

Структура и динамика решетки кристаллов редкоземельных ферроборатов: *ab initio* расчет

© В.А. Чернышев¹, А.Е. Никифоров¹, В.П. Петров¹, А.В. Сердцев¹,
М.А. Кашенко^{2,3}, С.А. Климин²

¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

² Институт спектроскопии РАН,
Москва, Троицк, Россия

³ Московский физико-технический институт (Государственный университет),
Долгопрудный, Россия

E-mail: vchern@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 5 февраля 2016 г.)

В рамках теории функционала плотности проведен *ab initio* расчет кристаллической структуры и фононного спектра кристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Pr, Nd, Sm$). Определены координаты ионов в элементарной ячейке, постоянные решетки, частоты и типы фундаментальных колебаний, а также интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного отражения. Рассчитаны упругие постоянные кристаллов. Для низкочастотной A_2 -моды в $PrFe_3(BO_3)_4$ определена „затравочная“ частота колебания, сильно взаимодействующего с электронным возбуждением на ионе празеодима. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.571.2014/К), Правительства РФ (контракт № 02.А03.21.0006, постановление № 211) и Российского научного фонда (проект № 14-12-01033, КМА, КСА).

1. Введение

Материалы, используемые в лазерной технике, представляют собой сложные соединения с ионно-ковалентной химической связью, содержащие подрешетку либо примесные центры редкоземельных (РЗ) ионов. Первопринципные расчеты являются наиболее последовательным подходом для анализа связи „химический состав—структура—свойства“ в этих соединениях. Однако реализация первопринципных подходов требует больших вычислительных (и человеческих) ресурсов. Поэтому требуется гибкий подход с использованием упрощений в схеме *ab initio* расчетов. В данной работе предлагается систематическое исследование структуры и динамики сложных соединений с подрешеткой РЗ-ионов с использованием псевдопотенциалов для описания внутренних оболочек редкоземельного иона. Расчеты проводятся в рамках теории функционала плотности с применением гибридных функционалов (B3LYP, PBE0), учитывающих как локальный, так и нелокальный (в формализме Хартри—Фока) обмен. Такие функционалы дают хороший результат для сложных систем с ионно-ковалентной связью [1].

В предыдущих работах было показано, что применение такого подхода — использование псевдопотенциала для описания внутренних оболочек РЗ-иона и расчет с использованием гибридных DFT-функционалов — дает хорошие результаты при описании структуры и динамики соединений с редкоземельной подрешеткой — $R_2Ti_2O_7$ ($R = Gd-Lu$) [2] и $CsNaRF_6$ ($R = Y, Yb$) [3].

В данной работе такой подход применяется к РЗ-ферроборатам $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Pr, Nd, Sm$), структура которых характеризуется пространственной группой $R32$ (ферробораты с $R = Eu-Er, Y$ претерпевают структурный фазовый переход $R32-P3_121$ при пониженных температуры [4,5]). Магнитные и магнитоэлектрические свойства РЗ-ферроборатов интенсивно исследуются в различных лабораториях в течение последних десяти лет [4,6–11]. Исследование механизмов взаимодействия электрической и магнитной подсистем [8,12], а также спин-фононного и электрон-фононного взаимодействий [13–15] в ферроборатах приводит к необходимости изучения их фононных спектров. Спектры инфракрасного (ИК) отражения ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Pr, Nd, Sm$) и комбинационного рассеяния света (КРС) $NdFe_3(BO_3)_4$, зарегистрированные при комнатной температуре, опубликованы в работах [16] и [17], соответственно. В спектре отражения ферробората празеодима была обнаружена связанная электрон-фононная мода [15], обусловленная сильным взаимодействием низкочастотных электронных возбуждений ионов Pr^{3+} с колебаниями решетки [18]. В связи со сказанным представляется актуальным провести первопринципный расчет решеточных колебаний.

В работе последовательно рассчитываются кристаллическая структура (в пространственной группе $R32$), затем фононный спектр с учетом LO–TO-расщепления. Степень участия иона в той или иной колебательной моде оценивается путем расчета с изотопическим замещением, а также из анализа векторов смещений. Для

$\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ проведено сравнение рассчитанных ИК- и КРС-спектров с измеренными. Поскольку рассчитанные спектры относятся к нулевой температуре, а имеющиеся в литературе экспериментальные данные — к комнатной, в работе было выполнено экспериментальное исследование низкотемпературных спектров КРС ферробората неодима.

2. Методическая часть

2.1. Методика расчетов. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности [19], с использованием обменно-корреляционного функционала V3LYP [20–22],

$$E_{xc}^{\text{V3LYP}} = (1 - a)E_x^{\text{LSDA}} + aE_x^{\text{HF}} + bE_x^{\text{B88}} + (1 - c)E_c^{\text{VWN}} + cE_c^{\text{LYP}}, \quad (1)$$

содержащего локальные и нелокальные вклады. В выражении (1) E_x^{LSDA} — обменная энергия, рассчитанная в приближении локальной спиновой плотности, E_x^{HF} — нелокальный вклад в обменную энергию в формализме Хартри–Фока, E_x^{B88} — вклад в обменную энергию, рассчитанный с учетом градиента электронной плотности, введенный Бекке [23]. E_c^{VWN} — корреляционная энергия однородного электронного газа, рассчитанная по формуле Воско–Уилка–Ньюсэ [24], E_c^{LYP} — корреляционный функционал Ли–Янга–Парра, учитывающий градиент электронной плотности. Весовые коэффициенты вкладов — a , b и c были подогнаны Бекке по энергетическим характеристикам большого ряда соединений [25]. Использование в течение ряда лет функционала V3LYP для расчета энергии электронов (зонной структуры), структуры и динамики кристаллической решетки показало хорошие результаты для систем с ионно-ковалентной связью [26–28].

Расчеты проводились в программе CRYSTAL14 [22], предназначенной для моделирования периодических структур в приближении МО ЛКАО.

Для описания внутренних оболочек редкоземельного иона, по $4f$ включительно, был использован нерелятивистский псевдопотенциал ECP n MHF („Effective Core Pseudo-potential, Multielectron fit, Hartree Fock“), описывающий влияние n внутренних электронов на внешние оболочки. Соответственно для Pr, Nd и Sm были использованы псевдопотенциалы ECP48MHF, ECP49MHF и ECP51MHF [29]. Внешние $5s$ - и $5p$ -оболочки РЗ-иона описывались посредством валентного базисного набора [30].

Для Fe, В и О использовались полноэлектронные базисные наборы [31–33]. При замене оболочек РЗ-иона, вплоть до $4f$, на псевдопотенциал, магнитные взаимодействия между РЗ-ионами и между РЗ-ионами и ионами железа не учитываются. Такое приближение при расчете структуры и динамики кристаллической решетки РЗ-ферроборатов представляется оправданным.

В работе [34] было показано, что температуры Нееля кристаллов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ фактически совпадают, поэтому можно полагать, что изменение энергии решетки при упорядочении магнитной подсистемы в основном определяется ионами железа. В расчетах задавалось высокоспиновое ($S = 5/2$) состояние ионов Fe^{3+} (заметим, что сходимость пробных расчетов при других спиновых состояниях железа была существенно хуже), что говорит в пользу слабого кристаллического поля. Магнитная подрешетка редкоземельных ферроборатов (в пространственной группе $R32$) имеет период по оси z вдвое больший, чем кристаллическая [35].

Для экономии компьютерных ресурсов кристаллическую ячейку по оси z не удваивали, поэтому антиферромагнитное упорядочение в подрешетке ионов Fe^{3+} не воспроизводилось. При моделировании магнитные моменты ионов железа были сонаправлены (по оси z); таким образом, моделировалось ферромагнитное состояние. Такой подход при моделировании структуры и динамики кристаллической решетки $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ представляется возможным, поскольку вклад в энергию решетки, обусловленный антиферромагнитными обменными взаимодействиями между ионами Fe^{3+} , относительно небольшой по сравнению со средней энергией фононов (температура Нееля, например, у $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ — 32 К [6]). Для проверки такого подхода в работе были проведены два пробных расчета для ферробората празеодима с удвоенной по оси z ячейкой, в одном из которых моделировалось антиферромагнитное, а в другом — ферромагнитное состояние. Расчеты показали, что тип магнитного упорядочения фактически не влияет на величину постоянных кристаллической решетки (различие в постоянных решетки в пределах 0.01 Å). При моделировании кристаллической структуры вычислялись постоянные решетки и координаты ионов в ячейке. Затем для полученной структуры рассчитывался фоннный спектр, а также упругие модули.

При расчете упругих постоянных в программе CRYSTAL вычисляются вторые производные энергии ячейки по деформациям [22,36]

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right]_0. \quad (2)$$

Первые производные вычисляются аналитически, вторые — численно: на кристаллическую ячейку накладывается деформация ε_i , кристаллическая структура при этом релаксирует. Частоты фоннного спектра были рассчитаны в Γ точке. В программе CRYSTAL фоннный спектр рассчитывается в гармоническом приближении, при этом вычисляется динамическая матрица [37]. Первые производные по смещениям ионов находятся аналитически [37], вторые — численно. Смещения ионов при расчете вторых производных задавались равными 0.003 Å. Поскольку при моделировании кристаллической решетки используются периодические граничные условия, то для учета дальнедействующего

Таблица 1. Постоянные решетки $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), Å. В скобках приведены экспериментальные значения: Pr — [41], Nd — [43], Sm — [42]

| | Pr | Nd | Sm |
|---------|--------------|--------------|--------------|
| $a = b$ | 9.697(9.593) | 9.688(9.578) | 9.670(9.566) |
| c | 7.747(7.621) | 7.733(7.605) | 7.706(7.589) |

кулоновского взаимодействия при расчете LO-мод в динамическую матрицу добавляется неаналитический вклад [38], который зависит от тензора высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ . Высокочастотная диэлектрическая проницаемость рассчитывалась в программе CRYSTAL предварительно (опция CPKS, расчет в рамках теории возмущений [39]). Расчет интенсивности ИК- и КРС-спектров в программе CRYSTAL [22] проводится с использованием зарядов Борна [40].

Для интегрирования в обратном пространстве применялась схема Монхорста–Пака с сеткой $8 \times 8 \times 8k$ -точек зоны Бриллюэна. Процедура расчета двухэлектронных интегралов (кулоновское и обменное взаимодействие) подробно описана в работе [37]. В результате расчета самосогласованного поля энергия определялась с точностью 10^{-10} Хартри.

2.2. Измерение низкотемпературных спектров КРС. Для измерения спектров КРС-была изготовлена ориентированная оптически методом пластина, вырезанная таким образом, что оптическая ось монокристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ находилась в плоскости пластины.

Спектры КРС были измерены в геометрии сбора света под углом 180° , что позволяло измерить спектры в поляризационных геометриях zz (моды симметрии A_1) и zx (E -моды). Для получения низких температур был использован гелиевый проточный криостат.

3. Результаты и обсуждение

Структура $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (в пространственной группе $R32$) приведена на рис. 1. В данной работе используется декартова система координат, ось z направлена по оси C_3 , ось x — по оси C_2 . Кристаллическая структура содержит спиральные цепи октаэдров FeO_6 , закрученные вокруг тригональной оси, а также прямые цепи призм RO_6 , нанизанные на тригональную ось [5,8]. Кроме того, в структуре можно выделить два типа треугольников BO_3 . Один тип — равносторонние треугольники BO_3 — нанизаны на тригональную ось между призмами RO_6 , второй тип — равнобедренные треугольники — находятся вне тригональной оси и связывают цепочки разного рода — RO_6 и FeO_6 .

Результаты расчета кристаллической структуры приведены в табл. 1–3. Рассчитанные координаты ионов хорошо согласуются с экспериментальными данными по дифракции нейтронов для $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [41] и $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [42], а также с рентгеноструктурными данными для $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [43]. Расчет предсказывает, что равнобедренный треугольник BO_3 , связывающий искаженный октаэдр, в котором находится ион Fe^{3+} , и группу RO_6 , близок к равностороннему (табл. 3). Результаты расчета упругих модулей приве-

Таблица 2. Координаты ионов в ячейке $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, в долях постоянных решетки. В скобках приведены экспериментальные значения: Pr — [41], Nd — [43], Sm — [42]

| | Pr | | | Nd | | | Sm | | |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|--------|--------|
| (3a) R | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (9d) Fe | 0.5511 (0.5510) | 0 | 0 | 0.5509 (0.5511) | 0 | 0 | 0.5507 | 0 | 0 |
| (3b) B1 | 0 | 0 | 0.5 | 0 | 0 | 0.5 | 0 | 0 | 0.5 |
| (9e) B2 | 0.4451 (0.4455) | 0 | 0.5 | 0.4454 (0.4456) | 0 | 0.5 | 0.4460 | 0 | 0.5 |
| (9e) O_1 | 0.8569 (0.8546) | 0 | 0.5 | 0.8568 (0.8557) | 0 | 0.5 | 0.8568 | 0 | 0.5 |
| (9e) O_2 | 0.5880 (0.5896) | 0 | 0.5 | 0.5883 (0.5903) | 0 | 0.5 | 0.5890 | 0 | 0.5 |
| (18f) O_3 | 0.4500 (0.4515) | 0.1425 (0.1447) | 0.5211 (0.5194) | 0.4500 (0.4540) | 0.1429 (0.1458) | 0.5203 (0.5164) | 0.4512 | 0.1437 | 0.5188 |

Таблица 3. Длины связей, Å. В скобках приведены экспериментальные значения: Pr — [41], Nd — [43], Sm — [42]

| | Pr | Nd | Sm |
|--|---------------|---------------|---------------|
| $RE-O_3 \times 6$ (призма) | 2.466 (2.410) | 2.455 (2.403) | 2.434 (2.384) |
| $B1-O_1 \times 3$ (равносторонний треугольник) | 1.388 (1.395) | 1.387 (1.382) | 1.385 |
| $B2-O_2$ (равнобедренный треугольник) | 1.385 (1.382) | 1.384 (1.39) | 1.382 |
| $B2-O_3 \times 2$ (равнобедренный треугольник) | 1.371 (1.369) | 1.372 (1.374) | 1.373 |
| $Fe-O_1 \times 2$ | 2.063 (2.023) | 2.061 (2.026) | 2.076 (2.028) |
| $Fe-O_2 \times 2$ „октаэдр“ | 2.089 (2.052) | 2.085 (2.044) | 2.055 (2.035) |
| $Fe-O_3 \times 2$ | 1.973 (1.956) | 1.975 (1.950) | 1.979 (1.952) |
| $Fe-Fe$ | 3.231 (3.186) | 3.228 (3.178) | 3.220 (3.181) |

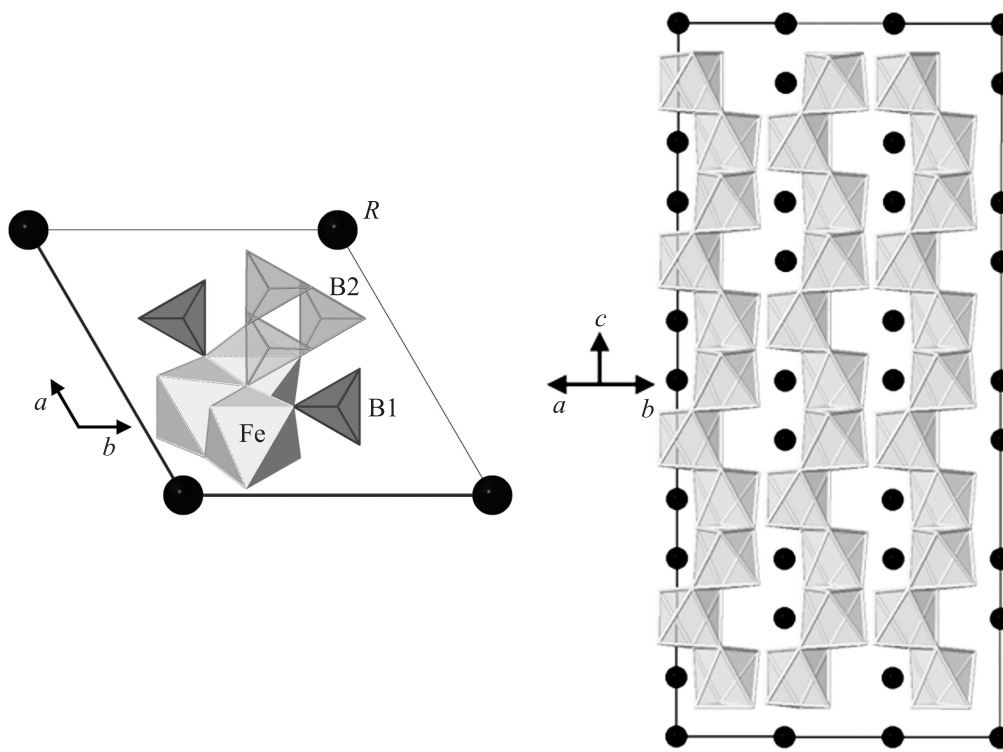


Рис. 1. Кристаллическая структура $RFe_3(BO_3)_4$ (пространственная группа $R32$). B1 — равносторонний, B2 — равнобедренный треугольники. Fe — октаэдры FeO_6 . Темные кружки — РЗ-ионы.

дены в табл. 4. Экспериментальные данные по упругим постоянным для $PrFe_3(BO_3)_4$ в литературе отсутствуют. Можно отметить хорошее согласие с экспериментом для $NdFe_3(BO_3)_4$ [44]. При измерениях недиагонального элемента C_{14} было определено только абсолютное значение [44]. Согласно расчетам, величина C_{11} значительно больше других упругих постоянных, что согласуется с экспериментальными данными и говорит в пользу „каркасного“ характера цепочек Fe–Fe в ферроборатах [41].

Рассчитаны частоты нормальных оптических колебаний $\Gamma = 7A_1 + 12A_2 + 19E$, а также относительные интенсивности линий КРС и силы осцилляторов ИК-активных мод (табл. 5, 6). Расчет предсказывает, что ИК-активные моды, для которых отсутствуют эксперименталь-

Таблица 4. Упругие постоянные $RFe_3(BO_3)_4$, ГПа. Экспериментальные данные приведены из работы [44]

| | Pr | | Nd | | Sm | |
|----------|--------|--------|-------------|--------|-------------|--|
| | расчет | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | |
| C_{11} | 324 | 324 | 319 | 329 | 324 | |
| C_{12} | 190 | 192 | 174 | 192 | 194 | |
| C_{13} | 107 | 107 | 117 | 107 | — | |
| C_{14} | –20 | –22 | 29.6 | –21 | 28.6 | |
| C_{33} | 203 | 206 | 214 | 210 | 214 | |
| C_{44} | 57 | 57 | 49 | 61 | 50.5 | |
| C_{66} | 67 | 66 | 73 | 69 | 65 | |

ные данные, имеют фактически нулевую интенсивность. В табл. 6 приведены относительные интенсивности A_1 -мод в КРС (в процентах по отношению к самой интенсивной моде). Как видно из расчетов с изотопическим замещением, участие бора проявляется в высокочастотных модах (более $\sim 700\text{ cm}^{-1}$), при этом ионы железа и РЗ-ионы в них практически не участвуют.

В столбце „Участие ионов в колебаниях“ (табл. 5, 6) описаны типы колебаний согласно обозначениям, введенным в работах [17,45]. Буквами ν обозначены внутренние колебания групп BO_3 : ν_1 — симметричное валентное („дышащая мода“), ν_2 — симметричное внеплоскостное деформационное, ν_3 — асимметричное валентное, ν_4 — асимметричное деформационное плоскостное. Верхний индекс в скобках у буквы ν обозначает тип группы BO_3 ($\nu^{(1)}$ — $B1O_3$ „равносторонний треугольник“, $\nu^{(2)}$ — $B2O_3$ „равнобедренный треугольник“). Трансляционные, ротационные, либрационные и деформационные колебания обозначены соответственно „T“, „Rot“, „L“ и „B“ („Bending“).

Анализ векторов смещений, полученных из расчета, предсказывает, что в E -мод с частотой $576\text{--}578\text{ cm}^{-1}$ (табл. 5) участвуют оба вида треугольников BO_3 . В низкочастотной A_2 -мод можно выделить существенные трансляции РЗ-иона. В низколежащей E -мод также участвуют трансляции РЗ-иона.

В работе также были проведены расчеты с изотопическим замещением (для $PrFe_3(BO_3)_4$), в которых в

Таблица 5. Частоты ИК-активных фононных мод, cm^{-1} . В скобках приведены силы осцилляторов

| Неприводимое представление | Pr | | | Nd | | | Sm | | | Участие ионов в колебаниях | |
|----------------------------|------------------|----------------------|--------|---------------|----------------------|--------|---------------|----------------------|--------|---|-----------------------|
| | ТО | Эксперимент [16], ТО | ЛО | ТО | Эксперимент [16], ТО | ЛО | ТО | Эксперимент [16], ТО | ЛО | | |
| A_2 (ИК) | 33.3 (16.6) | 50.3 | 48.9 | 36.4 (13.7) | 51.0 (4.75) | 51.6 | 41.7 (10.3) | 52.1 | 55.1 | $T_z(R)$ | |
| | 153.2 (4.3) | 166.1 | 174.5 | 154.4 (3.9) | 166.3 (1.79) | 173.9 | 156.8 (3.2) | 164.6 | 172.8 | Rot(O2–Fe–O1) | |
| | 191.5 (0.3) | 195.0 | 195.7 | 192.5 (0.37) | 195.1 (0.77) | 197.1 | 194.0 (0.28) | 197.8 | 198.1 | $T_z(R)$, B(O2–Fe–O3) | |
| | 205.2 (0.02) | – | 205.4 | 203.6 (0.01) | – | 203.8 | 201.2 (0.4) | – | 202.3 | $T_z(R)$, $T_z(B1)$, Rot(B1O3) | |
| | 257.5 (2.8) | 258.5 | 282.8 | 257.0 (2.8) | 257.4 (2.84) | 280.7 | 257.1 (2.8) | 256.0 | 277.9 | $T_z(B1)$, Rot(B1O3) | |
| | 305.1 (1.1) | 299.3 | 433.4 | 301.5 (1.2) | 298.5 (1.52) | 432.9 | 295.7 (1.35) | 292.1 | 433.3 | $T_z(R)$, $T_z(B1)$, Rot(B1O3), Rot(B2O3) | |
| | 336.0 (0.81) | 364.7 | 322.6 | 336.1 (0.76) | 368.0 (1.02) | 322.3 | 337.7 (0.72) | 370.3 | 322.3 | $T_z(R)$, $T_z(B1)$, Rot(B1O3) | |
| | 370.0 (0.23) | 384.8 | 363.4 | 371.9 (0.24) | 391.6 (0.12) | 364.3 | 375.2 (0.25) | 398.0 | 366.4 | $T_z(R)$, $T_z(B1)$, Rot(B1O3), Rot(B2O3) | |
| | 618.4 (0.00) | 678.3 | 619.4 | 619.3 (0.00) | – | 619.4 | 619.9 (0.00) | 670.9 | 619.9 | $\nu_4^{(2)}$ | |
| | 693.8 (0.64) | 738.1 | 797.7 | 692.1 (0.64) | 685.7 (0.60) | 797.2 | 689.7 (0.67) | 735.3 | 796.5 | $\nu_2^{(2)}$ | |
| | 754.4 (0.09) | 767.8 | 738.5 | 753.2 (0.09) | 738.1 (0.13) | 737.6 | 751.1 (0.09) | 765.1 | 735.9 | $\nu_2^{(1)}$ | |
| | 1265.1 (0.03) | 1220.6 | 1271.6 | 1264.1 (0.03) | 1218.6 (0.2) | 1270.3 | 1262.7 (0.03) | 1222.8 | 1268.3 | $\nu_3^{(2)}$ | |
| | E (ИК, КРС) | 86.7 (2.4) | 85.6 | 94.5 | 86.4 (2.5) | 85.1 | 94.3 | 85.1 (2.5) | 85.1 | 93.1 | $T_x, T_y(R)$ |
| | | 159.5 (0.01) | – | 159.6 | 159.9 (0.01) | – | 160.0 | 160.5 (0.01) | – | 160.6 | B(O1–Fe–O1, O1–Fe–O2) |
| 191.6 (0.32) | | 192.0 | 193.2 | 192.5 (0.27) | 192.1 | 194.1 | 194.7 (0.46) | 194.7 | 196.4 | $T_x, T_y(B1)$, L(B2O3) | |
| 238.9 (0.12) | | 230.4 | 239.4 | 238.0 (0.13) | 230.7 | 238.7 | 237.2 (0.13) | 229.7 | 238.0 | $T_x, T_y(R)$, L(B1O3), L(B2O3) | |
| 264.3 (1.1) | | 261.6 | 267.8 | 264.9 (0.92) | 259.8 | 267.6 | 268.0 (0.74) | 265.2 | 269.8 | L(B1O3), L(B2O3), $T_x, T_y(B1)$ | |
| 272.9 (0.86) | | 272.6 | 281.4 | 273.2 (1) | 272.4 | 282.6 | 274.7 (1.29) | 279.2 | 285.3 | L(B1O3), L(B2O3), $T_x, T_y(B1)$ | |
| 314.8 (2.3) | | 313.9 | 335.3 | 314.9 (2.3) | 312.1 | 335.6 | 315.4 (2.17) | 313.7 | 335.9 | $T_x, T_y(R)$, $T_x, T_y(B1)$, L(B1O3), L(B2O3) | |
| 348.5 (0.65) | | 386.8 | 357.4 | 348.9 (0.61) | 372.2 | 357.6 | 348.0 (0.5) | 382.3 | 355.4 | $T_x, T_y(R)$, $T_x, T_y(B1)$, L(B1O3) | |
| 360.8 (0.02) | | – | 361.1 | 361.4 (0.01) | – | 361.6 | 363.2 (0.16) | – | 365.1 | $T_x, T_y(R)$, $T_x, T_y(B1)$, L(B2O3) | |
| 373.8 (1.43) | | 393.5 | 476.3 | 374.4 (1.44) | 389.6 | 476.2 | 376.2 (1.39) | 409.0 | 476.1 | $T_x, T_y(R)$, $T_x, T_y(B1)$, L(B1O3), L(B2O3) | |
| 428.5 (0.02) | | 438.1 | 427.7 | 428.6 (0.01) | 439.7 | 428.1 | 430.1 (0.00) | 438.5 | 430.0 | $T_x, T_y(R)$, $T_x, T_y(B1)$, L(B1O3), L(B2O3) | |
| 576.1 (0.01) | | 576.8 | 577.2 | 576.7 (0.01) | 576.0 | 577.7 | 578.4 (0.01) | 576.5 | 579.4 | $\nu_4^{(1,2)}$ | |
| 619.4 (0.00) | | – | 618.4 | 619.3 (0.00) | – | 619.3 | 622.0 (0.00) | – | 622.0 | $\nu_4^{(1)}$ | |
| 662.5 (0.05) | | 666.3 | 666.5 | 663.0 (0.05) | 668.2 | 667.1 | 664.8 (0.05) | 669.5 | 669.1 | $\nu_4^{(2)}$ | |
| 753.8 (0.02) | | 732.8 | 755.3 | 752.3 (0.02) | 732.0 | 753.7 | 750.3 (0.02) | 732.8 | 751.8 | $\nu_2^{(2)}$ | |
| 968.8 (0.01) | | 965.2 | 969.4 | 968.7 (0.01) | 968.2 | 969.1 | 968.9 (0.00) | 979.5 | 969.2 | $\nu_1^{(2)}$ | |
| 1159.6 (0.57) | | 1180.7 | 1178.7 | 1164.7 (0.6) | 1184.4 | 1183.8 | 1173.4 (0.65) | 1197.3 | 1192.4 | $\nu_3^{(1)}$ | |
| 1196.2 (0.31) | | 1209.8 | 1237.9 | 1199.0 (0.29) | 1215.1 | 1239.6 | 1203.5 (0.24) | 1232.8 | 1242.5 | $\nu_3^{(2)}$ | |
| 1289.2 (0.34) | | 1293.2 | 1397.8 | 1287.9 (0.34) | 1284.8 | 1398.0 | 1285.9 (0.33) | 1295.6 | 1398.7 | $\nu_3^{(2)}$ | |

Таблица 6. Частоты (cm^{-1}) и относительные интенсивности (в скобках, с учетом факторов заселенности) для КРС-активных фононных мод симметрии A_1 . Эксперимент: данные для $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

| Тип | Pr | Nd | Sm | Эксперимент | | Участие ионов в колебаниях |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-------------|------------|--|
| | | | | 300 К [17] | 3 К* | |
| A_1 (КРС) | 181 (40) | 181 (40) | 182 (38) | 180 (28) | 179.4 (18) | L(B_2O_3) |
| | 291 (2) | 293 (3) | 297 (4) | 298 (27) | 298 (18) | L(B_2O_3), B($\text{O}_3\text{--Fe--O}_1$) |
| | 462 (100) | 463 (100) | 464 (100) | 473 (100) | 478 (100) | L(B_2O_3) |
| | 643 (5) | 644 (6) | 646 (9) | 636 (20) | 637 (14) | $\nu_4^{(2)}$ |
| | 941 (26) | 944 (25) | 949 (21) | 950 (13) | 948.4 (9) | $\nu_1^{(1)}$ |
| | 990 (28) | 989 (28) | 989 (26) | 990 | — | $\nu_1^{(2)}$ |
| | 1204 (14) | 1208 (13) | 1213 (9) | 1220 (32) | 1221 (23) | $\nu_3^{(2)}$ |

Примечание. * — настоящая работа

Таблица 7. Высоочастотная диэлектрическая проницаемость. В скобках приведены экспериментальные данные [16]

| | Pr | Nd | Sm |
|---------------------------------|-----------|-----|-----|
| $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ | 4.1 (4.1) | 4.1 | 4.1 |
| $\epsilon_{\infty zz}$ | 3.7 (3.8) | 3.7 | 3.6 |

Таблица 8. Уровни энергии иона Pr^{3+} (мультиплет 3H_4) [9]

| Тип | Энергия, cm^{-1} |
|------------|---------------------------|
| Γ_2 | 0 |
| Γ_1 | 48.5 |
| Γ_3 | 192 |
| Γ_3 | 275 |
| Γ_3 | 500 |
| Γ_1 | 560 |

матрице Гессе масса того или иного иона заменялась на массу соответствующего изотопа. Это дополнительно позволило выявить участие иона в колебательной моде. Как показывают такие расчеты, основное участие в низколежащих A_2 - и E -модах принимает РЗ-ион. В A_2 -моде с частотой $153\text{--}156\text{ cm}^{-1}$ колеблется, в основном, ион железа. Изменения частот колебаний в ряду Pr–Nd–Sm (табл. 5, 6) незначительны. Это может быть объяснено следующим. В низкочастотных модах, где присутствуют трансляции РЗ-иона, в значительной степени также участвуют и другие ионы (Fe, B, O). Высоочастотные интенсивные моды обусловлены колебаниями групп BO_3 , характеризующимися ковалентной связью и слабо связанными с РЗ-ионом. Таким образом, подтверждаются выводы, сделанные в работе [16].

Результаты расчета высокоочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} хорошо согласуются с экспериментом (табл. 7), что оправдывает пренебрежение вкладом $4f$ оболочек, которые были заменены в наших расчетах псевдопотенциалом, в электрическую поляризацию. Результаты расчета LO-мод приведены в табл. 5.

Можно отметить некоторое отличие рассчитанной частоты низколежащей A_2 -моды в $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ от измеренной [16], что может быть объяснено электрон-фононным взаимодействием. В работе [15] рассматривалось взаимодействие электронных возбуждений празеодима с этой модой в рамках модели, предложенной в [18]. Расчет предсказывает фононную „затравочную“ частоту моды при $T = 0\text{ K}$. Зависимость „затравочной“ частоты моды от температуры, полученная в работе [15] из анализа экспериментальных данных („линейное смягчение“), при $T = 0\text{ K}$ дает $\omega_{\text{TO}} = 39.5$ и $\omega_{\text{LO}} = 52.1\text{ cm}^{-1}$, что хорошо согласуется с вычисленными частотами 33.3 и 48.9 cm^{-1} соответственно. Электронные возбуждения празеодима, частоты которых лежат в этом диапазоне, принадлежат мультиплету 3H_4 (табл. 8, приведены данные из работы [9]). Согласно правилам отбора (см., например, табл. S1 в [46]), возбуждение с частотой 48.5 cm^{-1} , имеющее симметрию Γ_2 , может взаимодействовать с A_2 -колебанием, $\omega_{\text{TO}} = 33.3\text{ cm}^{-1}$. Электронные возбуждения симметрии Γ_3 с частотами 192 и 275 cm^{-1} могут взаимодействовать с E -колебаниями $\omega_{\text{TO}} = 191.6$ и $\omega_{\text{TO}} = 272.9\text{ cm}^{-1}$ соответственно. Эти взаимодействия могли бы привести к различию между рассчитанными („затравочными“) значениями частот соответствующих фононных мод и экспериментальными. Однако такое различие наблюдается только для A_2 -моды, отвечающей трансляции РЗ-ионов относительно неподвижных остальных ионов в кристалле. Согласно расчетам, расстояние „РЗ-ион–лиганд“ при колебаниях в этой моде изменяется в пределах 0.01 \AA . E -колебания с частотами $\omega_{\text{TO}} = 191.6$ и $\omega_{\text{TO}} = 272.9\text{ cm}^{-1}$ приводят к значительно меньшей модуляции расстояний между ионами празеодима и соседними ионами кислорода. Взаимодействие с этими модами оказывается несущественным. Отметим, что колебания в низколежащей E -моде ($\sim 86\text{ cm}^{-1}$) сопровождаются изменениями расстояний „РЗ-ион–лиганд“ в тех же пределах (0.01 \AA), что и в моде A_2 , и можно ожидать проявлений взаимодействия этой моды с электронными Γ_3 -возбуждениями РЗ-иона. В $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ частота нижайшего электронного воз-

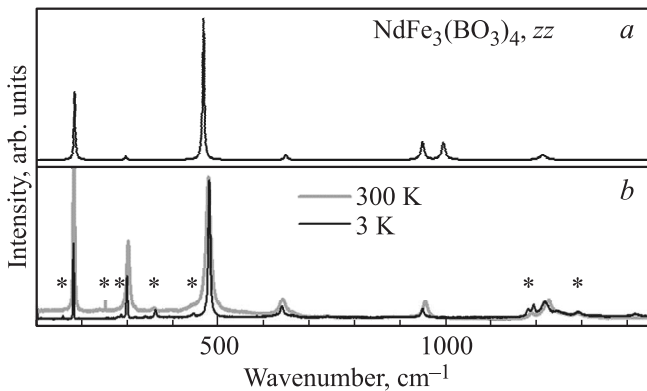


Рис. 2. Спектры КРС кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в поляризации zz (A_1 -моды), (a) симулированный по результатам *ab initio* расчета и (b) экспериментальные при температурах 300 К (серая линия) и 3 К (черная линия). Звездочками помечены „лишние“ спектральные линии (из другой поляризации, либо возникающие вследствие Ферми-резонанса [17]).

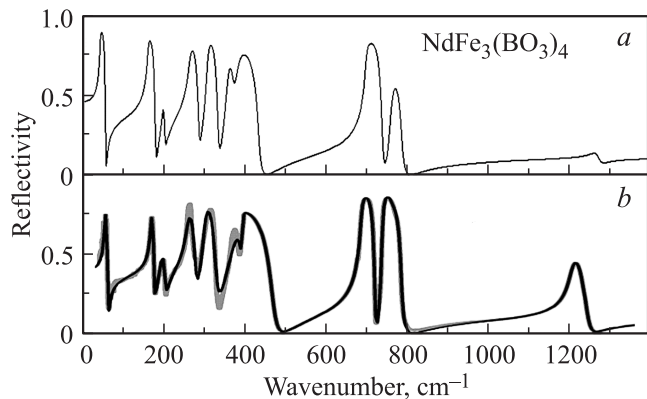


Рис. 3. Спектры ИК-отражения кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для A_2 -мод: (a) симулированный по результатам *ab initio* расчета и (b) экспериментальный при температуре 300 К в поляризации $E||c$ (толстая серая линия); черная кривая — моделирование спектра методом дисперсионного анализа [16].

буждения симметрии Γ_3 лежит выше частоты E -фонона (192 cm^{-1}), а в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ — ниже (65 cm^{-1}). Взаимное расталкивание этих взаимодействующих возбуждений (электронного Γ_3 и фононного E) приводит к существенно различному характеру температурного поведения E -моды в ферроборатах празеодима и неодима [14]. Кроме того, в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ наблюдалась перекачка интенсивности из фононной E -моды в электронную [14].

На рис. 2, 3 приведены вычисленные спектры КРС и ИК-отражения для $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в сравнении с результатами измерений. При моделировании спектров КРС ширины линий были взяты из эксперимента, а интегральные интенсивности — из расчета. Моделирование спектров ИК-отражения проводилось с использованием дисперсионной модели, оперирующей с рассчитанными значениями частот и сил осцилляторов и измеренными значениями постоянных затухания осцилляторов.

Наблюдается удовлетворительное согласие рассчитанных спектров с экспериментальными. Сравнение вычисленных и измеренных частот колебаний показывает, что для наибольшей части фононных мод наблюдаются отличия не более пяти процентов. В то же время есть несколько мод, для которых это отличие больше, что может быть связано как с трудностями конструирования псевдопотенциалов, особенно для РЗ-элементов, так и с тем, что в расчетах не учитывался ангармонизм колебаний, а в ферроборатах он может играть существенную роль [47]. Для интенсивностей согласие гораздо хуже. Причиной этого может быть ограниченная величина валентного базисного набора для РЗ-иона, обусловленная компромиссом между имеющимися компьютерными ресурсами и качеством расчетов.

Сравнение спектров КРС, измеренных при комнатной (300 К) и гелиевой (3 К) температурах, показывает, что сдвиги частот невелики (менее 1%). Это позволяет считать правомерным сравнение частот, рассчитанных для нулевой температуры и измеренных при 300 К. Что касается интенсивностей, то они заметно отличаются при изменении температуры от 300 до 3 К даже при учете фактора заселенности $(1 - \exp(-h\nu/kT))^{-1}$ [48] (см. табл. 7), что также может быть связано с ангармонизмом колебаний.

4. Заключение

В работе рассчитана пространственная структура кристаллов мультиферроиков $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Определены координаты ионов в ячейке, расстояния $\text{Fe}-\text{O}$, $\text{B}-\text{O}$, $\text{R}-\text{O}$. Рассчитаны упругие постоянные, получено хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными. Ковалентная связь в треугольниках $\text{B}-\text{O}$, связывающих винтовые цепочки октаэдров, приводит к сильной анизотропии упругих свойств РЗ-ферроборатов.

Рассчитан фононный спектр с учетом LO–TO-расщепления, определены частоты и типы фононных мод. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Показано, что в A_2 - и E -модах, взаимодействующих с электронными возбуждениями ионов празеодима в $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [15] и неодима в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [14] соответственно, трансляции РЗ-иона существенно изменяют межионные расстояния, что объясняет формирование связанных электрон-фононных возбуждений.

Авторы благодарят М.Н. Попову за полезные замечания.

Список литературы

- [1] I.I. Leonidov, V.P. Petrov, V.A. Chernyshev, A.E. Nikiforov, E.G. Vovkotrub, A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov. *J. Phys. Chem. C* **118**, 8090 (2014).
- [2] В.А. Чернышев, В.П. Петров, А.Е. Никифоров. *ФТТ* **57**, 982 (2015).

- [3] В.А. Чернышев, В.П. Петров, А.Е. Никифоров, Д.О. Закирьянов. ФТТ **57**, 1177 (2015).
- [4] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi. J. Solid State Chem. **172**, 438 (2003).
- [5] S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht, T.T.M. Palstra. Acta Cryst. B **61**, 481 (2005).
- [6] А.М. Кадомцева, Ю.В. Попов, Г.П. Воробьев, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных Письма в ЖЭТФ **87**, 45 (2008).
- [7] Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, А.А. Звягин, И.В. Билыч, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. ФНТ **36**, 4, 376 (2010).
- [8] Н.В. Костюченко, А.И. Попов, А.К. Звездин. ФТТ **54**, 1493 (2012).
- [9] M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh. Phys. Rev. B **80**, 195 101 (2009).
- [10] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 6, 593 (2012).
- [11] А.К. Звездин, С.С. Кортов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, Е.Н. Попова. Письма в ЖЭТФ **81**, 6, 335 (2005).
- [12] А.В. Песчанский, А.В. Еременко, В.И. Фомин, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. ФНТ **40**, 2, 219 (2014).
- [13] K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, S.A. Klimin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh. Physics Letters A **376**, 2562 (2012).
- [14] M.N. Popova, K.N. Boldyrev, S.A. Klimin, T.N. Stanislavchuk, A.A. Sirenko, L.N. Bezmaternykh. J. Magn. Magn. Mater. **383**, 250 (2015).
- [15] K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, A.A. Sirenko, L.N. Bezmaternykh, M.N. Popova Phys. Rev. B **90**, 121 101 (2014).
- [16] К.Н. Болдырев, Д.А. Ерофеев. Оптика и спектроскопия **116**, 948 (2014).
- [17] D. Fausti, A.A. Nugroho, P.H.M. Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh. Phys. Rev. B **74**, 024 403 (2006).
- [18] А.К. Купчиков, Б.З. Малкин, Д.А. Рзаев, А.И. Рыскин. ФТТ **24**, 8, 2373 (1982).
- [19] В.Г. Цирельсон. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. Бином, М. (2010). 496 с.
- [20] A.D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [21] P.L. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch. J. Phys. Chem. **98**, 45, 11 623 (1994).
- [22] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, B. Kirtman. Int. J. Quantum Chem. **114**, 1287 (2014).
- [23] A.D. Becke. Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [24] S.Y. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [25] M.W. Gill, B.G. Johnson, J.A. Pople, M.J. Frisch. Int. J. Quantum Chem. Symp. **26**, 319 (1992).
- [26] Р.А. Эварестов, А.В. Бандура. Рос. хим. журн. **LI**, 5, 149 (2007).
- [27] J. Muscat, A. Wander, N.M. Harrison. Chem. Phys. Lett. **342**, 397 (2001).
- [28] Р.А. Эварестов, А.В. Бандура, В.Е. Александров. ФТТ **47**, 12, 2157 (2005).
- [29] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss. Theor. Chim. Acta. **75**, 173 (1989).
- [30] Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne Group. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>
- [31] M.F. Peintinger, D. Vilela Oliveira, T. Bredow. J. Comput. Chem. **34**, 451 (2013).
- [32] M. Catti, G. Valerio, R. Dovesi. Phys. Rev. B **51**, 7441 (1995).
- [33] F. Cora. Mol. Phys. **103**, 2483 (2005).
- [34] А.И. Панкратц, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров. ФТТ **50**, 1, 77 (2008).
- [35] А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова. Письма в ЖЭТФ **83**, 11, 600 (2006).
- [36] P. Labeguerie, F. Pascale, M. Merawa, C. Zicovich-Wilson, N. Makhouki, R. Dovesi. Eur. Phys. J. B **43**, 453 (2005).
- [37] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. Lopez Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi. J. Comput. Chem. **25**, 888 (2004).
- [38] P. Umari, A. Pasquarello, A.D. Corso. Phys. Rev. B **63**, 094 305 (2001).
- [39] R. Orlando, V. Lacivita, R. Bast, K. Ruud. J. Chem. Phys. **132**, 244 106 (2010).
- [40] L. Maschio, B. Kirtman, R. Orlando, M. Rerat. J. Chem. Phys. **137**, 204 113 (2012).
- [41] C. Ritter, A.I. Pankrats, A.A. Demidov, D.A. Velikanov, V.L. Temerov, I.A. Gudim. Phys. Rev. B **91**, 134 416 (2015).
- [42] C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, A. Vorotynov. J. Phys: Condens. Matter. **91**, 386 002 (2012).
- [43] J.A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ru'z-Valero. Chem. Mater. **9**, 237 (1997).
- [44] Т.Н. Гайдамак, И.А. Гудим, Г.А. Звягина, И.В. Билыч, Н.Г. Бурма, К.Р. Жеков, В.Д. Филь. ФНТ **41**, 8, 792 (2015).
- [45] В.С. Кружаковская, Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Журн. структур. химии **52**, 4, 721 (2011).
- [46] Supplementary Material. Электронный ресурс. <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.90.121101>.
- [47] S.A. Klimin, A.V. Kuzmenko, M.A. Kashchenko, M.N. Popova. Phys. Rev. B **93**, 054304 (2016).
- [48] М.М. Сушинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Наука, М. (1969). 576 с.