однако в случае орторомбической фазы к выбору системы координат и ориентации осей относительно элементов симметрии необходимо относиться аккуратно. В орторомбическом  $\text{PbF}_2$  плоскость симметрии, определяющая локальную симметрию всех ионов, перпендикулярна направлению, соответствующему наименьшему параметру решетки. В ориентации осей Интернациональных Таблиц [11] (стандартная система координат) имеем пространственную группу  $Pnma$ ;  $a = 6.42, b = 3.89, c = 7.63 \text{ \AA}$ . При другом выборе осей —  $a = 3.89, b = 6.42, c = 7.63 \text{ \AA}$  имеем  $Pmnb$ , а при выборе осей  $a = 7.63, b = 6.42, c = 3.89 \text{ \AA}$  —  $Pbnm$ . Заметим, что в работе [10] орторомбическая фаза  $\text{PbF}_2$  рассматривается в  $Pbnm$ -ориентации осей координат, которая не является стандартной системой координат.

В рассматриваемой пространственной группе  $Pnma$  все атомы имеют локальную симметрию  $C_s$ . Эта точечная группа состоит из 2 элементов: единичный элемент  $E$  и плоскость отражения  $m$ . В  $Pnma$ -ориентации системы координат  $m$  является плоскостью  $\sigma_y$  и локальная группа есть  $C_s^{xz}$ , в  $Pbnm$  —  $\sigma_z$  и  $C_s^{xy}$ , а в  $Pmnb$  —  $\sigma_x$  и  $C_s^{yz}$ . Группа  $C_s$  имеет 2 неприводимых представления:  $A'$  и  $A''$  с характеристиками  $1$  и  $-1$  относительно  $m$ . Две компоненты смещения, лежащие в плоскости отражения, преобразуются по неприводимому представлению  $A'$ : это  $x, z$  компоненты в  $Pnma$ ,  $x, y$  в  $Pbnm$  и  $y, z$  в  $Pmnb$  ориентации осей. Смещение, перпендикулярное этой плоскости, преобразуется по представлению  $A''$ : это  $y$  компонента в  $Pnma$ ,  $z$  в  $Pbnm$ ,  $x$  в  $Pmnb$  ориентации осей. В результате для различных ориентаций осей неприводимые представления группы позиционной симметрии индуцируют в

точке  $\Gamma$  следующие неприводимые представления соответствующих пространственных групп:

$$Pnma: 2A' \Rightarrow 2A_g, 2B_{2g}, 2B_{1u}, 2B_{3u},$$

$$A'' \Rightarrow A_u, B_{1g}, B_{3g}, B_{2u};$$

$$Pbnm: 2A' \Rightarrow 2A_g, 2B_{1g}, 2B_{2u}, 2B_{3u},$$

$$A'' \Rightarrow A_u, B_{1g}, B_{3g}, B_{1u};$$

$$Pmnb: 2A' \Rightarrow 2A_g, 2B_{3g}, 2B_{1u}, 2B_{2u},$$

$$A'' \Rightarrow A_u, B_{1g}, B_{2g}, B_{3u}.$$

Таким образом, для разных ориентаций осей орторомбического кристалла имеем разное разложение мод в  $\Gamma$ -точке

$$Pnma: 6A_g + 3B_{1g} + 6B_{2g} + 3B_{3g} + 3A_u + 6B_{1u} + 3B_{2u} + 6B_{3u},$$

$$Pbnm: 6A_g + 6B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} + 3A_u + 3B_{1u} + 6B_{2u} + 6B_{3u},$$

$$Pmnb: 6A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 6B_{3g} + 3A_u + 6B_{1u} + 6B_{2u} + 3B_{3u}.$$

Авторы некоторых работ, опираясь на публикацию Rousseau et al. [12], определяют разложение мод по неприводимым представлениям не вполне корректно. Хотелось бы обратить внимание на то, что в [12] все пространственные группы рассматриваются только в системе координат Интернациональных Таблиц [11]. При работе с другой ориентацией осей для орторомбического  $PbF_2$  нельзя пользоваться таблицами [12].

Выбор системы координат важен не только при определении разложения мод по неприводимым представлениям, а также и при выводе правил отбора. На рис. 3 показаны направления вектора электрического дипольного момента для двух ориентаций осей,  $Pnma$  и  $Pbnm$ .

Теоретико-групповой анализ кубической фазы  $Fm\bar{3}m$  показывает, что  $PbF_2$  имеет одну трехкратно вырожденную моду симметрии  $F_{1u}$ , проявляющуюся в ИК спектрах. Это подтверждается экспериментальным спектром отражения (рис. 1). Соответствующие ему значения фононных частот  $\nu_{TO} = 103 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{LO} = 347 \text{ cm}^{-1}$  хорошо согласуются с частотами, полученными в [2] из спектров отражения тонких пленок ( $\nu_{TO} = 106 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{LO} = 338 \text{ cm}^{-1}$ ), а также с частотами, полученными в спектрах отражения монокристаллов  $PbF_2$ ,  $\nu_{TO} = 102 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{LO} = 337 \text{ cm}^{-1}$  [3].

2.2. Модель. Расчеты были выполнены в модели жестких ионов с эффективными зарядами. Межионное взаимодействие между атомами  $k$  и  $k'$  описывалось потенциалом:  $V_{kk'}(r) = V_{kk'}^C(r) + V_{kk'}^{BM}(r)$ , где  $V_{kk'}^C(r) = Z_k Z_{k'} / (4\pi\epsilon_0 r)$  — дальнедействующий кулоновский потенциал, а  $V_{kk'}^{BM}(r) = a_{kk'} \exp(-b_{kk'} r)$  — короткодействующий потенциал Борн–Майера. Поскольку измеренные параметры решетки почти совпадают с параметрами, данными в [10], то позиционные параметры ионов в элементарной ячейке были взяты из [10]. Заметим, что и постоянные решетки, и позиционные параметры слегка отличаются от значений, полученных в [13].

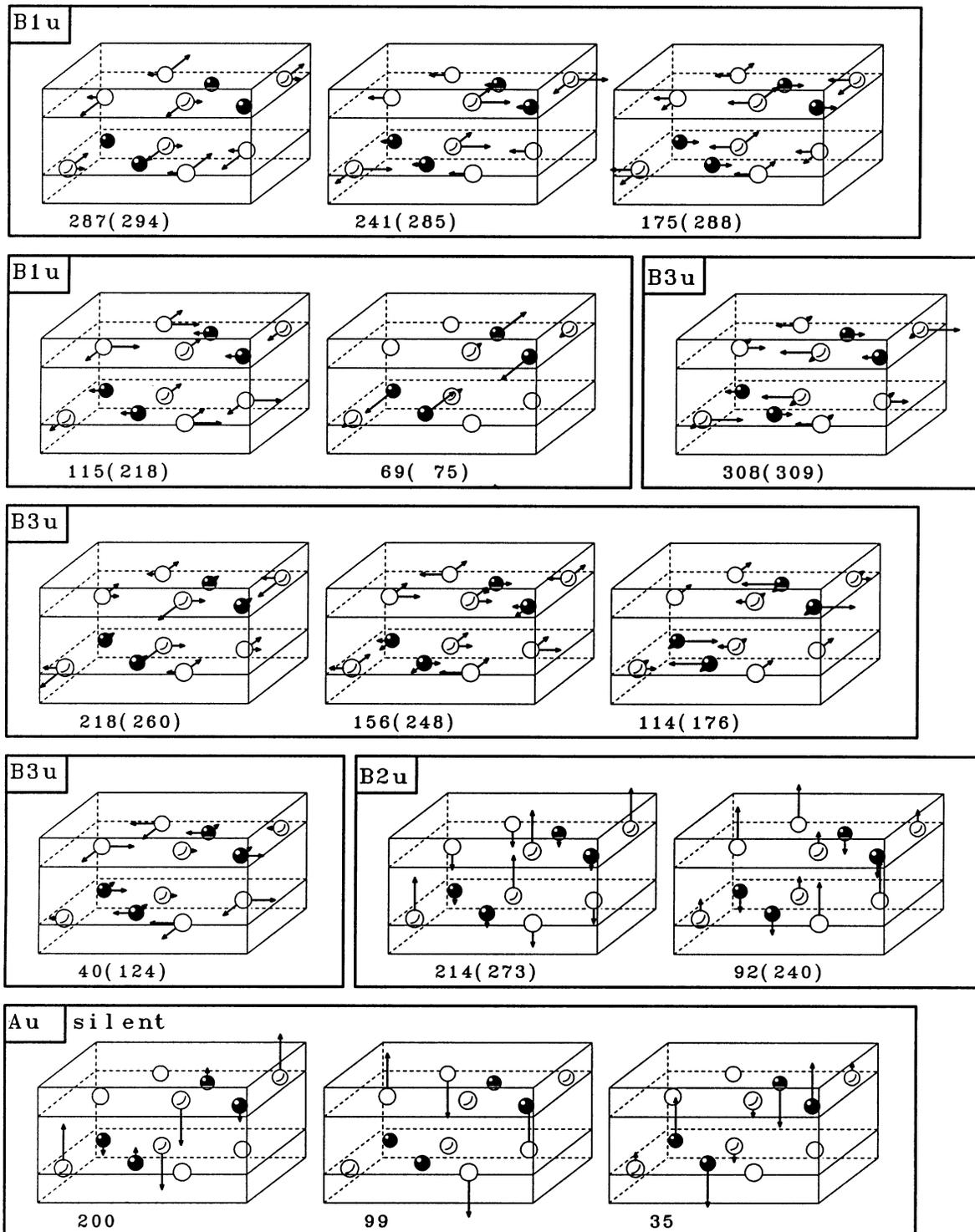
**Таблица 2.** Параметры модели:  $A_{ij}$ ,  $b_{ij}$  — константы потенциала Борн–Майера;  $L_{ij}$ ,  $T_{ij}$  — продольные и тангенциальные силовые константы между ионами  $i$  и  $j$ ;  $R$  — длина соответствующей связи;  $Z$  — заряд иона

Связь	$A_{ij}$ , eV	$b_{ij}$ , Å	$L_{ij}$ , N/m	$T_{ij}$ , N/m	$R$ , Å
Pb–F1	3300	3.86	53.36	–3.5	2.48
Pb–F1			52.66	–3.2	2.50
Pb–F1			52.9	–3.38	2.49
Pb–F2	3300	3.78	40.9	–2.4	2.57
Pb–F2			16.19	–1.06	2.81
Pb–F2			14.53	–0.94	2.84
F1–F1	3300	4.5	6.3	–0.5	2.97
F1–F2			11.16	–1.0	2.88
F1–F2			10.38	–0.93	2.90
F1–F2			4.7	–0.39	3.10
F1–F2			1.87	–0.14	3.35
Тип атома	Pb	F1	F2		
$Z[e]$	1.77	–0.83	–0.94		

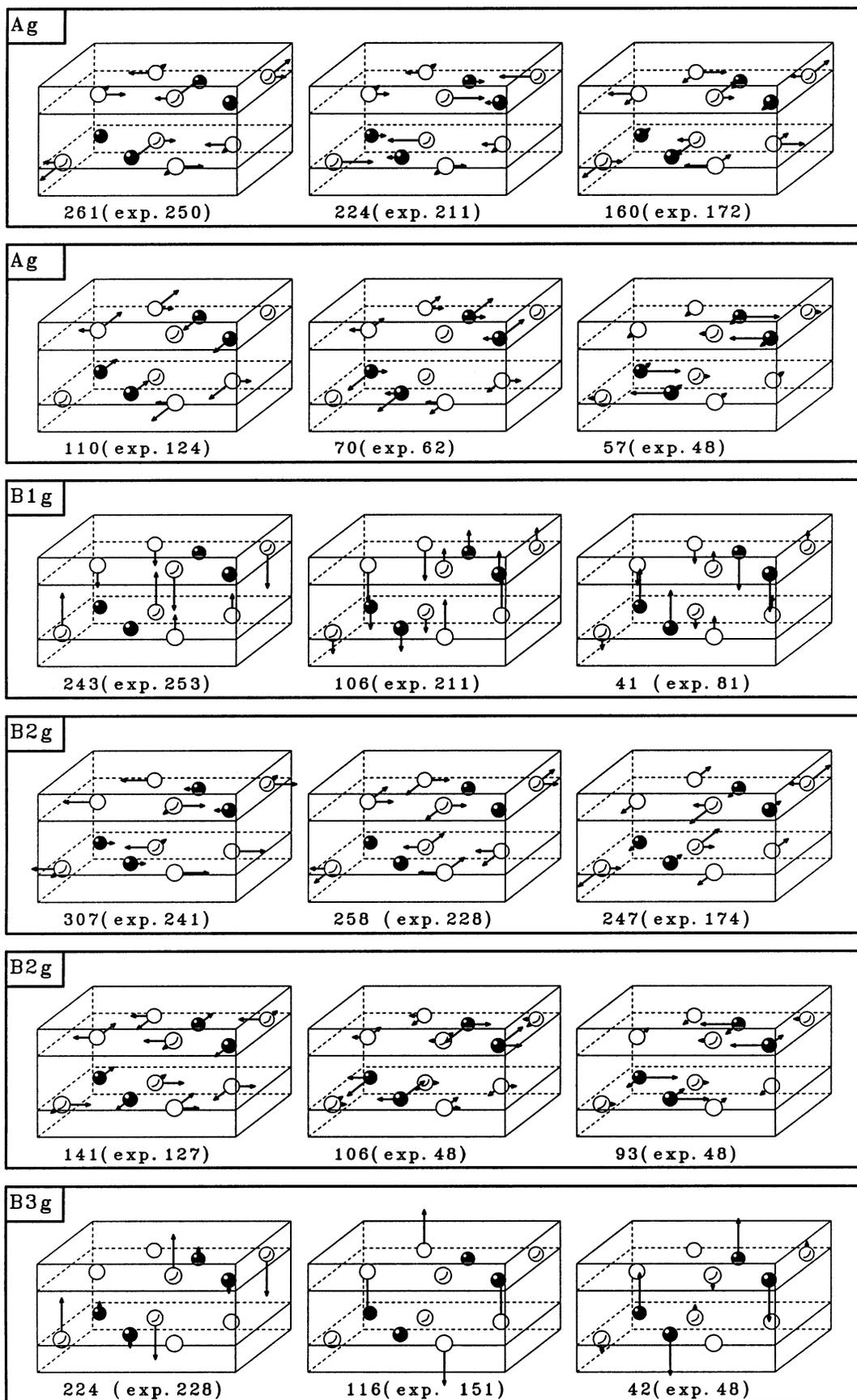
Для расчета в приближении жестких ионов важна информация об эффективных зарядах ионов  $Z_k$ , которые могут быть использованы в качестве исходных параметров для расчета кулоновской части динамической матрицы. Используя нами величины эффективных зарядов равны  $e^* = 0.75$  и  $0.85$  для ионов F1 и F2 соответственно. В эксперименте было получено усредненное значение заряда фтора (0.92–0.94), несколько большее модельного среднего значения 0.8. Кулоновская часть динамической матрицы рассчитывалась методом Эвальда. Для кристаллов с низкой локальной симметрией необходимо учитывать довольно большое число координационных сфер. В качестве контроля рассчитывались градиенты электрического поля (ГЭП), создаваемые другими ионами кристалла в месте данного иона. ГЭП — тензор второго ранга, и он должен удовлетворять трем требованиям: величины компонент тензора не должны меняться (в пределах заданной точности) с увеличением числа координационных сфер; шпур тензора должен быть равным нулю, что означает выполнение условия электронейтральности  $\text{div } \mathbf{E} = 0$ ; ГЭП каждого иона должен обладать симметрией локального окружения этого иона. Максимальное число координационных сфер  $N_{MAX} = 100$ , максимальное расстояние для суммирования в прямом пространстве  $D_{MAX} = 17.3 \text{ Å}$ .

В табл. 2 даны параметры модели, при которых получено лучшее согласие между расчетными и экспериментальными частотами.

2.3. ИК активные моды. В орторомбической фазе  $PbF_2$  имеется 12 дипольно-активных мод, которые показаны на рис. 4, при этом 3  $A_u$  моды являются молчащими. Рассмотрим  $B_{2u}$  моды. В ориентации осей  $Pnma$  имеется 2 дипольно-активные  $B_{2u}$  моды, симметрия которых позволяет только одну компоненту смещения ионов  $u_y$  (рис. 4). Одна из этих мод (расчетная частота



**Рис. 4.** Нормальные частоты и нормальные векторы  $B_{1u}$ ,  $B_{3u}$ ,  $B_{2u}$  мод и молчащие  $A_u$  моды орторомбической фазы  $Pnma$ . Расчетные частоты LO фононов приведены в скобках.



**Рис. 5.** Нормальные частоты и нормальные векторы  $A_g, B_{2g}, B_{1g}$  и  $B_{3g}$  мод орторомбической фазы  $Pnma$  симметрии. В скобках указаны экспериментальные частоты, взятые из работы [14].

$214\text{ cm}^{-1}$ ) связана в основном с колебаниями фтора, причем амплитуда колебаний F1 больше, чем ионов F2. В моде  $92\text{ cm}^{-1}$  все ионы фтора имеют одинаковые направления векторов смещений. Суммарный дипольный момент, возникающий при возбуждении этой моды, больше, чем в моде  $214\text{ cm}^{-1}$ , где ионы фтора движутся в противоположных направлениях. Это согласуется с экспериментом (рис. 2, а).  $TO$ -частоты этих мод также удовлетворительно согласуются с экспериментально наблюдаемыми.  $TO-LO$  расщепление этих мод очень большое:  $134\text{ cm}^{-1}$  для моды  $83\text{ cm}^{-1}$  и  $125\text{ cm}^{-1}$  для моды  $232\text{ cm}^{-1}$ . Расчетные значения были равны  $140\text{ cm}^{-1}$  для моды  $92\text{ cm}^{-1}$  и  $70\text{ cm}^{-1}$  для моды  $215\text{ cm}^{-1}$ .

Кроме того, должно наблюдаться по 5  $B_{1u}$  и  $B_{3u}$  мод. Для них симметрией запрещена компонента смещения  $u_y$  ( $u_y \equiv 0$ ), таким образом, колебания ионов в этих модах возможны только в плоскости симметрии. В нашем эксперименте измерялись только  $B_{3u}$  моды, активные в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  ( $a = 6.42\text{ \AA}$ ),  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$  ( $c = 7.63\text{ \AA}$ ). Расчетные частоты 4  $TO$  мод удовлетворительно совпадают с экспериментом (см. табл. 1). Пятая мода (расчетное значение  $307\text{ cm}^{-1}$ ) не наблюдалась в нашем эксперименте.

В любом орторомбическом кристалле все неприводимые представления одномерны, поэтому вектор электрического дипольного момента имеет одну компоненту в каждом дипольно-активном представлении. Это означает, что для любой дипольно-активной моды все симметрично эквивалентные ионы, например 4 иона F1, должны иметь одинаковые направления векторов смещений только для одной из компонент ( $z$  — для  $B_{1u}$ ,  $y$  — для  $B_{2u}$ ,  $x$  — для  $B_{3u}$  для ориентации  $Pnma$ ). Другие компоненты векторов смещений ионов фтора должны иметь такие знаки, чтобы соответствующая компонента суммарного дипольного момента была тождественно равна нулю. Некоторые дипольно-активные моды имеют очень малую компоненту суммарного дипольного момента, но она при выбранном масштабе может не изображаться на рисунке. Такие моды имеют малое  $LO-TO$  расщепление, в частности, это относится к  $B_{3u}$  моде  $307\text{ cm}^{-1}$  (см. рис. 4,  $x$  — компонента смещения ионов мала), ее расчетное  $LO-TO$  расщепление равно  $2\text{ cm}^{-1}$ . Поэтому сила осциллятора такой моды мала и ее трудно наблюдать в эксперименте.

2.4. КР активные моды. На рис. 5 изображены КР активные моды  $\text{PbF}_2$  при  $Pnma$ -ориентации осей координат. В скобках даны экспериментальные частоты, взятые из работы Kessler et al. [14]. Авторы [14] не указывают ориентации осей координат, но по числу  $B_{1g}$  мод можно предположить, что авторы работают в  $Pbnm$ -ориентации, т.е. за ось  $z$  выбран параметр  $c = 3.89\text{ \AA}$ .

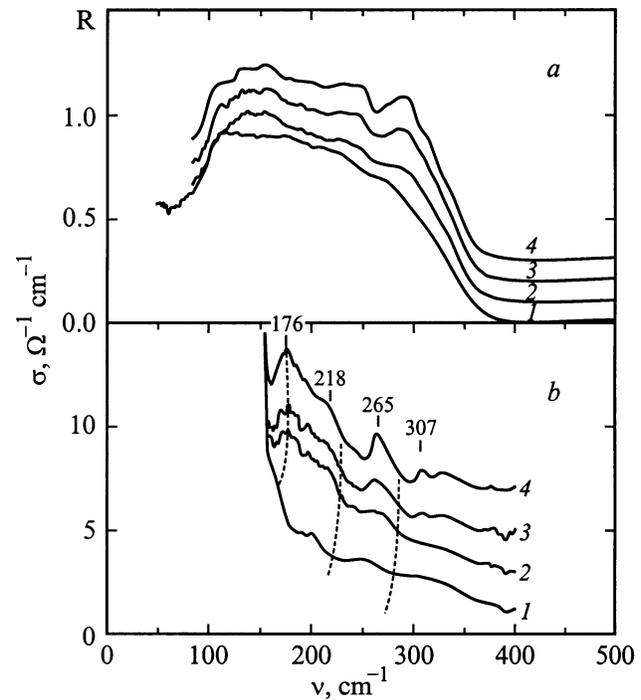
Для  $B_{1g}$ ,  $B_{3g}$  мод симметрией разрешена только одна компонента смещения всех ионов  $u_y$ , а  $u_x \equiv 0$  и  $u_z \equiv 0$ . При этом возможны только три моды, симметрия которых описывается неприводимыми представлениями  $B_{1g}$  и  $B_{3g}$ . Причем для симметрично эквивалентных ионов, например F1, смещения должны быть равны по

модулю, но могут быть не равны смещениям атома F2,  $|u_y^{F1}| \neq |u_y^{F2}|$ , и поэтому возможна ситуация, когда ионы фтора одного типа смещаются, а ионы другого типа почти неподвижны (см.  $B_{3g}$  моды  $233$  и  $119\text{ cm}^{-1}$ ). Подобная ситуация невозможна, когда все ионы фтора симметрично эквивалентны, как, например, в кубической фазе.

Расчетные частоты  $A_g$  мод довольно хорошо совпадают с экспериментальными. Для  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$  мод имеются заметные расхождения расчетных и экспериментальных значений некоторых частот. Например, авторы [14] частоту  $48\text{ cm}^{-1}$  относят ко всем КР активным представлениям. Для орторомбического кристалла такое случайное вырождение маловероятно. Анализ собственных векторов мод приводит к предположению, что среди  $B_{2g}$  мод нет моды с частотой  $48\text{ cm}^{-1}$ , а есть мода  $81\text{ cm}^{-1}$ .

### 3. Температурная зависимость спектров отражения кубической фазы $\text{PbF}_2$

Температурная зависимость фоновых спектров отражения кубического  $\text{PbF}_2$  в диапазоне  $5-300\text{ K}$  приведена на рис. 6, а. При понижении температуры наблюдается трансформация спектра, выражающаяся в появлении трех относительно слабых, но отчетливо выраженных



**Рис. 6.** Температурная зависимость спектров отражения  $R$  (а) и оптической проводимости  $\sigma$  (б), измеренных от механически полированной поверхности кубического монокристалла  $\text{PbF}_2$ ;  $T, \text{ K}$ : 1 — 300, 2 — 200, 3 — 100, 4 — 5. Для спектра отражения  $R$  (а) с номером  $n$  ( $n = 1-4$ ) сдвиг шкалы по оси  $y$  определяется выражением  $y = R - 0.1(n - 1)$ .

при 5 К минимумов при 176, 218, 265 и  $307\text{ cm}^{-1}$ , наблюдаемых на фоне высокого отражения кубической фазы. В спектре оптической проводимости (рис. 6, *b*) этим минимумам соответствуют линии с указанными выше положениями максимумов. Интенсивности дополнительных линий малы по сравнению с основным максимумом оптической проводимости кубической фазы при  $105\text{ cm}^{-1}$ , ( $\max \sigma = 300\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). При повышении температуры до комнатной первые три дополнительные линии смягчаются до 168, 200 и  $250\text{ cm}^{-1}$ , сравнительно слабая линия  $307\text{ cm}^{-1}$  не наблюдается при  $T > 100\text{ K}$ . Анализ спектров показал, что более отчетливое проявление дополнительных линий с понижением температуры является результатом уменьшения их полуширин. Спектральное положение этих линий близко к положению  $B_{3u}$  мод  $168$  и  $198\text{ cm}^{-1}$  и  $B_{2u}$  моды  $232\text{ cm}^{-1}$  орторомбической фазы. Это позволяет предположить, что кубическая фаза  $\text{PbF}_2$  содержит орторомбические включения.

Известно, что термодинамически равновесной фазой дифторида свинца при комнатной температуре является орторомбическая. При нагреве она переходит в кубическую модификацию (по данным различных авторов при температурах от  $200$  до  $450^\circ\text{C}$  [15], при  $447^\circ$  [10]). При этом понижение температуры до комнатной при атмосферном давлении не приводит к обратному переходу кубической фазы в орторомбическую в случае объемных монокристаллов. Также не переходят в орторомбическую модификацию при охлаждении и кубические монокристаллы  $\text{PbF}_2$ , выращенные методом Чохральского или Вернейля. Считается, что основным препятствием для перехода из кубической в орторомбическую модификацию является значительное уменьшение объема при фазовом переходе ( $\sim 10\%$ ). Проведенные нами термогравиметрические измерения показали, что использованные в настоящей работе монокристаллы орторомбической фазы демонстрируют переход в кубическую фазу при  $310^\circ\text{C}$  и также не переходят в орторомбическую модификацию при обратном уменьшении температуры.

Известно [17], что фазовый переход из кубической модификации в орторомбическую инициируется, например, при комнатной температуре, под влиянием внешнего давления. В частности, после механической обработки на поверхности кубического  $\text{PbF}_2$  наблюдалось появление орторомбической фазы [18–20]. Химическая полировка поверхности, как показывает эксперимент [18], не позволяет полностью избавиться от орторомбической фазы в приповерхностном слое. Авторы работы [20] на основании рентгено-структурных экспериментов также пришли к выводу, что на свободной поверхности кубического монокристалла  $\text{PbF}_2$  всегда образуется тонкий слой орторомбической фазы. В соответствии с [18] свободную от примеси орторомбической фазы поверхность удавалось наблюдать на сколах кубического монокристалла  $\text{PbF}_2$ .

Таким образом, высказанное нами выше предположение о присутствии орторомбической фазы в кубических монокристаллах  $\text{PbF}_2$  отчасти согласуется с выводами работ [18,20]. Основное отличие заключается в том, что

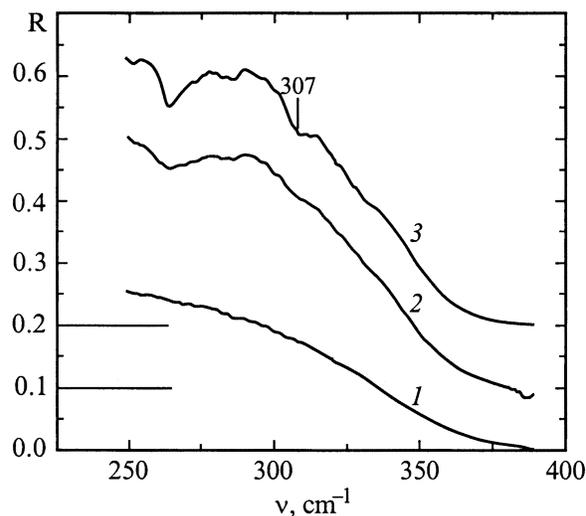


Рис. 7. Температурная зависимость спектров отражения, измеренных от свежеприготовленного скола кубического монокристалла  $\text{PbF}_2$ ;  $T, \text{K}$ : 1 — 300, 2 — 80, 3 — 5.

на сколе монокристалла кубической модификации мы также наблюдали дополнительные линии (рис. 7), спектр которых подобен спектру орторомбической фазы. Более того, линия  $307\text{ cm}^{-1}$  более отчетливо видна на спектре скола, так как в этом случае она имеет меньшую ширину. Следует отметить, что спектральное положение этой линии согласуется с расчетным значением для моды, которую мы не наблюдали в спектре орторомбического кристалла, измеренном при комнатной температуре.

Таким образом, в настоящей работе измерен спектр дипольно-активных оптических фононов орторомбической фазы  $\text{PbF}_2$  и в приближении модели жестких ионов с эффективными зарядами выполнен теоретический расчет нормальных частот с учетом результатов исследования КР активных мод [14]. Найдены параметры модели, позволяющие получить удовлетворительное согласие расчетных и экспериментально наблюдаемых частот.

Обнаружен ряд избыточных колебательных мод в объемных монокристаллах кубической фазы  $\text{PbF}_2$ . Показано, что их присутствие в спектре кристалла обусловлено наличием включений орторомбической фазы  $\text{PbF}_2$  как на поверхности, так и в объеме кристалла.

Автор выражает благодарность С.И. Рыбченко и Д.Л. Алову за полезные дискуссии.

## Список литературы

- [1] Heavy Scintillators for scientific and industrial applications. Proceedings of the "Crystal 2000" International Workshop. (France). Editions Frontieres. (1992).
- [2] P. Denham, G.R. Field, P.R.R. Morse. Proc. Roy. Soc. Lond. **317**, 55 (1970).
- [3] J.D. Axe, J.W. Gaglianella, J.E. Scardefield. Phys. Rev. **139**, A1211 (1965); J.D. Axe. Phys. Rev. **139**, A1215 (1965).

- [4] N. Stubicar, M. Scrbak, M. Stubicar. *J. Cryst. Growth* **100**, 261 (1990).
- [5] A.B. Kulakov, A.A. Zhokhov, G.A. Emel'chenko, N.V. Klassen. *J. Crystal Growth* **151**, 107 (1995).
- [6] F. Gervais. *Solid State Commun.* **18**, 191 (1976).
- [7] A.V. Bazhenov, K.B. Rezchikov, I.S. Smirnova. *Physica* **C233**, 9 (1996).
- [8] S. Tajima, T. Ido, S. Ishibashi, T. Itoh, H. Eisaki et al. *Phys. Rev.* **B43**, 10 496 (1991).
- [9] S.V. Meshkov, S.N. Molotkov, S.S. Nazin, I.S. Smirnova, V.V. Tatarskii. *Physica* **C161**, 497 (1989).
- [10] R.W.G. Wyckoff. *Crystal Structures*. Vol. 1. J. Wiley and Sons, N.Y. (1963). P. 300.
- [11] *International Tables for Crystallography*. Kluwer Academic Publishers (1989).
- [12] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto. *J. Raman Spectroscopy* **10**, 253 (1981).
- [13] P. Boldrini, B.O. Loopstra. *Acta Cryst.* **22**, 744 (1967).
- [14] J.R. Kessler, E. Monberg, M. Nicol. *J. Chem. Phys.* **60**, 5057 (1974).
- [15] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. T. 1.C, Lfg. 1. Vol. 47. Verlag Chemie (1969). P. 273.
- [16] *Химическая энциклопедия* **4**, М. (1995). 598 с.
- [17] G.A. Samara. *Phys. Rev.* **B13**, 4529 (1976).
- [18] D.L. Alov, S.I. Rybchenko. *J. Phys.: Condens. Matter.* **7**, 1475 (1995).
- [19] Е.Б. Борисенко, Н.В. Классен, И.Б. Савченко. *ФТТ* **39**, 640 (1997).
- [20] И.М. Шмытько, И.Б. Савченко, Н.В. Классен, Б.Ш. Багуатдинов, Г.А. Емельченко, А.Д. Кулаков, В.В. Синецын. *ФТТ* **38**, 1240 (1996).