

*На правах рукописи*



**Федорова Татьяна Петровна**

**Фононные спектры и термодинамические функции  
кристаллов  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) и  
 $\text{MeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{U}, \text{Pu}, \text{Th}, \text{Np}$ ) со структурой флюорита  
в модели подрешеток**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Барнаул 2010

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,  
**Поплавной Анатолий Степанович**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
**Попов Валерий Андреевич,**

доктор физико-математических наук, профессор  
**Крашенинин Виктор Иванович.**

Ведущая организация: ОСП «Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова  
Томского государственного университета»,  
г. Томск

Защита состоится 24 ноября 2010 г. в 12.00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет» по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова

Автореферат разослан «    » октября 2010

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук



Романенко В.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Многие кристаллы со структурой флюорита относятся к суперионным проводникам. Суперионные проводники, также называемые твердыми электролитами или быстро-ионными проводниками, являются твердыми веществами, которые проявляют ионную проводимость аналогично расплавам солей. Известными суперионными проводниками являются кристаллы фторидов щелочно-земельных металлов (Ca, Sr, Ba), а также Cd и Pb, в которых носителями заряда являются анионы  $F^-$ . Эти суперионные проводники находят широкое применение в различных областях физики и техники, в частности для создания источников тока, электрохимических сенсоров и датчиков. В твердых растворах оксидов металлов  $MeO_2$  ( $Me = U, Pu, Th, Np$ ) ток создается отрицательными ионами (анионами) кислорода. Твердые электролиты на основе оксидных металлов относятся к высокотемпературным электролитам. При комнатной температуре твердые электролиты на основе оксидных металлов проявляют свойства обычного изолятора. Данные кристаллы особенно интересны в практическом применении, так как являются материалом для ТВЭЛ (тепловыделяющих элементов) в ядерных реакторах.

Суперионная проводимость кристаллов изучалась различными как теоретическими, так и экспериментальными методами. Исследовались многие механизмы, приводящие к суперионной проводимости: разупорядочение в подрешетках, ангармонизм, смягчение мод, поляронный и вибронный механизмы, особенности химического связывания анионов и катионов. Однако, до настоящего времени так и не ясно, какой из механизмов является преобладающим. Очевидно, что существование суперионной проводимости во многом зависит от структурных особенностей материала. Суперионные кристаллы состоят, как минимум, из двух подрешеток и именно ионы подрешеток осуществляют суперионную проводимость. По этой причине важной задачей является исследование различных явлений в суперионных кристаллах, связанных с поведением отдельных подрешеток, в частности, динамики решетки и подрешеток, вкладов подрешеток в термодинамику кристалла. Из сказанного вытекает актуальность темы диссертации.

**Целью** настоящей работы является изучение динамики решетки суперионных кристаллов со структурой флюорита, установление общих закономерностей в формировании фононных спектров кристаллов и подрешеток, и их проявлений в физических и физико-химических свойствах, а также вычисление на этой основе термодинамических величин. Для ее достижения необходимо решить следующие **задачи**:

- развить метод вычисления фононных спектров кристаллов и подрешеток и соответствующих плотностей состояний, термодинамических функций кристаллов и факторов Дебая-Валлера; создать соответствующее программное обеспечение;

- выполнить расчеты фононных спектров и плотностей состояний кристаллов  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) и  $\text{MeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{U}, \text{Pu}, \text{Th}, \text{Np}$ ) со структурой флюорита; сопоставить их с доступными литературными данными;

- выполнить расчеты фононных спектров и плотностей состояний соответствующих подрешеток с целью установления их различной роли в суперионной проводимости;

- определить вклад подрешеток в колебательные состояния кристалла с помощью разложения кристаллических векторов поляризации по подрешеточным;

- вычислить термодинамические функции, факторы Дебая-Валлера, и сопоставить их с экспериментальными данными;

- на основе полученных результатов установить зависимость параметров фононных спектров, термодинамических функций от состава соединений.

**Научная новизна** выполненной работы заключается в том, что:

- практически реализован метод вычисления фононных спектров, плотностей состояний кристаллов со структурой флюорита и их подрешеток;

- установлено сходство плотностей состояний кристаллов и подрешеток в случае существенного различия масс анионов и катионов;

- предложен и реализован новый метод вычисления факторов Дебая-Валлера на основе плотностей состояний подрешеток.

**Научные положения**, выносимые на защиту:

1. Метод вычисления фононных спектров, плотностей состояний сложных кристаллов и их подрешеток для выявления особенностей фононных спектров, обусловленных «скрытой» симметрией подрешеток, нахождения фононных ветвей с преобладающим вкладом колебаний какой-либо подрешетки.
2. Впервые предложен и реализован практически метод вычисления факторов Дебая-Валлера на основе плотностей состояний подрешеток для кристаллов с существенно различающимися массами атомов в подрешетках.
3. Установлены закономерности изменения фононных спектров, термодинамических функций в рядах соединений  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ),  $\text{MeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{U}, \text{Pu}, \text{Th}, \text{Np}$ ) со структурой флюорита, в частности обнаружено сходство фононных плотностей состояний кристаллов и подрешеток в случае существенного различия масс анионов и катионов.

**Научная значимость работы** состоит в том, что разработаны новые подходы к исследованию колебательных спектров, термодинамических функций кристаллов с подрешетками, впервые определены фононные спектры подрешеток и плотности состояний соединений  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) и  $\text{MeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{U}, \text{Pu}, \text{Th}, \text{Np}$ ), а также вклады подрешеток в колебательные состояния кристалла, вычислены факторы Дебая-Валлера с помощью метода подрешеток, который значительно упрощает данную задачу.

**Практическая значимость работы** состоит в том, что разработанные в диссертации подходы к исследованию колебательных свойств кристаллов с

подрешетками позволяют установить новые особенности в их физических и физико-химических свойствах, в частности обусловленные дополнительной симметрией подрешеток. Созданное программное обеспечение может использоваться при исследовании колебательных спектров и термодинамических свойств различных сложных кристаллических соединений.

**Достоверность полученных результатов** обусловлена использованием апробированных и хорошо зарекомендовавших себя методов теории динамики решетки, обладающих достаточным уровнем точности. Полученные результаты находятся в удовлетворительном качественном и количественном согласии с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными. Сформулированные выводы являются физически обоснованными и логически связанными с полученными результатами.

**Личный вклад** автора состоит в практической реализации метода подрешеток и вычислении с помощью созданного программного обеспечения фононных спектров кристаллов и подрешеток, соответствующих спектров плотности состояний, вкладов подрешеток в колебательные состояния кристалла, термодинамических функций, в том числе факторов Дебая-Валлера для всех изучаемых соединений. Идея исследования, постановка задач, анализ результатов обсуждались совместно с научным руководителем.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2007), Международной школе-семинаре "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах", (Барнаул, 2006, 2007, 2008, 2010), Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2008, 2010), Международной научной конференции «Актуальные проблемы радиофизики» (Томск, 2008, 2010), Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2009), Уральской Международной зимней школе по физике полупроводников (Екатеринбург-Новоуральск, 2010), Международной конференции «Физика твердого тела» (Усть-Каменогорск, 2010), Международной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния» (Киев, 2010).

**Публикации:** по теме диссертации опубликованы 15 работ, в том числе 5 статей в журналах из списка ВАК, 10 статей в сборниках научных трудов и тезисов докладов на научных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 216 наименований. Общий объем диссертации составляет 140 страниц, работа содержит 24 таблицы и 41 рисунок.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** представлен аналитический обзор методов вычисления фононных спектров кристаллов, при этом наибольшее внимание уделено феноменологическим моделям силового взаимодействия между структур-

ными элементами кристаллической решетки. На этой основе делается выбор модели Борна-Майера-Хаггинса для исследования колебательных состояний кристаллов с решеткой флюорита, а также и подрешеток этих кристаллов. Эта модель наиболее проста в реализации и чувствительна к ошибочным экспериментальным данным, что очень важно при исследовании рядов соединений, среди которых имеются как достаточно хорошо, так и слабо изученные кристаллы. При описании методов вычисления факторов Дебая-Валлера подчеркнуто, что в общем случае необходимо определять векторы поляризации, в то время как для кубических решеток Браве достаточно знать только плотность состояний.

**Вторая глава** посвящена изложению основных принципов метода подрешеток, в том числе приведены способы представления кристалла через систему подрешеток. Выделение подрешеток в сложных соединениях имеет смысл по той причине, что их число и сочетание определяют физико-химические свойства кристаллов. Наиболее важным аспектом, связанным с представлением кристаллических структур совокупностью подрешеток, является их симметрия. В этой главе описан общий метод построения сложных кристаллографических структур как совокупности вложенных друг в друга подрешеток Браве.

К простейшим кристаллам с различающимися подрешетками Браве относятся объекты исследования диссертационной работы фториды щелочноземельных металлов ( $\text{CaF}_2$ ) и оксиды элементов из группы актинидов ( $\text{UO}_2$ ) с решеткой флюорита.

Соединения со структурой флюорита кристаллизуются в ГЦК решетку (рис. 1а), при этом катионы занимают позиции в узлах ГЦК подрешетки с параметром  $a$ :  $\mathbf{a}_1^{(L)} = (0, a/2, a/2)$ ,  $\mathbf{a}_2^{(L)} = (a/2, 0, a/2)$ ,  $\mathbf{a}_3^{(L)} = (a/2, a/2, 0)$ ; а анионы находятся в узлах  $\mathbf{a}_1^{(S)} = (a/2, 0, 0)$ ,  $\mathbf{a}_2^{(S)} = (0, a/2, 0)$ ,  $\mathbf{a}_3^{(S)} = (0, 0, a/2)$  простой кубической подрешетки с параметром  $a/2$ , сдвинутой относительно катионной подрешетки на четверть пространственной диагонали куба  $\mathbf{c}^{(S)} = (a/4, a/4, a/4)$ . Таким образом, кристалл с данной структурой можно рассматривать как построенный из двух различающихся подрешеток: катионы образуют гранецентрированную (ГЦК) подрешетку, в которую вставлена простая кубическая (ПК) решетка анионов.

Обратимся к первым зонам Бриллюэна (ЗБ) катионной и анионной подрешеток в кристаллах со структурой флюорита. Примитивные вектора параллельных переносов (ПВП) обратной решетки по отношению к кристаллической (в единицах  $2\pi/a$ ) запишутся как  $\mathbf{b}_1^{(L)} = (-1, 1, 1)$ ,  $\mathbf{b}_2^{(L)} = (1, -1, 1)$ ,  $\mathbf{b}_3^{(L)} = (1, 1, -1)$ ; ПВП обратной решетки для анионной подрешетки в тех же единицах:  $\mathbf{b}_1^{(S)} = (2, 0, 0)$ ,  $\mathbf{b}_2^{(S)} = (0, 2, 0)$ ,  $\mathbf{b}_3^{(S)} = (0, 0, 2)$ . Объем первой ЗБ кристалла со структурой флюорита в 2 раза меньше объема первой ЗБ анионной подрешетки. На рис. 1б приведены обе эти ЗБ с обозначенными симметричными точками и линиями.

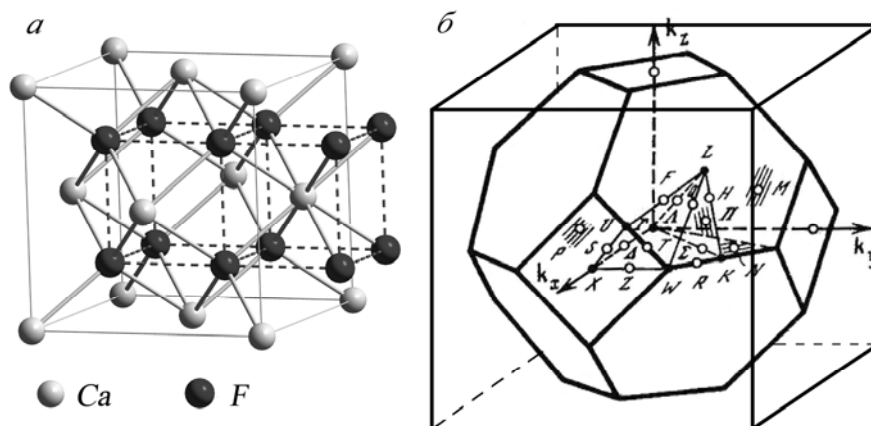


Рис. 1. (а) – структура флюорита; (б) – ЗБ решетки  $\text{CaF}_2$  (кубооктаэдр) и подрешетки F (куб)

В параграфе 3 обсуждается специфика колебательных спектров сложных кристаллических структур, составленных из подрешеток. Трансляционные квазивырождения возникают при условии, если объем примитивной ячейки подрешетки меньше объема примитивной ячейки кристалла, и такие вырождения находятся путем свертывания фононных ветвей, относящихся к подрешеткам в ЗБ кристалла. Заметим, что такая процедура применялась ранее только при анализе спектров сложных кристаллов, являющихся кристаллохимическими аналогами высокосимметричных структур. Подчеркнем то обстоятельство, что в общем случае свертывание спектров происходит в подрешеточных блоках, а не всего фононного спектра некоторой базовой симметричной решетки, как это имеет место в сверхструктурах. При этом ЗБ подрешеток могут относиться к разным системам Бравэ и их объемы могут иметь разные отношения с объемом ЗБ кристалла, так что процедура свертывания спектров может оказаться достаточно нетривиальной. Изложенный подход является более общим и применимым к любым сложным соединениям, составленным из подрешеток. Квазивырождения могут быть также обусловлены более высокой, чем кристаллическая, точечной симметрией подрешеток. Такие квазивырождения устанавливаются путем разложения неприводимых представлений кристаллографических групп подрешеток по неприводимым представлениям группы симметрии кристалла. Что касается величины расщепления в областях квазивырождений, то она будет тем меньше, чем больше разница атомных масс подрешеток и чем меньше силовые постоянные взаимодействия подрешеток. Последний случай наиболее интересен при наличии мягкой моды, отвечающей фазовому переходу, обусловленному смещением какой-либо из подрешеток относительно других. Закономерности формирования фононных спектров кристаллов с подрешетками можно увидеть уже на одномерной модели, которая приведена в качестве примера.

В **третьей главе** представлен обзор физических и физико-химических свойств кристаллов фторидов щелочно-земельных металлов (Ca, Sr, Ba), а также Cd и Pb, которые относятся к суперионным проводникам. Флюориты  $\text{MeF}_2$  (Me = Ca, Cd, Sr, Pb, Ba) представляют специфический интерес из-за их кубической структуры, кроме того, они имеют достаточно широкое практи-

ческое применение. Для технологического использования кристаллов интенсивно исследуются их оптические свойства, в том числе в фоновой области спектра.

В случае  $\text{MeF}_2$  подрешетка фтора становится разупорядоченной при некоторой температуре перехода  $T_c$ , тогда как другая подрешетка — металла (Me) — искажается незначительно. Температура диффузионного перехода  $T_c$  определяется как температура более низкая, чем температура плавления  $T_m$ , причем при  $T_c$  наблюдается максимальное значение теплоемкости.

Во втором параграфе этой главы приведены результаты теоретико-группового исследования симметрии нормальных колебаний кристаллической решетки, а также подробно описан метод, используемый нами для вычисления фононных спектров.

Расчет динамической матрицы проводился в модели жестких ионов, которая в условиях ограниченного числа экспериментальных данных оказывается наиболее полезной, т.к. дает хотя и приближенный, но качественно правильный вид фононного спектра при использовании небольшого числа параметров. Кроме того, именно модель жестких ионов является простейшей моделью, учитывающей ионный характер химической связи.

В качестве модели межйонного взаимодействия был выбран потенциал в форме Борна-Майера-Хаггинса:

$$\varphi(\nu\mu) = \varphi(r_{\nu\mu}) = \frac{Z_\nu Z_\mu e^2}{r_{\nu\mu}} + A_{\nu\mu} \exp\left(-\frac{r_{\nu\mu}}{\rho_{\nu\mu}}\right) - \frac{C_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}, \quad (1)$$

где  $Z_\mu$  — эффективный заряд иона типа  $\mu$  в единицах заряда электрона  $e$ ;  $A_{\nu\mu}$ ,  $\rho_{\nu\mu}$ ,  $C_{\nu\mu}$  — параметры модели. Первое слагаемое соответствует кулоновскому взаимодействию  $\varphi^{(C)}(r_{\nu\mu})$ , а другие — блискодействующему взаимодействию между ионами  $\varphi^{(R)}(r_{\nu\mu})$ .

Вклад дальнедействующих сил в динамическую матрицу вычислялся по методу Эвальда. Короткодействующая часть динамической матрицы была вычислена в приближении центральных сил, которые описываются блискодействующим отталкиванием между ионами в форме Борна-Майера и взаимодействием Ван-дер-Ваальса (второе и третье слагаемые в формуле (1) соответственно).

Вычисленная динамическая матрица в случае структуры флюорита ( $r = 3$ ) имеет размерность  $9 \times 9$  и может быть записана в виде блоков трехмерных матриц  $\{D_{\alpha\beta}^{(L)}(\nu\mu|\mathbf{k})\} = \mathbf{D}_{\nu\mu}$ , каждый из которых отвечает определенному типу атомов или взаимодействию между ними:

$$\mathbf{D}^{(L)}(\mathbf{k}) = \left\| \begin{array}{c|c|c} \mathbf{D}_{11} & \mathbf{D}_{12} & \mathbf{D}_{13} \\ \hline \mathbf{D}_{21} & \mathbf{D}_{22} & \mathbf{D}_{23} \\ \hline \mathbf{D}_{31} & \mathbf{D}_{32} & \mathbf{D}_{33} \end{array} \right\|, \quad (2)$$

где блок  $\mathbf{D}_{11}$  отвечает атомам металла, двумерный блок — атомам фтора; блоки  $\mathbf{D}_{12}$ ,  $\mathbf{D}_{13}$ ,  $\mathbf{D}_{21}$ ,  $\mathbf{D}_{31}$  — взаимодействию металла и фтора. Двумерный блок представляет собой динамическую матрицу простой кубической решетки,



составленную атомами фтора, с удвоенной элементарной ячейкой. При этом в точке L ЗБ кристалла  $D_{22} = D_{33}$ ,  $D_{23} = D_{32} = 0$ . Таким образом, в этой точке для подрешетки фтора имеет место вырождение фоновых ветвей, обусловленное «свертыванием» ветви из ЗБ кислорода в ЗБ кристалла. В модели «замороженных» подрешеток  $D_{12} = D_{13} = D_{21} = D_{31} = 0$ , но это не означает, что исключается взаимодействие металла и фтора, взаимодействие между ними входит через силовые матрицы  $\Phi \begin{pmatrix} h^{(L)} \\ \mu\mu \end{pmatrix}$  в диагональных элементах динамической матрицы. Фактически при «замораживании» подрешеток взаимодействие металл-фтор учитывается в первом порядке теории возмущений, второй порядок учитывается при «размораживании» — учете недиагональных элементов  $D_{12}$ ,  $D_{13}$ ,  $D_{21}$ ,  $D_{31}$ . Дальнейшие вычисления фоновых спектров кристалла и подрешеток выполнены в изложенной модели.

Проведен также анализ вкладов колебаний подрешеток в спектр кристалла. Для этого были вычислены векторы поляризации, отвечающие колебаниям кристалла и подрешеток. Чтобы определить вклады в колебания кристаллической решетки каждой из подрешеток, динамическая матрица записывалась в базисе векторов поляризации подрешеток. Результаты соответствующих вычислений для  $\text{PbF}_2$  представлены в таблице 1. Обозначения частот в таблице даны на рис. 2.

Для каждого кристалла приведены фоновые спектры, плотности состояний, температурные зависимости факторов Дебая-Валлера, теплоемкости, энтропии и свободной энергии, а также фоновые спектры и плотности состояний их подрешеток и вклады векторов поляризации подрешеток в колебательные состояния кристалла. Проводится сопоставление теоретических спектров кристаллов и термодинамических функций с экспериментом, а также с теоретическими данными других авторов, при их наличии.

Приведем в качестве примера результаты для  $\text{PbF}_2$ . На рис. 2 в центральной части приведен фоновый спектр кристалла  $\text{PbF}_2$ . Светлыми и темными кружками и крестиками обозначены экспериментальные данные по нейтронному рассеянию для  $\text{PbF}_2$  [1]. В правой части рисунка представлены фоновые спектры подрешетки фтора (точечные линии) в «замороженной» подрешетке металла и подрешеток металлов в «замороженной» подрешетке фтора (сплошные линии). «Замораживание» означает обращение в ноль смещений соответствующей подрешетки. В фоновом спектре подрешетки фтора в точке L ЗБ имеет место вырождение частот, обусловленное «свертыванием» ветвей из ЗБ фтора в ЗБ кристалла. «Размораживание» подрешеток и взаимодействие их колебаний приводит к снятию вырождения, однако, как это видно из центральной части рисунка, соответствующие расщепления невелики, особенно для соединений с существенно различающимися массами анионов и катионов. В фоновых спектрах подрешеток отсутствуют акустические ветви, поскольку условия их реализации выполняются для полной динамической матрицы, а не ее отдельных блоков.

Сравнение фоновых спектров кристаллов (центральная часть рисунка) со спектрами подрешеток (правая часть рисунка) показывает, что оптические ветви кристаллов чрезвычайно близки к спектрам подрешетки фтора в «замороженной» подрешетке металла. В левой части рис. 2 приведены плотности фоновых частот кристалла и подрешеток металла и фтора. Кристаллическая плотность представлена жирной линией, подрешетки металла – тонкой, а фтора – точечной. Из рисунка видно, что в высокочастотной части плотность фоновых частот кристалла оказывается достаточно близкой к плотности частот подрешетки фтора, а в низкочастотной основные особенности кристаллической плотности частот коррелируют с особенностями плотности частот подрешетки металла.

Для спектров кристаллов на рис. 2 в точке  $\Gamma$  наблюдаются:  $\omega_A$  — трехкратно вырожденная акустическая частота, равная 0;  $\omega_{TO1}$  — двукратно вырожденная поперечная и  $\omega_{LO1}$  — однократно вырожденная продольная оптические ИК активные частоты;  $\omega_2$  — трехкратно вырожденная оптическая частота, активная в КР спектре. На линиях  $\Lambda$  и  $\Delta$  частично снимается вырождение для ветвей, соответствующих акустическим колебаниям и колебаниям, активным в КР: частота  $\omega_2$  разделяется на  $\omega_{TO2}$  (двукратно вырожденная) и  $\omega_{LO2}$  (однократно вырожденная). Таким образом, для направлений  $\Lambda$  и  $\Delta$  наблюдаются 6 фоновых ветвей. Вдоль линии  $\Sigma$  полностью снимается вырождение для всех поперечных колебаний, в результате в фоновом спектре можно видеть максимальное для данного кристалла число ветвей, равное 9.

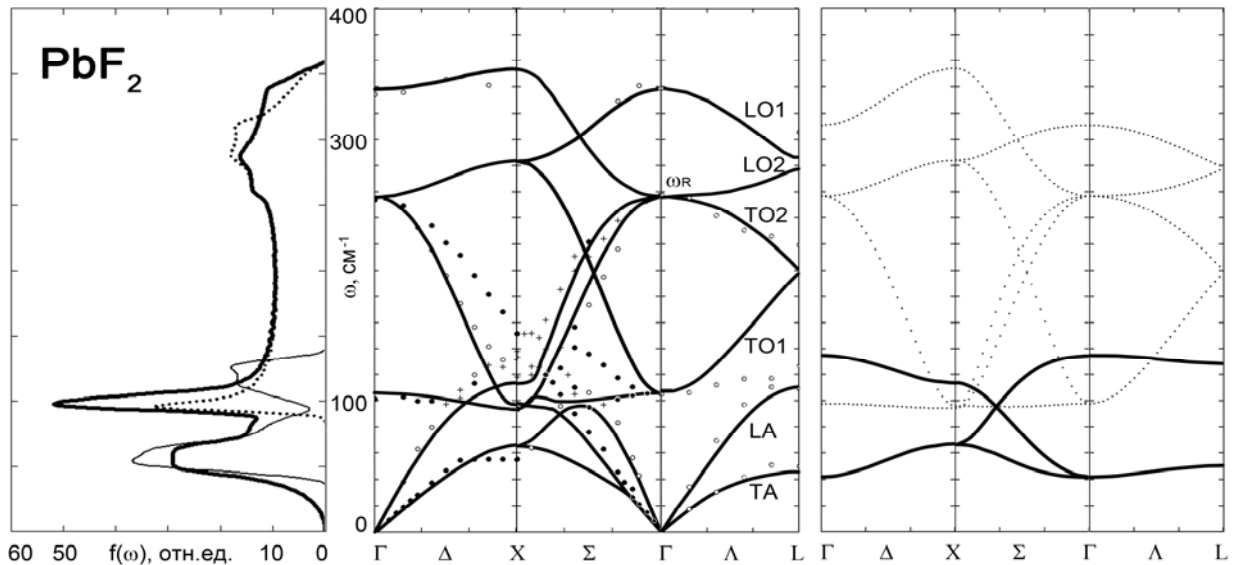


Рис. 2. Фоновые спектры, плотности фоновых частот кристалла  $PbF_2$  и его подрешеток

Таблица 1

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
точка (линия) ЗБ	частота	$\omega_{\text{LA}}$	$\omega_{\text{TA}}$	$\omega_{\text{TA}}$	$\omega_{\text{TO2}}$	$\omega_{\text{TO2}}$	$\omega_{\text{LO2}}$	$\omega_{\text{TO1}}$	$\omega_{\text{TO1}}$	$\omega_{\text{LO1}}$
	подрешетка									
<b>Г</b>	<b>Pb</b>	0,845	0,845	0,845	0	0	0	0,155	0,155	0,155
	<b>F</b>	0,155	0,155	0,155	1	1	1	0,845	0,845	0,845
<b>Λ</b>	<b>Pb</b>	0,903	0,977	0,977	0,001	0,001	0,001	0,021	0,021	0,096
	<b>F</b>	0,097	0,023	0,023	0,999	0,999	0,999	0,979	0,979	0,904
<b>L</b>	<b>Pb</b>	0,935	0,987	0,987	0,007	0,009	0	0	0	0,065
	<b>F</b>	0,065	0,013	0,013	0,993	0,991	1	1	1	0,935

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
точка (линия) ЗБ	частота	$\omega_{\text{LA}}$	$\omega_{\text{TA}}$	$\omega_{\text{TA}}$	$\omega_{\text{TO2}}$	$\omega_{\text{TO2}}$	$\omega_{\text{LO2}}$	$\omega_{\text{TO1}}$	$\omega_{\text{TO1}}$	$\omega_{\text{LO1}}$
	подрешетка									
<b>Г</b>	<b>Pb</b>	0,845	0,845	0,845	0	0	0	0,155	0,155	0,155
	<b>F</b>	0,155	0,155	0,155	1	1	1	0,845	0,845	0,845
<b>Δ</b>	<b>Pb</b>	0,965	0,889	0,889	0	0	0	0,111	0,111	0,035
	<b>F</b>	0,035	0,111	0,111	1	1	1	0,889	0,889	0,965
<b>X</b>	<b>Pb</b>	1	1	1	0	0	0	0	0	0
	<b>F</b>	0	0	0	1	1	1	1	1	1

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
точка ЗБ	частота	$\omega_{\text{LA}}$	$\omega_{\text{TA}}$	$\omega_{\text{TA}}$	$\omega_{\text{TO2}}$	$\omega_{\text{TO2}}$	$\omega_{\text{LO2}}$	$\omega_{\text{TO1}}$	$\omega_{\text{TO1}}$	$\omega_{\text{LO1}}$
	подрешетка									
<b>Г</b>	<b>PbF<sub>2</sub></b>	0	0	0	257	257	257	104	104	341
	<b>Pb</b>	134	41	41						
	<b>F</b>				257	257	257	96	96	313
<b>L</b>	<b>PbF<sub>2</sub></b>	109	45	45	200	200	279	199	199	287
	<b>Pb</b>	129	49	49						
	<b>F</b>				199	199	279	199	199	279
<b>X</b>	<b>PbF<sub>2</sub></b>	113	66	66	285	285	93	92	92	356
	<b>Pb</b>	113	66	66						
	<b>F</b>				285	285	93	92	92	356

Анализ векторов поляризации позволяет сделать вывод о вкладе колебаний определенных атомов в формирование фононного спектра. Как видно из таблицы 1, частоте  $\omega_{LO2}$  отвечают только колебания подрешетки фтора в точках  $\Gamma$  и  $L$ , на линии  $\Lambda$  имеется незначительный вклад колебаний подрешетки металла. Частоте  $\omega_{TO2}$  в точке  $\Gamma$ ,  $X$  и на линии  $\Delta$  отвечают только колебания подрешетки фтора, в  $L$  и на линии  $\Lambda$  имеются вклады подрешетки металла. Для  $\omega_{TO1}$  в точке  $L$ ,  $X$  имеются только колебания подрешетки фтора, вклады подрешетки металла имеются в  $\Gamma$  и на  $\Lambda$  и  $\Delta$ . В акустических частотах  $\omega_{LA}$  и  $\omega_{TA}$ , напротив, на линиях  $\Lambda$  и  $\Delta$  преобладают вклады от подрешетки металла, а в точке  $X$  вклад подрешетки фтора вообще отсутствует. Таким образом, в точке  $X$  колебания в спектре кристалла могут быть разделены на частоты, соответствующие колебаниям отдельных подрешеток. Такое поведение фононных ветвей на линии  $\Delta$  и, особенно, в точке  $X$  можно сопоставить с тем, что точка  $X$  ЗБ кристалла совпадает с аналогичной точкой ЗБ подрешетки фтора.

Для всех кристаллов результаты качественно подобны, однако, по мере уменьшения разности масс металла и фтора вклады колебаний фтора в оптических частотах уменьшаются, а в акустических – увеличиваются, так что в  $\text{CaF}_2$  становятся соизмеримыми с вкладами металла.

Из изложенного выше ясно, что колебания подрешетки фтора в «замороженной» подрешетке металла достаточно хорошо описывают высокочастотную часть фононного спектра кристалла в целом. Это позволяет описывать статистические и термодинамические характеристики кристаллов  $\text{MeF}_2$ , относящиеся к фтору, рассматривая только эту подрешетку, как подрешетку Браве. В частности, вычисления факторов Дебая-Валлера можно выполнить по формуле для решетки Браве.

Как видно из рис. 2, фононный спектр подрешетки металла существенно отличается от кристаллического, однако, пики плотности состояний коррелируют с кристаллическими. По этой причине можно применить формулу для простой решетки Браве не только для вычисления среднеквадратичных смещений фтора, но и металла, понимая, что здесь приближение будет более грубым, однако пригодным для качественных оценок.

На рис. 3 представлены вычисленные величины  $B_\alpha$  для фтора и свинца вместе с экспериментальными и интерполированными значениями [2]. Как видно из рисунка, до температуры 600 К вычисленные в нашей модели значения для фтора находятся в относительно неплохом согласии с экспериментом. Для металла в этом же интервале температур наблюдается систематическое занижение теоретических значений по сравнению с экспериментом, что, вероятнее всего, обусловлено пренебрежением вклада от акустических ветвей спектра. При температурах выше 600 К наблюдается резкий рост экспериментальных величин по сравнению с теоретическими, что обусловлено приближением к точке суперионного перехода ( $T_c \sim 700$  К), где гармоническое приближение не работает и становятся существенными ангармонические эффекты и эффекты разупорядочения подрешетки фтора.

Таким образом, модель «замороженных» подрешеток, существенно упрощающая вычисление факторов Дебая-Валлера, кажется вполне приемлемой для соединений, у которых имеет место разделение или слабое перекрывание акустических и оптических ветвей фононного спектра.

На рис. 4 представлены вычисленные величины  $C_V$  для кристалла вместе с экспериментальными данными в области высоких [4,5] и низких [3] температур. При низких температурах ( $T < 25$  К) рассчитанные нами теоретические значения очень хорошо согласуются с экспериментальными [3] с точностью до 0,2 Дж/(моль·К). При высоких температурах значения  $C_V$ , рассчитанные в гармоническом приближении, близки к величине  $9R$ , определяемой законом Дюлонга-Пти, а кроме того к значениям, полученным из расчетов *ab initio* [6]. Два набора экспериментальных данных [4,5] достаточно сильно отличаются друг от друга, причем в работе [5] результаты измерений занижены по сравнению с нашими расчетами и со значением  $9R$ . Данные работы [4] описывают зависимость теплоемкости от температуры в диапазоне 400 – 800 К, т.е. в области суперионного перехода, где наблюдается резкий рост  $C_V$ , который связан с ангармоническими эффектами. Но тем не менее при  $T$  до 600 К, что меньше  $T_c$ , результаты наших расчетов отличаются от экспериментальных не более, чем на 20 Дж/(моль·К).

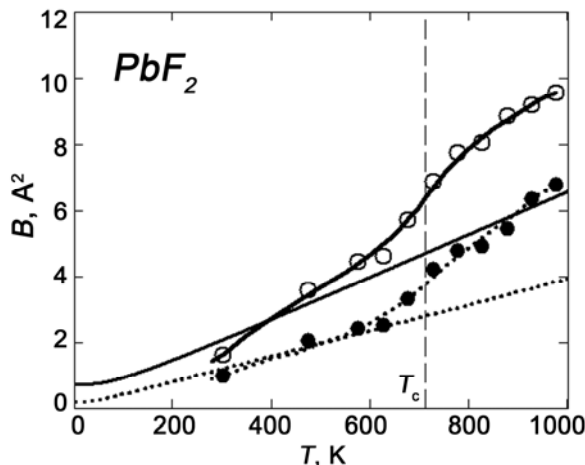


Рис. 3. Факторы Дебая-Валлера для анионов  $B_F$  (— наш расчет) и катионов  $B_{Pb}$  (····· наш расчет) в кристаллах  $PbF_2$ ;  $\circ$  и  $\bullet$  – экспериментальные значения и их интерполирование из работы [2]

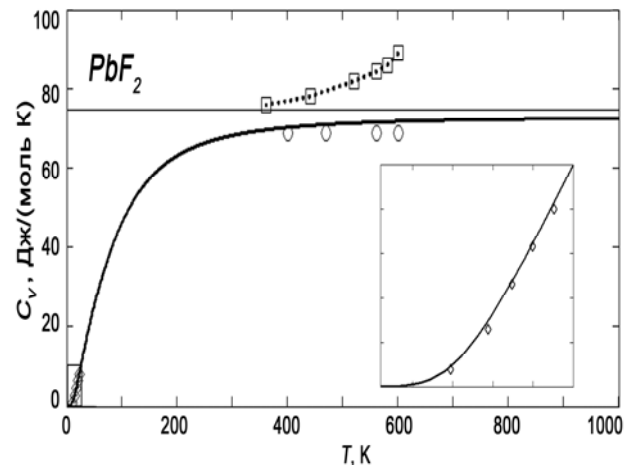


Рис. 4. Теплоемкость  $C_V$  в кристаллах  $PbF_2$  (— наш расчет; эксперимент при низких температурах  $\diamond$  – [3], при высоких  $\square$  [4],  $\circ$  [5])

Вычисление энтропии  $S$  в зависимости от температуры проводилось с использованием полученной плотности состояний. Полученные значения теплоемкости и других термодинамических функций при температурах ниже температуры суперионного перехода незначительно отличаются от экспериментальных данных, но при температурах близких к точке перехода разница между значениями, вычисленными в гармоническом приближении, и экспериментальными становится более существенной.

В четвертой главе представлен обзор физических и физико-химических свойств кристаллов  $MeO_2$  ( $Me = U, Pu, Th, Np$ ). Физические свойства диоксидов урана  $UO_2$ , плутония  $PuO_2$ , а также нептуния  $NpO_2$  и тория

$\text{ThO}_2$ , являющихся тепловыделяющими элементами (ТВЭЛ) ядерных реакторов, исследуются уже достаточно длительное время в широком интервале температур. Оксиды металлов-актинидов  $\text{MeO}_2$ , кристаллизующиеся в решетку флюорита и состоящие из атомов с существенно различающимися массами, представляют собой естественный объект для применения к ним метода подрешеток. Расчет фоновых спектров  $\text{MeO}_2$  проводился в той же модели, что и  $\text{MeF}_2$ . Для каждого кристалла приведены фоновые спектры, плотности состояний, температурные зависимости факторов Дебая-Валлера, теплоемкости, энтропии и свободной энергии, а также фоновые спектры и плотности состояний их подрешеток и вклады векторов поляризации подрешеток в колебательные состояния кристалла (в таблице 2 приведены результаты для  $\text{UO}_2$ ). Проводится сопоставление теоретических спектров кристаллов и термодинамических функций с экспериментальными.

На рис. 5 в центральной части приведен фоновый спектр кристалла  $\text{UO}_2$ . Светлыми кружками обозначены экспериментальные данные по нейтронному рассеянию для  $\text{UO}_2$  [7]. В правой части рисунка представлены фоновые спектры подрешетки кислорода (точечные линии) в «замороженной» подрешетке металла и подрешеток металлов в «замороженной» подрешетке кислорода (сплошные линии). Сравнение фоновых спектров кристалла (центральная часть рисунка) со спектрами подрешеток (правая часть рисунка) показывает, что оптические ветви кристаллов чрезвычайно близки к спектрам подрешетки кислорода в «замороженной» подрешетке металла. Для  $\text{MeO}_2$  это выражено более заметно в связи с очень сильно различающимися массами иона и катиона.

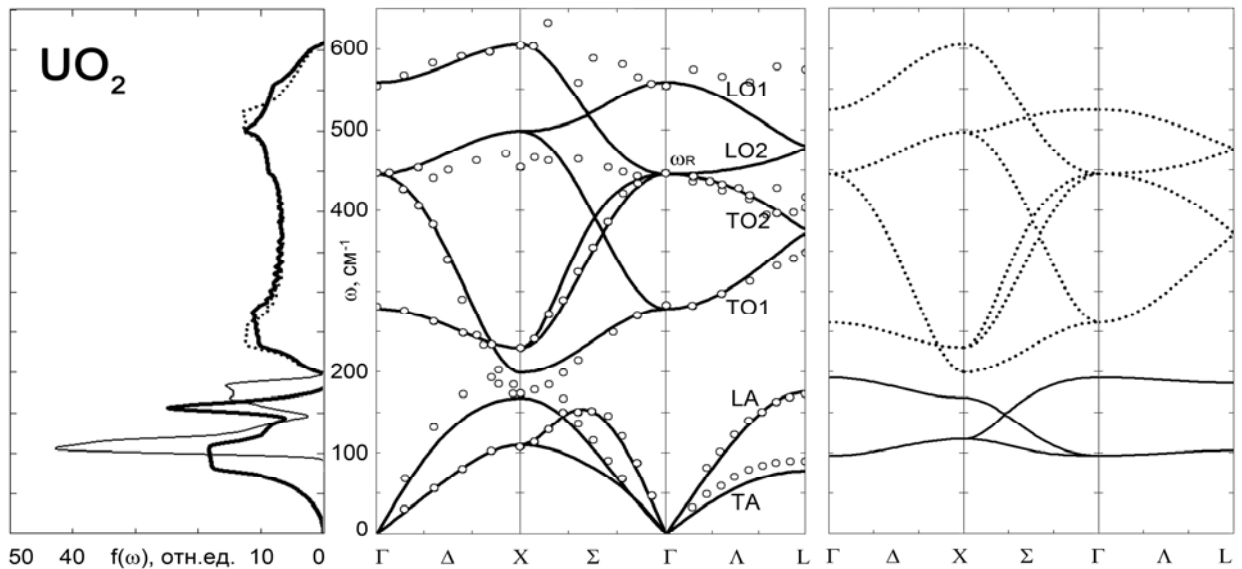


Рис. 5. Фоновые спектры, плотности фоновых частот кристалла  $\text{UO}_2$  и его подрешеток

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
точка (линия) ЗБ	частота	$\omega_{LA}$	$\omega_{TA}$	$\omega_{TA}$	$\omega_{TO2}$	$\omega_{TO2}$	$\omega_{LO2}$	$\omega_{TO1}$	$\omega_{TO1}$	$\omega_{LO1}$
	подрешетка									
<b>Г</b>	<b>U</b>	0,881	0,881	0,881	0	0	0	0,119	0,119	0,119
	<b>О</b>	0,119	0,119	0,119	1	1	1	0,881	0,881	0,881
<b>Λ</b>	<b>U</b>	0,945	0,950	0,950	0,006	0,006	0	0,044	0,044	0,055
	<b>О</b>	0,055	0,050	0,050	0,994	0,994	1	0,956	0,956	0,945
<b>L</b>	<b>U</b>	0,982	0,967	0,967	0,033	0,033	0	0	0	0,018
	<b>О</b>	0,018	0,033	0,033	0,967	0,967	1	1	1	0,982

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
точка (линия) ЗБ	частота	$\omega_{LA}$	$\omega_{TA}$	$\omega_{TA}$	$\omega_{TO2}$	$\omega_{TO2}$	$\omega_{LO2}$	$\omega_{TO1}$	$\omega_{TO1}$	$\omega_{LO1}$
	подрешетка									
<b>Г</b>	<b>U</b>	0,881	0,881	0,881	0	0	0	0,119	0,119	0,119
	<b>О</b>	0,119	0,119	0,119	1	1	1	0,881	0,881	0,881
<b>Δ</b>	<b>U</b>	0,976	0,932	0,932	0,006	0,006	0	0,062	0,062	0,024
	<b>О</b>	0,024	0,068	0,068	0,994	0,994	1	0,938	0,938	0,976
<b>X</b>	<b>U</b>	1	0,994	0,994	0,006	0,006	0	0	0	0
	<b>О</b>	0	0,006	0,006	0,994	0,994	1	1	1	1

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
точка ЗБ	частота	$\omega_{LA}$	$\omega_{TA}$	$\omega_{TA}$	$\omega_{TO2}$	$\omega_{TO2}$	$\omega_{LO2}$	$\omega_{TO1}$	$\omega_{TO1}$	$\omega_{LO1}$
	подрешетка									
<b>Г</b>	<b><math>UO_2</math></b>	0	0	0	445	445	445	278	278	559
	<b>U</b>	192	96	96						
	<b>О</b>				445	445	445	261	261	525
<b>L</b>	<b><math>UO_2</math></b>	176	77	77	377	377	477	371	371	480
	<b>U</b>	186	102	102						
	<b>О</b>				371	371	477	371	371	477
<b>X</b>	<b><math>UO_2</math></b>	167	110	110	498	498	199	230	230	606
	<b>U</b>	167	117	117						
	<b>О</b>				497	497	199	230	230	606

В левой части рис. 5 приведены плотности фононных частот кристалла и подрешеток металла и кислорода. Кристаллическая плотность представлена жирной линией, подрешетки металла – тонкой, а кислорода – точечной. Из рисунка видно, что в высокочастотной части плотность фононных частот кристалла оказывается достаточно близкой к плотности частот подрешетки кислорода, а в низкочастотной основные особенности кристаллической плотности частот коррелируют с особенностями плотности частот подрешетки металла.

На рис. 6 представлены вычисленные величины  $B_\alpha$  для кислорода и металла вместе с экспериментальными и теоретическими значениями при температуре ниже, чем  $T_c$ . Результаты наших расчетов отображают сплошная и точечная линии для кислорода и металла соответственно.

Для кристаллов  $UO_2$  на рис. 6 пунктирная линия и пунктирная с точкой описывают изменение величин  $B_O$  и  $B_U$  по результатам работы [7], в которой вычисление факторов Дебая-Валлера проводилось непосредственно по точкам ЗБ с учетом векторов поляризации. Светлыми и темными кружками на рис. 6 приведены экспериментальные данные по нейтронному рассеянию из [8], а крестиками и ромбами – из [9] для кислорода и урана соответственно. Как видно из рисунка, обе теоретические модели дают завышенные значения факторов Дебая-Валлера, особенно по сравнению с более поздними экспериментальными данными [9], при этом точный расчет [7] несколько лучше описывает эксперимент. Вместе с тем отличие результатов теоретических расчетов друг от друга не столь значительное, особенно для кислорода, и это отличие обусловлено неучетом в нашей модели взаимодействия подрешеток во втором порядке теории возмущений.

На рис. 6-8 представлены результаты наших вычислений, результаты других авторов, а также доступные экспериментальные данные по энтропии  $S$  и теплоемкости  $C_V$ .

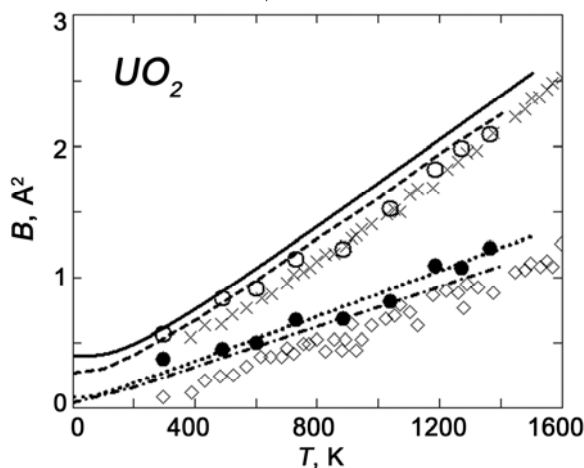


Рис. 6. Факторы Дебая-Валлера для анионов  $B_O$  (— наш расчет, - - - - расчет [7], эксперимент  $\circ$  [8] и  $\times$  [9]) и катионов  $B_U$  (..... наш расчет, - - - - - расчет [7], эксперимент  $\bullet$  [8] и  $\diamond$  [9]) в  $UO_2$

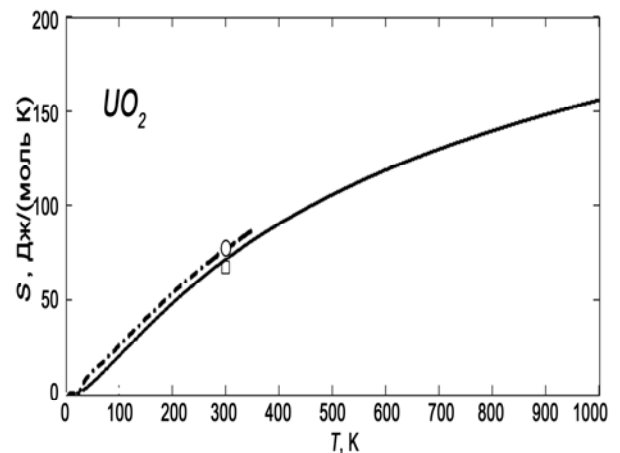


Рис. 7. Энтропия  $S$  для  $UO_2$  (— наш расчет,  $\square$  – результат расчета в оболочечной модели [7], эксперимент  $\circ$  [10], - - - - [11])



На экспериментальной кривой для  $\text{UO}_2$  в низкотемпературной области присутствует пик  $C_V$ , соответствующий фазовому переходу из ферромагнитного состояния в обычное. На рассчитанной в выбранной модели кривой этот пик отсутствует, так как мы не рассматриваем магнитных состояний, но в остальном совпадение экспериментальных и теоретических данных отличное. При высоких температурах, когда разница между  $C_V$  и  $C_P$  становится существенной из-за увеличения вклада ангармонических эффектов, связанных в том числе и с тепловым расширением, наши результаты, полученные в гармоническом приближении, достаточно близки только к значениям  $C_V$ , но отличаются от  $C_P$ .

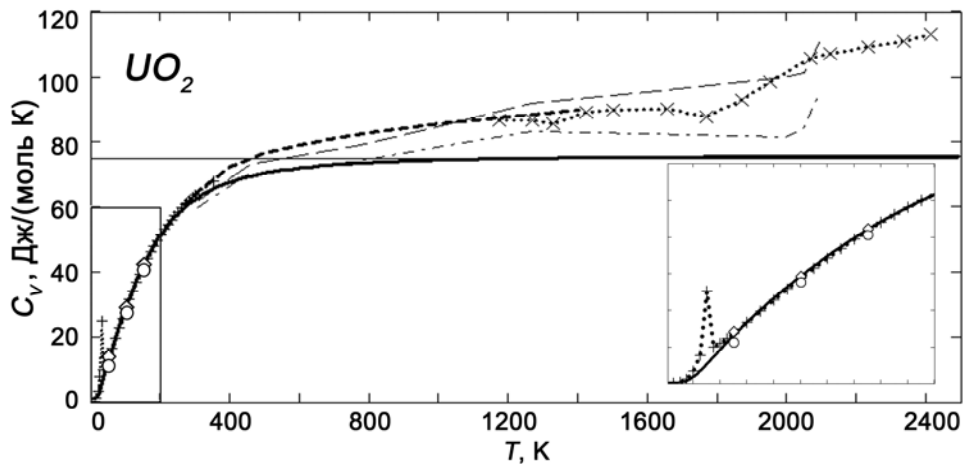


Рис. 8. Теплоемкость  $C_V$  для  $\text{UO}_2$  (— наш расчет,  $\circ$   $C_V$  расчет [7], - · - · -  $C_V$  MD расчет [12], — — —  $C_P$  MD расчет [12], эксперимент + · · · +  $C_P$  [11], - - - -  $C_P$  [13], · × · · · × · · · ×  $C_P$  [14],  $\diamond$   $C_P$  [15])

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод вычисления фононных спектров и плотностей состояний кристаллов со структурой флюорита и их подрешеток в модели жестких ионов с использованием потенциала межионного взаимодействия в приближении центральных сил в форме Борна-Майера-Хаггинса.

2. Показано, что оптические ветви кристаллов чрезвычайно близки к фононным спектрам подрешеток фтора и кислорода в «замороженной» подрешетке металла, то же относится и к соответствующим функциям фононных плотностей частот, причем для оксидов это совпадение точнее, чем для фторидов.

3. Установлено, что в фононных спектрах подрешеток фтора и кислорода в точке L ЗБ имеет место вырождение частот, обусловленное «свертыванием» ветвей из ЗБ аниона в ЗБ кристалла. «Размораживание» подрешеток и взаимодействие их колебаний приводит к снятию вырождения, однако соответствующие расщепления невелики, особенно для соединений с существенно различающимися массами анионов и катионов.

4. Выявлена роль подрешеток в формировании спектра кристалла, а именно: оптические фононные ветви в большей степени определяются колебаниями подрешетки анионов, особенно КР-активная мода. Следует отметить, что чем больше отличие масс анионов и катионов, тем больше процент вклада колебательных состояний анионной подрешетки в оптической части спектра.

5. Предложен принципиально новый метод вычисления факторов Дебая-Валлера для ионов, входящих в разные подрешетки кристалла, в котором используются только фононные плотности состояний подрешеток. Метод наиболее точно описывает экспериментальные данные для кристаллов с существенно различающимися массами атомов в подрешетках.

6. Полученные температурные зависимости факторов Дебая-Валлера показывают, что с ростом температуры увеличивается разность между амплитудами колебаний анионов и катионов, что и является причиной перехода в суперионное состояние.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dickens, M. H. Inelastic neutron scattering study of the phonon dispersion relation of  $\text{PbF}_2$  at 10K / M. H. Dickens, M. T. Hutchings // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1978. – V. 11. – N 3. – P. 461–468.
2. Dickens, M. H. Investigation of anion disorder in  $\text{PbF}_2$  at high temperatures by neutron diffraction / M. H. Dickens, W. Hayes, M. T. Hutchings, C. Smith // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1982. – V. 15. – N 19. – P. 4043–4060.
3. Dandekar, D. P. Low-temperature heat capacities of orthorhombic and cubic  $\text{PbF}_2$  / D. P. Dandekar, J. J. Tsou, J. C. Ho // *Phys. Rev. B.* – 1979. – V. 20. – N 8. – P. 3523–3525.
4. Volodkovich, L. M. Heat capacity and enthalpy of phase transitions of  $\alpha$ - and  $\beta$ -modifications of lead fluoride / L. M. Volodkovich, G. S. Petrov, R. A. Vecher, A. A. Vecher // *Thermochimica Acta* – 1985. – V. 88. – N 2. – P. 497–500.
5. Rimai, D. S. Anomalies in the specific heat of  $\text{PbF}_2$  / D. S. Rimai, R. J. Sladek // *Solid State Commun.* – 1979. – V. 31. – N 2. – P. 473–475.
6. Dubinin, A. Lattice dynamics and elastic properties of  $\text{PbF}_2$  and  $\text{BaF}_2$  from quantum mechanical calculations / A. Dubinin, B. Winkler, R. Knorr, V. Milman // *Eur. Phys. J. B.* – 2004. – V. 39. – N 1. – P. 27–33.
7. Dolling, G. The crystal dynamics of uranium dioxide / G. Dolling, R. A. Cowley, A. D. B. Woods // *Can. J. Phys.* – 1965. – V. 43. – N 8. – P. 1397–1413.
8. Willis, B. T. M. Neutron diffraction studies of the actinide oxides. II. Thermal motions of the atoms in uranium dioxide and thorium dioxide between room temperature and 1100 °C / B. T. M. Willis // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1963. – V. 274. – N 1356. – P. 134–144.
9. Ruello, P. Heat capacity anomaly in  $\text{UO}_2$  in the vicinity of 1300 K: an improved description based on high resolution X-ray and neutron powder diffraction studies / P. Ruello, L. Desgranges, G. Baldinozzi, G. Calvarin, T. Hansen, G. Petot-Ervas, C. Petot // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2005. – V. 66. – N 5. – P. 823–831.
10. Konings, R. J. M. The heat capacity and entropy of actinide (IV) compounds / R. J. M. Konings // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2004. – V. 36. – N 2. – P. 121–126.
11. Huntzicker, J. J. The magnetic transition, heat capacity, and thermodynamic properties of uranium dioxide from 5 to 350 K / J. J. Huntzicker, E. F. Westrum // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1971. – V. 3. – N 1. – P. 61–76.

12. Yamada, K. Evaluation of thermal properties of uranium dioxide by molecular dynamics / K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka // *J. Alloys Compd.* – 2000. – V. 307. – N 1. – P. 10–16.
13. Barin, I. Thermochemical data of pure substances (third edition) / I. Barin. – VCH: Weinheim, 1995. – P. 1746.
14. Ralph, J. Specific heat of  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  and the mixed oxides  $(\text{Th}_x\text{U}_{1-x})\text{O}_2$ , and  $(\text{Pu}_{0.2}\text{U}_{0.8})\text{O}_{1.97}$  by enthalpy data analysis / J. Ralph // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* – 1987. – V. 83. – N 7. – P. 1253–1262.
15. Jones, W. M. The heat capacities of uranium, uranium trioxide, and uranium dioxide from 15 K to 300 K / W. M. Jones, J. Gordon, E. A. Long // *J. Chem. Phys.* – 1952. – V. 20. – N 4. – P. 695–699.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в журналах из списка ВАК

1. Кириенко (Федорова), Т. П. Фононные спектры, плотности частот кристаллов  $\text{SrF}_2$  и их подрешеток в модели Борна-Майера / Т. П. Кириенко (Федорова), А. В. Копытов, А. С. Поплавной // *Известия вузов. Физика.* – 2008. – Т. 51. – № 9/3. – С. 8–10.
2. Кириенко (Федорова), Т. П. Применение метода подрешеток к исследованию фононных спектров, плотности частот кристаллов со структурой флюорита / Т. П. Кириенко (Федорова), А. С. Поплавной // *Известия вузов. Физика.* – 2010. – Т. 53. – № 4. – С. 3–7.
3. Федорова, Т. П. Факторы Дебая-Уоллера и теплоемкость в кристаллах  $\text{PbF}_2$  / А. С. Поплавной, Т. П. Федорова // *Известия вузов. Физика.* – 2010. – Т. 53. – № 7. – С. 95–96.
4. Федорова, Т. П. Фононный спектр и факторы Дебая-Уоллера  $\text{UO}_2$  в модели подрешеток / А. С. Поплавной, Т. П. Федорова // *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия.* – 2010. – № 5. – С. 60–65.
5. Федорова, Т. П. Вычисление факторов Дебая-Валлера для суперионных фторидов  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  со структурой флюорита / А. С. Поплавной, Т. П. Федорова // *Известия вузов. Физика.* – 2010. – Т. 53. – № 9/2. – С. 305–306.

### Статьи в сборниках научных трудов

6. Кириенко (Федорова), Т. П. Генезис фононного спектра в кристаллах со структурой флюорита из колебательных состояний подрешеток / Т. П. Кириенко (Федорова), А. В. Копытов, А. С. Поплавной // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2006. – Т. 3. – № 2. – С. 39–42.
7. Кириенко (Федорова), Т. П. Фононные спектры кристаллов  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$  в базисе векторов поляризации их подрешеток / Т. П. Кириенко (Федорова), А. В. Копытов, А. С. Поплавной // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2007. – Т. 4. – № 2. – С. 119–122.
8. Кириенко (Федорова), Т. П. Фононные спектры кристаллов  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$  в базисе векторов поляризации их подрешеток / Т. П. Кириенко (Федорова), А. В. Копытов, А. С. Поплавной // *Физ.-хим. процессы в неорганических мате-*

риалах: доклады 10-ой Международной конф. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007. – Т. 1. – С. 337–339.

9. Кириенко (Федорова), Т. П. Фононные спектры, плотности частот кристаллов  $\text{PbF}_2$  и их подрешеток в модели Борна-Майера / Т. П. Кириенко (Федорова), А. В. Копытов, А. С. Поплавной // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2008. – Т. 5. – № 3. – С. 49–51.

10. Кириенко (Федорова), Т. П. Фононные спектры, плотности частот кристаллов  $\text{BaF}_2$  и их подрешеток в модели Борна-Майера / Т. П. Кириенко (Федорова), А. В. Копытов, А. С. Поплавной, И. А. Федоров // *Труды VI Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах»*. – Томск: Изд. ТПУ, 2008. – С. 730–733.

11. Кириенко (Федорова), Т. П. Среднеквадратичные смещения ионов фтора в кристаллах  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) / Т. П. Кириенко, А. С. Поплавной / *Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Международной научной конференции, 20-23 окт. 2009 г.* – Минск, 2009. – Т. 3. – С. 105–107.

12. Федорова, Т. П. Вычисление теплоемкостей кристаллов с решеткой флюорита / Т. П. Федорова, А. С. Поплавной // *XVIII Уральская Международная зимняя школа по физике полупроводников. Программа и тезисы докладов*. – Екатеринбург, 2010. – С. 168–170.

13. Федорова, Т. П. Фононные спектры, плотности частот кристаллов  $\text{PbF}_2$  и их подрешеток в модели Борна-Майера / А. С. Поплавной, Т. П. Федорова // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2010. – Т. 7. – № 3. – С. 64–68.

14. Федорова, Т. П. Фононные спектры и факторы Дебая-Валлера  $\text{PuO}_2$  / А. С. Поплавной, Т. П. Федорова // *Физика твердого тела. Материалы XI Межд. науч. конф.* – Усть-Каменогорск, 2010. – С. 437–443.

15. Федорова, Т. П. Энтропия и энтальпия кристаллов  $\text{MeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{U}, \text{Pu}, \text{Th}, \text{Np}$ ) со структурой флюорита / А. С. Поплавной, Т. П. Федорова // *Сучасні проблеми фізики конденсованого стану. Материалы II Межд. конф.* – Киев, 2010. – С. 23–25.