

УДК 538.911; 538.913  
DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-4-138-143

## Фононный спектр $MeF_2$ ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) в кубической и орторомбической фазах: *ab initio* расчет

В. А. Чернышев, В. С. Рюмшин

Уральский федеральный университет  
Екатеринбург, Россия

### Аннотация

В рамках МО ЛКАО подхода с использованием гибридных DFT функционалов, учитывающих вклад нелокального обмена в формализме Хартри – Фока, проведено исследование кристаллической структуры и фононного спектра кристаллов  $MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) как в кубической, так и в орторомбической фазе. Определены частоты и типы фундаментальных колебаний, активных в ИК и КР. Расчеты проводились в программе CRYSTAL14, предназначенной для моделирования периодических структур в рамках МО ЛКАО подхода.

### Ключевые слова

фононные спектры, *ab initio* расчеты, гидростатическое сжатие

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, проект № 3.9534.2017/8.9. При расчетах был использован суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН

### Для цитирования

Чернышев В. А., Рюмшин В. С. Фононный спектр  $MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) в кубической и орторомбической фазах: *ab initio* расчет // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 4. С. 138–143. DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-4-138-143

## Phonon Spectrum $MeF_2$ ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) Cubic and Ortho Phase: *ab initio* Calculation

V. A. Chernyshev, V. S. Ryumshin

Ural Federal University  
Ekaterinburg, Russian Federation

### Abstract

Crystal structure and phonon spectrum of  $MeF_2$  crystals ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) in both cubic and orthorhombic phases have been investigated. The investigation have been done within the framework of the MO LCAO approach, using hybrid DFT functionals that take into account the contribution of nonlocal exchange in the Hartree – Fock formalism. The frequencies and types of IR and Raman modes are determined. Calculations were carried out in the program CRYSTAL14, designed to simulate periodic structures within the MO LCAO approach.

### Keywords

phonon spectra, *ab initio* calculations, hydrostatic pressure

### Acknowledgements

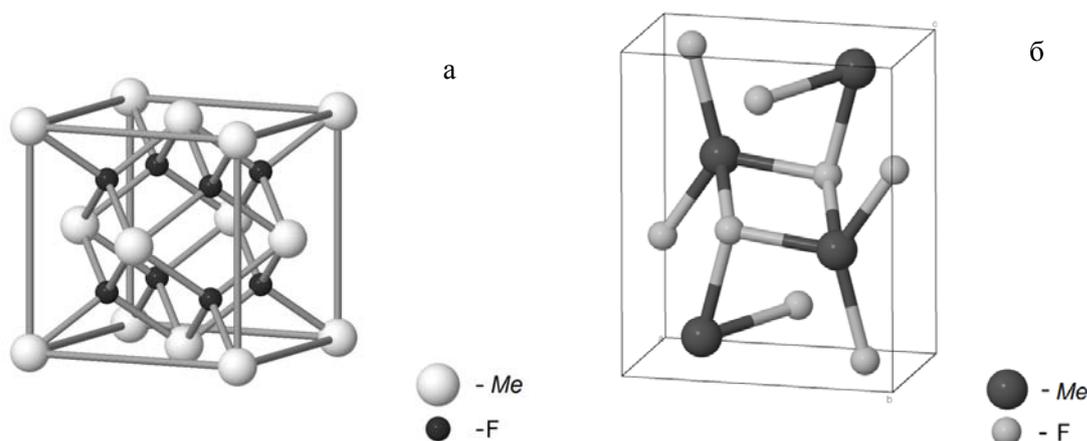
This study was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project no. 3.9534.2017/8.9). Supercomputer “Uran” of IMM UB RAS was used in the calculations

### For citation

Chernyshev V. A., Ryumshin V. S. Phonon Spectrum  $MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) Cubic and Ortho Phase: *ab initio* Calculation. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 4, p. 138–143. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-4-138-143

© В. А. Чернышев, В. С. Рюмшин, 2018

Интерес к флюоритам обусловлен их разнообразным применением, в частности как оптических материалов при активации редкоземельными ионами [1]. Под влиянием давления флюориты переходят из кубической ( $\beta$ -) в орторомбическую ( $\alpha$ -) фазу [2; 3] (рис. 1, 2), в связи с этим представляет интерес исследование фононного спектра этих материалов как в кубической, так и в орторомбической фазе из первых принципов. *Ab initio* расчеты были проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP [4], учитывающим как локальный, так и нелокальный (в формализме Хартри – Фока) обмен. С использованием гибридных функционалов удается хорошо описывать энергетическую зонную структуру и упругие свойства решетки соединений с ионной и ионно-ковалентной связью [5; 6]. Расчеты проводились в программе CRYSTAL14<sup>1</sup>, предназначенной для моделирования периодических структур в рамках МО ЛКАО подхода. Для *Me* были использованы псевдопотенциалы DURAND и HAYWSC, доступные на сайте программы CRYSTAL. Для F был использован полноэлектронный базисный набор TZVP-типа [7]. В орторомбической фазе задавалась ориентация осей  $P_{nma}$  (возможные ориентации подробно рассмотрены в [8]). Фононные моды в  $\Gamma$ -точке:  $\Gamma = 6A_g(R) + 3B_{1g}(R) + 6B_{2g}(R) + 3B_{3g}(R) + 3A_u + 6B_{1u}(IR) + 3B_{2u}(IR) + 6B_{3u}(IR)$ . Из них три моды –  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$  – акустические.



Структура кубической (а) и орторомбической (б) фазы  $MeF_2$   
Structure of the cubic (a) and orthorhombic (b) phases

При расчетах удалось хорошо воспроизвести постоянные решетки кубической и орторомбической фаз  $MeF_2$  (табл. 1, 2). Расчет дает несколько завышенное значение постоянной решетки для  $MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr, Ba$ ) и при этом несколько заниженное для  $PbF_2$  (см. табл. 1).  $PbF_2$  обладает большей степенью ковалентности, чем  $MeF_2$ . Возможно, увеличив в гибридном функционале долю обмена в формализме Хартри – Фока, удастся получить еще более точное описание его кристаллической структуры. Отметим, что, согласно экспериментальной работе [3],  $PbF_2$  при нормальных условиях существует в орторомбической фазе, при повышении температуры переходит в кубическую фазу. Поэтому расчет кристаллической структуры  $PbF_2$  проведен при  $P = 0$  ГПа (см. табл. 2). Согласно расчетам, ширина запрещенной зоны в орторомбической фазе близка к кубической (табл. 3). Расчеты предсказывают для орторомбической фазы  $MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr, Ba$ ) прямую  $\Gamma$ - $\Gamma$  зону. Согласие частот фундамен-

<sup>1</sup> <http://www.crystal.unito.it/index.php>

тальных колебаний для кубической фазы  $MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr, Ba$ ) (табл. 4) удовлетворительное. Результаты расчета упругих постоянных для орторомбической фазы приведены в табл. 5. Для орторомбической фазы был рассчитан фононный спектр в  $\Gamma$ -точке, определены интенсивности ИК и КР мод, из анализа рассчитанных векторов смещений охарактеризовано участие ионов в моде (табл. 6). Моды  $B_{2u}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{3g}$  и  $A_u$  мода, не активная ни в ИК, ни в КР, характеризуются трансляционным движением ионов. В высокочастотной  $A_g$  моде движение фтора F2 также трансляционное.

Таблица 1

Постоянные решетки (кубическая фаза), Å

Table 1

Lattice constants (cubic phase), Å

CaF <sub>2</sub>		SrF <sub>2</sub>		BaF <sub>2</sub>		PbF <sub>2</sub>	
Расчет	Эксперимент [8]	Расчет	Эксперимент [8]	Расчет	Эксперимент [8]	Расчет	Эксперимент [9]
5,48	5,44	5,81	5,78	6,25	6,18	5,89	5,92

Таблица 2

Постоянные решетки (орторомбическая фаза), Å

Table 2

Lattice constants (orthorhombic phase), Å

	CaF <sub>2</sub>		PbF <sub>2</sub>	
	Расчет ( $P = 8$ ГПа)	Эксперимент [2] ( $P = 10,95$ ГПа)	Расчет ( $P = 0$ ГПа)	Эксперимент [3] ( $P = 0$ ГПа)
A	5,75	5,72	6,38	6,44
B	3,48	3,46	3,83	3,90
C	6,88	6,85	7,64	7,65

Таблица 3

Ширина запрещенной зоны, эВ

Table 3

Bandgap energy, eV

	CaF <sub>2</sub>		SrF <sub>2</sub>		BaF <sub>2</sub>	
	Расчет	Эксперимент [10]	Расчет	Эксперимент [10]	Расчет	Эксперимент [10]
Куб.	12,33	12,10	11,13	11,25	10,43	10,57
Орто	13,00 ( $P = 12$ ГПа)		10,9 ( $P = 8$ ГПа)		9,72 ( $P = 3,5$ ГПа)	

Частоты фундаментальных колебаний (кубическая фаза),  $cm^{-1}$ 

Таблица 4

Fundamental frequencies (cubic phase),  $cm^{-1}$ 

Table 4

	CaF <sub>2</sub>		SrF <sub>2</sub>		BaF <sub>2</sub>	
	Расчет	Эксперимент [11; 12]	Расчет	Эксперимент [11; 12]	Расчет	Эксперимент [11; 12]
F <sub>1u</sub>	305	268	232	227	194	189
F <sub>2g</sub>	331	325	281	255	243	246

Упругие постоянные, ГПа. Орторомбическая фаза

Таблица 5

Elastic constants, GPa. Orthorhombic phase

Table 5

	C <sub>11</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>23</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>55</sub>	C <sub>66</sub>
CaF <sub>2</sub> (P = 12 ГПа)	215,2	228,4	97,9	103,2	115,9	266,1	45,9	71,5	75,4
PbF <sub>2</sub> (P = 2 ГПа)	114,3	125,2	57,8	58,4	64,7	147,0	10,1	30,6	39,7

Частоты фундаментальных колебаний,  
орторомбическая фаза  $MeF_2$ ,  $cm^{-1}$ 

Таблица 6

Fundamental frequencies (orthorhombic phase),  $cm^{-1}$ 

Table 6

Тип	Частота		Интенсивность		Ионы-участники
	CaF <sub>2</sub>	PbF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	PbF <sub>2</sub>	
ИК-моды					
B <sub>1u</sub>	165	69	76	84	F1, F2, Me
	285	143	232	788	F1, F2 <sup>S</sup> , Me
	329	173	252	198	F1 <sup>S</sup> , F2 <sup>S</sup> , Me <sup>W</sup>
	402	272	0,14	212	F1 <sup>S</sup> , F2 <sup>S</sup> , Me <sup>W</sup>
	460	340	449	38	F1 <sup>S</sup> , F2, Me
B <sub>2u</sub>	286	125	584	1232	F1, F2 <sup>S</sup> , Me (трансл.)
	391	275	403	127	F1 <sup>S</sup> , F2, Me (трансл.)
B <sub>3u</sub>	192	91	126	367	F1, F2 <sup>S</sup> , Me
	317	145	728	747	F1, F2 <sup>S</sup> , Me
	336	205	5	123	F1, F2 <sup>S</sup> , Me
	383	221	86	0.6	F1 <sup>S</sup> , F2, Me
	476	384	25	15	F1 <sup>S</sup> , F2, Me

Окончание табл. 6

Тип	Частота		Интенсивность						Ионы-участники
	CaF <sub>2</sub>	PbF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>			PbF <sub>2</sub>			
КР-моды									
			<i>I</i> <sub>tot</sub>	<i>I</i> <sub>par</sub>	<i>I</i> <sub>perp</sub>	<i>I</i> <sub>tot</sub>	<i>I</i> <sub>par</sub>	<i>I</i> <sub>perp</sub>	
A <sub>g</sub>	172	66	366	251	114	916	898	18	F1 <sup>S</sup> , F2, Me <sup>S</sup>
	235	98	281	184	97	29	25	4	F1, F2, Me
	257	162	1000	792	208	356	343	13	F1, F2 <sup>S</sup> , Me
	300	192	711	407	304	1000	930	70	F1, F2 <sup>S</sup> , Me
	397,5	262	764	452	312	385	253	132	F1, F2, Me <sup>W</sup>
	454	281	800	471	329	346	202	144	F1, F2 <sup>W</sup> , Me
B <sub>1g</sub>	195	62	95	54	41	69	39	30	F1, F2, Me <sup>S</sup> (трансл.)
	256	175	686	392	294	128	73	55	F1, F2 <sup>S</sup> , Me (трансл.)
	431	279	47	27	20	47	27	20	F1 <sup>S</sup> , F2, Me (трансл.)
B <sub>2g</sub>	269	123	990	566	424	1,61	0,92	0,69	F1, F2, Me
	310	140	270	154	116	298	170	128	F1 <sup>W</sup> , F2, Me
	340	205	95	54	41	68	39	29	F1, F2 <sup>S</sup> , Me
	376	238	203	116	87	370	211	159	F1, F2 <sup>S</sup> , Me
	398,2	267	160	91	69	4,54	2,60	1,94	F1 <sup>S</sup> , F2, Me <sup>W</sup>
	459	344	196	112	84	17,14	9,79	7,34	F1 <sup>S</sup> , F2, Me <sup>W</sup>
B <sub>3g</sub>	166	54	592	338	254	23	13	10	F1, F2, Me <sup>S</sup> (трансл.)
	287	206	101	58	43	229	131	98	F1 <sup>W</sup> , F2 <sup>S</sup> , Me <sup>W</sup> (трансл.)
	420	295	978	559	419	124	71	53	F1 <sup>S</sup> , F2 <sup>W</sup> , Me <sup>W</sup> (трансл.)
«Молчащая» мода									
A <sub>u</sub>	111	30							F1 <sup>S</sup> , F2, Me <sup>S</sup> (трансл.)
	266	183							F1, F2 <sup>S</sup> , Me (трансл.)
	385	241							F1 <sup>S</sup> , F2 <sup>W</sup> , Me (трансл.)

Примечание. При  $P = 12$  ГПа для CaF<sub>2</sub> и  $P = 2$  ГПа для PbF<sub>2</sub>. Интенсивность ИК-мод – в км/моль, КР-мод – в отн. ед. В последнем столбце «S» – сильное, «W» – слабое смещение иона в моде.

На уровне теории DFT/V3LYP в рамках МО ЛКАО подхода удается описать структуру и динамику решетки флюоритов MeF<sub>2</sub> как в кубической, так и в орторомбической фазе.

### Список литературы / References

1. Vilejshikova E. V., Loiko P. A., Rachkovskay G. E., Zakharevich G. B., Yumashev K. V. Up-conversion luminescence in oxyfluoride glass-ceramics with PbF<sub>2</sub>:(Yb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, RE<sup>3+</sup>) (RE = Tm, Ho, or Er) nanocrystals. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2016, vol. 83, no. 5, p. 1–7.
2. Dorfman S. M., Jiang F., Mao Z., Kubo A., Meng Y., Prakapenka V. B., Duffy T. S. Phase transitions and equations of state of alkaline earth fluorides CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, and BaF<sub>2</sub> to Mbar pressures. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, p. 174121.
3. Haines J., Leger J. M., Schhulite O. High-pressure isosymmetric phase transition in orthorhombic lead fluoride. *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57, no. 13, p. 7551–7555.
4. Becke A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, no. 7, p. 5648–5652.

5. **Басалаев Ю. М., Гордиенок Н. И.** Энергетическая зонная структура кристаллов Be-(C, Si, Ge, Sn)-N<sub>2</sub> // Изв. вузов. Физика. 2017. Т. 60, вып. 5. С. 140–146.  
**Basalaev Yu. M., Gordienok N. I.** Energy band structure of Be-(C, Si, Ge, Sn)-N<sub>2</sub> crystals. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika*, 2017, vol. 60, no. 5, p. 140–146. (in Russ.)
6. **Корабельников Д. В., Журавлев Ю. Н.** Ab initio исследование упругих свойств хлоратов и перхлоратов // ФТТ. 2016. Т. 58, вып. 6. С. 1129–1134.  
**Korabelnikov D. V., Zhuravlev Yu. N.** Ab initio investigations of the elastic properties of chlorates and perchlorates. *Fiz. Tverd. Tela*, 2016, vol. 58, no. 6, p. 1129–1134. (in Russ.)
7. **Peintinger M. F., Oliveira D. V., Bredow T.** Consistent Gaussian Basis Sets of Triple-Zeta Valence with Polarization Quality for Solid-State Calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 2013, vol. 34, p. 451–459.
8. **Баженов А. В., Смирнова И. С., Фурсова Т. Н., Максимук М. Ю., Кулаков А. Б., Бдикин И. К.** Спектры оптических фононов монокристаллов PbF<sub>2</sub> // ФТТ. 2000. Т. 42, вып. 1. С. 40–48.  
**Bazhenov A. V., Smirnova I. S., Fursova T. N., Maksimuk M. Yu., Kulakov A. B., Bdi-kin I. K.** Optical phonon spectra of PbF<sub>2</sub> single crystals. *Fiz. Tverd. Tela*, 2000, vol. 42, no. 1, p. 40–48. (in Russ.)
9. **Ахе J. D.** Long-wave lattice dynamics of the fluorine structure. *Phys. Rev.*, 1965, vol. 139, no. 4a, p. 1215–1220.
10. **Жуков В. П., Зайнуллина В. М.** Расчеты из первых принципов электронной структуры кристаллов типа флюорита (CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> и PbF<sub>2</sub>) с френкелевскими дефектами. Анализ оптических и транспортных свойств // ФТТ. 1998. Т. 40, вып. 11. С. 2019–2025.  
**Zhukov V. P., Zainullina V. M.** First-principles calculations of the electronic structure of fluorite-type crystals (CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, and PbF<sub>2</sub>) containing Frenkel defects. Analysis of optical and transport properties. *Fiz. Tverd. Tela*, 1998, vol. 40, no. 11, p. 2019–2025. (in Russ.)
11. **Denham P., Field G. R., Morse P. L. R., Wilkinson G. R., Price W. C.** Optical and dielectric properties and lattice dynamics of some fluorite structure ionic crystals. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1970, vol. 317, no. 1528, p. 55–77.
12. **Lownders R. P.** Anharmonicity in the alkaline earth fluorides. *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, 1971, vol. 4, no. 18, p. 3083–3094.

Материал поступил в редколлегию  
Received  
05.10.2018

#### Сведения об авторах / Information about the Authors

**Чернышев Владимир Артурович**, кандидат физико-математических наук, доцент, Уральский федеральный университет (ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия)

**Vladimir A. Chernyshev**, Candidate of Science (Physics and Mathematics), Docent, Ural Federal University (19 Mira Str., Ekaterinburg, 620002, Russian Federation)

vladimir.chernyshev@urfu.ru

**Рюмшин Виталий Сергеевич**, студент, Уральский федеральный университет (ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия)

**Vitaliy S. Ryumshin**, Student, Ural Federal University (19 Mira Str., Ekaterinburg, 620002, Russian Federation)

krios\_two@mail.ru