04,16

Расчет из первых принципов структуры и свойств кубической фазы α-KY_3F_{10}

© Р.А. Эварестов, Н.А. Богачев, К.С. Причислый

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: r.evarestov@spbu.ru

Поступила в Редакцию 1 июня 2025 г.
В окончательной редакции 10 июня 2025 г.
Принята к публикации 10 июня 2025 г.

Проведены расчеты из первых принципов структуры и электронных свойств кристалла KY_3F_{10} методом функционала плотности в базисе ЛКАО с оптимизацией геометрии. Установлено, что использование гибридного функционала HSE06 обеспечивает наилучшее согласие с экспериментальными данными по сравнению с другими подходами. Анализ дисперсионных кривых фононов подтвердил стабильность структуры кристалла KY_3F_{10} в кубической фазе.

Ключевые слова: KY_3F_{10}, редкоземельные элементы, двойные фториды, DFT, HSE06 LCAO, GGA PBESOL, POB-TZVP-REV2

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60942.152-25

1. Введение

Двойные фториды щелочных металлов-редкоземельных элементов, а также твердые растворы, получаемые введением в них ионов лантаноидов в качестве легирующих компонентов, являются широко исследуемыми соединениями в области создания материалов для фотовольтаики, фотокатализа, биоимиджинга, люминесцентной термометрии, защиты ценных бумаг, люминесцентных сенсоров и др. [1–12]. Преимущество использования этих соединений заключается в их низкой токсичности, возможности варьирования состава соединений в широком диапазоне и совмещения нескольких функциональных свойств в одном материале (например, люминесцентных и магнитных), легком получении наноразмерных частиц целевых соединений методами зеленой химии [13–19].

Среди принципиальных свойств таких соединений ключевое значение имеет природа матрицы, выполняющей роль хозяина для легированных ионов, и ее кристаллическая структура. На текущий момент, семейство соединений на основе матрицы фторида натрия-иттрия $NaYF_4$ является наиболее популярным объектом всестороннего исследования, и, соответственно, наиболее изученным, как с теоретической стороны, так и с практической [20–23]. Еще одним перспективным соединением среди двойных фторидов является KY_3F_{10} [24], но необходимо отметить, что объем исследований для этого соединения и твердых растворов на его основе гораздо меньше [19]. Для индивидуального фторида KY_3F_{10} известны структурные и спектральные данные, экспериментально полученные при исследовании монокристаллов.

Известно, что соединение состава KY_3F_{10} существует в четырех различных кристаллических фазах — кубические α-KY_3F_{10}, β-KY_3F_{10} и δ-$KY_3F_{10} \cdot xH_2O$, а также тетрагональная γ-KY_3F_{10} [25–27], при этом среди перечисленных, кубическая α-KY_3F_{10} (Fm-3m, № 225) кристаллизуется при нормальных условиях, является наиболее термодинамически устойчивой и хорошо исследованной фазой [26,28,29]. Исследование монокристаллов α-KY_3F_{10} методами спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии отражения позволили определить ИК- и Раман-активные фононы [30,31]. Сообщается также, что ширина запрещенной зоны α-KY_3F_{10} имеет порядок 10 eV [32]. Необходимо отметить, что такая же величина приписывается и другой, тетрагональной, фазе [33].

Хотя α-KY_3F_{10} давно является объектом исследования, теоретические исследования для этого соединения в доступной литературе имеют фрагментарный характер [34,35]. В настоящей статье мы приводим результаты теоретического моделирования кристаллической структуры и колебательных спектров KY_3F_{10}, выполненных методом функционала плотности в базисе ЛКАО из первых принципов с оптимизацией геометрии.

2. Методика расчетов

В настоящей работе неэмпирические расчеты кристалла KY_3F_{10} проведены для его кубической фазы с пространственной группой симметрии 225 (Fm-3m). Кристаллическая решетка-кубическая, гранецентрированная, с двумя формульными единицами (28 атомов) в примитивной элементарной ячейке [36].

На рис. 1 показана структура этого кристалла и отмечены позиции Уайкофа, занятые атомами. Кратности

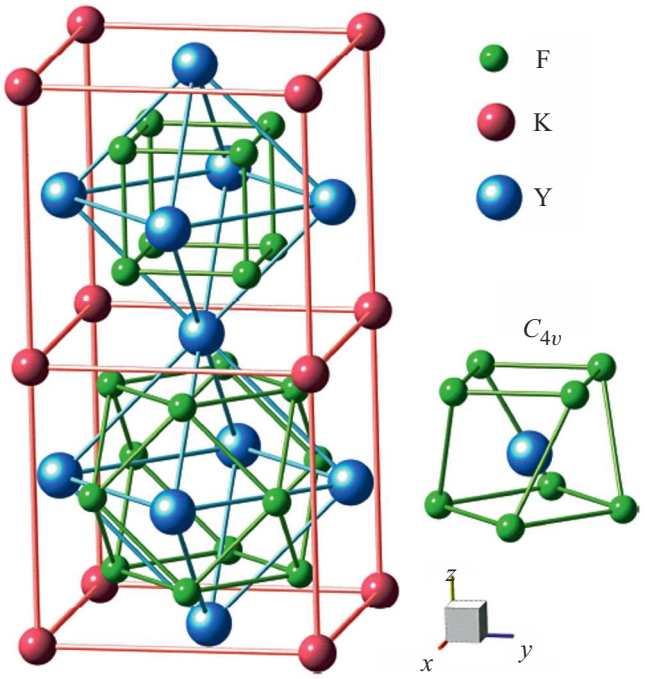

Рис. 1. Атомная структура кристалла KY_3F_{10} (пространственная группа Fm-3m) с двумя формульными единицами в примитивной ячейке (28 атомов): Y 24e, K 8c, F2 32f, F1 48i.

занятых атомами позиций Уайкофа указаны для кубической ячейки, состоящей из четырех примитивных ячеек. Примитивная элементарная ячейка содержит две группы атомов, которые в ионной модели образуют подсистемы $[KY_3F_8]^{2+}$ и $[KY_3F_{12}]^{2-}$. В первом случае атомы фтора расположены в вершинах куба, во втором — в вершинах кубо-октаэдра. Такая структура способствует созданию примесных атомов лантанидов, замещающих атом иттрия, расположенный в центре полиэдров, которые образованы атомами фтора. Активированные лантанидами кристаллы KY_3F_{10} широко изучаются [19] благодаря их применению в современных наноматериалах.

В настоящей работе расчеты атомной, электронной структуры и частот колебаний атомов в кристалле KY_3F_{10} проведены методом функционала плотности с двумя обменно-корреляционными потенциалами: гибридным HSE06 и GGA PBESOL. Использована программа CRYSTAL17 [37] для расчета кристаллических твердых тел в базисе атомных функций Гауссова типа.

Для атомов калия и фтора использовался полноэлектронный атомный базис POB-TZVP-REV2 [38]. Для атомов иттрия использовался базис POB-TZVP-REV2, полученный с релятивистским псевдопотенциалом для остовных электронов в [39], с валентными электронами $4s^24p^65s^25p$ и поляризующими функциями d и f типа.

Суммирование по зоне Бриллюэна (ЗБ) проводилось по схеме Монкхорста-Пака [40] с $8 \times 8 \times 8$ k-точками и точностями 8, 8, 8, 8, 16 для одноэлектронных, кулоновских и обменных интегралов. Иными словами, при суммировании по прямой решетке одноэлектронные интегралы и двухэлектронные кулоновские интегралы меньше 10^{-8} оцениваются мультипольным разложением, а двухэлектронные обменные интегралы меньше 10^{-16} игнорируются. Самосогласование по электронной плотности для решения одноэлектронных уравнений поводилось с точностью до $3 \cdot 10^{-9}$ eV. Параметр решетки кристалла и координаты всех атомов оптимизировалась до тех пор, пока силы на атомах не превышали значения 0.003 eV/A.

Для расчетов фононных частот использовалась следующая методика. После нахождения равновесной геометрии кристалла частоты колебаний атомов рассчитывались методом „замороженных“ фононов [41] в гармоническом приближении. Собственные значения динамической матрицы (т. е. квадраты частот фононов) оценивались численно, вводя малые искажения геометрии кристалла. Для построения фононных дисперсионных кривых использовался метод расширенной элементарной ячейки [42], позволяющий рассчитывать частоты колебаний в точках зоны Бриллюэна, отличных от точки Г (0,0,0).

Для расчета высокочастотной диэлектрической постоянной кристалла использовался метод теории возмущений для решения электронного уравнения при наличии электрического поля [43].

3. Неэмпирические расчеты структуры и электронных свойств

Экспериментальное изучение структуры кристалла KY_3F_{10} продолжается более 20 лет. Вместе с тем, неэмпирические расчеты такой структуры немногочисленны и выполнены как с использованием атомных потенциалов [44], так и теории функционала плотности [45].

В табл. 1 мы сравниваем для постоянной решетки и кристаллографических координат атомов результаты наших PBESOL и HSE06 LCAO расчетов для кристалла KY_3F_{10} с результатами, найденными экспериментально и в плосковолновых расчетах по методу DFT PBE [45]. Видно, что разность между результатами расчетов в атомном и плосковолновом базисах невелика (не превышает 0.0077 в долях постоянной решетки). Однако, наилучшее согласие между теорией и экспериментом дают расчеты с гибридным HSE06 потенциалом.

В табл. 2 аналогичное сравнение проведено для межатомных расстояний (длин связей). Выводы, сделанные по данным табл. 1 практически совпадают с выводами на основе анализа результатов расчетов межатомных расстояний. В частности, максимальное отличие рассчитанного по методу HSE06 межатомного расстояния от экспериментального невелико и для связи F1-F2 оно составляет 0.025 Å. Для этой же связи такое отличие в PBESOL расчетах составляет 0.041 Å и 0.038 Å для плосковолнового и ЛКАО расчетов, соответственно.

Таблица 1. Позиции атомов в кристалле KY_3F_{10}. Декартовы координаты атомов даны в единицах x/a, y/a, z/a, где a это параметр кубической решетки

Атомы	Эксперимент*, $a = 11.553$ Å	PBE	PBESOL**, $a = 11.431$ Å	HSE06*** $a = 11.554$ Å
Y1 24e	0.24035 0 0	0.24035 0 0	0.24006 0 0	0.24042 0 0
K1 8c	0.25 (3)	0.25 (3)	0.25 (3)	0.25 (3)
F1 32f	0.11184 (3)	0.11230 (3)	0.11157(3)	0.11130 (3)
F2 48i	0.5 0.16574 (2)	0.5 0.16585 (2)	0.5 0.16623 (2)	0.5 0.16546 (2)

Примечание: * [31], ** расчеты с потенциалом PBESOL в настоящей работе, *** расчеты с потенциалом HSE06 в настоящей работе.

На рис. 2 представлена зонная электронная структура кристалла KY_3F_{10}. Вершина валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в точке Γ (0,0,0) т.е. межзонный переход прямой. Верхняя валентная зона образована, в основном, 2p состояниями атомов фтора. Для ширины запрещенной зоны рассчитанные нами значения равны 10.50 eV (PBESOL) и 9.73 eV (HSE06). Эти значения согласуются с данными из [33], где для ширины запрещенной зоны указано, что она > 10 eV. К настоящему времени отсутствуют надежные экспериментальные данные по ширине запрещенной зоны, как и неэмпирические расчеты для этого кристалла с оптимизацией геометрии. В настоящей работе такие расчеты проведены впервые.

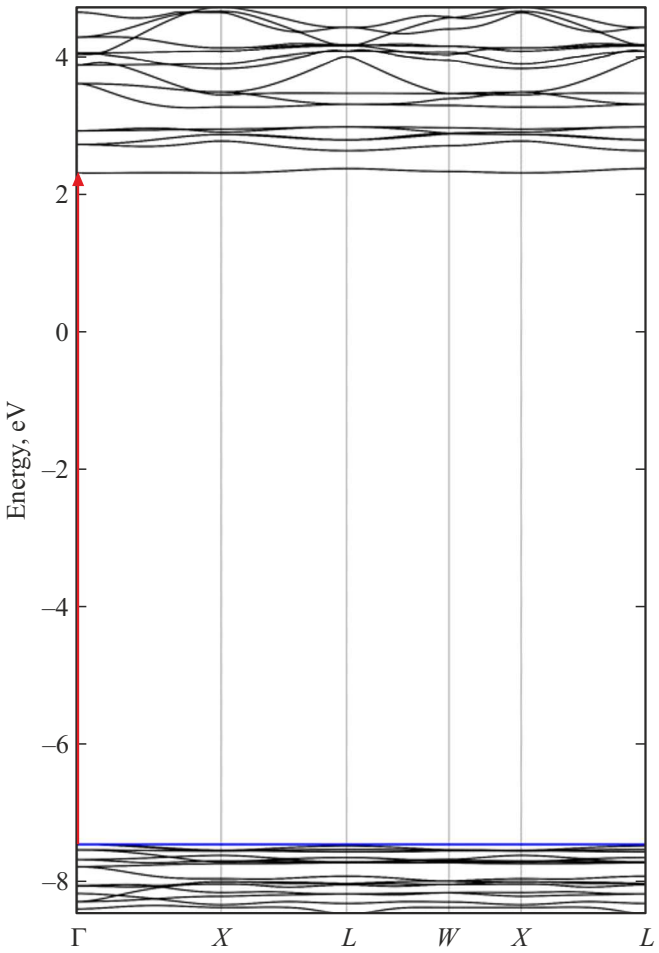

Рис. 2. Электронные зоны для кристалла KY_3F_{10}. Расчет HSE06.

Для показателя преломления нами получены значения 1.46 (PBESOL) и 1.45 (HSE06), что близко к экспериментальному значению 1.47 [48]. Рассчитанное нами теоретическое значение высокочастотной диэлектрической постоянной 2.10 близко к значению 2.30, найденному в [31].

4. Расчет частот колебаний в ИК и КР спектрах

Важная информация об оптических свойствах кристаллических твердых тел получается при изучении спектров комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного поглощения (ИК). Для интерпретации таких спектров на основе расчетов в гармоническом приближении существенно использование точечной группы кристаллического класса, по неприводимым представлениям которой классифицируются колебания атомов в кристалле. Для кристалла KY_3F_{10} такой группой является кубическая группа Oh. В [46] приведена симметрия фононов в кристалле KY_3F_{10}. В рамановском спектре наблюдаются 13 частот ($3A_{1g} + 4E_g + 6T_{1g}$), в ИК спектре — 7 частот с симметрией T_{1u}. В этой же работе сделана попытка расчета частот колебаний в кристалле KY_3F_{10} на основе модели, содержащей 4 подгоночных параметра и использующей экспериментальные данные по ИК спектрам кристалла KY_3F_{10}.

Для расчета силовых постоянных в [31] использовались экспериментальные значения длин связей в кристалле KY_3F_{10}. Таким образом, полученные в этой работе результаты носят полуэмпирический характер. Неэмпирические расчеты методом функционала плотности PBESOL на плосковолновом базисе проведены A. Togo [47]. При этом используется программа Phonopy [48] и циклическая модель кристалла, получен-

Таблица 2. Межатомные расстояния (в Å) в кристалле KY_3F_{10}

Связь	PBE***	PBESOL **	HSE06**	Эксперимент *
Y-Y	3.917	3.881	3.928	3.914
Y-K	4.082	4.043	4.086	4.078
Y-F1	2.196	2.181	2.199	2.200
Y-F2	2.330	2.326	2.350	2.349
K-F2	2.836	2.741	2.776	2.755
K-F1	3.203	3.162	3.202	3.193
F2-F2	2.495	2.551	2.572	2.586
F1-F1	2.688	2.708	2.703	2.706
F1-F1	2.784	2.741	2.763	2.743
F1-F2	2.976	2.973	2.910	2.935

Примечание: * [31]; ** Расчеты в настоящей работе; *** [45].

Таблица 3. Частоты нормальных колебаний (cm^{-1})

Колебание	*	PBESOL **	HSE06 **	Эксперимент *
A_{1g}	263	283	275	273
A_{1g}	321	319	321	318
A_{1g}	359	355	356	355
E_g	150	144	143	142
E_g	229	232	230	225
E_g	368	388	378	376
E_g	492	511	501	495
T_{2g}	89	99	98	92
T_{2g}	171	164	165	167
T_{2g}	246	187	184	–
T_{2g}	282	279	289	–
T_{2g}	326	338	329	324
T_{2g}	365	375	371	363
T_{1u}	111	103	104	102
T_{1u}	170	180	184	174
T_{1u}	237	243	239	238
T_{1u}	263	259	263	259
T_{1u}	308	311	306	298
T_{1u}	362	357	350	353
T_{1u}	501	506	495	501

Примечание: * [45]; ** Настояшая работа.

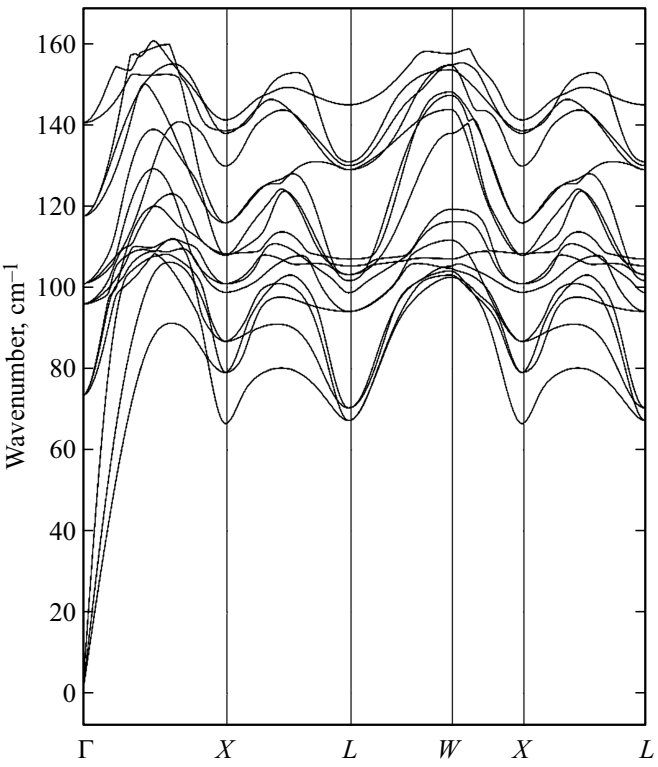

Рис. 3. Фононная дисперсия в кристалле KY_3F_{10}.

ная расширением примитивной элементарной ячейки. Построены дисперсионные кривые для фононов и установлено отсутствие мнимых фононных частот для кристалла KY_3F_{10} т. е. подтверждено отсутствие возможного фазового перехода с изменением симметрии. Рассчитаны также плотности фононных состояний и термодинамические свойства при постоянном объеме. Однако, расчет не является в строгом смысле из первых принципов, так как в нем использованы экспериментальные данные для структуры кристалла. Не проводится также сравнение полученных частот колебаний с экспериментальными данными по ИК и КР спектрам.

В настоящей работе впервые проведены последовательно теоретические PBESOL и HSE06 расчеты дисперсии фононов в кристалле KY_3F_{10} с оптимизацией геометрии структуры. Проводится также сравнение рассчитанных частот колебаний с данными эксперимента по ИК и КР спектрам.

Из рис. 3 следует, что и при расчете из первых принципов мнимые частоты в фононном спектре отсутствуют, что подтверждает стабильность рассмотренной структуры и согласуется с данными расчетов [45] с функционалом PBE, проведенных для экспериментальной геометрии.

Из табл. 3 видно, что согласие с экспериментом для частот колебаний при расчете из первых принципов улучшается при переходе от функционала PBESOL к гибридному функционалу HSE06.

5. Заключение

Впервые проведенные методом функционала плотности в базисе ЛКАО расчеты из первых принципов с оптимизацией геометрии приводят к наилучшему согласию с экспериментом для структуры и электронных свойств кристалла KY_3F_{10} при выборе гибридного функционала HSE06. Плосковолновые расчеты с таким функционалом существенно более трудоемки, чем в базисе ЛКАО. На основе анализа рассчитанных кривых дисперсии фононов получено отсутствие мнимых частот, что подтверждает стабильность рассчитанной структуры т.е. отсутствие фазовых переходов в кубической модификации кристалла KY_3F_{10} с пространственной группой Fm-3m (225). Согласие с экспериментом для частот фононов в ИК и КР спектрах улучшается при переходе от функционала PBESOL к гибридному функционалу HSE06.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ „Вычислительный центр Санкт-Петербургского государственного университета“.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-73-00034 (https://rscf.ru/project/24-73-00034/ данные доступны на 1 июня 2025).

Список литературы

[1] T.P. van Swieten, D. Yu, T. Yu, S.J.W. Vonk, M. Suta, Q. Zhang, A. Meijerink, F.T. Rabouw. Adv. Opt. Mater. **9**, *1*, 2001518 (2021).
[2] A. Ćirić, S. Stojadinović, M.D. Dramićanin. Ceram. Int. **46**, *14*, 23223 (2020).
[3] D. Pominova, V. Proydakova, I. Romanishkin, A. Ryabova, S. Kuznetsov, O. Uvarov, P. Fedorov, V. Loschenov. Nanomaterials. **10**, *10*, 1992 (2020).
[4] M. Tou, Y. Mei, S. Bai, Z. Luo, Y. Zhang, Z. Li. Nanoscale. **8**, *1*, 553 (2016).
[5] J. Hu, R. Wang, R. Fan, Z. Huang, Y. Liu, G. Guo, H. Fu. J. Lumin. **217**, *1*, 116812 (2020).
[6] T.F. Schulze, T.W. Schmidt. Energy Environ. Sci. **8**, *1*, 103 (2015).
[7] W. Liu, W. Zhang, R. Liu, G. Li New. J. Chem. **45**, *22*, 9818 (2021).
[8] D.T. Klier, M.U. Kumke. J. Phys. Chem. C **119**, *6*, 3363 (2015).
[9] E. Lu, J. Pichaandi, L.P. Arnett, L. Tong, M.A. Winnik. J. Phys. Chem. C **121**, *33*, 18178 (2017).

[10] T.K. Hill. A.M. Mohs. WIREs Nanomed. Nanobiotechnol. **8**, *4*, 498 (2016).
[11] J.-X. Sun, J.-Z. Xu, Y. An, S.-Y. Ma, C.-Q. Liu, S.-H. Zhang, Y. Luan, S.-G. Wang, Q.-D. Xia. J. Control. Release. **353**, *1*, 832 (2023).
[12] X. Chen, Z. Zhao, M. Jiang, D. Que, S. Shi, N. Zheng. New J. Chem. **37**, *6*, 1782 (2013).
[13] C. Sassoye, G. Patriarche, M. Mortier. Opt Mater (Amst). **31**, *8*, 1177 (2009).
[14] A. Paściak, M. Misiak, K. Trejgis, K. Elżbieciak-Piecka, O. Bezkrovnyi, Ł. Marciniak, A. Bednarkiewicz. J. Alloys Compd. **934**, *1*, 167900 (2023).
[15] A.A. Dovzhenko, A.A. Betina, T.S. Bulatova, N.A. Bogachev, V.G. Nikiforov, A.D. Voloshina, R.R. Zairov, A.R. Mustafina, A.S. Mereshchenko, B.S. Akhmadeev Mendeleev Commun. **34**, *5*, 637 (2024).
[16] T.S. Bulatova, N.A. Bogachev, A.A. Betina, A.N. Smirnov, E.V. Solovieva, M.Yu. Skripkin, A.S. Mereshchenko. Russ. J. Gen. Chem. **92**, *12*, 2845 (2022).
[17] P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko. J. Fluor Chem. **132**, *12*, 1012 (2011).
[18] S. Kedar, R. Sudhir, M.I. Ahmad, M. Kumar. J. Lumin. **228**, *1*, 117654 (2020).
[19] C. Cressoni, F. Vurro, E. Milan, M. Muccilli, F. Mazzer, M. Gerosa, F. Boschi, A. Spinelli, D. Badocco, P. Pastpre, N. Delgado, M. Collado, P. Marzola, A. Speghini. ACS Appl. Mater. Interfaces **15**, *9*, 12171 (2023).
[20] G. Yao, M.T. Berry, P.S. May, D.S. Kilin. Int. J. Quantum Chem. **112**, *24*, 3889 (2012).
[21] G. Yao, M.T. Berry, P.S. May, D. Kilin, J. Phys. Chem. C **117**, *33*, 17177 (2013).
[22] B. Jiang, X. Wang. J. Alloys Compd. **831**, *1*, 154785 (2020).
[23] D. Kumar, K. Verma, S. Verma, B. Chaudhary, S. Som, V. Sharma, V. Kumar, H.C. Swart. Physica B Condens. Matter **535**, *1*, 278 (2018).
[24] P. Serna-Gallén. Crystals (Basel) **14**, *9*, 762 (2024).
[25] P. Serna-Gallén, H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo, R. Balda, J. Fernández. J. Alloys Compd. **953**, *1*, 170020 (2023).
[26] A. Grzechnik, W.A. Crichton, J.-Y. Gesland. Solid State Sci. **5**, *5*, 757 (2003).
[27] C. Cao, H.K. Yang, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, K.H. Kim. J. Mater. Res. **27**, *23*, 2988 (2012).
[28] Е.П. Чукалина, Т.А. Иголкина, Д.Н. Каримов. Оптика и спектроскопия. **130**, *1*, 75 (2022) [E.P. Chukalina, T.A. Igolkina, D.N. Karimov. Opt. Spectrosc. **130**, *1*, 69 (2022)].
[29] D.N. Karimov, I.I. Buchinskaya, N.A. Arkharova, A.G. Ivanova, A.G. Savelyev, N.I. Sorokin, P.A. Popov. Crystals (Basel) **11**, *3*, 285 (2021).
[30] M. Mortier, J.Y. Gesland, M. Rousseau, M.A. Pimenta, L.O. Ladeira, J.C.M. Da Silva, G.A. Barbosa. J. Raman Spectrosc. **22**, *7*, 393 (1991).
[31] E.N. Silva, A.P. Ayala, J.-Y. Gesland, R.L. Moreira. Vib. Spectrosc. **37**, *1*, 21 (2005).
[32] L. Guillemot, P. Loiko, R. Soulard, A. Braud, J.-L. Doualan, A. Hideur, P. Camy. Opt. Express **28**, *3*, 3451 (2020).
[33] N.G. Debelo, F.B. Dejene, K.T. Roro. Mater. Chem. Phys. **190**, *1*, 62 (2017).
[34] J. Dabachi, M. Body, J. Dittmer, A. Rakhmatullin, F. Fayon, C. Legein. Dalton Transactions. **48**, *2*, 587 (2019).
[35] R.A. Jackson, E.M. Maddock, M.E.G. Valerio. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. **15**, *1*, 1012014 (2010).
[36] A. Grzechnik, J. Nuss, K. Friese, J.-Y, Gesland, M. Jansen, Z. Kristallogr. **217**, 460 (2002)
[37] A. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, M. Caus'a, Y. Noël L. Maschio, A. Erba, M. Rerat, S. Casassa. CRYSTAL17 User's Manual, University of Turin, Torino, Italy (2018).
[38] D. Vilela Oliveira, M.F. Peintinger, J. Laun, T. Bredow. J. Comput. Chem. **40**, 2364 (2019).
[39] J. Laun, T. Bredow. J. Comput. Chem. **43**, 839 (2022).
[40] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
[41] M. Ferrero, M. Rérat, B. Kirtman, R. Dovesi. J. Chem. Phys. **129**, 244110 (2008).
[42] R.A. Evarestov, A.V. Bandura. Theor. Chem. Accounts, **137**, 14 (2018).
[43] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi. J. Comput. Chem. **29**, 1450 (2008).
[44] R.A. Jackson, E.M. Maddoc, M.E.G. Valerio. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. **15**, 012014 (2010)
[45] J. Dabachi, M. Body, J. Dittmer, A. Rakhmatullin, F. Fayon, C. Legein. Dalton Trans., **48**, 587 (2019).
[46] P. Loiko, J.-L. Doualan, L. Guillemot, R. Moncorge, F. Starecki, A. Benayad, E. Dununa, A. Kornienko, L. Fimocheva, A. Braud, P. Camy. J. Lumin. **225**, 117279 (2020).
[47] A. Togo. Ab-initio phonon calculations for KY_3F_{10}/Fm-3m(225) // materials id.2943.
[48] A. Togo. J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 012001 (2023).

Редактор Ю.Э. Китаев