

# Структура и динамика чистых и смешанных флюоритов $\text{MeF}_2$ ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ )

© А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, В.А. Чернышев, М.Ю. Угрюмов, С.В. Котоманов

Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: Vladimir.Chernyshev@usu.ru

В рамках оболочечной модели в приближении парных потенциалов рассчитаны структура и динамика кристаллической решетки  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) под влиянием внешнего гидростатического сжатия (0–3.5 GPa). В этих кристаллах изучен структурный фазовый переход первого рода из кубической в орторомбическую фазу под воздействием давления. Исследовано влияние химического давления на кристалл  $\text{BaF}_2$  посредством моделирования смешанных кристаллов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_2$  и  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ . Как показали расчеты, метод суперъядер при моделировании смешанных кристаллов дает более низкое значение энергии на формульную единицу, чем метод виртуального кристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобразования E00-3.4-227 и гранта REC-005 (CRDF).

Интерес к исследованию флюоритов обусловлен широким применением этих материалов в различных областях физики и техники. Флюориты используются в качестве твердого электролита в электрических батареях [1], а также как оптические материалы [2,3]. Особое внимание к изучению флюоритов связано с использованием этих кристаллов с примесями ионов редкоземельных металлов (РЗМ) в сцинтилляторах. Физика процессов, происходящих в возбужденных состояниях примесных центров в кристаллах, требует знания электрон-фононного взаимодействия, определяющего время свечивания ловушек [3].

Некоторые флюориты ( $\text{PbF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ ) существуют в двух фазах (кубической  $\beta$ -фазе и орторомбической  $\alpha$ -фазе), которые можно переводить друг в друга с помощью внешнего давления и температуры. При этом кубическая  $\beta$ -фаза  $\text{PbF}_2$  является метастабильной. Исследование этого фазового перехода представляет практический интерес, так как подобный фазовый переход может произойти в эпитаксиальных пленках фторидов щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) при различии коэффициентов теплового расширения пленки и подложки [4]. Поэтому актуальными являются оценка критического давления фазового перехода и сравнение его со степенью деформации кристаллической структуры флюорита в пленке.

Смешанные кристаллы (твердые растворы) флюоритов используются для изменения положения линий люминесценции в спектре с помощью варьирования концентрации примеси [5]. Посредством изменения концентрации примеси можно менять структуру примесного центра (например, величина смещения примесного иона меди  $\text{Cu}^{2+}$  в смешанном кристалле  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}^{2+}$  зависит от концентрации  $x$  [6]).

Исследованию структуры и динамики кристаллической решетки флюоритов посвящен ряд теоретических работ. Первые расчеты структуры и динамики примесных РЗМ-ионов во флюоритах были выполнены в ра-

ботах [7–9]. Один из первых расчетов структуры ЩЗМ-флюоритов с дефектами в рамках оболочечной модели был проведен в [10]. Однако изучению орторомбической  $\alpha$ -фазы флюоритов посвящено мало работ. В [11] осуществлено экспериментальное и теоретическое исследование фононного спектра орторомбической фазы  $\text{PbF}_2$ , фононный спектр этой фазы в  $\Gamma$ -точке был рассчитан в рамках модели жестких ионов. В настоящее время отсутствует моделирование структурного фазового перехода из кубической в орторомбическую фазу во флюоритах под воздействием гидростатического давления, а также моделирование фононного спектра  $\alpha$ -фазы флюоритов в оболочечной модели. Кроме того, отсутствуют работы по моделированию смешанных кристаллов и расчету их фононного спектра.

Данная работа посвящена моделированию структурного фазового перехода из кубической в орторомбическую фазу во флюоритах под воздействием внешнего гидростатического сжатия, а также моделированию смешанных флюоритов в рамках оболочечной модели.

## 1. Модель расчета энергии кристалла

Параметры равновесной кристаллической структуры при воздействии внешнего гидростатического давления могут быть найдены путем минимизации энтальпии кристалла  $H = E + PV$  (где  $E$  — энергия кристаллической решетки,  $P$  — внешнее гидростатическое давление,  $V$  — объем элементарной ячейки кристалла). В оболочечной модели в приближении парных потенциалов энергия кристаллической решетки записывается в виде

$$E_{\text{lat}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,j \neq i} V_{i,j} + \frac{1}{2} \sum_i k_i |s_i|^2, \quad (1)$$

где индекс  $i$  пробегает по всем ионам элементарной ячейки, а индекс  $j$  — по всем ионам кристалла,  $k_i$  —

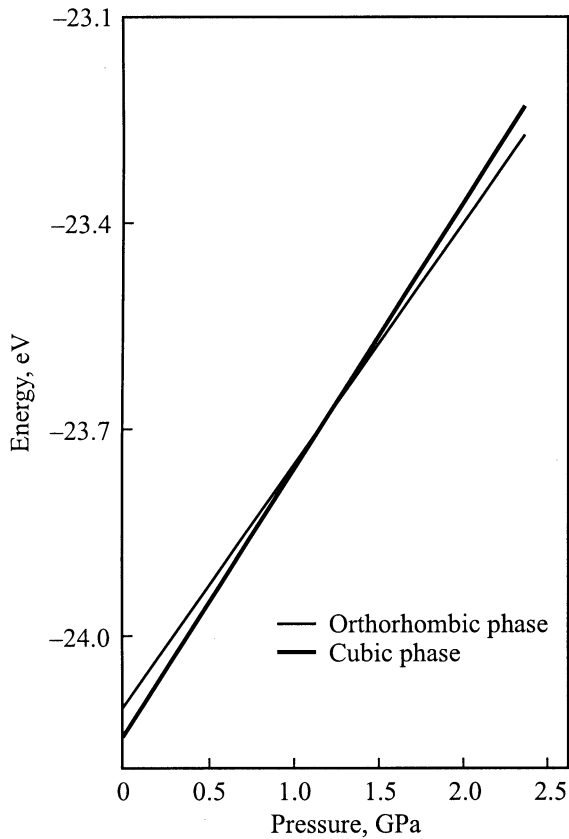


Рис. 1. Зависимость энергии элементарной ячейки  $\text{PbF}_2$  от давления.

константа взаимодействия остов–оболочка,  $\mathbf{s}_i$  — смещение оболочки  $i$ -го иона относительно остова. Парный потенциал межионного взаимодействия  $V_{i,j}$  имеет вид

$$V_{ik} = \frac{X_i X_j}{r} + \frac{Y_i X_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{s}_i|} + \frac{X_i Y_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{s}_j|} + \frac{Y_i Y_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j|} + C_{ij} \exp(-D_{ij}|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j|) - \lambda_{ij}/|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j|^6 + f_{ij}(r), \quad (2)$$

где  $X_i, Y_i$  — заряды остова и оболочки  $i$ -го иона соответственно ( $Z_i = X_i + Y_i$ ),  $r = |\mathbf{r}_{ij}|$  — расстояние между ядрами ионов. Выражение

$$f_{ij}(r) = -A_{ij} \exp(-B_{ij}r)/r \quad (3)$$

описывает близкодействующую экранировку электростатического взаимодействия остовов ионов, а функция

$$C_{ij} \exp(-D_{ij}|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j|) - \lambda_{ij} / |\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j|^6$$

близкодействующее отталкивание между оболочками ионов, записанное в форме потенциала Борна–Майера, и взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Параметры взаимодействия ( $C_{ij}, D_{ij}, \lambda_{ij}, k_i, A_{ij}, B_{ij}$ ) и методы их получения приведены в предыдущих работах [12,13].

## 2. Результаты и обсуждение

2.1. Структурный фазовый переход под воздействием давления. Кристаллы  $\text{PbF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , как уже отмечалось, существуют в кубической фазе (пространственная группа  $O_h^5$ ) — так называемой  $\beta$ -фазе — или в орторомбической фазе (пространственная группа  $D_{2h}^{16}$ ) — так называемой  $\alpha$ -фазе. Орторомбическая фаза характеризуется более высокой плотностью, более высоким координационным числом (9 в  $\alpha$ -фазе и 8 в  $\beta$ -фазе). Примитивная ячейка в  $\beta$ -фазе содержит четыре формульные единицы. При критическом давлении  $P_c$  происходит структурный фазовый переход из  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу. При еще более высоких давлениях в этих кристаллах происходит структурный фазовый переход в еще более низкосимметричную фазу с еще более плотной упаковкой [14,15]. В результате наших расчетов была получена зависимость энергии элементарной ячейки от давления для обеих фаз (рис. 1, 2). Аналогичный фазовый переход также предсказан нами в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . Результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными приведены в табл. 1. Зависимости параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки от давления для обеих фаз приведены на рис. 3–7. Нелинейность в зависимости объема элементарной ячейки от давления в орторомбической фазе можно связать с более плотной

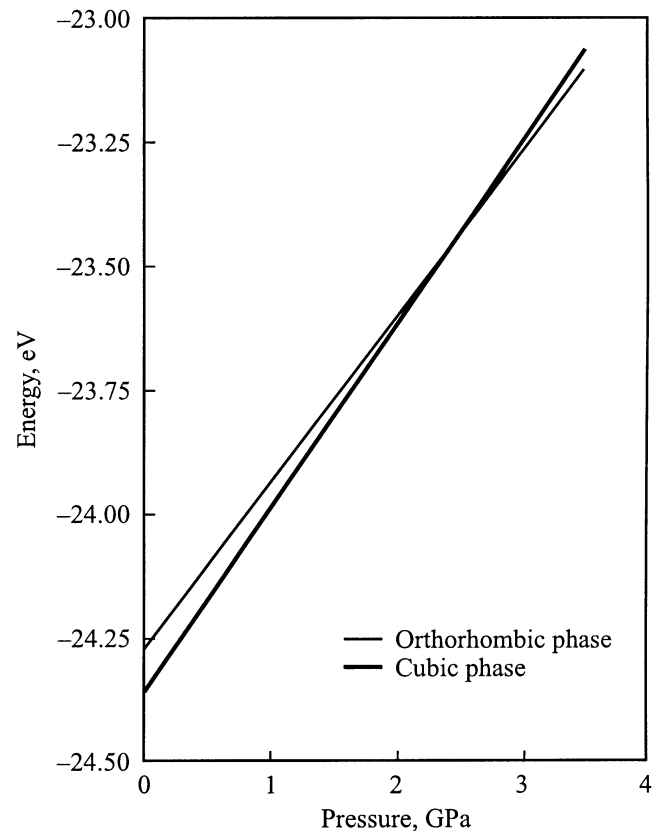
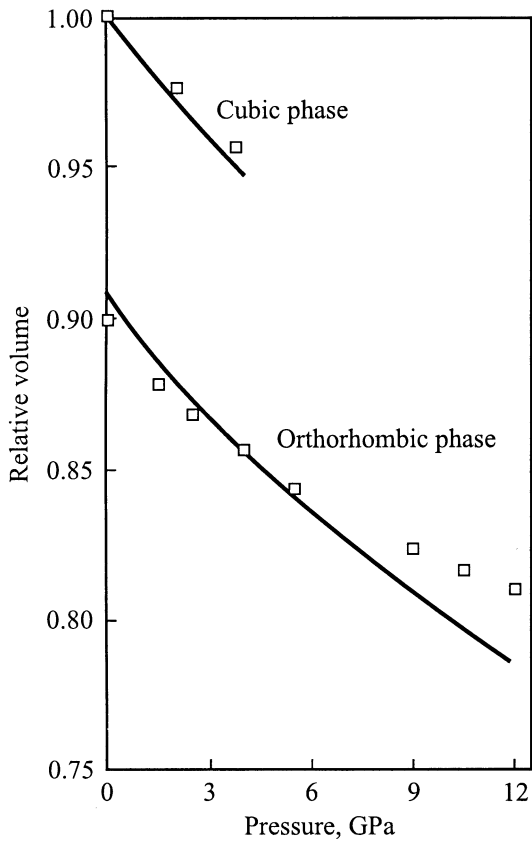
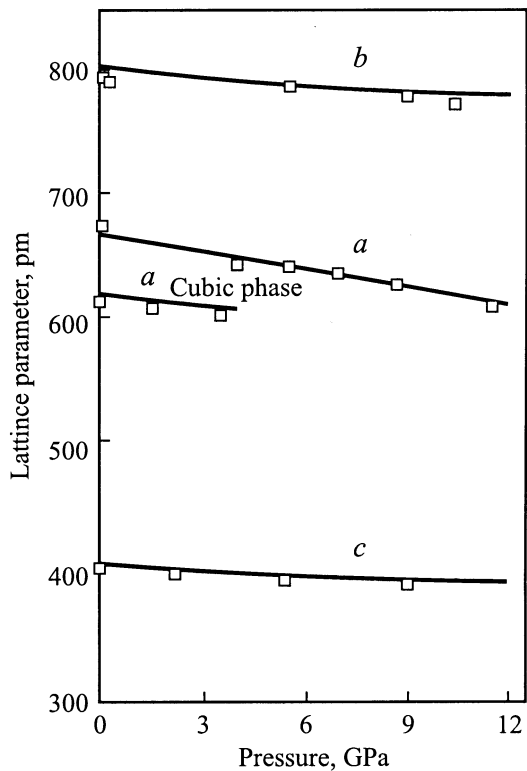


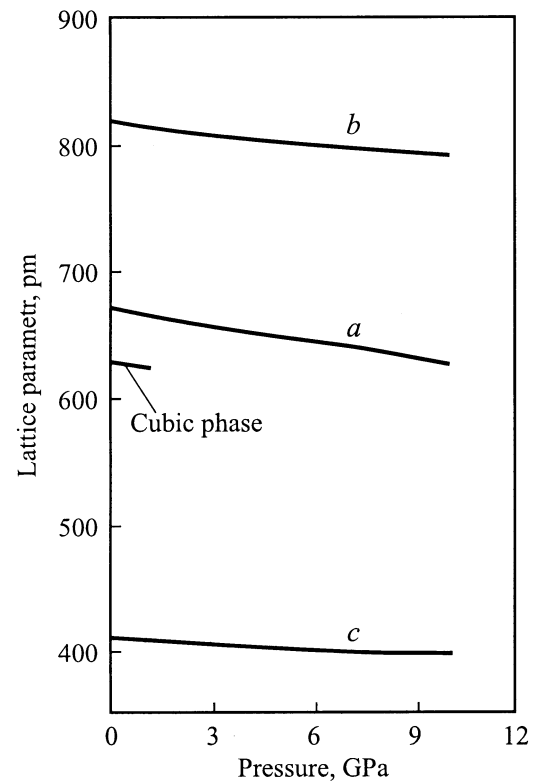
Рис. 2. Зависимость энергии элементарной ячейки  $\text{BaF}_2$  от давления.



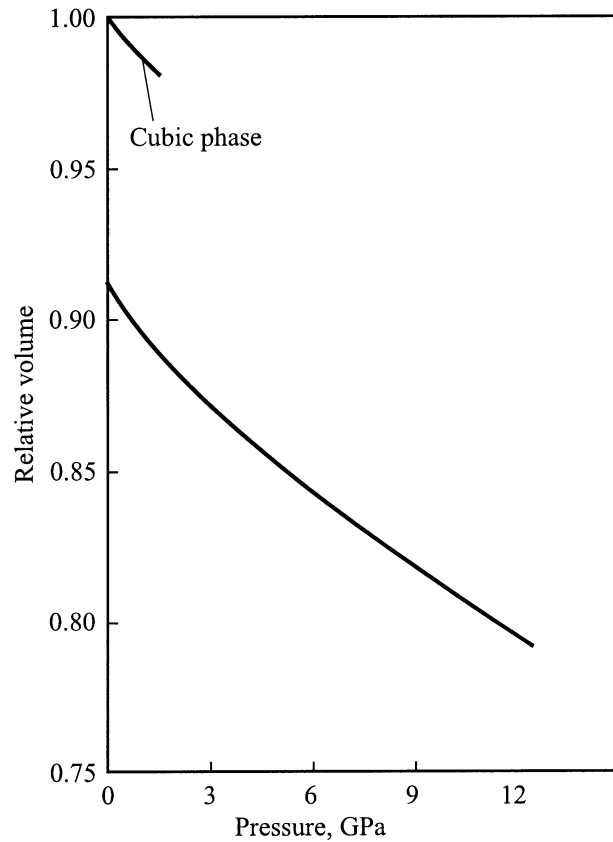
**Рис. 3.** Зависимость относительного объема элементарной ячейки  $\text{BaF}_2$  от давления. Точки — экспериментальные данные [14].



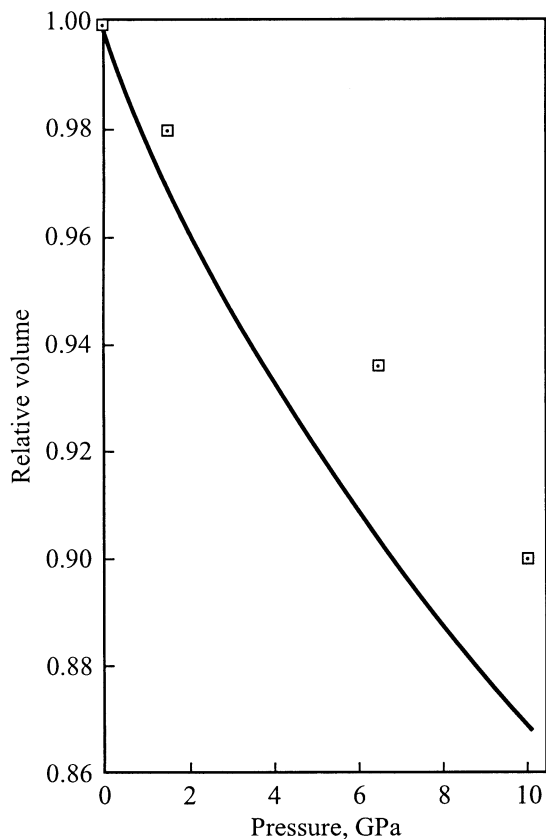
**Рис. 4.** Зависимость параметров элементарной ячейки  $\text{BaF}_2$  от давления. Точки — экспериментальные данные [14].



**Рис. 5.** Зависимость параметров элементарной ячейки  $\text{PbF}_2$  от давления.



**Рис. 6.** Зависимость относительного объема элементарной ячейки  $\text{PbF}_2$  от давления.



**Рис. 7.** Зависимость относительного объема элементарной ячейки орторомбической фазы  $PbF_2$  от давления. Точки — экспериментальные данные [15].

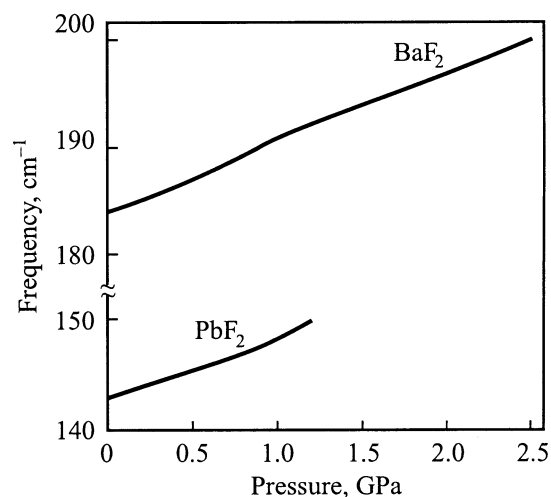
структурой этой фазы и более сильным короткодействующим взаимодействием. При фазовом переходе из  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу в исследуемых кристаллах  $MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) происходит уменьшение объема, приходящегося на одну формульную единицу, на 3.3–3.5%. Данный фазовый переход является фазовым переходом первого рода. Изменение объема элементарной ячейки  $\beta$ -фазы этих кристаллов при давлении, соответствующем давлению фазового перехода, приведено в табл. 1. Как видно из этой таблицы, изменение объема элементарной

**Таблица 1.** Критическое давление  $P_c$  и соответствующее ему изменение объема  $\beta$ -фазы кристаллов  $MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ )

Кристалл	$P_c$ , GPa		Изменение объема при $P_c$ , %	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Изменение объема в эпитаксиальной пленке [4], %
$BaF_2$	2.5	2.6 [14]	3.36	
$PbF_2$	1.3	0.48 [16]	1.84	
$SrF_2$	3.0		3.31	
$CaF_2$	2.9		2.67	

ячейки эпитаксиальной пленки  $CaF_2$  под воздействием кремниевой подложки близко к изменению объема, соответствующему давлению фазового перехода.

2.2. Изменение фононного спектра кристаллов  $BaF_2$  и  $PbF_2$  под влиянием давления. Исследуемые кристаллы  $MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) являются суперионными проводниками [1,17]. В этих кристаллах при температуре выше критической происходит разупорядочение анионной подрешетки. В фононном спектре кубической фазы кристаллов присутствуют моды, в которых участвуют только анионы ( $F_{2g}$ -мода, активная в комбинационном рассеянии), и моды, в которых участвуют как катионы, так и анионы (дипольно-активная  $F_{1u}$ -мода). Исследования фононного спектра флюоритов проводятся довольно давно [16,18]. Согласно экспериментальным данным [17], в ряду кристаллов  $MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) температура перехода в суперионное состояние пропорциональна частоте  $F_{1u}$ -моды. Влияние давления на суперионную проводимость связано с изменением частоты фононов, определяющей процесс активационного перескока [19]. Нами была исследована зависимость частот  $F_{2g}$ - и  $F_{1u}$ -мод в  $\Gamma$ -точке от гидростатического давления (рис. 8–10). Как видно из расчетов, частоты фононных мод увеличиваются с давлением. Поэтому можно предположить, что под воздействием давления температура перехода в суперионное состояние в этих кристаллах возрастет.



**Рис. 8.** Зависимость частоты  $F_{1u}$ -моды от давления.

2.3. Влияние химического давления на кристалл  $BaF_2$ . Влияние химического давления на кристалл  $BaF_2$  исследовалось путем моделирования смешанных кристаллов  $Ba_{1-x}Ca_xF_2$  и  $Ba_{1-x}Sr_xF_2$ , в которых часть ионов  $Ba^{2+}$  изовалентно замещена ионами меньшего радиуса. Расчеты были выполнены двумя методами: методом виртуального кристалла и методом суперъячеек. В рамках метода виртуального кристалла параметры

**Таблица 2.** Разность значений энергии кристаллической решетки (на формульную единицу), рассчитанных методом суперъячеек и методом виртуального кристалла (meV), для смешанных кристаллов

$x, \%$	$Ba_{1-x}Ca_xF_2$	$Ba_{1-x}Sr_xF_2$
25	-84.7	-28.2
50	-127.7	-40.2
75	-108.1	-32.5

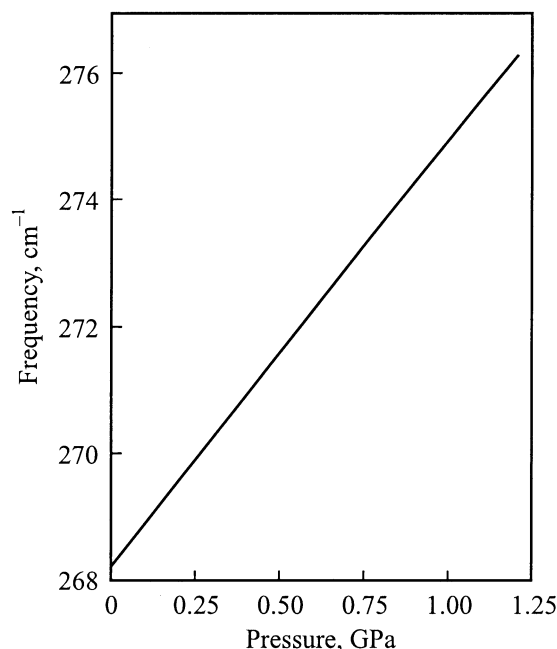
парного взаимодействия записываются в виде

$$A_{CaBa-F}(x) = (1-x)A_{Ba-F} + xA_{Ca-F}, \quad (4)$$

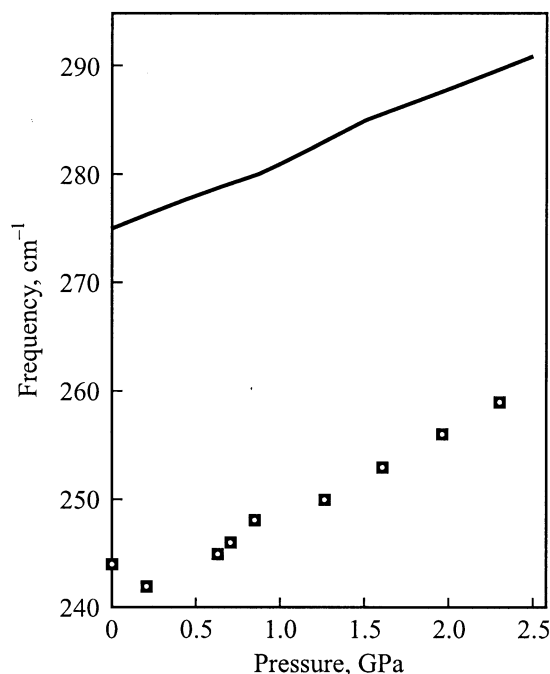
где  $A$  — параметр парного взаимодействия,  $A_{CaBa}$  — параметр для узла кристаллической решетки, в котором с вероятностью  $x$  находится Ca и с вероятностью  $(1-x)$  находится Ba.

Метод суперъячеек заключается в замене части ионов данного сорта в элементарной ячейке кристалла ионами другого сорта. Поскольку при этом теряется трансляционная симметрия кристалла, элементарную ячейку необходимо увеличить по тем направлениям постоянной решетки, вдоль которых трансляционная симметрия оказалась нарушенной, в такое число раз, чтобы кристалл с расширенной элементарной ячейкой сохранил трансляционную симметрию. Поэтому данный метод можно использовать только для некоторых значений концентрации примеси  $x$ , а требование сохранения трансляционной симметрии кристалла не позволяет проводить расчеты для кристаллов с неупорядоченным распределением ионов примеси по кристаллической решетке. В рамках заданной симметрии при данной концентрации примеси зачастую возможно несколько типов распределения ионов примеси в примитивной ячейке кристалла. Все эти типы соответствуют одной величине энергии элементарной ячейки. Нами были проведены расчеты энергии элементарной ячейки смешанного кристалла  $Ba_{1-x}Ca_xF_2$  ( $Ba_{1-x}Sr_xF_2$ ) методом виртуального кристалла и методом суперъячеек при концентрациях примеси  $x = 0.25, 0.5, 0.75$ . Как показали эти расчеты (табл. 2), метод суперъячеек дает более низкое значение энергии на формульную единицу, чем метод виртуального кристалла.

В заключение можно отметить, что используемая нами для расчета энергии кристалла оболочечная модель в приближении парных потенциалов позволила достаточно хорошо описать структурный фазовый переход в ряде фторидов  $MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ), получить фоновый спектр этих кристаллов под давлением, а также смоделировать структуру смешанных кристаллов  $Ba_{1-x}Ca_xF_2$  и  $Ba_{1-x}Sr_xF_2$ . Согласно нашим расчетам, в кристаллах  $PbF_2$  и  $BaF_2$  при структурном фазовом переходе из  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу объем, приходящийся на одну формульную единицу, уменьшился на 3.5%. предска-



**Рис. 9.** Зависимость частоты  $F_{2g}$ -моды от давления в кубической фазе  $PbF_2$ .



**Рис. 10.** Зависимость частоты  $F_{2g}$ -моды от давления в кубической фазе  $BaF_2$ . Точки — экспериментальные данные [16].

зан аналогичный фазовый переход в кристаллах  $CaF_2$  и  $SrF_2$ .

Согласно нашим расчетам, метод суперъячеек при моделировании смешанных кристаллов дает более низкое значение энергии кристаллической решетки, чем метод виртуального кристалла.

## Список литературы

- [1] Ю.И. Гуревич, Ю.И. Харкац. УФН **136**, 4, 693 (1982).
- [2] K. Kawano, R. Nakata. Proc. of the 1st Asia-Pacific EPR/ESR Symp. Hong Kong (1997). P. 423.
- [3] C.W.E. van Eijk. 10th Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth Transitional-Metal Ions / Ed. A.I. Ryskin, V.F. Masterov. Proc. SPIE 2706, 158 (1996).
- [4] N.S. Sokolov, N.L. Yakovlev. Ibid. P. 57.
- [5] K. Kawano, H. Akahane, R. Nakata, M. Sumita. J. Alloys Compounds **221**, 218 (1995).
- [6] В.А. Уланов, М.М. Зарипов, В.А. Шустов, И.И. Фазлижанов. ФТТ **40**, 3, 445 (1998).
- [7] Б.З. Малкин. ФТТ **11**, 5, 1208 (1969).
- [8] З.И. Иваненко, Б.З. Малкин. ФТТ **11**, 7, 1859 (1969).
- [9] Ю.К. Воронько, А.Л. Ларионов, Б.З. Малкин. Опт. и спектр. **40**, 1, 86 (1976).
- [10] S.R.A. Catlow. Solid State Phys. **9**, 1845 (1976).
- [11] А.В. Баженов, И.С. Смирнова, Т.Н. Фурсова, М.Ю. Максимук, А.Б. Кулаков, И.К. Бдикин. ФТТ **42**, 1, 40 (2000).
- [12] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. Спектроскопия кристаллов. Наука, Л. (1989). С. 274.
- [13] А.Г. Гусев, В.Г. Мазуренко, А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. ФТТ **36**, 5, 1437 (1994).
- [14] J.M. Leger, J. Haines, A. Atouf, O. Schulte. Phys. Rev. **B52**, 18, 13 247 (1995).
- [15] J. Haines, J.M. Leger, O. Schulte. Phys. Rev. **B57**, 13, 7551 (1998).
- [16] J.R. Kessler, E. Monberg, M. Nikol. J. Chem. Phys. **60**, 12, 5057 (1974).
- [17] Физика суперионных проводников / Под ред. М.В. Саламона. Зинатне, Рига (1982). 315 с.
- [18] R.J. Elliott, W. Hayes, W.G. Kleppmann, A.J. Rushworth, J.F. Ryan. Proc. Roy. Soc. (Lond.) **A360**, 317 (1978).
- [19] P.C. Allen, D. Lazarus. Phys. Rev. **B17**, 4, 1913 (1978).