

Исследование механических, электронных и колебательных свойств оксидов свинца из первых принципов

© Ю.Н. Журавлев, Д.В. Коробельников

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: zhur@kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2017 г.
В окончательной редакции 5 апреля 2017 г.)

В рамках теории функционала электронной плотности с градиентным обменно-корреляционным функционалом в форме Perdew–Becke–Ernzerhof и его гибридной версией с вкладом обмена по Хартри–Фоку 25% в базе локализованных атомных орбиталей проведено первопринципное исследование кристаллического строения, химической связи, упругих и механических свойств, зонной структуры и плотности электронных состояний, а также нормальных длинноволновых колебаний девяти фазовых модификаций монооксида, диоксида и тетраоксида свинца в условиях нормального и внешнего давления. Для описания поведения физических параметров использовалось холодное 4-х и 3-х параметрическое уравнение состояния. Параметры кристаллической структуры находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, а упругие постоянные указывают на ее механическую стабильность и анизотропию упругих свойств. Модули упругости, сдвига, Юнга, твердость, акустические скорости и температура Дебая существенно различаются для диоксида с одной стороны и монооксида и тетраоксида с другой. Различия в электронных свойствах объясняются характером гибридизации верхних заполненных и нижних незаполненных энергетических зон, проявляющимся в плотности состояний. В монооксиде с ростом давления ширина непрямой запрещенной зоны уменьшается со скоростью 0.16 eV/GPa, а прямой увеличивается со скоростью 0.13 eV/GPa. Для идентификации кристаллических фаз вычислены частоты и интенсивности активных в ИК спектрах и спектрах комбинационного рассеяния длинноволновых мод.

DOI: 10.21883/FTT.2017.11.45074.021

1. Введение

Равновесные твердые фазы конденсированной системы Pb–O включают в себя множество оксидных композиций, среди которых наибольшее распространение получили монооксид PbO, диоксид PbO₂ и тетраоксид Pb₃O₄. Эти оксиды представляют значительный интерес, поскольку демонстрируют фотоактивность в широком диапазоне длин волн электромагнитных излучений, используются в производстве красок, керамики, силикатных стекол, а также пористых наклеенных электродов в свинцово-кислотных аккумуляторах. Поликристаллический оксид свинца является одним из наиболее перспективных материалов для использования в качестве фоторезисторов, преобразователя и детекторов рентгеновского излучения [1], компонентов защиты от гамма-излучения [2], а также различных стекол [3,4]. Диоксид свинца широко применяется в электрохимической промышленности и рассматривается как превосходный электрод [5] благодаря его низкой цене по сравнению с благородными металлами, высокой химической стабильности и каталитической активности в процессе выделения кислорода. Тетраоксид традиционно чаще всего использовался в качестве пигмента для красок по металлу. В настоящее время он в основном применяется для производства свинцовых стекол, особенно хрустала и глазури.

Помимо объемных кристаллов широко используются наночастицы PbO [6–9], Pb₃O₄ [10] и пленки PbO, PbO₂,

Pb₃O₄ [11,12], что связано с их новыми интересными свойствами и возможностями применения в качестве наноразмерных электронных устройств. Например, в наноструктурированном оксиде свинца ширина запрещенной зоны частиц размером 63 nm равна 5.52 eV [7], а при размере 12 nm уже 5.17 eV [13]. Синтез нанопорошков золь-гель методом [6] показывает, что образуется смесь тетрагонального и ромбического PbO со средним размером 84 nm. Наноструктурированный монооксид свинца с размерами 14–83 nm впервые [14] использовался в качестве анода свинцово-кислотных аккумуляторов.

В зависимости от температуры [15–18], давления [19–24] или условий синтеза [25–28] оксиды свинца обладают известным полиморфизмом [29–32]. Так, монооксид свинца существует в двух полиморфных формах: красный, тетрагональной модификации (глет, α -PbO), стабильный при комнатной температуре, и желтый, ромбической модификации (массикот, β -PbO), который стабилен при температуре выше 760 K и метастабилен при комнатной температуре. Монооксид свинца β -PbO также может быть получен из α -PbO в результате фазового перехода второго рода при повышенном давлении сначала в ромбическую γ -фазу, и при ее дальнейшем сжатии — в β -фазу [20]. Коммерческий PbO обычно представляет собой смесь двух фаз.

Кристаллическая структура монооксида свинца изучалась методами рентгеновской и нейтронной дифракции в [20,32], где приводятся данные для обеих фаз, в [33]

(только α -PbO) и в [34,35] (β -PbO). По данным [20], для тетрагональной фазы α -PbO пространственная группа симметрии $P4/nmm$ с двумя формульными единицами ($Z = 2$) в элементарной ячейке, параметры которой при 300 К $a = 3.975 \text{ \AA}$, $c = 5.023 \text{ \AA}$. Структура является слоистой и расстояние между атомами свинца соседних слоев 3.857 \AA .

Оксид β -PbO кристаллизуется в ромбическую решетку с пространственной группой $Pbcm$, $Z = 4$, а параметры элементарной ячейки $a = 5.8931 \text{ \AA}$, $b = 5.4904 \text{ \AA}$, $c = 4.7528 \text{ \AA}$ [35]. Слоистая структура образуется из параллельных зигзагообразных цепей $-\text{O}-\text{Pb}-\text{Pb}-\text{O}-$. Расстояние между атомами свинца двух слоев 3.977 \AA , что больше, чем в α -фазе.

Кристаллическая структура α -PbO и β -PbO была ранее рассчитана в [36] из первых принципов с различными обменно-корреляционными функционалами в базисе локализованных орбиталей и с градиентным функционалом PBE в базисе плоских волн.

Влияние давления на кристаллическую структуру монооксида исследовалось в [19,20,32]. Фазовые переходы $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$, по данным [32], происходят при ~ 0.7 и ~ 2.5 GPa. По данным [19], фазовый переход $\alpha \rightarrow \gamma$ начинается при 0.9 GPa, а β -PbO появляется выше 3 GPa, и эта фаза сохраняется вплоть до 46 GPa. В [20] для α -PbO установлены параметры уравнения состояния Берча–Мурнагана: $B_0 = 23.1(3)$ GPa, $B'_0 = 7.0(3)$ и показано, что имеется существенное отличие в коэффициентах линейной сжимаемости K_a и K_c .

Кристаллический диоксид свинца встречается в виде минералов: скрутинит (α -PbO₂) и платтнерит (β -PbO₂). Диоксид α -PbO₂ кристаллизуется в ромбической структуре колумбита, в то время как β -PbO₂ — в тетрагональной структуре типа рутила. В обоих случаях ион четырехвалентного свинца находится в центре искаженного октаэдра из шести ионов кислорода [37]. Основное различие между этими двумя модификациями заключается в расположении октаэдров: α -PbO₂ имеет более компактную структуру, которая, однако, приводит к плохой проводимости по сравнению с β -PbO₂ [38]. Результаты [5] показывают, что β -PbO₂ является более подходящим в качестве поверхностного слоя электрода, чем α -PbO₂.

Кристаллическая структура диоксида свинца изучалась в [23,39,40], отдельно α -PbO₂ в [41] и β -PbO₂ в [15,42]. Пространственная группа симметрии α -PbO₂ $Pbcn$, $Z = 4$, $a = 4.9801 \text{ \AA}$, $b = 5.9588 \text{ \AA}$, $c = 5.4812 \text{ \AA}$ [41]. Пространственная группа β -PbO₂ $P4_2/nmm$, $Z = 2$, $a = 4.9556 \text{ \AA}$, $c = 3.3867 \text{ \AA}$ [39]. С помощью градиентного PBE и гибридного HSE06 функционалов параметры кристаллической структуры β -PbO₂ рассчитаны в [43].

Четыре фазовых перехода под давлением до 47 GPa наблюдались в PbO₂ с использованием рентгеновской дифракции и алмазной ячейки в [23]. Ближе к 4 GPa структура рутила претерпевает фазовый переход второго рода в орторомбическую фазу PbO₂-I со структурой

типа CaCl₂ ($Pnmm$, $Z = 2$, $a = 4.930 \text{ \AA}$, $b = 4.814 \text{ \AA}$, $c = 3.363 \text{ \AA}$). Выше 7 GPa эта фаза преобразуется в кубическую PbO₂-III с модифицированной структурой флюорита ($Pa\bar{3}$, $Z = 4$, $a = 5.2804 \text{ \AA}$).

Кристаллическая структура красного свинца или сурика (Pb₃O₄-I) при комнатной температуре с пространственной группой $P4_2/mbc$ была впервые определена в [44]. Параметры кристаллической структуры тетрагонального Pb₃O₄-I определены в [45], а затем в [46]: $a = 8.811 \text{ \AA}$, $c = 6.563 \text{ \AA}$.

При охлаждении до 170 К в [18] установлен фазовый переход типа смещения в ромбическую фазу Pb₃O₄-II с группой симметрии $Pbam$ и $Z = 4$. В [47] определены кристаллические параметры фазы Pb₃O₄-II: $a = 9.1305 \text{ \AA}$, $b = 8.4629 \text{ \AA}$, $c = 6.5677 \text{ \AA}$.

В [22] при температуре 298 К методом рентгеновской дифракции высокого разрешения исследована зависимость кристаллической структуры тетроксид свинца под давлением вплоть до 41 GPa. Pb₃O₄-I показывает два обратимых фазовых перехода: между 0.11 и 0.3 GPa он переходит в орторомбическую структуру (фаза II), а между 5.54 и 6.6 GPa — в фазу Pb₃O₄-III с той же пространственной группой $Pbam$, близкими значениями параметров элементарной ячейки $a = 9.3812 \text{ \AA}$, $b = 6.4610 \text{ \AA}$, но в два раза меньшим значением параметра $c = 3.3168 \text{ \AA}$.

Механические свойства оксидов свинца изучены недостаточно подробно, несмотря на то что они активно используются при создании различных стекол и, как показано в [3], влияют на такие их характеристики как скорость звука или упругие модули. Исследования механических свойств стекол являются весьма актуальной задачей [48], и известно, что оксид свинца несколько повышает модули упругости и сдвига, снижает твердость и уменьшает прочность. Упругие постоянные для монооксида свинца ранее методами теории функционала плотности с учетом дисперсионного взаимодействия были рассчитаны в [36].

Электронная структура оксидов свинца ранее изучалась экспериментальными методами. По данным [49–54] монооксид свинца является полупроводником с шириной непрямо́й запрещенной зоны E_g^{in} для тетрагональной модификации 1.9–2.0 eV, а для орторомбической модификации — 2.4–2.7 eV. Ширина прямо́й запрещенной зоны E_g^d для тех же модификаций соответственно равна 2.1 и 2.8–3.1 eV. PbO₂ также известен как полупроводник, но в силу нестабильной и нестехеометрической геометрии значения ширины запрещенной зоны заметно отличаются: от 1.5 eV [55] и 1.85 eV [56] до 4.5 eV в [57]. Для Pb₃O₄ ширина запрещенной зоны оценена в 2.1–2.3 eV [58,59].

В [60–62] с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) измерены энергии остовных 1s состояний кислорода (O_{1s}), которые для α - и β -PbO равны 529.9 и 529.4 eV, для β -PbO₂ — 528.9 eV и для Pb₃O₄ — 529.1 eV.

Электронная структура всех оксидов свинца в рамках полуэмпирической схемы LUC–CNDO (метод расширенной элементарной ячейки в приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрытием)

была рассчитана в [63]. Вычисления [63] дают для α -PbO ширину непрямо́й запрещенной зоны 1.9 eV и ширину прямо́й запрещенной зоны 2.0 eV. В β -PbO — соответственно 3.6 и 4.0 eV. Для α -PbO₂ получено значение ширины прямо́й запрещенной зоны 2.4 eV, а для β -PbO₂ — 2.5 eV. Ширина прямо́й запрещенной зоны в Pb₃O₄ получилась равной 3.5 eV.

Зонная структура α -PbO первопринципным методом определена в [64]. Установлено, что ширина непрямо́й запрещенной зоны равна 1.82 eV, а прямо́й — 3.21 eV. Близкое значение 1.7 eV получено в [65] с помощью теории функционала плотности (DFT) с градиентным функционалом в форме Perdew–Becke–Ernzerhof (PBE). Таким же методом в [66] показано, что происхождение носителей в нелегированном материале обусловлено кислородными вакансиями, которые формируют донорные состояния в резонансной зоне проводимости. Ширина непрямо́й запрещенной зоны здесь оценена в 1.8 eV, в хорошем согласии с экспериментом 1.9 ± 0.1 eV [67]. Согласно [62], β -PbO имеет непрямо́ую запрещенную зону шириной 2.57 eV. Зависимость параметров электронной структуры монооксида от давления исследована в [19].

Металлическая природа поведения PbO₂ в последние годы была предметом противоречивых обсуждений. В описании на основе ионной модели PbO₂ должен иметь заполненную валентную зону $2p$ -состояний кислорода и пустую зону проводимости $6s$ -состояний свинца. Однако существует очень сильное перемешивание между анионными состояниями $2p$ и катионными состояниями $6s$ и $6p$. Ранние расчеты зонной структуры [68] свидетельствуют о том, что металлическое поведение является внутренним свойством стехиометрического β -PbO₂ за счет перекрытия зоны проводимости с валентной зоной. С другой стороны, известно, что концентрация носителей изменяется в зависимости от условий получения таким образом, что проводимость связывается с переменным заполнением зоны проводимости из-за дефектных состояний донора [69]. Недавно [70,71] методами фотоэмиссии высокого разрешения было продемонстрировано, что металлический характер PbO₂ действительно связан с частичным заполнением зоны проводимости, которая скорее всего возникает из состояний доноров, связанных с кислородными вакансиями.

Электронная структура диоксида свинца с использованием градиентного (PBE) и гибридного (HSE06) функционалов плотности детально исследована в [43], и показано, что он является полупроводником n -типа с узкой непрямо́й запрещенной зоной 0.23 eV при экспериментальном значении 0.61 eV [72]. Ширина прямо́й запрещенной щели равна -0.70 eV для расчета с использованием функционала PBE и 0.35 eV — для HSE06.

Расчеты [73] показывают, что Pb₃O₄ является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.1 eV. Показано, что для одного типа атомов свинца имеет место сильная гибридизация $6s$ - и кислородных $2p$ -состояний

заполненных зон, аналогично ситуации в PbO, а для другого типа атомов $6s$ -состояния распределены по занятым и незанятым зонам, подобно случаю β -PbO₂. Таким образом, Pb₃O₄ представляет собой соединение со смешанным p -, n -типом проводимости.

Колебательные спектры оксидов свинца исследовались в целом ряде работ. Так методами ИК- и КР-спектроскопии в интервале частот от 200 cm^{-1} до 1200 cm^{-1} оптические свойства PbO изучались в [74–76]. По данным [76], в ИК-спектре α -PbO наблюдается очень интенсивная полоса на частоте 274 cm^{-1} (243 cm^{-1} [75]) и интенсивная полоса на частоте 469 cm^{-1} (470 cm^{-1} в [75]). В КР-спектрах выделяется очень интенсивная полоса на частоте 338 cm^{-1} и слабые полосы при 180, 286 и 398 cm^{-1} . По данным [74,75], в КР-спектре будут активны колебания с частотами 81, 147, 322 и 339 cm^{-1} . Зависимость активных в КР-спектрах частот от давления установлена в работе [32]. В β -PbO в ИК-спектре, по данным [76], наблюдается очень интенсивная полоса на частотах 289 и 355 cm^{-1} , а также слабая полоса при 500 cm^{-1} . В КР-спектре имеется очень интенсивная полоса на частоте 286 cm^{-1} и полосы средней интенсивности при 182, 380, 424 cm^{-1} . В [74,75] полосы средней интенсивности обнаружены на частотах 144, 217, 250, 424 cm^{-1} . Теоретические вычисления частот и интенсивностей для ИК-активных нормальных мод длинноволновых колебаний выполнены только в [36].

Таким образом, имеются обширные экспериментальные данные по кристаллической структуре, оптическим и фотоэмиссионным свойствам, а также колебательным спектрам оксидов свинца при обычных условиях и внешнем давлении. Теоретические исследования этих характеристик носят разрозненный характер, а для механических и колебательных свойств выполнены только для монооксида. Поэтому целью настоящей работы является систематическое первопринципное исследование структурных, механических, электронных и колебательных характеристик этой группы соединений на основе теории функционала электронной плотности.

2. Метод расчета

В первопринципных (*ab initio*) компьютерных методах популярными являются теория Хартри–Фока (HF) и теория функционала плотности (DFT), реализация которых удачно сочетается в пакете программного обеспечения CRYSTAL14 [77], где в качестве базиса применяются наборы локализованных функций Гауссова типа. Обменно-корреляционный DFT-функционал в настоящей работе выбирался в обобщенно-градиентном приближении в форме PBE [78], а гибридный функционал — в форме PBE0 [79] с вкладом обмена по Хартри–Фоку 25%. Для учета межслоевого взаимодействия использовалась полуэмпирическая дисперсионная коррекция E_{disp} [80] для энергии E_{DFT} , полученной из самосогласованной системы

уравнений Кона–Шэна, в соответствии с известным DFT–D-методом: $E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}$. Сходимость по энергии при самосогласовании составила 10^{-7} eV для всех процедур, в том числе оптимизации геометрии. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась схема Монкхорста–Пака с сеткой $8 \times 8 \times 8$ при расчетах структурных свойств и сеткой $12 \times 12 \times 12$ при расчетах зонной структуры и плотности состояний. Полная оптимизация геометрии кристаллической решетки проводилась для всех параметров ячейки и всех атомных позиций. Оптимизированные параметры затем использовались для расчетов упругих постоянных, параметров уравнения состояния, энергетических спектров и колебательных нормальных мод в центре зоны Бриллюэна с помощью стандартных процедур пакета CRYSTAL14 [81].

Выбор базисного набора является важным, поскольку его неполнота может привести к ошибке, как это показано в [36]. В настоящих расчетах для атомов кислорода использовался полноэлектронный базисный набор из [82], для свинца — псевдопотенциальный набор HAYWLC [83].

Механические свойства твердых тел на разных стадиях деформирования принято описывать с помощью упругости, пластичности и прочности. Для описания упругости используется закон Гука, который связывает тензор деформаций ε_i и тензор напряжений σ_j посредством коэффициентов упругой жесткости C_{ij} : $\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j$ ($i, j = 1, 2, \dots, 6$) или коэффициентов упругой податливости S_{ij} : $\varepsilon_i = S_{ij}\sigma_j$. В свою очередь, коэффициенты упругости можно сопоставить с такими техническими характеристиками, как модуль Юнга и коэффициент Пуассона μ : $E = 1/S_{11}$, $\mu = S_{12}/S_{11}$. Используются также модуль всестороннего сжатия B и модуль сдвига G : $B = E/(3(1 - 2\mu))$, $G = E/(2(1 + \mu))$.

Одним из распространенных способов оценки упругих характеристик поликристаллических материалов является усреднение величин, получаемых при расчетах монокристаллов, известное как процедура Фойгта (V)–Реусса (R)–Хилла (H) [84–86]. Формулы для расчета B_V , B_R , G_V , G_R для всех типов симметрий можно найти в [87]. На основании рассмотрения плотности энергии Хилл показал, что $B_H = (B_V + B_R)/2$, $G_H = (G_V + G_R)/2$.

Коэффициенты упругости (упругие постоянные) получают при разложении в ряд Тейлора полной энергии кристалла по малой величине деформации: $E(V, \varepsilon) = E(V) + V \sum_i \sigma_i \varepsilon_i + \frac{V}{2} \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j$. В равновесной геометрии кристалла тензор напряжений равен нулю, а упругие постоянные вычисляются через вторую производную энергии по деформациям. Условия механической стабильности кристаллов определены через упругие постоянные для всех типов симметрии кристаллов в [87,88].

Упругую анизотропию в кубических кристаллах принято характеризовать параметром $A = (2C_{44} + C_{12})/$

$C_{11} - 1$, связывающим скорости звуковых волн вдоль различных направлений. Для тетрагональных кристаллов упругая анизотропия описывается анизотропными факторами $A_1 = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$, $A_2 = C_{66}/C_{44}$ и отношением коэффициентов линейной сжимаемости вдоль осей a и c — K_a/K_c . Коэффициенты сжимаемости определяются как $K_i = 1/B_i$ ($i = a, b, c$). Линейные модули упругости B_i вдоль осей a , b и c можно вычислить через зависимости постоянных решетки от давления P или через упругие постоянные по формулам $B_a = adP/da = \Delta/(1 + \alpha + \beta)$, $B_b = bdP/db = B_a/\alpha$, $B_c = cdP/dc = B_a/\beta$, где параметры α , β , Δ приведены в [89]. Для орторомбических решеток используют сдвиговые анизотропные факторы, которые определяют степень анизотропии в химической связи между атомами в различных плоскостях [89]: для $\{100\}$ плоскости между направлениями $\langle 011 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ $A_1 = 4C_{44}/(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})$, для $\{010\}$ плоскости $A_2 = 4C_{55}/(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})$ и для $\{001\}$ — $A_3 = 4C_{66}/(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})$.

Известно, что структуры, обладающие значительной анизотропией, проявляют повышенную хрупкость и затрудняют процессы пластической деформации. Способность материала оказывать сопротивление при контактных воздействиях упругому и пластическому деформированию, или хрупкому разрушению характеризуется твердостью. Аппроксимация большого числа экспериментальных данных позволила авторам [90] получить универсальную эмпирическую формулу для твердости по Викерсу $H_V = 0.9B^{1.137}G^{0.708}$.

Для экспериментального исследования упругих модулей используются скорости распространения продольных v_L и поперечных v_S ультразвуковых волн. Для изотропных тел они выражаются через плотность кристалла ρ и упругие модули: $v_L = ((B_H + 4/3G_H)/\rho)^{1/2}$, $v_S = (G_H/\rho)^{1/2}$. Усредненная скорость звука

$$v = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_S^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \right)^{-1/3}$$

позволяет рассчитать температуру Дебая [91]:

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left(6\pi^2 n \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right)^{1/3} v,$$

где n — число атомов в формульной единице, N_A — число Авогадро, k_B — постоянная Больцмана, M — молекулярный вес. Через скорости можно определить акустический параметр Грюнайзена [92], который характеризует ангармонизм колебаний атомов в кристалле

$$\gamma_{ak} = \frac{9(v_L^2 - 4v_S^2/3)}{2(v_L^2 + 2v_S^2)}.$$

Примеры использования первопринципных предсказаний упругих свойств материалов можно найти в [93,94].

Для исследования поведения материала под давлением необходимо знать зависимость давления от объема

$P(V)$ или зависимость полной энергии кристалла от объема $E(V)$, которые задаются с помощью холодного ($T = 0$) уравнения состояния (EOS). Одной из распространенных форм уравнения состояния является уравнение Берча–Мурнагана (BM-EOS) [95]:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \times \left\{ (x^{-2} - 1)^3 B_1 + (x^{-2} - 1)^2 (6 - 4x^{-2}) \right\},$$

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} [x^{-7} - x^{-5}] \left[1 + \frac{3}{4} (B_1 - 4)(x^{-2} - 1) \right],$$

где $x = (V/V_0)^{1/3}$ — безразмерный параметр, B_0 , B_1 и V_0 — равновесные (соответствующие $x = 1$) значения изотермического модуля объемного сжатия, его первой производной по давлению и объема в энергетическом минимуме E_0 . Зная B_0 и B_1 можно [96] установить зависимости $B(V)$ и $B'(V)$, которые, в свою очередь, позволяют получить зависимости коэффициента Грюнайзена от объема $\gamma(V)$ [97]. Коэффициент Грюнайзена является функцией уравнения состояния, но по отношению к самому уравнению должен быть независим. Его равновесное значение в теории свободного объема Зубарева–Ващенко (ZV) [98] равно $\gamma_{ZV} = B_1/2 + 1/2$. Параметры уравнения состояния позволяют также определить энергию связи [99], которая для BM-EOS равна $\epsilon_0 = B_0V_0 \frac{9}{16} (6 - B_1)$.

Из других форм записи уравнения состояния наиболее часто используется универсальное уравнение, поскольку оно выполняется для большого класса соединений, уравнение Виньета (Vinet EOS) [100] и уравнение Хользафела (Holzapfel EOS) [101]. В [102] показано, что применительно к кристаллическому свинцу они дают близкие значения 40.02–40.25 и 6.24–6.34 ГПа параметров B_0 и B_1 соответственно.

Для идентификации типа кристаллической структуры той или иной фазы удобными оказываются методы ИК- и КР-спектроскопии. По относительной интенсивности полос и их частотным максимумам можно выделить характерные для данной структуры колебания. В настоящей работе гармонические частоты фононов в точке Γ получаются из диагонализации масс-взвешенной матрицы Гессе вторых производных энергии по атомным смещениям [103,104]. Относительные интенсивности пиков комбинационного рассеяния вычисляются аналитически путем использования схемы, недавно реализованной в программе CRYSTAL14 [105,106], которая представляет собой расширение аналитического расчета ИК-интенсивности [106,107]. Обе схемы основаны на методе связанных возмущений первого и второго порядков для уравнений Хартри–Фока и Кона–Шэма (CPHF/KS) [108]. Проведенные в [109] расчеты для сложных кристаллов показывают успешность применения такой модели.

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры оксидов свинца: постоянные решетки a , b , c и плотность ρ , рассчитанные с помощью градиентного и гибридного функционалов PBE и PBE0, а также дисперсионной схемы PBE-D

Оксид	Метод	a , Å	b , Å	c , Å	ρ , g/cm ³
α -PbO	PBE	3.9274	3.9274	5.1298	9.401
	PBE-D	3.8529	3.8529	4.7654	10.515
	PBE0	3.8746	3.8746	5.0766	9.760
β -PbO	PBE	5.8397	5.4914	4.7048	9.860
	PBE-D	5.4462	5.2993	4.7308	10.896
	PBE0	5.7963	5.4663	4.6274	10.146
α -PbO ₂	PBE	4.8913	5.8326	5.3032	10.535
	PBE0	4.8129	5.7298	5.2280	11.055
β -PbO ₂	PBE	4.8361	4.8361	3.3017	10.321
	PBE0	4.7742	4.7742	3.2581	10.732
PbO ₂ -I	PBE	4.8363	4.8362	3.3016	10.320
	PBE0	4.7671	4.7671	3.2441	10.810
PbO ₂ -III	PBE	5.2324	5.2324	5.2324	11.127
	PBE0	5.1347	5.1347	5.1347	11.774
Pb ₃ O ₄ -I	PBE	8.7161	8.7161	6.4898	9.267
	PBE0	8.6479	8.6479	6.3703	9.591
Pb ₃ O ₄ -II	PBE	8.7144	8.7139	6.4902	9.271
	PBE0	8.6370	8.6595	6.3719	9.588
Pb ₃ O ₄ -III	PBE	9.6011	7.0796	3.3850	9.929
	PBE0	9.4422	7.1394	3.3398	10.147

3. Результаты и их обсуждение

В качестве исходных данных для первопринципных расчетов кристаллической структуры фаз оксидов свинца использовались экспериментальные параметры, и результаты этих расчетов с применением градиентного (PBE) и гибридного (PBE0) функционалов, а также дисперсионной коррекционной схемы PBE-D (для слоистых кристаллов) приведены в табл. 1.

В монооксиде α -PbO каждый атом свинца Pb окружен четырьмя атомами кислорода, отстоящими от него на расстояниях 2.286 Å (здесь и далее вычисленные расстояния по умолчанию приведены для функционала PBE). Расстояния до четырех ближайших атомов свинца, принадлежащих одному слою, составляют 3.631 Å, тогда как межслоевое расстояние Pb–Pb $l = 3.927$ Å. Атомы кислорода O окружены также атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра на расстоянии 2.777 Å от центрального атома. Рассчитанный по схеме Малликена эффективный заряд атома свинца, определяемый как разность заряда ядра и заселенности всех электронных оболочек атома, равен $+1.00e$ (e — величина заряда электрона). Заселенность перекрытия электронных оболочек атомов Pb и O, которую мы будем обозначать как P_{Pb-O} равна 0.062e, что свидетельствует о наличии доли ковалентной составляющей химической связи. Гибридный функционал PBE0 дает $l = 3.875$ Å, а

учет дисперсионной поправки PBE-D уменьшает его до 3.853 Å. Отношение c/a составляет, по нашим данным, 1.306, что больше экспериментального 1.264 [20], а также рассчитанного в [36] 1.244. Оптимизация решетки α -PbO выполнена также недавно в [66], где отношение c/a равно 1.357. Гибридный функционал PBE0 еще больше увеличивает это соотношение, до 1.310, тогда как метод DFT-D занижает его до 1.237. При этом объем ячейки для градиентного функционала PBE меньше экспериментально наблюдаемого на 0.3%.

В β -PbO окружение атомов свинца меняется, теперь каждый его атом имеет ближайшие атомы кислорода O на расстояниях 2.198 Å (один атом O), 2.231 Å (1) и 2.452 Å (2). Расстояния Pb–Pb внутри одного слоя составляют 3.504 и 3.552 Å, а для соседних слоев — 4.203 Å. Если кратчайшее расстояние Pb–O в β -фазе уменьшается по сравнению с α -фазой, то расстояние O–O наоборот увеличивается до 2.922 Å. Изменение расстояний в искаженной пирамиде сопровождается уменьшением до $+0.99e$ заряда атома свинца и увеличением заселенности перекрывания электронных оболочек атомов P_{Pb-O} до $0.08e$, $0.07e$, $0.05e$ соответственно указанным длинам связей. Объем ячейки на одну формульную единицу в β -PbO меньше, чем в α -PbO, и их отношение составляет 0.953. Отклонение объема ячейки от экспериментального [20] составляет -1.8% .

В тетрагональном диоксиде свинца β -PbO₂ отношение c/a равно 0.683, что с высокой степенью точности совпадает с экспериментальным [39]. Здесь расстояния Pb–O равны 2.102 Å для двух атомов кислорода и 2.112 Å для четырех других. Таким образом, в отличие от тетраэдрического в монооксиде, в диоксиде имеет место октаэдрическое окружение. Каждый атом кислорода окружен тремя атомами свинца, а ближайшее расстояние O–O равно 2.636 Å. Изменение характера окружения сопровождается увеличением до $+2.31e$ заряда атома свинца ($+2.1e$ в [41], $+2.07e$ в [42]). Увеличивается также заселенность перекрывания $P_{Pb-O(2)} = 0.078e$, $P_{Pb-O(4)} = 0.095e$. При этом ее большее значение приходится на большую длину связи, что нехарактерно для других оксидов.

В орторомбическом α -PbO₂ также имеет место искаженное октаэдрическое окружение атома свинца атомами кислорода. Здесь атомы O попарно располагаются на расстояниях 2.068, 2.104, 2.197 Å, а кратчайшее расстояние O–O равно 2.656 Å. Объем ячейки α -PbO₂ на 2% меньше, чем β -PbO₂ (2.5% в эксперименте [36]). Величина заряда свинца $+2.27e$, а заселенности перекрывания в среднем на одну связь $0.088e$, что меньше чем в β -PbO₂.

Фаза давления PbO₂-I по своим структурным характеристикам близка к β -PbO₂, а вот фаза PbO₂-III является кубической. Для атомов свинца здесь строго октаэдрическое окружение с длинной связью 2.136 Å. Каждый атом кислорода окружен тремя атомами свинца и на расстоянии 2.768 Å шестью атомами кислорода. Такое высоко симметричное окружение является для этой

Таблица 2. Упругие постоянные C_{ij} (все в GPa)

Оксид	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
α -PbO	76.8	76.8	31.6	74.7	16.9	16.9	17.2	17.2	68.3
β -PbO	46.5	49.4	100.9	9.3	15.4	1.8	41.6	10.0	1.51
α -PbO ₂	214.7	202.7	243.4	84.0	89.3	87.7	67.0	100.2	106.9
β -PbO ₂	161.7	161.7	289.5	101.9	96.9	96.9	71.9	71.9	154.5
PbO ₂ -I	159.0	159.0	283.3	98.7	95.5	95.4	70.9	70.9	154.3
PbO ₂ -III	242.3	242.3	242.3	89.4	89.4	89.4	82.4	82.4	82.4
Pb ₃ O ₄ -I	62.0	62.0	123.3	58.6	33.7	33.7	16.2	16.2	33.3
Pb ₃ O ₄ -III	94.6	29.7	153.4	41.2	32.6	18.8	22.8	44.5	34.4

фазы в ряду остальных оксидов уникальным. Заряд атома свинца здесь меньше, чем в других фазах ($+2.17e$), а заселенность перекрывания P_{Pb-O} равна $0.09e$.

В тетрагональном Pb₃O₄-I отношение c/a равно 0.745, что совпадает с экспериментальным [46]. Здесь атом Pb1 имеет искаженное октаэдрическое окружение из двух атомов O1 (2.090 Å) и четырех атомов O2 (2.157 Å), а атом Pb2 — тетраэдрическое из двух атомов кислорода O1 на расстоянии 2.185 Å и двух O2 — на расстояниях 2.318 и 2.705 Å. Кратчайшее расстояние Pb1–Pb2 равно 3.565 Å, что больше чем расстояние Pb1–Pb1, равное 3.245 Å. Длина связи O1–O2 2.826 Å ненамного меньше, чем O2–O2, которая составляет 2.842 Å. Заряд атома Pb1 равен $+2.02e$, Pb2 — $+1.11e$. Первое значение характерно для октаэдра в диоксиде, второе — для тетраэдра в монооксиде. Заряды атомов кислорода различаются не столь заметно: $-1.09e$ (O1) и $-1.03e$ (O2). Заселенность перекрывания электронных облаков атомов свинца и кислорода в октаэдре $\sim 0.1e$, а в тетраэдре в два раза меньше.

Для орторомбического Pb₃O₄-II получилась структура, близкая по своим параметрам к тетрагональной фазе. В фазе высокого давления Pb₃O₄-III атом Pb1 имеет октаэдрическое окружение из шести атомов кислорода: на расстоянии 2.087 Å располагаются два атома O1, а на расстоянии 2.185 Å — четыре атома O2. От атома Pb2 атом кислорода O2 находится на расстоянии 2.269 Å и два атома O1 на 2.312 Å. Величины зарядов свинца здесь меньше чем в других фазах: $+1.91e$ для Pb1 и $+1.02e$ для Pb2, а заселенность перекрывания связей Pb–O в октаэдре составляет $\sim 0.1e$. Кристаллическая плотность ρ этой фазы заметно больше, чем у других.

Важным показателем стабильности полученной кристаллической структуры является механическая устойчивость, критерии которой определяются упругими постоянными, рассчитанными в настоящей работе с помощью функционала PBE и приведенными в табл. 2. С учетом того, что для тетрагональных α -PbO, β -PbO₂, Pb₃O₄-I упругая постоянная C_{16} равна соответственно $6.8 \cdot 10^{-5}$, $1.7 \cdot 10^{-3}$ и $1.2 \cdot 10^{-3}$ GPa, из табл. 2 следует выполнение этих условий для всех соединений.

Для оксидов, за исключением β -PbO, имеет место соотношение $C_{11} > C_{12} > C_{44}$, что свидетельствует о

Таблица 3. Объемные и сдвиговые модули B и G в усреднении Фойгта (V) и Реусса (R), модуль Юнга E_H и коэффициент Пуассона μ_H с усреднением по Хиллу, твердость по Виккерсу H_V , продольная и поперечная скорости звуковых волн v_L и v_S , температура Дебая Θ_D и акустический параметр Грюнайзена γ_a

Оксиды	B_V , GPa	B_R , GPa	G_V , GPa	G_R , GPa	E_H , GPa	μ_H	H_V , GPa	v_L , m/s	v_S , m/s	Θ_D , K	γ_a
α -PbO	44.7	28.7	25.6	4.4	39.6	0.32	2.26	2455	1263	336	1.9
β -PbO	27.7	25.0	22.0	5.8	35.4	0.28	2.85	1186	2133	319	1.64
β -PbO ₂	133.8	126.4	80.8	61.2	180.2	0.27	9.44	4619	2596	797	1.6
PbO ₂ -I	131.1	123.8	80.0	60.8	178.3	0.27	9.52	4631	2612	796	1.58
PbO ₂ -III	140.4	140.4	80.0	79.9	201.6	0.26	10.8	4711	2681	837	1.55
α -PbO ₂	131.4	130.5	81.5	77.5	198.3	0.25	11.6	2747	4742	841	1.49
Pb ₃ O ₄ -I	55.5	54.2	21.2	6.5	38.4	0.38	1.24	1223	2814	341	2.44
Pb ₃ O ₄ -III	51.4	25.7	32.7	16.2	60.5	0.24	5.26	2528	1481	431	1.45

большем сопротивлении (устойчивости) по отношению к сжатию, чем к сдвигу. Для кубического PbO₂-III отношения C_{33}/C_{11} , C_{13}/C_{12} , C_{66}/C_{44} равны единице, тогда как для остальных кристаллов они заметно отличаются, из чего следует, что они не проявляют псевдокубических упругих свойств и будет наблюдаться анизотропия скорости распространения упругих волн.

Для PbO₂-III коэффициент анизотропии A равен 0.05. Это означает, что скорость продольной акустической волны для направления $\{111\}$ в этом кристалле составляет 4742 m/s, для направления $\{100\}$ — 4667 m/s, тогда как скорости поперечных волн — 2655 и 2722 m/s соответственно.

Все тетрагональные оксиды обладают существенной анизотропией. Так для α -PbO, β -PbO₂, Pb₃O₄-I отношение рассчитанных из упругих постоянных линейных сжимаемостей K_a/K_c равно 0.13, 2.75, 1.68. В α -PbO наибольшие значения коэффициентов A_1 и A_2 , характеризующих анизотропию сдвиговых деформаций, равны соответственно 16.38 и 3.97. Для β -PbO₂ они имеют близкие значения 2.4 и 2.15, а в Pb₃O₄-I A_1 в 4.5 раза больше A_2 . Эта анизотропия объясняется слоистым устройством кристаллической решетки α -PbO и направленным расположением октаэдрических цепей в β -PbO₂.

В орторомбических оксидах свинца коэффициент сдвиговой анизотропии A_1 максимален для β -PbO, где он равен 1.43. Сдвиговая анизотропия в плоскости (010) принимает наибольшее значение для α -PbO₂, а в плоскости (001) — для фаз давления PbO₂-I и Pb₃O₄-III. Коэффициент A_3 для β -PbO очень мал (0.08), и это предполагает высокую устойчивость плоскости $\{001\}$ кристалла к сдвиговым деформациям в направлениях $\langle 110 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$.

Рассчитанные упругие постоянные служат для получения механических характеристик изотропных поликристаллических материалов — табл. 3. Для поликристаллических материалов упругую анизотропию сжатия и сдвига оценивают соответственно величинами $A_B = (B_V - B_R)/(B_V + B_R)$ и $A_G = (G_V - G_R)/(G_V + G_R)$. Параметры анизотропии A_B , A_G , например для орторомбического β -PbO, составляют соответственно 0.05 и 0.59, т.е. различаются на порядок, а

для тетрагонального α -PbO A_G превышает A_B всего в три раза. Сдвиговая анизотропия наиболее заметно проявляется в Pb₃O₄-I. Недавно [110] распространение получил так называемый универсальный индекс анизотропии $A_U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6$, который наиболее полно учитывает упругую анизотропию и одинаково применим для всех типов симметрий. По нашим данным, этот индекс максимален для монооксидов α -PbO (24.98) и β -PbO (14.18), велик для тетраоксидов Pb₃O₄-I (11.37) и Pb₃O₄-III (6.12) и мал для диоксидов.

Модули сжатия B_H α - и β -фаз монооксида имеют сравнительно небольшие значения (~ 20 – 30 GPa), характерные для диэлектриков. В диоксиде они превышают 120 GPa, что наблюдается для металлов. Модули сжатия тетраоксида имеют промежуточные значения, характерные для полупроводниковых кристаллов. Для всех рассматриваемых кристаллов модуль всестороннего сжатия B_H больше модуля сдвига G_H . Известно, что по отношению этих величин можно судить о пластичности или хрупкости материала. Если $G/B < 0.57$ [111], то материал скорее пластичный, в противном случае — хрупкий. Из табл. 3 следует, что тетрагональные фазы оксидов являются пластичными, а α -PbO₂ и фазы давления — хрупкими. Наибольшую пластичность ($G/B = 0.25$) имеет Pb₃O₄-I, тогда как наименьшую ($G/B = 0.54$) — β -PbO₂.

Коэффициент Пуассона для изотропного материала не превышает 1/2 [112]. Предельное значение $\mu \rightarrow 1/2$ приводит к предельному значению $B \rightarrow \infty$, что соответствует несжимаемому материалу. Нижний предел -1 отвечает материалу, который не изменяет своей формы. Как правило, относительно малая величина μ означает для кристаллов большую стабильность по отношению к сдвиговым деформациям, большую твердость и несжимаемость, например для алмаза $\mu = 0.07$. При $\mu > 0.26$ материалы являются пластичными, тогда как при $\mu < 0.26$ — хрупкими. Данные табл. 3 показывают, что монооксид и тетраоксид являются скорее пластичными и нестабильными по отношению к сдвиговым деформациям.

Соотношение Пуассона также дает информацию о характеристиках сил связи. Так, для центральных сил

в твердых телах (ионные кристаллы) величина $\mu = 0.25$ есть нижний предел, а 0.5 — верхний предел. При μ существенно меньших 0.25 межатомные силы являются нецентральными, что свидетельствует о ковалентной составляющей связи. Для оксидов свинца (табл. 3) $\mu \sim 0.3$, что указывает на наличие центральных сил и ионной связи.

Отношение G/B также связано с твердостью материала H . Так, в алмазе, где твердость равна 96 GPa, отношение $G/B = 1.21$. Из табл. 3 видно, что твердость монооксидов составляет 2–3 GPa, что характерно для таких типичных полупроводников как InSb [90]. Для диоксидов твердость по Виккерсу имеет максимальное значение 11.55 GPa для α -PbO₂ и фазы давления PbO₂-III. Значения 9–11 GPa характерны для GaP, AlP. Наименьшей твердостью обладает тетрагональный тетраоксид свинца Pb₃O₄-I.

Высокие значения модулей и параметров анизотропии определяют большие значения скорости звука в диоксиде. Наибольшее среднее значение 3048 m/s будет наблюдаться для α -фазы. В ней же, в отличие от других фаз, поперечная составляющая скорости звука в 1.7 раза превышает продольную. В других фазах диоксида свинца наблюдается прямо обратная ситуация. Наименьшие скорости звуковых волн должны наблюдаться в орторомбическом монооксиде и тетраоксиде, где их средние значения составляют ~ 1350 m/s.

Средние значения параметра Грюнайзена большинства известных поликристаллов находятся в интервале 0.85–3.53, в который укладываются и результаты расчета для оксидов свинца. Наибольшие эффекты ангармонизма должны наблюдаться в Pb₃O₄-I, а наименьшие — в α -PbO₂.

Для описания зависимости структурных параметров от давления использовались четырехпараметрические уравнения VM-EOS и V-EOS. В табл. 4 приведены параметры уравнения состояния в форме Берча–Мурнагана. Здесь также помимо первой производной B_1 указаны равновесные значения второй производной объемного модуля B'' , величина равновесного параметра Грюнайзена в ZV модели γ_{ZV} и энергия связи ϵ_0 . Для уравнения состояния V-EOS параметры имеют близкие значения. Так, вплоть до четвертого знака после запятой,

Таблица 4. Параметры уравнения состояния Берча–Мурнагана E_0 , V_0 , B_0 , B_1 ; параметр Грюнайзена γ_{ZV} (VM-EOS) и энергия связи ϵ_0 (V-EOS)

Оксиды	E_0 , а. е.	V_0 , Å ³	B_0 , GPa	B_1	B''_0	γ_{ZV}	ϵ_0 , eV
α -PbO	−157.5085	78.958	27.86	5.26	−0.242	1.80	2.94
β -PbO	−315.0080	151.173	27.73	7.33	−0.660	2.83	2.66
α -PbO ₂	−615.6461	151.305	119.38	2.10	−0.047	0.21	463.0
β -PbO ₂	−307.8251	77.202	120.24	4.75	−0.043	1.54	16.14
PbO ₂ -I	−307.8251	77.206	120.37	4.61	−0.041	1.47	17.14
PbO ₂ -III	−615.6247	143.215	139.03	4.26	−0.030	1.30	45.14
Pb ₃ O ₄ -I	−1245.7193	492.839	53.85	4.73	−0.096	1.53	45.94

Таблица 5. Рассчитанные модули линейной упругости оксидов свинца B_i ($i = a, b, c$)

Оксиды	B_a , GPa	B_b , GPa	B_c , GPa
α -PbO	248.2	248.2	35.4
β -PbO	53.6	69.7	392.9
α -PbO ₂	1117.9	259.9	356.4
β -PbO ₂	274.7	274.7	813.1
PbO ₂ -I	280.6	280.5	835.6
PbO ₂ -III	416.7	416.7	416.7
Pb ₃ O ₄ -I	139.3	139.3	236.0
Pb ₃ O ₄ -II	140.3	137.7	239.7
Pb ₃ O ₄ -III	163.9	30.0	318.9

энергии основного состояния E_0 для обоих уравнений совпадают. Для α -PbO₂ в V-EOS $B_0 = 119.27$ GPa, а $B_1 = 1.99$. В табл. 5 также приведены линейные модули упругости B_i ($i = a, b, c$), рассчитанные с использованием VM-EOS.

Для α -PbO параметры уравнения состояния определялись в интервале от −1.2 GPa до 3.8 GPa, для β -PbO — от −1.1 GPa до 4.4 GPa. Параметр VM-EOS B_0 для α -PbO на 20% больше, чем экспериментальное значение [20], тогда как B_1 на 25% меньше. Поскольку производная B_1 определяет наклон $P(V)$, то теоретическая кривая будет лежать выше экспериментальной. Отношение сжимаемостей K_a/K_c по данным [31], равно 0.188, тогда как данные табл. 5 показывают всего 0.143, что, однако, даже выше, чем значение, приведенное в [20]. Для β -PbO полученное значение B_0 меньше, чем в [31], и близко к данным [19], B_1 самое большое из всех оксидов, и теоретическая кривая $P(V)$ лежит ниже экспериментальной [19]. Наибольшая линейная сжимаемость наблюдается вдоль направления a , на следующем месте сжимаемость вдоль направления b и самую низкую сжимаемость имеет самая короткая ось c .

Параметры уравнения состояния для β -PbO₂ определялись в интервале давлений от −5.2 GPa до 12.2 GPa, для α -PbO₂ — в интервале −5.5–14.0 GPa, для PbO₂-I — в интервале −5.3–16.2 GPa, для PbO₂-III — в интервале −6.1–18.3 GPa. Для β -PbO₂ по данным [23], из уравнения VM-EOS был получен объемный модуль B_0 при фиксированном значении $B_1 = 4$, который оказался равным 176 GPa, а $V_0 = 83.058$ Å³. Полученное нами значение B_0 меньше, чем в [23], при большем B_1 , который у нас рассматривался как свободный параметр.

Известно, что структура рутила β -PbO₂ преобразуется в орторомбическую фазу α -PbO₂ при давлении выше 1.3 GPa и температуре 473 K [113]. Для холодного уравнения состояния, которому отвечает температура 0 K, мы получили для α -фазы близкое значение B_0 , но производная объемного модуля равна 2.1. При указанном в [23] отношении V_0/V наше значение B_0 равно 133.5 GPa. Наименее сжимаемой фазой является PbO₂-III, где объемный модуль существенно выше, чем у остальных фаз диоксида свинца.

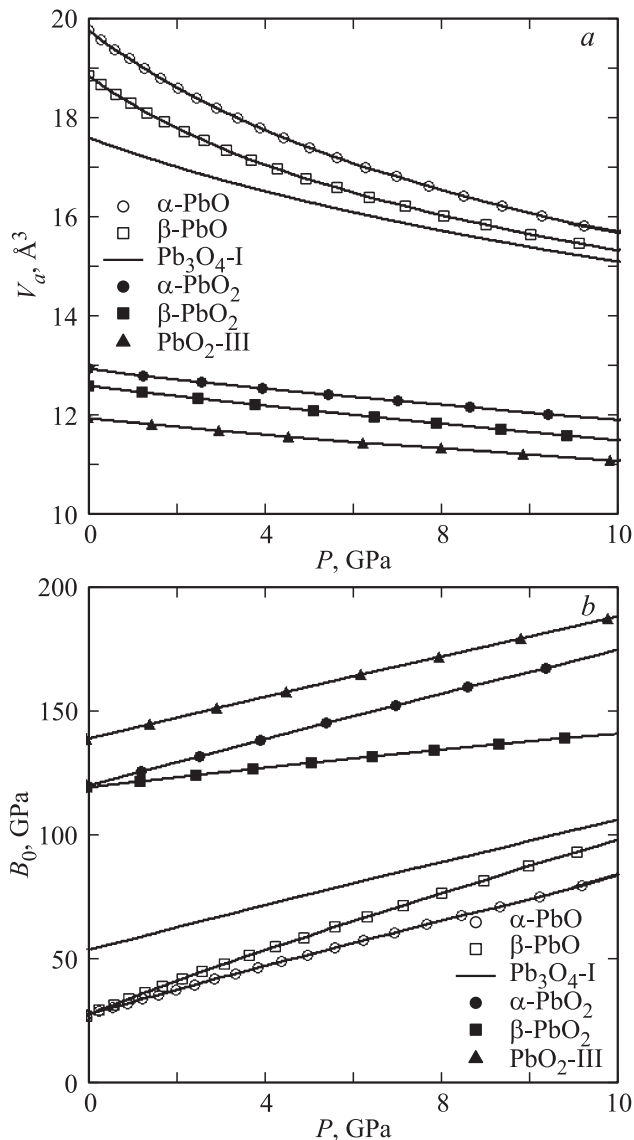


Рис. 1. Зависимость объема ячейки в расчете на один атом V_a и объемного модуля B_0 от давления P для оксидов свинца.

Рассчитанные в интервале $-2.25-7.25$ GPa параметры уравнения состояния тетраоксида свинца предсказывают значение параметра B_0 для фазы $\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-II}$ выше экспериментального [22], при том что B_1 также выше фиксированного в [22] и составляет 4.73. Это тем не менее меньше рассчитанного в [114] значения 67 GPa. Для фазы $\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-III}$ использовалось трехпараметрическое уравнение состояния $P(V)$. Для VM-EOS параметр V_0 оказался равен 229.66 \AA^3 , $B_0 = 30.73$ GPa и $B_1 = 10.31$; для уравнения V-EOS соответственно 229.644 \AA^3 , 30.56 GPa, 10.65. Для уравнения состояния H-EOS также получаются близкие значения. Фаза высокого давления имеет высокий коэффициент сжимаемости вдоль оси b .

На рис. 1 для оксидов свинца приведены зависимости $V_a(P)$, $B_0(P)$. Для монооксида и тетраоксида наблюдается довольно заметное уменьшение объема ячейки

с ростом давления, тогда как для фаз диоксида зависимости не столь существенны. Объемный модуль B_0 с ростом давления увеличивается. Скорость увеличения этого параметра характеризуется его производной по давлению B' . В свою очередь, $B'(P)$ с ростом давления уменьшается со скоростью, которая задается второй производной B'' . Параметр Грюнаизена в модели Зубарева–Ващенко при $P = 0$ максимален для $\beta\text{-PbO}_2$ и для этого соединения он очень быстро убывает с ростом давления. Для диоксида свинца γ_{ZV} практически не зависит от давления, за исключением α -фазы, где наблюдается его аномально низкое равновесное значение, а при давлении выше 10 GPa он и вовсе становится отрицательным. Это же соединение имеет наибольшую энергию связи ϵ_0 . Возможно, это обстоятельство объясняет то, что α -фаза всегда образуется при декомпрессии диоксида.

Известно, что теория функционала плотности занижает ширины запрещенных энергетических зон, в то время как теория Хартри–Фока их преувеличивает. Поэтому в настоящей работе для расчетов электронной структуры оксидов использовался как градиентный функционал PBE, так и гибридный PBE0. На рис. 2 приведены плотности электронных состояний $N(E)$ оксидов свинца, рассчитанные с помощью функционала PBE. Энергия верхних занятых состояний положена равной нулю.

В нижней части валентной области в районе -17 eV располагается полоса, ширина которой в α - и β -фазах PbO составляет 2.15 и 1.70 eV (для PBE0 2.44 и 1.95 eV), и которая образована из s -состояний свинца и кислорода, вклад которого составляет 95%. Далее следует практически обособленная по энергии группа зон с ширинами $N(E)$ 4.16 и 3.15 eV (4.17 и 3.54 eV), которые образованы из sp -состояний свинца (70%) и кислорода. Верхняя валентная область имеет ширину 5.40 и 4.92 eV (6.6 и 6.0 eV) и образована на 70% $2p$ -состояниями кислорода. Самой верхней валентной зоне отвечает кристаллическая орбиталь (КО), построенная в $\alpha\text{-PbO}$ из атомных орбиталей (АО) $6s$, $6p_z$ свинца (48%) и $2p_z$ кислорода; в $\beta\text{-PbO}$ КО построена из АО $6s$, $6p_y$ свинца (43%) и $2p_x$ кислорода. КО самой нижней незанятой зоны построена в $\alpha\text{-PbO}$ на 90% из АО $6s$, $6p_z$ свинца и s кислорода, в $\beta\text{-PbO}$ на 90% из АО $6s$, $6p_x$ свинца и АО s , $2p_y$ кислорода.

Вершина валентной зоны в $\alpha\text{-PbO}$ приходится на центр зоны Бриллюэна — точку Γ , а дно зоны проводимости — на точку с координатами в единицах векторов обратной решетки $(1/2, 1/2, 0)$, так что ширина не прямой запрещенной зоны оказывается равной 1.21 eV (2.44 eV при использовании функционала PBE0), прямой переход $\Gamma \rightarrow \Gamma$ характеризуется энергией 2.34 eV (3.92 eV при использовании PBE0). Сравнение с ранее выполненными расчетами [64,66] и экспериментальными данными [67] показывает, что PBE0 завышает, а PBE занижает ширину не прямой запрещенной зоны, а близкое к эксперименту значение получается как среднее арифметическое. В $\beta\text{-PbO}$ ширина не прямой запрещенной зоны E_g^{in} равна 2.20, а ширина прямой E_g^{d} (Γ)

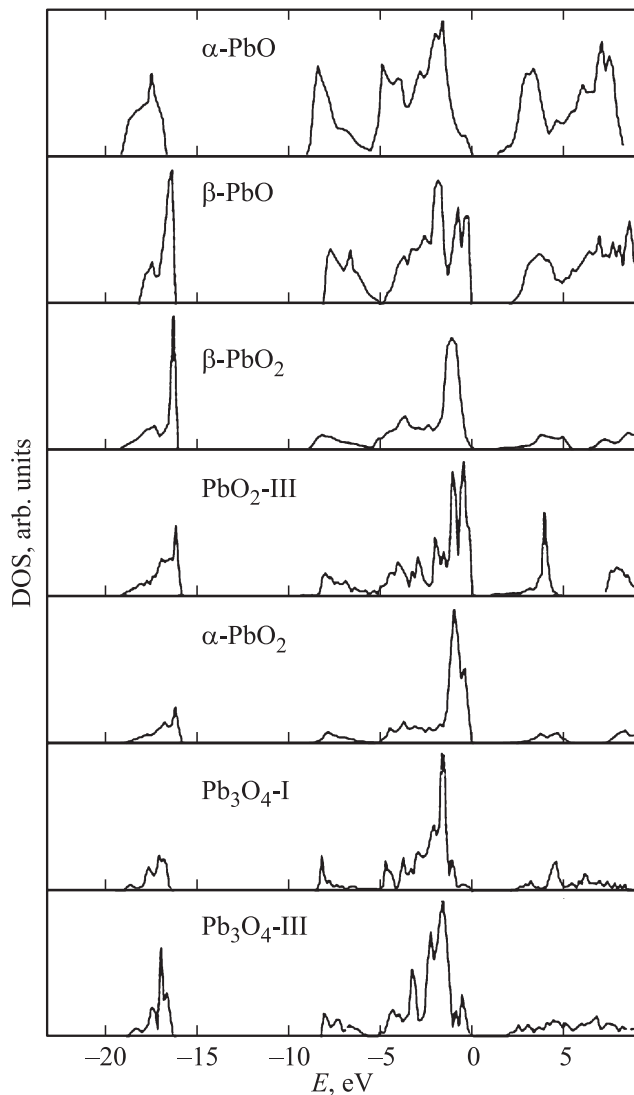


Рис. 2. Плотность электронных состояний DOS в оксидах свинца.

равна 3.61 eV. Для функционала PBE0 соответственно получены значения 3.70 eV и 3.73 eV.

С ростом давления в α -PbO ширина непрямо́й запрещенной зоны уменьшается. Численной характеристикой этого является производная dE_g^{in}/dP , которая показывает скорость изменения ширины непрямо́й запрещенной зоны с давлением, при $P = 0$ она равна -0.16 eV/GPa. При значении давления $P = 3.8$ GPa прогнозируемое значение ширины непрямо́й запрещенной зоны составит уже 0.67 eV. Здесь и далее исследование влияния давления на энергетический спектр электронов проведено с помощью функционала PBE. Ширина прямо́й запрещенной зоны с ростом давления, наоборот, увеличивается, и соответствующая производная dE_g^d/dP равна 0.13 eV/GPa. В β -PbO ширина непрямо́й запрещенной зоны с ростом давления убывает со скоростью -0.03 eV/GPa и при давлении в 4.4 GPa составляет 2.05 eV. Ширина прямо́й щели, наоборот, возрастает

со скоростью 0.04 eV/GPa. Таким образом, с ростом давления в монооксиде имеет место разнонаправленный характер изменения прямо́й и непрямо́й запрещенных зон.

В тетрагональном β -PbO₂ нижняя из приведенных на рис. 2 полос имеет ширину 2.86 eV (3.23 eV при использовании PBE0) и она, так же как и в монооксиде, образована из $6s$ -состояний свинца и $2s$ -состояний кислорода с подавляющим вкладом последних. Далее следует область гибридных $Pb_{6s,p}-O_{2p}$ состояний, верхнюю часть которой, с выраженным максимумом в плотности состояний $N(E)$, образуют практически чистые кислородные состояния. КО самой верхней валентной зоны образованы из атомных орбиталей p_x кислорода. Самые нижние незанятые зоны образованы гибридными s -состояниями свинца и кислорода, а выше расположены зоны, образованные чисто металлическими состояниями.

Вершина валентной зоны β -PbO₂ приходится на боковую точку, а дно зоны проводимости располагается в точке Γ , и по энергии оно ниже на 0.08 эВ чем верхнее заполненное состояние. Эта область энергии в плотности состояний имеет очень маленькие значения $N(E)$, что отражено на рис. 2. Таким образом, в небольшой окрестности точки Γ наблюдается перекрытие валентных зон и зон проводимости, что можно характеризовать отрицательной шириной непрямо́й запрещенной зоны и тем самым указать на металлический характер проводимости этого соединения. Подобная картина наблюдается в [71], где, однако, предлагается оценить ширину запрещенной зоны в 1.7 eV через положения центров тяжести пиков $N(E)$. В [70] показано, что уровень Ферми лежит на 1.6 eV выше вершины валентной зоны.

Для гибридного функционала PBE0 вершина и дно зоны проводимости находятся в точке Γ , при этом ширина запрещенной зоны составляет 1.91 eV, что противоречит эксперименту [72] и хорошо согласуется со значением 1.95 eV [50,51,64]. Различия в результатах расчетов с использованием двух функционалов связаны с тем, что в приближении PBE усиливается роль гибридизации между металлическими и кислородными состояниями. Такой результат характерен для всех расчетов в рамках DFT. В расчетах зоны проводимости использование и градиентного, и гибридного функционалов приводит к одинаковому результату — наличию разрыва в спектре незаполненных состояний, когда две нижние гибридные зоны, построенные практически в равной степени из состояний кислорода и свинца, отделены от последующих зон проводимости запрещенным участком в 0.91 eV в случае PBE и 0.5 eV в случае PBE0. Наличие этого разрыва хорошо видно в плотности состояний на рис. 2.

С ростом давления ширина непрямо́й запрещенной зоны β -PbO₂ при давлениях до 5 GPa практически не изменяется, а затем резко возрастает и при 12 GPa составляет уже 0.5 eV. Барический коэффициент для прямо́й щели $dE_g^d/dP = -0.06$ eV/GPa.

Принципиально строение энергетических зон в орторомбическом α -PbO₂ не отличается от их строения в β -PbO₂. Верхняя валентная область здесь также построена из $2p$ -состояний кислорода, нижняя незанятая

зона — на 60% из s -состояний Pb и s -состояний O, а следующие зоны проводимости — из s -состояний Pb. Разрыв в спектре незаполненных зон составляет ~ 1 eV. Для функционала PBE ширина не прямой запрещенной зоны равна 0.01 eV, а E_g^d — 0.04 eV. Ширина прямой запрещенной зоны для функционала PBE0 2.31 eV.

В фазе давления PbO₂-I, так же как и в α -фазе, ширина не прямой щели отрицательна и составляет -0.08 eV, ширина прямой щели — 0.56 eV. С ростом давления ширина не прямой щели увеличивается. Для PbO₂-III ширина не прямой щели 0.02 eV, а прямой — 0.14 eV. (Для PBE0 щель прямая, и ее ширина 1.92 eV.) В PbO₂-III не наблюдается перекрытия занятых и незанятых зон, как это было в α - и β -фазах. При этом КО нижних незанятых зон образованы из s АО свинца и p_x, p_y, p_z — кислорода, тогда как КО верхних валентных — только из АО p_x, p_y кислорода. Разрыв в спектре незанятых состояний — 2.5 eV. С ростом давления не прямая щель увеличивается, так, что при 5.3 GPa она равна 0.06 eV, а при 18.3 GPa — 0.46 eV. Ширина прямой щели увеличивается примерно со скоростью 0.01 eV/GPa.

Нижняя валентная область Pb₃O₄-I имеет ширину 2.31 eV (2.6 eV для PBE0). Определяющий вклад в ее формирование вносят атомы кислорода с небольшим участием атомов Pb1. Верхняя валентная область имеет ширину 8.52 eV (9.52 eV для PBE0). Нижняя ее часть шириной 1.62 eV образована вначале sp -состояниями атомов Pb1 и O2, а затем — примерно равными вкладами Pb2 и O1. Главный максимум в плотности состояний приходится на область кислородных состояний. Природа верхней валентной области в Pb₃O₄ принципиально отличается от других оксидов. Вклад s - и p_y -состояний атомов Pb2 в формирование верхних валентных зон составляет 35%, состояний p_y атомов O1 — 37% и состояний p_{xy} атомов O2 — 28%. Такая же высокая степень гибридизации наблюдается и для нижних незанятых зон: s -состояния Pb1 — 36%, p_x Pb2 — 25%, s O1 — 15% и s, p_{xy} O2 — 24%. По результатам расчетов с функционалом PBE вершина валентной зоны Pb₃O₄-I и дно зоны проводимости реализуются в разных точках зоны Бриллюэна, так, что ширина не прямой щели — 1.57 eV, а прямой — 1.67 eV. Щель E_g^{in} увеличивается с давлением со скоростью 0.003 eV/GPa. Для гибридного функционала PBE0 ширина не прямой запрещенной зоны составляет 3.26 eV, а прямой в точке Γ — 3.35 eV.

В Pb₃O₄-III ширина верхней валентной зоны равна 8.52 eV (9.71 eV для PBE0). КО самой верхней заполненной зоны построены на 42% из АО s атомов Pb2 и на 40% — из АО p_{xy} атомов O1. Для нижней незанятой КО вклад АО p_{xy} Pb2 увеличивается до 47%, а вклад s Pb1 снижается до 28%. Для функционала PBE ширина не прямой щели составляет 1.62 eV, прямой — 1.88 eV (в точке Γ). Для PBE0 — соответственно 3.17 и 3.67 eV.

Энергетическое положение уровня O_{1s} в α -PbO₂ составляет -522.8 eV, и это на 1.1 eV выше чем для β -PbO. Такая разница является весьма значительной и может использоваться для идентификации этих фаз по данным

анализа методом XPS. В диоксидах существенное различие наблюдается между α - и β -фазами, где энергия O_{1s} равна соответственно $-524.4, -524.3$ eV. В PbO₂-III ее значение составляет -523.6 eV. В тетраоксиде свинца неэквивалентные атомы кислорода находятся в разном зарядовом состоянии, поэтому их уровни O_{1s} расположены на энергетической шкале в точках -523.9 и -523.6 eV. В фазе давления эта разница нивелируется до 0.1 eV.

По данным наших расчетов в ИК-спектре α -PbO будут активны колебания симметрии E_u с частотой ω , равной 240 cm^{-1} , интенсивностью I , равной 2179 km/mol (принято за 100%), и колебание симметрии A_{2u} с частотой 399 cm^{-1} и интенсивностью 621 km/mol (29%). В КР-спектре будут активны четыре колебания: симметрии E_g с частотами 80 и 418 cm^{-1} , симметрии B_g с частотой 345 cm^{-1} и A_{1g} с частотой 151 cm^{-1} , которое является самым интенсивным. Для монокристалла компоненты тензора интенсивности I_{ii} ($i = x, y, z$) имеют значения 100% в случае симметрии $A_{1g}, I_{xx} = I_{yy} = 65\%$ в случае B_g и $I_{xz} = I_{yz} = 13\%$ для E_g . Заметим, что в [115] определены всего две моды при 148 и 342 cm^{-1} .

В β -PbO наиболее интенсивное колебание симметрии B_{1u} (2977 km/mol , принято за 100%) имеет частоту 58 cm^{-1} . Ему отвечают смещения атомов свинца и кислорода в противоположных направлениях вдоль оси c . Два колебания симметрии B_{3u} приходятся на частоты 268 cm^{-1} (9%) и 323 cm^{-1} (11%). Наконец, колебание симметрии B_{2u} с частотой 399 cm^{-1} и интенсивностью 47% в точности совпадает со значением моды A_{2u} в α -фазе. В экспериментальном спектре наблюдались две полосы с частотными максимумами ниже расчетных. В КР-спектре активны 12 колебаний, из них самыми интенсивными будут моды симметрии A_g с частотами 140 cm^{-1} (полная интенсивность 100%), 280 cm^{-1} (97%), 364 cm^{-1} (25%), а также B_{1g} с частотой 389 cm^{-1} и относительной интенсивностью 12%. Наибольшие компоненты тензора интенсивности I_{ii} для трех частот симметрии A_g соответственно $I_{xx} = 83\%, I_{zz} = 100\%, I_{zz} = 31\%$. Также в КР-спектре активны низкочастотные колебания с малой интенсивностью B_{3g} — 55 cm^{-1} (51.7 cm^{-1} в [32]), B_{1g} — 70 cm^{-1} (71.3), B_{2g} — 86 cm^{-1} (87.3), A_g — 90 cm^{-1} (88.1) с отличными от нуля компонентами I_{ij} .

На рис. 3 приведены, рассчитанные нами, ИК- и КР-спектры β -PbO₂ и α -PbO₂. В тетрагональном диоксиде в ИК-спектре наиболее интенсивными являются колебания симметрии E_u с частотой 473 cm^{-1} (1550 km/mol , принято здесь за 100%) и симметрии A_{2u} с частотой 354 cm^{-1} (92%). Колебание симметрии E_u с частотой 204 cm^{-1} имеет интенсивность 953 km/mol . В α -PbO₂ для этой же области с частотой 203 cm^{-1} будет наблюдаться колебание симметрии B_{1u} интенсивностью 2616 km/mol . Наиболее заметные различия между кристаллическими фазами должны наблюдаться в области 250–450 cm^{-1} , где для α -PbO₂ разрешены колебания симметрии B_{3u} с частотой 394 cm^{-1} и симметрии B_{2u} с частотой 420 cm^{-1} .

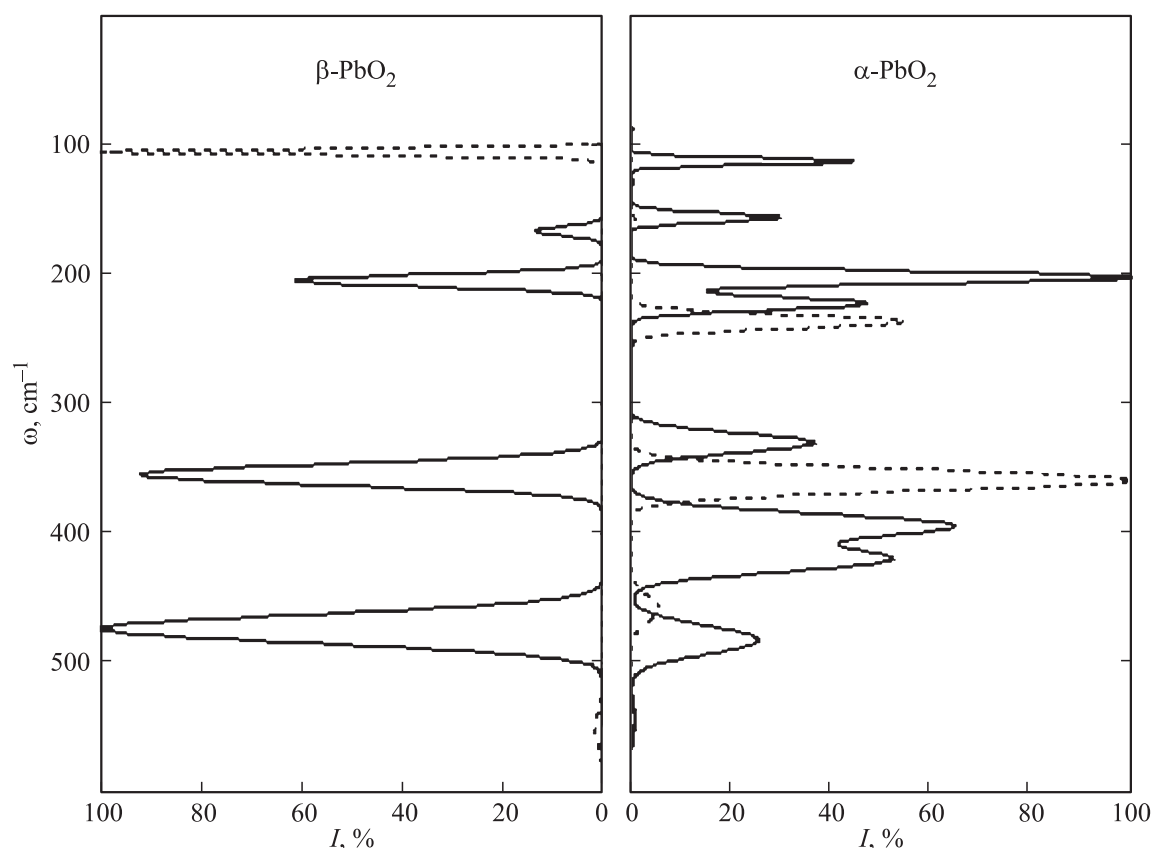


Рис. 3. Рассчитанные ИК- и КР-спектры (сплошная и пунктирная линии соответственно) для α - PbO_2 и β - PbO_2 .

Наиболее точные результаты по идентификации фаз диоксида можно получить из КР-спектров. В β - PbO_2 здесь будет активно всего одно интенсивное колебание симметрии B_{1g} с частотой 106 cm^{-1} и выраженной поляризацией yy . В α - PbO_2 в КР-спектре будет активно два колебания симметрии A_g с частотами 359 и 237 cm^{-1} с поляризацией zz . В фазе высокого давления PbO_2 -III в спектре комбинационного рассеяния следует ожидать появления трех полос с максимумами на 250 , 465 , 548 cm^{-1} с интенсивностями соответственно 54 , 100 и 73% .

В Pb_3O_4 для ИК-спектра в [76] наблюдались интенсивные полосы при частотах 282 , 322 , 378 , 449 и 530 cm^{-1} и слабая полоса на 154 cm^{-1} . Активными в ИК-спектрах будут 15 колебаний симметрии E_u , A_{2u} , наиболее интенсивными из которых являются полосы с частотами 310 cm^{-1} (4904 km/mol , принято за 100%) и 324 cm^{-1} (96%). Также заметную интенсивность (больше 30%) будут иметь колебания с частотами 288 , 360 , 398 и 440 cm^{-1} . Слабоинтенсивными ($\sim 10\%$) являются колебания с частотами 122 , 146 , 484 и 503 cm^{-1} . Для фазы давления Pb_3O_4 -III заметными в ИК-спектре будут колебания симметрии B_{1u} с частотой 232 cm^{-1} и относительной интенсивностью 100% , симметрии B_{3u} с частотами 250 cm^{-1} (30%) и 312 cm^{-1} (33%), а также симметрии B_{2u} с частотой 304 cm^{-1} (76%) — все в очень ограниченной области 230 – 320 cm^{-1} .

Динамический заряд атома Pb1 в Pb_3O_4 -I равен $3.76e$, и он больше чем $2.77e$ для Pb2 . Заряды атомов кислорода O1 и O2 отличаются не столь существенно: -2.30 и $-2.34e$. В самом интенсивном колебании с частотой 310 cm^{-1} принимают участие в основном атомы Pb1 и O1 , а в колебании с частотой 324 cm^{-1} — атомы Pb1 и O2 . Первое имеет выраженную поляризацию xu , а второе — поляризацию z . Для фазы давления Pb_3O_4 -III динамические заряды свинца равны $+3.85$ и $+3.00e$, а кислорода — -2.57 и $-2.37e$. В колебании с частотой 232 cm^{-1} будут принимать участие атомы Pb1 , O1 , и их амплитуда в направлении оси z будет в два раза больше, чем для атомов Pb2 , O2 . Во втором по интенсивности колебании симметрии B_{2u} будут участвовать преимущественно атомы Pb1 и O2 , и оно имеет поляризацию xu .

4. Заключение

В настоящей работе в рамках теории функционала плотности и теории Хартри–Фока в базисе локализованных орбиталей с помощью программного кода CRYSTAL14 выполнена полная оптимизация геометрии кристаллических оксидов свинца в различных фазовых состояниях, на основе которой затем вычислены упругие постоянные монокристаллов и механические характеристики поликристаллов, определены параметры анизотро-

пии, вычислены структура энергетических зон и спектры плотности состояний, а также частоты и интенсивности длинноволновых колебаний. Для описания поведения параметров структуры, упругости, электронного и колебательного спектров в условиях внешнего давления установлены параметры холодного уравнения состояния, выражающего зависимости энергии и давления от объема кристалла.

Вычисленные с помощью градиентного функционала РВЕ, гибридного функционала РВЕ0 и дисперсионной схемы РВЕ-D постоянные решетки и атомные позиции тетрагональных фаз α -PbO, β -PbO₂, Pb₃O₄-I, ромбических фаз α -PbO, α -PbO₂, Pb₃O₄-II и фаз давления PbO₂-I, PbO₂-III, Pb₃O₄-III находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, и отклонения объемов элементарных ячеек от экспериментально определенных не превышают 5%. По схеме Малликена установлены величины атомных зарядов, которые в единицах заряда электрона e для свинца равны +1.0 в монооксиде, +2.3 в диоксиде и +2.0, +1.1 для неэквивалентных в кристаллографическом отношении атомов в тетраоксиде. В фазах давления величины зарядов несколько меньше. Заселенности перекрывания электронных облаков атомов свинца и кислорода в тетраоксиде различаются для тетраэдров и октаэдров.

Упругие постоянные C_{ij} свидетельствуют о механической устойчивости всех кристаллических структур. Имеет место большая устойчивость по отношению к сжатию, чем к сдвигу. В тетрагональных оксидах отношение рассчитанных из упругих постоянных линейных сжимаемостей максимально для диоксида и минимально для монооксида, где коэффициенты сдвиговых деформаций, наоборот, велики. Слоистое устройство решетки монооксида обеспечивает ему отличные от других орторомбических кристаллов значения параметров сдвиговой деформации. Для поликристаллов объемный модуль сжатия всюду больше модуля сдвига. Усредненные по Хиллу значения модуля сжатия для монооксида сравнительно невелики: ~ 25 GPa, что характерно для диэлектриков. Для диоксида они составляют ~ 130 GPa, как для металлов, а в тетраоксиде — ~ 50 GPa, как для полупроводников. Такие же зависимости наблюдаются и для модуля Юнга. Твердость, скорости звука, температура Дебая также существенно выше в диоксиде, а коэффициент Пуассона — в тетрагональных монооксиде и тетраоксиде.

Для определения параметров уравнения состояния в форме Берча–Мурнагана и Виньета использовалась четырехпараметрическая модель зависимости полной энергии и трехпараметрическая модель зависимости давления от объема кристалла. Всюду получаются близкие результаты с равновесным значением модуля сжимаемости 28 GPa для монооксида, 120 GPa для диоксида и 54 GPa для тетраоксида. Показано, что модуль сжимаемости увеличивается с ростом давления, а его производная уменьшается. Параметр Грюнайзена слабо зависит от давления, а его равновесные значения свидетельствуют

о наличии эффектов ангармонизма, за исключением α -PbO₂, где он аномально мал. Рассчитанные из аппроксимации полиномом четвертой степени зависимости параметров решетки от давления линейные модули сжимаемости характеризуются сильной анизотропией.

Зонные спектры оксидов различаются устройством верхних валентных и нижних незанятых зон, что обусловлено характером гибридизации катионных и анионных состояний. В монооксиде самая верхняя заполненная зона на $\sim 55\%$ построена из p -состояний кислорода, а самая нижняя незанятая зона — на 90% из sp -состояний свинца. В диоксиде верхняя валентная зона является практически чисто анионной. В зоне незанятых состояний имеется разрыв в спектре энергий. Нижняя незанятая зона имеет смешанный катион-анионный характер, а следующая — катионный. В тетраоксиде в формировании верхней валентной зоны принимают участие атомы свинца с тетраэдрическим окружением, вклад которых составляет $\sim 35\%$, а в формировании нижних незанятых зон — атомы свинца с октаэдрическим ($\sim 35\%$) и тетраэдрическим ($\sim 25\%$) окружениями. Ширина непрямо́й запрещенной зоны равна 1.2 eV в тетрагональном и 2.2 eV в ромбическом монооксиде. В диоксиде для расчетов с функционалом РВЕ наблюдается перекрывание вблизи центра зоны Бриллюэна Γ нижней незанятой и верхней валентной зон как в полуметаллах. Этому участку энергий в плотности состояний $N(E)$ соответствует провал. Функционал РВЕ0 предсказывает ширину прямо́й запрещенной зоны 1.9 eV. В тетраоксиде ширина непрямо́й запрещенной зоны 1.6 eV, что на 0.1 eV меньше чем прямо́й. В монооксиде с ростом давления ширина непрямо́й запрещенной зоны уменьшается со скоростью 0.16 eV/GPa, а прямо́й — увеличивается со скоростью 0.13 eV/GPa.

Для задач идентификации кристаллических фаз вычислены частоты и интенсивности активных в ИК- и КР-спектрах длинноволновых мод. Показано, что в ИК-спектре тетрагональной фазы монооксида наиболее интенсивным будет колебание симметрии E_u с частотой 240 cm^{-1} , а в КР-спектре — колебание симметрии A_{1g} с частотой 151 cm^{-1} . В ромбическом монооксиде это будут колебания симметрии B_{1u} с частотой 58 cm^{-1} и симметрии A_g с частотой 140 cm^{-1} . В том и другом случае для этих фаз имеются колебания с близкими частотами, но разными интенсивностями.

Список литературы

- [1] M. Simon, R.A. Ford, A.R. Franklin, S.P. Grabowski, B. Menser, G. Much, A. Nascetti, M. Overdick, M.J. Powell, D.U. Wiechert. IEEE Transact. Nucl. Sci. **52**, 2035 (2005).
- [2] A.M. Madbouly, E.R. Atta. J. Environmental Protection **7**, 268 (2016).
- [3] M. Khanisani, H.A.A. Sidek. Adv. Mater. Sci. Eng. **2014**, 452830 (2014).
- [4] L. De Boni, E.C. Barbano, T.A. de Assumpção, L. Misoguti, L.R.P. Kassab, S.C. Zilio. Opt. Express **20**, 6844 (2012).

- [5] Z. Chen, Q. Yu, D. Liao, Z. Guo, J. Wu. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **23**, 1382 (2013).
- [6] S.A. Elawam, W.M. Morsi, H.M. Abou-Shady, O.W. Guirguis. *British J. Appl. Sci. Technology* **17**, 1 (2016).
- [7] S.D. Meshram, R.V. Rupnarayan, S.V. Jagtap, V.G. Mete, V.S. Sangawar. *Int. J. Chem. Phys. Sci. (IJCPS)* **4**, 83, (2015).
- [8] L. Li, Y. Hu, X. Zhu, D. Yanga, Q. Wang, J. Liu, R.V. Kumar, J. Yang. *Mater. Res. Bull.* **48**, 1700 (2013).
- [9] S. Li, W. Yanga, M. Chen, J. Gao, J. Kang, Y. Qi. *Materials Chem. Phys.* **90**, 262 (2005).
- [10] G. Lie, Z. Tang, G. Lie, T. Yang, X. Tang, L. Shao. *Adv. Mater. Res.* **354–355**, 246 (2012).
- [11] C.G. Poll, D.J. Payne. *Electrochimica Acta* **156**, 283 (2015).
- [12] A. Deepak, P. Shankar. *Nanosystem: Physics, Chemistry, Mathematics* **7**, 502 (2016).
- [13] P.B. Taunk, R. Das, D.P. Bisen, R.K. Tamrakar. *Optik* **127**, 6028 (2016).
- [14] H. Karami, M. Ghamooshi-Ramandi. *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 7553 (2013).
- [15] H. Harad. *J. Appl. Cryst.* **14**, 141 (1981).
- [16] A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, A.N. Baranov, N.N. Oleinikov, Yu.D. Tretyakov. *Russ. J. Inorganic Chem.* **46**, 1874 (2001).
- [17] K. Gavrichev, A. Bolshakov, D. Kondakov, A. Khoroshilov, S. Denisov. *J. Thermal Anal. Calorimetry* **92**, 857 (2008).
- [18] P. Garnier, J.F. Berar, G. Calvarin. *Mat. Res. Bull.* **14**, 1275 (1979).
- [19] U. Houssermann, P. Berastegui, S. Carlson, J. Haines, J. Leger. *Angew. Chem.* **113**, 4760 (2001).
- [20] H. Giefers, F. Porsch. *Physica B* **400**, 53 (2007).
- [21] B. Grocholski, S.-H. Shim, E. Cottrell, V.B. Prakapenka. *Am. Mineralogist* **99**, 170 (2014).
- [22] R.E. Dinnebier, S. Carlson, M. Hanfland, M. Jansen. *Am. Mineralogist* **88**, 996 (2003).
- [23] J. Haines, J. Leger, O. Schulte. *J. Physics: Condens. Matter* **8**, 1631 (1996).
- [24] L. Liu. *Phys. Chem. Minerals* **6**, 187 (1980).
- [25] P.B. Taunk, R. Das, D.P. Bisen, R.K. Tamrakar, N. Rathor. *Int. J. Adv. Res. Sci. Eng.* **4**, 01 (2015).
- [26] D.L. Perry, T.J. Wilkinson. *Appl. Phys. A* **89**, 77 (2007).
- [27] J. Pan, X. Zhang, Y. Sun, S. Song, W. Li, P. Wan. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 2059 (2016).
- [28] Y. Wang, Y. Xie, W. Li, Z. Wang, D.E. Giammar. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 8950 (2010).
- [29] H.A. Wriedt. *Bull. Alloy Phase Diagrams.* **9**, 106 (1988).
- [30] W.B. White, F. Dacheille, R. Roy. *J. Am. Ceramic Soc.* **44**, 170 (1961).
- [31] P. Garnier, J.F. Berar, G. Calvarin. *Mater. Res. Bull.* **14**, 1275 (1979).
- [32] D.M. Adams, A.G. Christy, J.H. Simon, M. Clark. *Phys. Rev. B* **46**, 11358 (1992).
- [33] J. Leciejewicz. *Acta Crystallogr.* **14**, 1304 (1961).
- [34] J. Leciejewicz. *Acta Crystallogr.* **14**, 66 (1961).
- [35] R. Hill. *J. Acta Crystallogr. C* **41**, 1281 (1985).
- [36] P. Canepa, P. Ugliengo, M. Alfredsson. *J. Phys. Chem. C* **116**, 21514 (2012).
- [37] X.H. Li, D. Pletcher, F.C. Walsh. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3879 (2011).
- [38] I. Petersson, E. Ahlberg, B. Berghult. *J. Power Sources* **76**, 98 (1998).
- [39] R. Hill. *Mat. Res. Bull.* **17**, 769 (1982).
- [40] A. Santoro, P. D'Antonio, S.M. Calder. *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1451 (1983).
- [41] S. Filatov, N. Bendeliani, B. Albert, J. Kopf, T. Dyuzeva, L. Lityagina. *Solid State Sci.* **7**, 1363 (2005).
- [42] P. D'Antonio, A. Santoro. *Acta Crystallogr. B* **36**, 2394 (1980).
- [43] D.O. Scanlon, A.B. Kehoe, G.W. Watson, M.O. Jones, W.I.F. David, D.J. Payne, R.G. Egdell, P.P. Edwards, A. Walsh. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 246402 (2011).
- [44] S.T. Gross. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1107 (1943).
- [45] M.K. Fayeck, J. Leciejew. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Band.* **336**, 104 (1966).
- [46] J.R. Gavarri, D. Weigel. *J. Solid State Chem.* **13**, 252 (1975).
- [47] J.R. Gavarri, D. Weigel, A.W. Hewat. *J. Solid State Chem.* **23**, 327 (1978).
- [48] W.H. Wang. *Progr. Mater. Sci.* **57**, 487 (2012).
- [49] S. Radhakrishnamn, M.N. Kamalasanacn, P.C. Mehendru. *J. Mater. Sci.* **18**, 1912 (1983).
- [50] R.C. Keezer, D.L. Bowman, J.H. Becker. *J. Appl. Phys.* **39**, 2062 (1968).
- [51] J. van den Broek. *Philips Res. Rep.* **22**, 36 (1967).
- [52] В.А. Корнейчук, Д.С. Недзветский, Н.Я. Чистякова, М.К. Шейнкман, *ФТТ* **21**, 2490 (1979).
- [53] В.А. Гайсин, Д.С. Недзветский, В.И. Филиппов, Н.Я. Чистякова, М.К. Шейнкман. *ФТТ* **21**, 2513 (1979).
- [54] В.А. Гайсин, Д.С. Недзветский, В.И. Филиппов, Н.Я. Чистякова, М.К. Шейнкман. *Оптика и спектроскопия* **48**, 775 (1980).
- [55] F. Lappe. *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1563 (1962).
- [56] И.П. Шапиро. *Оптика и спектроскопия* **4**, 256 (1958).
- [57] T. Arai. *J. Phys. Soc. Jpn* **15**, 916 (1960).
- [58] S. Kumar, M. Sharon, S.R. Jawelekar. *Ind. J. Chem. A* **28**, 752 (1989).
- [59] Y. Zhou, J. Long, Q. Gu, H. Lin, H. Lin, X. Wang. *Inorg. Chem.* **51**, 12594 (2012).
- [60] J.M. Thomas, M.J. Tricker. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **71**, 313 (1975).
- [61] S. Evans, J.M. Thomas. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **71**, 329 (1975).
- [62] G. Trinquiert, R. Hoffmann. *J. Phys. Chem.* **88**, 6697 (1984).
- [63] R.A. Evarestov, V.A. Veryazo. *Phys. Status Solidi B* **165**, 401 (1991).
- [64] H.J. Terpstra, R.A. de Groot, C. Haas. *Phys. Rev. B* **52**, 11690 (1995).
- [65] D.J. Payne, R.G. Egdell, D.S.L. Law, P. Glans, T. Learmonth, K.E. Smith, J. Guo, A. Walshe, G.W. Watson. *J. Mater. Chem.* **17**, 267 (2007).
- [66] J. Berashevich, O. Semeniuk, O. Rubel, J.A. Rowlands, A. Reznik. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 075803 (2013).
- [67] B. Thangaraju, P. Kaliannann. *Semicond. Sci. Technol.* **15**, 542 (2000).
- [68] M. Heinemann, H.J. Terpstra, C. Haas, R.A. de Groot. *Phys. Rev. B* **52**, 11740 (1995).
- [69] J.P. Pohl, G.L. Schlechtriemen. *J. Appl. Electrochem.* **14**, 521 (1984).
- [70] D.J. Payne, R.G. Egdell, G. Paolicelli, F. Offi, G. Panaccione, P. Lacovig, G. Monaco, G. Vanko, A. Walsh, G.W. Watson, J. Guo, G. Beamson, P.A. Glans, T. Learmonth, K.E. Smith. *Phys. Rev. B* **75**, 153102 (2007).
- [71] D.J. Payne, R.G. Egdell, D.S.L. Law, P.A. Glans, T. Learmonth, K.E. Smith, J.H. Guo, A. Walsh, G.W. Watson. *J. Mater. Chem.* **17**, 267 (2007).

- [72] D.J. Payne, G. Paolicelli, F. Offic, G. Panaccione, P. Lacovige, G. Beamson, A. Fondacaro, G. Monaco, G. Vankov, R.G. Egdell. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **169**, 26 (2009).
- [73] H.J. Terpstra, R.A. De Groot, C. Haas. *Phys. Chem. Solids.* **58**, 561 (1997).
- [74] M. Lashanizadegan, F. Mousavi, H. Mirzazadeh. *J. Ceram. Proc. Resw.* **17**, 586 (2016).
- [75] D.M. Adams, D.C. Stevens. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **11**, 1096 (1977).
- [76] G.L.J. Trettenhahn, G.E. Nauer, A. Neckel. *Vibrational Spectroscopy* **5**, 85 (1993).
- [77] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, Ph. D'Arco. *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, **114**, 1287 (2014).
- [78] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [79] C. Adamo, V. Barone. *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1997).
- [80] S. Grimme. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [81] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, K. Doll, N.M. Harrison, B. Civalleri, I.J. Bush et al. *CRYSTAL14 User's Manual*, Università di Torino, Torino (2014).
- [82] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, R.L. Martin. *J. Chem. Phys.* **123**, 174101 (2005).
- [83] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel. *Comp. Mat. Sci.* **29**, 165 (2004).
- [84] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner, Leipzig, (1928). P. 716.
- [85] A.Z. Reuss. *Angew. Math. Mech.* **49**, 49 (1929).
- [86] R. Hill. *Proc. Phys. Soc. (London)*. A **65**, 349 (1952).
- [87] Z. Wu, E. Zhao, H. Xiang, X. Hao, X. Liu, J. Meng. *Phys. Rev. B* **76**, 054115 (2007).
- [88] F. Mouhat, F. Coudert. *Phys. Rev. B* **90**, 224104 (2014).
- [89] P. Ravidran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson. *J. Appl. Phys.* **84**, 4891 (1998).
- [90] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao. *Int. J. Refractory Met. Hard Mater.* **33**, 93 (2012).
- [91] D. Schreiber. In: *Elastic constants and their measurement* / E. Schreiber, O.L. Andersen, N. Soga. McGraw-Hill, N.Y. (1973). P. 35–81.
- [92] В.Н. Беломестных. *Письма в ЖТФ* **30**, 14 (2004).
- [93] Q. Fana, Q. Wei, H. Yan, M. Zhang, Z. Zhang, J. Zhang, D. Zhang. *Comp. Mater. Sci.* **85**, 80 (2014).
- [94] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. *ФТТ* **58**, 1129 (2016).
- [95] F.J. Birch. *Geophys. Res.* **57**, 227 (1952).
- [96] A.K. Pandey. *Pharma Chem.* **1**, 78 (2009).
- [97] J. Shanker, B.P. Singh, K. Jitendra. *Condens. Matter Phys.* **12**, 205 (2009).
- [98] В.Н. Зубарев, В.Я. Ващенко. *ФТТ* **5**, 886 (1963).
- [99] A.B. Alchagirov, J.P. Perdew, J.C. Boettger, R.C. Albers, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* **63**, 224115 (2001).
- [100] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith. *J. Phys.: Condens. Matter.* **1**, 1941 (1989).
- [101] W.B. Holzapfel. *Rep. Progr. Phys.* **59**, 29 (1996).
- [102] Th. Strassle, S. Klotz, K. Kunc, V. Pomjakushin. *Phys. Rev. B* **90**, 014101 (2014).
- [103] C. Carteret, M. De La Pierre, M. Dossot, F. Pascale, A. Erba, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.* **138**, 014201 (2013).
- [104] J. Baima, M. Ferrabone, R. Orlando, A. Erba, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.* **138**, 014201 (2013).
- [105] L. Maschio, B. Kirtman, R. Orlando, M. Rerrat. *J. Chem. Phys.* **137**, 204113 (2012).
- [106] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rerrat, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.* **139**, 164102 (2013).
- [107] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rerrat, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.* **139**, 167101 (2013).
- [108] M. Ferrero, M. Rerrat, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.* **128**, 014110 (2008).
- [109] S. Salustro, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, Y. Noel, L. Maschio, R. Dovesi. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 21288 (2016).
- [110] S.I. Ranganathan, M. Ostojic-Starzewski. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 055504 (2008).
- [111] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnadi, C. Hoglund, I.A. Abrikosov, L. Hultman. *Phys. Rev. B* **79**, 122 (2009).
- [112] G.N. Greaves, A.L. Greer, R.S. Lakes, T. Rouxel. *Nature Mater.* **10**, 823 (2011).
- [113] W.B. White, F. Dachille, R. Roy. *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, 170 (1961).
- [114] J.R. Gavarri. *J. Solid State Chem.* **43**, 12 (1982).
- [115] K.R. Bullock, G.M. Trischan, R.G. Burrow. *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1283 (1983).