

02
Фононный спектр и упругие свойства $Gd_2Sn_2O_7$: *ab initio* расчет© В.А. Чернышев¹, К.И. Глухов¹, П.А. Заяц²¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия² Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

e-mail: vladimir.chernyshev@urfu.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

В окончательной редакции 10.07.2024 г.

Принята к публикации 22.07.2024 г.

В рамках *ab initio* подхода проведен расчет фононного спектра станната гадолия $Gd_2Sn_2O_7$, определены частоты и типы фононных мод, активных в инфракрасном поглощении и комбинационном рассеянии света. Из анализа векторов смещений, полученных при расчете из первых принципов, определена степень участия ионов в фононных модах. Рассчитаны упругие постоянные и твердость $Gd_2Sn_2O_7$. Исследовано влияние гидростатического сжатия на частоты фундаментальных колебаний. Расчеты проведены в рамках подхода МО ЛКАО с гибридными функционалами, учитывающими вклад нелокального обмена в формализме Хартри-Фока. Показана возможность использовать псевдопотенциал для описания внутренних оболочек редкоземельного иона.

Ключевые слова: редкоземельные станнаты, фононы, упругие постоянные, гибридные функционалы.

DOI: 10.61011/OS.2024.07.58895.5781-24

1. Введение

Редкоземельные (РЗ) пирокслоры $R_2M_2O_7$ (R — РЗ ион, M — Ti, Ge, Zr, Sn, Mo) обладают многообразием свойств, которые позволяют разрабатывать новые материалы на их основе. Они имеют перспективное применение как твердые электролиты с ионной проводимостью по кислороду [1,2], используются в термозащитных покрытиях [3,4], рассматриваются как перспективные материалы для иммобилизации радиоактивных отходов [5,6]. Они привлекают внимание как люминесцентные материалы [7–13], при этом могут быть активированы другими РЗ ионами [14]. Представляется актуальным разработать методику, позволяющую рассчитывать комплекс свойств этих материалов в рамках единого *ab initio* подхода. Представляет интерес в рамках единого подхода *ab initio* исследовать кристаллическую структуру, зонную структуру, фононный спектр, упругие свойства РЗ пирокслоров. Также актуально исследовать влияние внешних воздействий, например давления, на свойства РЗ пирокслора.

В настоящее время наиболее адекватным для этой цели представляется расчет в рамках теории функционала электронной плотности с использованием обменно-корреляционного функционала, учитывающего вклад нелокального обмена. На современном уровне развития теории нет универсального обменно-корреляционного функционала, поэтому для выбора функционала из имеющихся необходимо сравнение результатов расчета с доступными экспериментальными данными. Из РЗ пирокслоров $R_2M_2O_7$ наибольшее количество экспериментальных данных в научной печати имеется для РЗ станнатов $R_2Sn_2O_7$ ($R = La - Lu$). Исследована их

кристаллическая структура [15,16], спектры комбинационного рассеяния света (КР) и инфракрасного поглощения (ИК) [16–18], упругие постоянные и твердость по Виккерсу [15]. Экспериментальные данные по ширине запрещенной зоны (ШЗЗ) для РЗ станнатов в научной печати отсутствуют, за исключением станната гадолия $Gd_2Sn_2O_7$, ширина запрещенной зоны которого была измерена совсем недавно [19]. Это делает станнат гадолия $Gd_2Sn_2O_7$ удобным модельным объектом для выбора обменно-корреляционного функционала и разработки методики расчета. Структура пирокслора обладает высокой симметрией (пространственная группа $Fd\bar{3}m$), но в примитивной ячейке две формульных единицы, $Z = 2$, т.е. 22 иона, в том числе четыре РЗ иона. Моделирование такой структуры в рамках *ab initio* подхода требует больших затрат компьютерных ресурсов. Особенно затратным становится расчет фононного спектра, упругих постоянных. Чтобы эта задача была решаемой с точки зрения компьютерных ресурсов, необходимо использовать метод псевдопотенциала для описания внутренних электронных оболочек олова и РЗ иона. Представляется актуальным проверить, возможно ли использовать для РЗ иона „длинный“ псевдопотенциал, заменяющий его внутренние оболочки по $4f$ включительно, при моделировании структуры и динамики решетки РЗ станнатов. В этом случае мы получим систему с замкнутыми оболочками, что позволит использовать ограниченный по ширине расчет и существенно сэкономить временные и ресурсные затраты. Для такой проверки станнат гадолия $Gd_2Sn_2O_7$ также привлекателен, поскольку Gd^{3+} имеет максимальное количество неспаренных электронов на $4f$ -оболочке ($S = 7/2$) из всех

P3 ионов. Кроме того, станнат гадолиния $Gd_2Sn_2O_7$ обладает многообразием свойств, имеет потенциальное применение для иммобилизации актинидов [6], рассматривается как перспективный люминесцентный материал при со-легировании Yb^{3+}/Er^{3+} [20]. Поэтому исследование его фононного спектра, упругих свойств, влияния давления на $Gd_2Sn_2O_7$ представляет самостоятельный интерес.

2. Методы расчета

Станнат гадолиния $Gd_2Sn_2O_7$ имеет структуру пирохлора, пространственная группа (по. 227). В структуре пирохлора ионы в элементарной ячейке находятся в следующих позициях: Sn — $16c$ (0, 0, 0), Gd — $16d$ (1/2, 1/2, 1/2). Кислород находится в двух позициях: O1 — $48f$ (x , 1/8, 1/8), O2 — $8b$ (3/8, 3/8, 3/8).

Расчеты были проведены в рамках теории функционала электронной плотности (DFT). Была использована программа CRYSTAL17 [21], предназначенная для моделирования периодических структур в рамках подхода МО ЛКАО („молекулярная орбиталь — линейная комбинация атомных орбиталей“). Для кислорода был использован полноэлектронный базис [22] с поляризационными d -орбиталями. Для описания внутренних оболочек олова, $n = 1-3$, был использован релятивистский псевдопотенциал, а внешние оболочки — $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$, участвующие в химической связи, описывались посредством валентного базисного набора [23] с поляризационными d - и f -орбиталями. Для описания внутренних оболочек гадолиния был использован квазирелятивистский псевдопотенциал ECPnMWB (ECP — „effective core potential“; n — количество внутренних электронов, замененных на псевдопотенциал). В работе проводились расчеты как с явным учетом $4f$ -оболочки гадолиния, так и с замещением ее на псевдопотенциал. Соответственно использовался псевдопотенциал с $n = 28$ или с $n = 53$. При этом внешние оболочки гадолиния описывались явно посредством валентных базисных наборов TZVP-типа. Используемые для гадолиния псевдопотенциалы и валентные базисные наборы доступны на сайте [24].

При решении системы одноэлектронных уравнений Кона-Шэма точность расчета самосогласованного поля была 10^{-7} а. у. Точность расчета двухэлектронных интегралов — не менее 10^{-8} а. у. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста-Пака с сеткой k -точек $8 \times 8 \times 8$.

При релаксации кристаллической структуры учитывается, что в стационарной точке на поверхности потенциальной энергии силы, действующие на атомы, должны быть равны нулю. Оптимизация считается завершенной, когда силы, действующие на атомы, становятся ниже порогового значения. В программе CRYSTAL для оценки величины сил на каждом шаге оптимизации рассчитывается среднеквадратичная величина градиента энергии и абсолютное значение его наибольшей компоненты. Их пороговые значения были установлены равными

0.00030 и 0.00045 а. у. соответственно. Кроме малости сил, в программе CRYSTAL используется еще один критерий — малость смещений ионов относительно предыдущего шага. Величины смещений оцениваются по среднеквадратичному значению и абсолютному значению наибольшего компонента. Их пороговые значения были равны 0.0012 и 0.0018 а. у. Оптимизация считалась завершенной, если все четыре условия, определяющие малость сил и малость смещений относительно предыдущего шага, выполнялись одновременно.

В программе CRYSTAL фононный спектр рассчитывается в гармоническом приближении, при этом вычисляется динамическая матрица. Первые производные по смещениям ионов вычисляются аналитически, вторые численно [25]. Смещения ионов при численном расчете вторых производных задавались равными 0.003 Å. Интенсивность ИК и КР-спектров в программе CRYSTAL [26] рассчитывается с использованием зарядов Борна [27]. При расчете упругих постоянных в программе CRYSTAL вычисляются вторые производные энергии ячейки по деформациям [26,28]:

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

Первые производные в (1) вычисляются аналитически, вторые численно: на кристаллическую ячейку накладывается деформация ε_i , и кристаллическая структура релаксирует при наложенной деформации.

Последовательность расчетов была следующей. В работе сначала проводилась оптимизация кристаллической структуры. Затем для оптимизированной кристаллической структуры проводился расчет фононного спектра (в Γ -точке) или расчет упругих постоянных.

3. Разработка подхода

Для проведения расчетов необходимо было выбрать DFT-функционал, наиболее адекватно описывающий структуру, фононный спектр и упругие свойства станната гадолиния. Затем проверить, возможно ли использовать для описания внутренних оболочек P3 иона „длинный“ псевдопотенциал, замещающий внутренние оболочки по $4f$ включительно. Если без ухудшения описания свойств кристалла можно заменить внутренние оболочки P3 иона по $4f$ включительно на псевдопотенциал, мы получим систему, в которой все оболочки будут заполнены, и нам не потребуется использовать спин-поляризованный DFT, что позволит существенно уменьшить затраты компьютерных ресурсов.

В работе был проведен ряд расчетов кристаллической структуры и ширины запрещенной зоны (ШЗЗ) станната гадолиния $Gd_2Sn_2O_7$ с различными DFT-функционалами. Был рассмотрен ряд гибридных функционалов, учитывающих вклад нелокального обмена Хартри-Фока, а также несколько наиболее широко используемых негибридных функционалов.

Таблица 1. Постоянная решетки и ширина запрещенной зоны $Gd_2Sn_2O_7$. В столбце „Функционал“ в скобках после названия функционала приведена доля вклада нелокального обмена Хартри-Фока. В столбцах „ Δ “ приведено расхождение с экспериментом

Функционал (% обмена Хартри-Фока)	Постоянная решетки, Å		Ширина запрещенной зоны, eV	
	расчет	Δ	расчет	Δ
BLYP (0)	10.7440	0.28	2.60	-2.3
PBE (0)	10.6399	0.17	2.81	-2.1
B1WC (16)	10.4791	0.02	4.54	-0.4
WC1LYP (16.6)	10.5746	0.11	4.33	-0.6
B3LYP (20)	10.6210	0.16	4.67	-0.2
B3PW (20)	10.5455	0.09	4.71	-0.2
B97H (20)	10.5993	0.14	4.85	-0.1
HSE06 (25)	10.5234	0.06	4.52	-0.4
PBE0 (25)	10.5186	0.05	5.39	0.5
BESOL0 (25)	10.4457	-0.01	5.30	0.4
M06 (27)	10.5516	0.09	5.30	0.4
M05 (28)	10.6051	0.15	5.65	0.8
PBE0-13 (33.3)	10.4843	0.02	6.30	1.4
M062X (54)	10.5346	0.07	8.42	3.5
M052X (56)	10.5036	0.04	8.42	3.5
M06HF (100)	10.4652	0.01	12.43	7.5
Эксперимент [16]	10.4603	—	—	—
Эксперимент [15]	10.4599	—	—	—
Эксперимент [19]	—	—	4.9	—

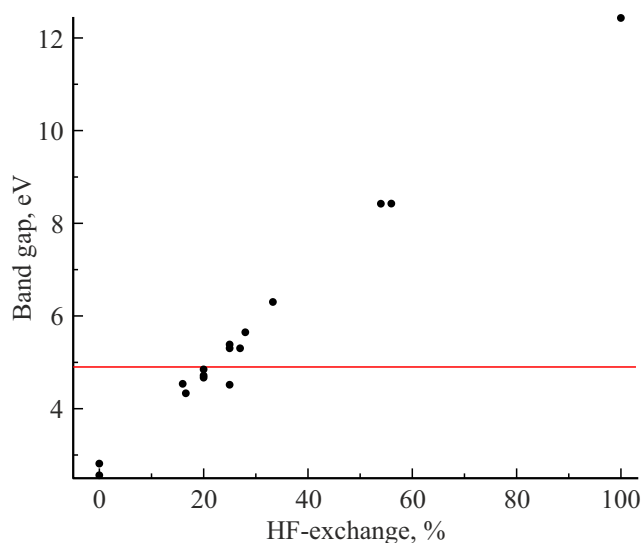


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны от доли обмена Хартри-Фока. Горизонтальной красной линией отмечено экспериментальное значение ширины запрещенной зоны [19].

Результаты расчета постоянной решетки и ширины запрещенной зоны приведены в табл. 1. Ширина запрещенной зоны получена из оценки „высшая занятая молекулярная орбиталь–низшая вакантная молекулярная орбиталь“ (ВЗМО–НВМО). Расчеты показывают, что практически все функционалы завывают значение постоянной решетки по сравнению с экспериментом [15,16], но гибридные функционалы воспроизводят

решетку существенно лучше, чем негибридные. Максимальное отклонение постоянной решетки у гибридных функционалов $\sim 1.5\%$, тогда как у негибридных $\sim 2.7\%$. На рис. 1 показана зависимость ширины запрещенной зоны, получаемой при расчете, от доли вклада обмена Хартри-Фока в функционале. Можно отметить, что ширина запрещенной зоны практически линейно зависит от доли обмена Хартри-Фока. В научной печати только недавно появились экспериментальные данные по ширине запрещенной зоны станната гадолия $Gd_2Sn_2O_7$ — 4.9 eV [19]. Как видно из табл. 1, наименьшее расхождение с экспериментом одновременно и по постоянной решетки, и по ширине запрещенной зоны дают гибридные функционалы, например PBE0 и его модификация для кристаллов PBESOL0, а также B1WC. Наглядно это показано на рис. 2. На рис. 2 по оси абсцисс отложено расхождение между рассчитанным и экспериментальными значениями постоянной решетки, по оси ординат — расхождение рассчитанной ПЗЗ с экспериментом. Таким образом, наиболее адекватен для станнатов тот функционал, который окажется ближе к началу координат. Ряд расчетов с функционалом PBESOL0 и другими гибридными функционалами, проделанный ранее для P3 цирконатов, показал, что функционал PBESOL0 для некоторых ИК мод дает интенсивность, на два порядка отличающуюся от тех значений, что дают другие гибридные функционалы. Функционал PBE0 более опробован разными научными группами, чем B1WC, поэтому в настоящей работе мы будем использовать PBE0. Отметим, что выбор функционалов для станната бария $BaSnO_3$, сделан-

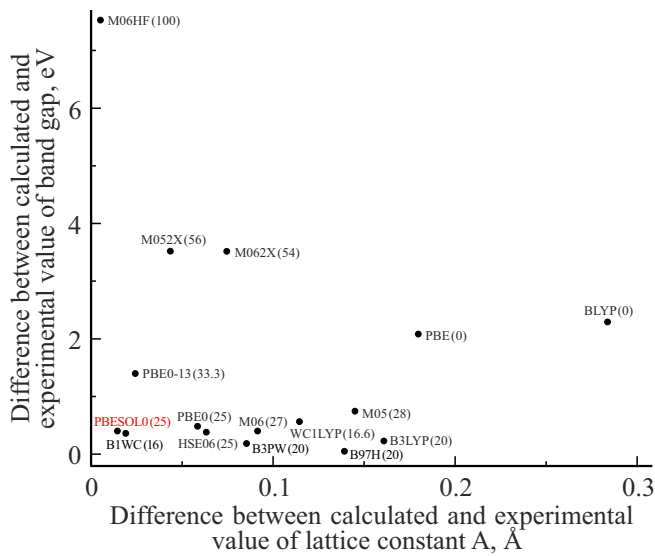


Рис. 2. Расхождение вычисленных значений постоянной решетки и ширины запрещенной зоны с экспериментальными данными. Расчеты проведены с различными DFT-функционалами. Доля обмена Хартри-Фока указана в скобках после названия функционала.

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны $Gd_2Sn_2O_7$. Расчет с $4f$ -оболочкой, учтенной явно, и расчет, когда $4f$ -оболочка заменена на псевдопотенциал. (Расчет с функционалом PBE0)

Учет $4f$ -оболочки	Ширина запрещенной зоны, eV
$4f$ -оболочка учтена явно	5.5
$4f$ -оболочка заменена на псевдопотенциал	5.4

ный в работе [29], показал преимущества функционала PBE0.

В настоящей работе также были проведены два ряда расчетов $Gd_2Sn_2O_7$ — с явным учетом $4f$ -оболочки гадолиния и когда она была заменена на псевдопотенциал. Расчет предсказывает практически одну и ту же ширину запрещенной зоны, когда $4f$ -оболочка гадолиния учитывается явно и когда она заменена на псевдопотенциал (рис. 3, 4, табл. 2). И тот, и другой расчеты предсказывают прямую зону ($\Gamma-\Gamma$), что согласуется с данными эксперимента [19]. Отметим, что явный учет $4f$ -оболочки улучшает воспроизведение постоянной решетки на несколько сотых ангстрема. Расчет, когда $4f$ -оболочка была заменена на псевдопотенциал, давал постоянную решетки 10.52, расчет с явным учетом $4f$ -оболочки — 10.48, тогда как эксперимент — 10.46 Å. (Расчеты с функционалом PBE0.)

Результаты расчета упругих постоянных для случая, когда $4f$ -оболочка была учтена явно и когда она была заменена на псевдопотенциал, приведены в табл. 3. Расчет с явно учтенной $4f$ -оболочкой несколько улучшает

согласие с экспериментом для упругих модулей, но время расчета при этом увеличивается более чем в 2 раза, т.е. явный учет $4f$ -оболочки требует больших компьютерных затрат.

На основе полученных из расчета упругих постоянных были определены упругие модули и твердость по Виккерсу (табл. 4). Для расчета твердости по Виккерсу была использована эмпирическая формула, которая была предложена в работе [30], основываясь на том, что для поликристаллических образцов наблюдались корреляции между твердостью по Виккерсу и отношением модулей сдвига и объемного сжатия, G/B . Она имеет вид

$$H_V = 0.92 \left(\frac{G}{B} \right)^{1.137} G^{0.708}, \quad (2)$$

где G — модуль сдвига, B — объемный модуль по Хиллу. Формула (2) была успешно использована для описания твердости ряда соединений с ионной и ковалентной связями, $MClO_3$ и $MClO_4$ ($M = Li, K, Na$) [31].

Различие между результатами расчетов упругих свойств, когда $4f$ -оболочка гадолиния была учтена явно и когда она была заменена на псевдопотенциал, незначительно (табл. 3, 4).

Результаты расчета фононного спектра $Gd_2Sn_2O_7$ с явным учетом $4f$ -оболочки гадолиния и заменой ее на псевдопотенциал представлены в табл. 5, 6. Расчет фононного спектра показал, что частоты КР- и ИК мод лучше описываются, когда $4f$ -оболочка заменена на псевдопотенциал. Это улучшение связано с тем, что при замене на псевдопотенциал внутренних оболочек мы получаем возможность лучше описывать внешние оболочки, участвующие в химической связи, т.е. использовать для их описания большее количество диффузных и поляризационных функций. Для расчета структуры и динамики решетки определяющим является хорошее описание внешних оболочек РЗ иона, участвующих в химической связи.

В настоящей работе также был проведен расчет фононного спектра и упругих постоянных с функционалом PBE0-D3, включающим дисперсионную поправку Гримме. Учет дисперсионных взаимодействий посредством поправки Гримме не улучшает результатов расчета фононного спектра (табл. 5, 6). Вклад дисперсионной поправки Гримме составляет 0.005% от энергии, приходящейся на ячейку.

Расчет упругих постоянных с поправкой Гримме (табл. 7) незначительно улучшает согласие с экспериментом, но при этом существенно увеличивается время расчета (на ~ 20%).

Таким образом, при расчете кристаллической структуры, фононного спектра, упругих свойств станната гадолиния $Gd_2Sn_2O_7$ можно заменять на псевдопотенциал внутренние оболочки РЗ иона по $4f$ включительно. Использование псевдопотенциала для гадолиния, который замещает внутренние оболочки по $4f$ включительно, и гибридного функционала PBE0 позволит достаточно хорошо описать комплекс свойств $Gd_2Sn_2O_7$ —

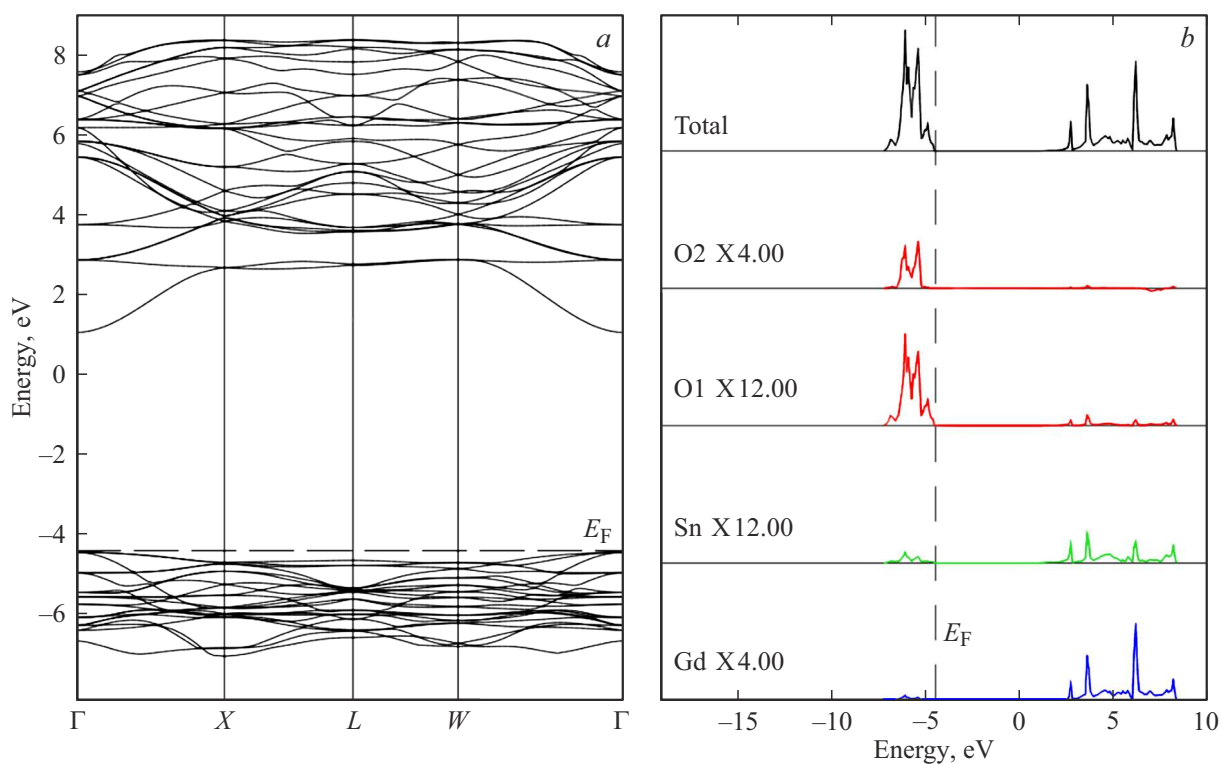


Рис. 3. Зонная структура и плотность электронных состояний станната гадолия $Gd_2Sn_2O_7$, когда $4f$ -оболочка гадолия заменена на псевдопотенциал. Расчет с функционалом PBESOL0.

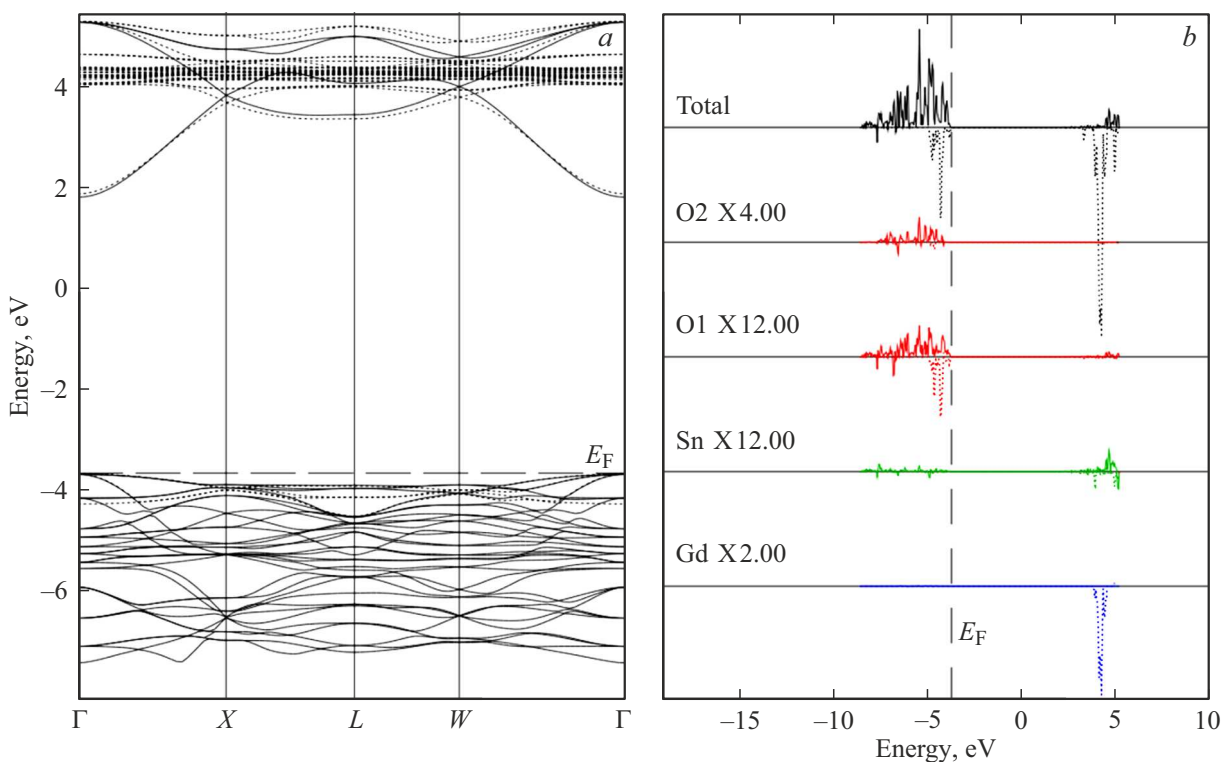


Рис. 4. Зонная структура и плотность электронных состояний станната гадолия $Gd_2Sn_2O_7$, когда $4f$ -оболочка гадолия учтена явно. Расчет с функционалом PBE0.

Таблица 3. Упругие постоянные $Gd_2Sn_2O_7$, GPa. Расчет, когда $4f$ -оболочка учтена явно и когда она заменена на псевдопотенциал

Упругая постоянная псевдопотенциал	$4f$ -оболочка учтена явно	$4f$ -оболочка заменена на псевдопотенциал	Эксперимент [15]	Расхождение расчета с экспериментом, %	
				$4f$ -оболочка учтена явно	$4f$ -оболочка заменена на псевдопотенциал
C_{11}	332	313	334	-0.6	-6.3
C_{12}	110	110	122	-9.8	-9.8
C_{44}	103	98	106	-2.8	-7.5

Таблица 4. Упругие модули и твердость по Виккерсу (GPa)

Упругие модули	Схема расчета	$4f$ -оболочка учтена явно	$4f$ -оболочка заменена на псевдопотенциал	Различие между расчетом с $4f$ -оболочкой и без нее, %
Объемный модуль (B)	Фойгт	184	177	-3.8
	Реусс	184	177	-3.8
	Хилл	184	177	-3.8
Модуль Юнга	Фойгт	268	251	-6.3
	Реусс	268	251	-6.3
	Хилл	268	251	-6.3
Модуль сдвига (G)	Фойгт	107	99	-7.5
	Реусс	106	99	-6.6
	Хилл	106	99	-6.6
Твердость по Виккерсу H_V		13.4	12.3	-8.2

Таблица 5. КР-активные моды $Gd_2Sn_2O_7$

Тип	Эксперимент [17]	Эксперимент [18]	Расчет		
			$4f$ -оболочка учтена явно		$4f$ -оболочка заменена на псевдопотенциал
			(PBE0)	(PBE0-D3)	(PBE0)
F_{2g}	310	310	324	335	310
E_g	346	348	359	370	349
F_{2g}	415	415	444	454	416
A_{1g}	502	502	524	534	506
F_{2g}	530	535	583	594	541
F_{2g}	—	741	760	778	742
Среднее расхождение с экспериментом, %			5.1	7.7	0.4

кристаллическую решетку, зонную структуру, фононный спектр, упругие свойства с наименьшими затратами компьютерных ресурсов, что немаловажно при моделировании сложных соединений с подрешеткой R3 ионов.

В настоящей работе с гибридным функционалом PBE0 и с использованием для гадолиния квазирелятивистского псевдопотенциала ECP53MWB, замещающего внутренние оболочки гадолиния по $4f$ включительно, были проведены расчеты фононного спектра $Gd_2Sn_2O_7$ в Γ -

точке. Были проведены расчеты его упругих свойств. Исследовано влияние гидростатического сжатия на частоты фундаментальных колебаний и упругие свойства.

4. Обсуждение результатов

Станнат гадолиния $Gd_2Sn_2O_7$ имеет фононные моды в Γ -точке, характерные для структуры пирохлора:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 2F_{1g} + 4F_{2g} + 3A_{2u} + 3E_u + 8F_{1u} + 4F_{2u}.$$

Таблица 6. ИК активные моды $Gd_2Sn_2O_7$

Тип	Эксперимент [17]	Расчет		
		4 <i>f</i> -оболочка учтена явно		4 <i>f</i> -оболочка заменена на псевдопотенциал
		(PBE0)	(PBE0-D3)	(PBE0)
F_{1u}	105	120	122	106
F_{1u}	140	163	166	140
F_{1u}	215	229	235	210
F_{1u}	320	353	358	325
F_{1u}	390	402	413	354
F_{1u}	435	493	504	427
F_{1u}	630	645	663	627
Среднее расхождение с экспериментом, %		9.5	11.8	2.3

Таблица 7. Упругие постоянные и объемный модуль (GPa) $Gd_2Sn_2O_7$. Поправка Гримме учитывается в расчете с функционом PBE0-D3

Упругая постоянная	Эксперимент [15]	Расчет		
		4 <i>f</i> -оболочка учтена явно		4 <i>f</i> -оболочка заменена на псевдо- потенциал
		(PBE0)	(PBE0-D3)	(PBE0)
C_{11}	334	332	341	313
C_{12}	122	110	116	110
C_{44}	106	103	107	98
Среднее расхождение с экспериментом, %		4.4	2.7	7.8
B	193	184	191	177

Шесть мод — $A_{1g} + E_g + 4F_{2g}$ — активны в КР света. Из восьми мод симметрии F_{1u} одна мода трансляционная и семь мод активны в ИК спектре. Моды $2F_{1g}$, $3A_{2u}$, $3E_u$, $4F_{2u}$ не активны ни в ИК спектрах, ни в КР, „молчащие“. Результаты расчета фононных мод в Г-точке приведены в табл. 8. Из анализа векторов смещений, полученных из расчета *ab initio*, определена степень участия ионов в каждой моде (столбец „Ионы-участники“ в табл. 8). Величины смещений ионов в фононных модах показаны на рис. 5.

Максимальные смещения $\sim 0.04 \text{ \AA}$ у иона гадолиния в моде симметрии F_{2u} (67 cm^{-1}) и у ионов кислорода: в моде симметрии F_{2u} (302 cm^{-1}) и в моде симметрии F_{1u} (354 cm^{-1}). Если смещение больше или равно 0.02 \AA , оно обозначено как „S“ (Strong), если смещение $0.005\text{--}0.01 \text{ \AA}$, оно обозначено „W“ (Weak), если менее $< 0.005 \text{ \AA}$, ион не упоминается в столбце „Ионы-участники“ в табл. 8. Согласно расчетам (рис. 5), ионы гадолиния участвуют в модах с частотами до 250 cm^{-1} , олово — в модах с частотами до $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$. Участие

кислорода проявляется во всем диапазоне частот, особенно это относится к ионам, находящимся в позиции $48f$ (O1). Можно выделить моды, в которых участвуют только ионы кислорода, а также моды, в которых они участвуют преимущественно. Во всех КР-модах участвуют только ионы кислорода. В модах симметрии E_g (349 cm^{-1}) и A_g (506 cm^{-1}) участвуют только ионы кислорода, находящиеся в позиции $48f$ (O1). Согласно расчетам (табл. 8), наиболее интенсивной КР-модой является мода симметрии F_{2g} (310 cm^{-1}), в которой преимущественно участвуют ионы кислорода, находящиеся в позиции $48f$ (O1). Близка к ней по интенсивности мода симметрии A_g (506 cm^{-1}), в которой участвуют только ионы O1. Таким образом, изменение частот двух наиболее интенсивных КР-мод — F_{2g} (310 cm^{-1}) и A_g (506 cm^{-1}) — может говорить об изменении координат атомов кислорода, находящихся в позиции $48f$.

В наиболее интенсивной ИК моде симметрии F_{1u} (354 cm^{-1}) преимущественно участвуют ионы кислорода, причем проявляется сильное участие ионов, находящихся в позиции $8b$ (O2). В максимальной по частоте ИК моде симметрии F_{1u} (627 cm^{-1}) преимущественно участвуют ионы кислорода, находящиеся в позиции $48f$. В максимальной по частоте КР-моде F_{2g} (742 cm^{-1}) также преимущественно участвуют ионы кислорода, находящиеся в позиции $48f$, но интенсивность этой моды мала (табл. 8). Расчеты (рис. 5) предсказывают смешивание колебаний структурных единиц. В ИК модах участвуют все ионы — гадолиний, олово и кислород, но в разной степени. Можно отметить существенное участие гадолиния и олова в низкочастотных „молчащих“ модах, не активных ни в ИК, ни в КР-спектрах (табл. 8). Отметим, что расчет хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

В настоящей работе было исследовано влияние гидростатического сжатия на $Gd_2Sn_2O_7$. Расчеты предсказывают, что условия механической стабильности [32] для структуры пирохлора выполняются в интервале $0\text{--}12 \text{ GPa}$ (табл. 9). Согласно экспериментальным данным [18], в этом диапазоне давлений структура пирохлора сохраняется. Постоянная решетки и ширина запрещенной зоны при разных давлениях приведены в табл. 10. Согласно расчетам, ШЗЗ при сжатии до 12 GPa меняется незначительно.

Результаты расчета фононного спектра в Г-точке при гидростатическом сжатии приведены в табл. 11. Зависимость частоты каждой моды от давления была аппроксимирована прямой $Y = ax + b$. В табл. 11 приведены коэффициенты a и b этой зависимости.

Расчеты предсказывают, что на гидростатическое сжатие сильнее всего реагируют высокочастотные моды F_{1g} , F_{1u} , F_{2u} , F_{2g} с частотами $550\text{--}740 \text{ cm}^{-1}$. Менее всего изменяются с приложением давления низкочастотные моды, в которых участвуют ионы гадолиния и олова (E_u , F_{1u} , F_{2u} с частотами до 160 cm^{-1}). В целом, угловой коэффициент зависимости частоты от давления a ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) лежит в интервале $1\text{--}2$ для мод с

Таблица 8. Частоты и типы фононных мод в Γ -точке. $Gd_2Sn_2O_7$. Указаны ионы, участвующие в данной моде

Частота, cm^{-1}		Тип	ИК		КР		Ионы-участники
расчет	эксперимент [17,18]		активна/ неактивна	интенсивность, km/mol	активна/ неактивна	интенсивность, rel. units	
67	—	F_{2u}	I	0	I		Gd ^S
102	—	E_u	I	0	I		Gd ^S , Sn
106	105	F_{1u}	A	493	I		Gd, Sn, O1, O2 ^W
140	140	F_{1u}	A	266	I		Gd, O1 ^W , O2
162	—	F_{2u}	I	0	I		Sn ^S , O1
183	—	E_u	I	0	I		Gd ^W , Sn, O1 ^S
210	215	F_{1u}	A	2744	I		Sn, O1
244	—	B_u	I	0	I		Gd, Sn ^W
248	—	F_{1g}	I	0	I		O1 ^S
278	—	B_u	I	0	I		Gd ^W , Sn
302	—	F_{2u}	I	0	I		O1 ^S
310	310	F_{2g}	I	0	A	1000	O1 ^S
325	320	F_{1u}	A	921	I		Sn ^W , O1 ^S
349	348	E_g	I	0	A	78	O1 ^S
354	390	F_{1u}	A	8052	I		Sn ^W , O1, O2 ^S
413	—	E_u	I	0	I		Sn ^W , O1 ^S
416	415	F_{2g}	I	0	A	312	O1, O2 ^S
427	435	F_{1u}	A	1036	I		Sn ^W , O1 ^S , O2 ^S
486	—	B_u	I	0	I		O1
506	502	A_g	I	0	A	895	O1
541	535	F_{2g}	I	0	A	131	O1, O2 ^S
551	—	F_{1g}	I	0	I		O1 ^S
627	630	F_{1u}	A	2958	I		O1 ^S
706	—	F_{2u}	I	0	I		O1 ^S
742	741	F_{2g}	I	0	A	71	O1

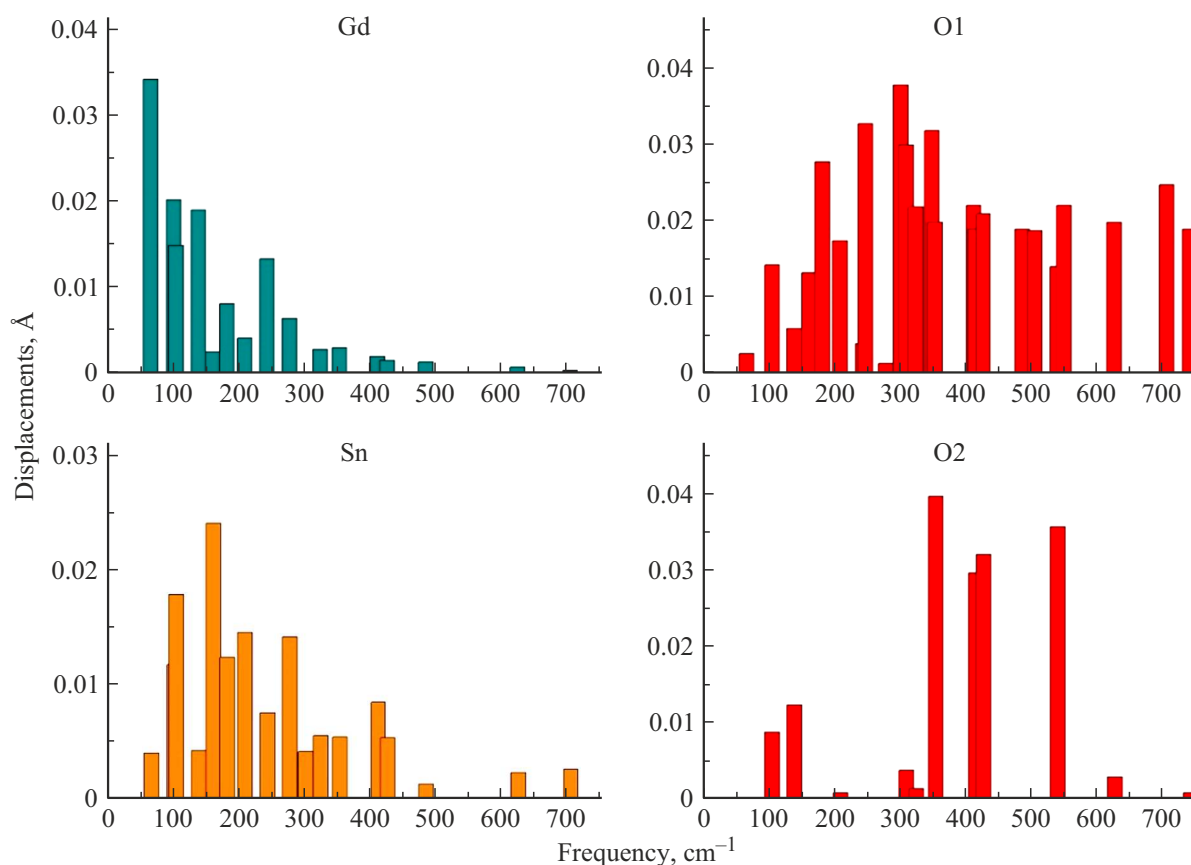
Примечание. Верхние индексы „S“ и „W“ в последнем столбце означают сильное и слабое участие иона в моде соответственно. Если смещение больше или равно 0.02 Å, оно обозначено как „S“; если смещение 0.005–0.01 Å, оно обозначено „W“; если менее < 0.005 Å, ион не упоминается в столбце „Ионы-участники“.

частотами до 325 cm^{-1} , в интервале 2–3 для мод с частотами до 350–540 cm^{-1} и около 5 cm^{-1}/GPa для мод с частотами выше 550 cm^{-1} (это последние четыре моды).

Результаты расчета упругих постоянных и модулей упругости при гидростатическом сжатии приведены в табл. 12. Зависимость каждой упругой постоянной от давления была аппроксимирована прямой $Y = ax + b$. Ее коэффициенты a и b приведены в табл. 12. Расчеты предсказывают, что сильнее всего с давлением изменяется C_{11} — для нее угловой коэффициент зависимости a равен ~ 5 , тогда как этот коэффициент для $C_{44} \sim 1.6 GPa/GPa$. Различная зависимость упругих постоянных от давления согласуется с тем, что, согласно расчетам, часть связей в кристалле $Gd_2Sn_2O_7$ близка к ионной, часть носит более ковалентный характер. Так, заряд на связи Gd-O на порядок меньше, чем на связи Sn-O (табл. 13).

5. Заключение

В настоящей работе из *ab initio* расчета в рамках МО ЛКАО подхода были определены частоты и типы фундаментальных колебаний станната гадолиния $Gd_2Sn_2O_7$. Из анализа векторов смещений, полученных из расчета *ab initio*, определена степень участия ионов в каждой моде. Выявлены моды с абсолютным или преимущественным участием кислорода в позиции 48f, характеризующейся координатой x . К ним относятся наиболее интенсивные КР-моды. Таким образом, изменение частот двух наиболее интенсивных КР-мод симметрии F_{2g} (310 cm^{-1}) и симметрии A_g (506 cm^{-1}) может говорить об изменении координат атомов кислорода, находящихся в позиции 48f, под влиянием внешних воздействий на кристалл. Показано, что при приложении гидростатического сжатия сильнее всего изменяются высокочастотные моды F_{1g} , F_{1u} , F_{2u} , с частотами 550–740 cm^{-1} , в

Рис. 5. Смещения ионов в фоновых модах $Gd_2Sn_2O_7$.Таблица 9. Условия механической стабильности при гидростатическом сжатии для $Gd_2Sn_2O_7$

P , GPa	Упругие постоянные, GPa	Условия механической стабильности	Значение левой части неравенства
0	$C_{11} = 319$	$C_{11} + 2C_{12} + P > 0$	543
	$C_{12} = 112$	$C_{11} - C_{12} - 2P > 0$	207
	$C_{44} = 98$	$C_{44} - P > 0$	98
3	$C_{11} = 334$	$C_{11} + 2C_{12} + P > 0$	581
	$C_{12} = 122$	$C_{11} - C_{12} - 2P > 0$	206
	$C_{44} = 103$	$C_{44} - P > 0$	100
6	$C_{11} = 348$	$C_{11} + 2C_{12} + P > 0$	616
	$C_{12} = 131$	$C_{11} - C_{12} - 2P > 0$	205
	$C_{44} = 108$	$C_{44} - P > 0$	102
9	$C_{11} = 362$	$C_{11} + 2C_{12} + P > 0$	649
	$C_{12} = 139$	$C_{11} - C_{12} - 2P > 0$	205
	$C_{44} = 112$	$C_{44} - P > 0$	103
12	$C_{11} = 375$	$C_{11} + 2C_{12} + P > 0$	683
	$C_{12} = 148$	$C_{11} - C_{12} - 2P > 0$	203
	$C_{44} = 116$	$C_{44} - P > 0$	104

которых преимущественно участвуют ионы кислорода, находящиеся в позиции $48f$. Показано, что на приложение гидростатического сжатия упругие постоянные C_{11} ,

Таблица 10. Постоянная решетки и ширина запрещенной зоны $Gd_2Sn_2O_7$ при гидростатическом сжатии

P , GPa	Постоянная решетки, Å	Ширина запрещенной зоны, eV
0	10.52	5.4
3	10.46	5.5
6	10.41	5.7
9	10.36	5.8
12	10.32	5.9

C_{12} и C_{44} станнаты гадолиния реагируют различно. Их увеличение с приложением гидростатического сжатия составляет от 1.6 (C_{44}) до 4.8 GPa (C_{11}) на 1 GPa приложенного давления.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № FEUZ-2023-0017). Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема „Квант“, № 122021000038-7). При проведении работ был использован суперкомпьютер „Уран“ ИММ УрО РАН.

Таблица 11. $Gd_2Sn_2O_7$. Частоты фононов в Г-точке при гидростатическом сжатии

P , GPa	Частота, cm^{-1}					$Y = ax + b$		Ионы-участники
	0	3	6	9	12	b	a	
F_{2u}	67	73	78	81	84	68.2	1.40	Gd^S
E_u	102	104	104	105	104	102.8	0.17	Gd^S, Sn
F_{1u}	106	110	112	115	116	106.8	0.83	$Gd, Sn, O1, O2^W$
F_{1u}	140	142	145	148	150	139.8	0.87	$Gd, O1^W, O2$
F_{2u}	162	165	167	169	171	162.4	0.73	$Sn^S, O1$
E_u	183	188	194	199	204	183.0	1.77	$Gd^W, Sn, O1^S$
F_{1u}	210	214	219	224	228	209.8	1.53	$Sn, O1$
B_u	244	250	256	261	265	244.6	1.77	Gd, Sn^W
F_{1g}	248	255	261	268	274	248.2	2.17	$O1^S$
B_u	278	283	287	291	294	278.6	1.33	Gd^W, Sn
F_{2u}	302	308	314	322	329	301.4	2.27	$O1^S$
F_{2g}	310	318	325	333	338	310.6	2.37	$O1^S$
F_{1u}	325	328	332	335	341	324.4	1.30	$Sn^W, O1^S$
E_g	349	358	367	374	381	349.8	2.67	$O1^S$
F_{1u}	354	366	377	388	396	355	3.53	$Sn^W, O1, O2^S$
E_u	413	421	430	438	446	413	2.77	$Sn^W, O1^S$
F_{2g}	416	425	434	443	450	416.4	2.87	$O1, O2^S$
F_{1u}	427	437	447	457	465	427.4	3.2	$Sn^W, O1^S, O2^S$
B_u	486	493	499	505	511	486.4	2.07	$O1$
A_g	506	514	523	530	538	506.2	2.67	$O1$
F_{2g}	541	551	560	571	578	541.4	3.13	$O1, O2^S$
F_{1g}	551	567	583	597	611	551.8	5	$O1^S$
F_{1u}	627	642	657	672	685	627.4	4.87	$O1^S$
F_{2u}	706	723	740	755	771	706.6	5.4	$O1^S$
F_{2g}	742	757	772	787	800	742.4	4.86	$O1$

Таблица 12. Упругие постоянные $Gd_2Sn_2O_7$ при гидростатическом сжатии (GPa). Также приведены модули упругости (по Хиллу), коэффициент Пуассона и твердость по Виккерсу (GPa)

P , GPa	0	3	6	9	12	b	a
C_{11}	319	334	348	362	375	319.3	4.77
C_{12}	112	122	131	139	148	112.5	3.0
C_{44}	98	103	108	112	116	98.2	1.57
Объемный модуль, B	181	192	203	214	224	181	3.67
Модуль сдвига, G	100	104	108	112	115	100	1.33
Модуль Юнга, E	253	264	275	285	294	253.2	3.57
Коэффициент Пуассона	0.27	0.27	0.27	0.28	0.28	0.268	0.001
Твердость по Виккерсу, H_V	12.2	12.3	12.4	12.4	12.4	12.22	0.023

Таблица 13. Заряды ионов и заряды на связях $Gd_2Sn_2O_7$ (по Малликену), $|e|$

Gd	Sn	O1	O2	Gd-O1	Gd-O2	Sn-O1
+2.249	+1.928	-1.128	-1.584	0.012	0.062	0.149

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao. Prog. Solid St. Chem., **15** (2), 55 (1983). DOI: 10.1016/0079-6786(83)90001-8
- [2] R. Zhang, Q. Xu, W. Pan, C.L. Wan, L.H. Qi, H.Z. Miao. Key Eng. Mater., **336–338**, 420 (2007). DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.336-338.420
- [3] D.R. Clarke. Surf. Coat. Technol., **163**, 67 (2003). DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00593-5
- [4] J.W. Fergus. Metall. Mater. Trans. E, **1** (2), 118 (2014). DOI: 10.1007/s40553-014-0012-y
- [5] K.E. Sickafus. Science, **289**, 748 (2000). DOI: 10.1126/science.289.5480.748
- [6] J. Lian, R.C. Ewing et al. J. Mater. Res., **19**, 1575 (2004). DOI: 10.1557/JMR.2004.0178
- [7] R. Cao, G. Quan, Z. Shi, T. Chen, Z. Luo, G. Zheng, Z. Hu. J. Phys. Chem. Solids., **118**, 109 (2018). DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.03.002
- [8] A.M. Srivastava. Opt. Materials, **31** (6), 881 (2009). DOI: 10.1016/j.optmat.2008.10.021
- [9] С.А. Климин, М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Б.З. Малкин, А.Р. Закиров, Е. Antic-Fidancev, Ph. Goldner, P. Aschehoug, G. Dhalenne. ФТТ, **47** (8), 1376 (2005). [S.A. Klimin, M.N. Popova, E.P. Chukalina, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, E. Antic-Fidancev, Ph. Goldner, P. Aschehoug, G. Dhalenne. Phys. Solid State, **47** (8), 1425 (2005). DOI: 10.1134/1.2014481].
- [10] D. Jina, X. Yu, H. Yang, H. Zhu, L. Wang, Y. Zheng. J. Alloys Compd., **474**, 557 (2009). DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.06.159
- [11] A.A. Saleh, H.Z. Hamamera, H.K. Khanfar, A.F. Qasrawi, G. Yumusak. Mat. Sci. Semicond. Proc., **88**, 256 (2018). DOI: 10.1016/j.mssp.2018.08.017
- [12] K.W. Li, H. Li, H. Zhang, R. Yu, H. Wang, H. Yan. Mater. Res. Bull., **41**, 191 (2006). DOI: 10.1016/j.materresbull.2005.07.018
- [13] R.A. McCauley, F.A. Hummel. J. Lumin., **6** (2), 105 (1973). DOI: 10.1016/0022-2313(73)90046-x
- [14] S. Fujihara, K. Tokumo. Chem. Mater., **17**, 22 (2005). DOI: 10.1021/cm0513785
- [15] J. Feng, B. Xiao, Z.X. Qu, R. Zhou, W. Pan. Appl. Phys. Lett., **99**, 201909 (2011). DOI: 10.1063/1.3659482
- [16] Л.Т. Денисова, Ю.Ф. Каргин, В.М. Денисов. Неорган. матер., **53**, 975 (2017). DOI: 10.7868/S0002337X17090111
- [17] M.T. Vandenborre, E. Husson, J.P. Chatry, D. Michel. J. Raman Spectrosc., **14**, 63 (1983). DOI: 10.1002/jrs.1250140202
- [18] K.M. Turner, C.L. Tracy, W.L. Mao, R.C. Ewing. J. Phys.: Condens. Matter., **29**, 504005 (2017). DOI: 10.1088/1361-648X/aa9960
- [19] R. Pei, B. Lu, Y. Dong, B. You. Acta Materialia, **270**, 119868 (2024). DOI: 10.1016/j.actamat.2024.119868
- [20] J. Liao, L. Kong, Q. Wang, J. Li, G. Peng. J. Adv. Opt. Photon., **1** (2), 95 (2018). DOI: 10.32604/jaop.2018.02756
- [21] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunel, M. Causa, Y. Noel, L. Maschio, A. Erba, M. Rerat, S. Casassa. CRYSTAL17 User's Manual [Электронный ресурс]. URL: <http://www.crystal.unito.it/index.php>
- [22] F. Cora. Mol. Phys., **103** (18), 2483 (2005). DOI: 10.1080/00268970500179651

- [23] G. Sophia, P. Baranek, C. Sarrazin, M. Rerat, R. Dovesi. *Systematic influence of atomic substitution on the phase diagram of ABO_3 ferroelectric perovskites* (2014) [Электронный ресурс].
URL: http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/tin.html
- [24] *Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart* [Электронный ресурс].
URL: <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>.
- [25] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. Lopez Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Comput. Chem.*, **25**, 888 (2004).
DOI: 10.1002/jcc.20019
- [26] 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).
DOI: 10.1002/qua.24658
- [27] L. Maschio, B. Kirtman, R. Orlando, M. Rerat. *J. Chem. Phys.*, **137** (20), 204113 (2012). DOI: 10.1063/1.4767438
- [28] P. Labeguerie, F. Pascale, M. Merawa, C. Zicovich-Wilson, N. Makhouki, R. Dovesi. *Eur. Phys. J. B*, **43**, 453 (2005).
DOI: 10.1140/epjb/e2005-00078-6
- [29] T.M. Duarte, P.G.C. Buzolin, I.M.G. Santos, E. Longo, J.R. Sambrano. *Theor. Chem. Accounts*, **135** (6), 150 (2016). DOI: 10.1007/s00214-016-1901-1
- [30] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao. *Int. J. Refract. Hard. Met.*, **33**, 93 (2012). DOI: 10.1016/j.jirmhm.2012.02.021
- [31] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. *ФТТ*, **58** (6), 1129 (2016). DOI: 10.1134/S1063783416060251
[D.V. Korabel'nikov, Y.N. Zhuravlev. *Phys. Solid State*, **58** (6), 1166 (2016). DOI: 10.1134/S106378341606025].
- [32] Ю.Х. Векилов, О.М. Красильников. *УФН*, **179** (8), 883 (2009). DOI: 10.3367/UFNr.0179.200908f.0883