

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОГО КРИСТАЛЛА KCuF_3

© А.Е.Никифоров, С.Ю.Шашкин

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 17 мая 1996 г.)

В рамках модели парных взаимодействий с включением многочастичных ян-теллеровских (ЯТ) вкладов в энергию и динамическую матрицу кристалла рассчитаны структурные параметры, упругие и диэлектрические постоянные, а также колебательный спектр KCuF_3 . Модельные расчеты, выполненные с использованием различных значений константы ЯТ-связи, демонстрируют определяющее влияние ЯТ-вклада в энергию кристалла на формирование структуры и специфических физических свойств KCuF_3 .

Для расчета физических свойств кристалла необходима надежная информация о его энергетическом спектре. Определяющий вклад в термодинамический потенциал вносят состояния с энергиями, превышающими энергию основного состояния не более чем на величину kT (k — постоянная Больцмана, T — температура) в расчете на одну степень свободы. Для большинства диэлектриков при низких и нормальных температурах такие слабозвужденные состояния связаны с колебаниями атомов без существенного изменения их электронных состояний. У кристаллов, состоящих из атомов с целиком заполненными оболочками, основное электронное состояние отделено от вышележащих большей энергетической щелью, а энергия этого состояния, рассматриваемая как функция координат ядер (т.е. адиабатический потенциал — АП), имеет обычно один ярко выраженный минимум. Минимум АП соответствует равновесной кристаллической структуре при $T = 0$. Спектр колебательных состояний в таком случае может быть рассчитан в рамках гармонического приближения.

Применимость гармонического приближения к расчету спектра кристаллов с орбитально вырожденными ионами требует дополнительного обоснования. Действительно, АП ЯТ-кристалла оказывается многолистным, и использование гармонического приближения возможно лишь при значительной энергетической щели между нижним и вышележащими листами. Кроме того, нижний лист АП может, как и в случае молекулярных систем, иметь не единственный минимум, и при малой высоте барьеров между минимумами атомы кристалла могут совершать сложное ангармоническое движение. В данной работе проведено исследование АП ЯТ-кристалла KCuF_3 и установлена возможность использования гармонического приближения при расчете

его колебательного спектра. Рассчитанные частоты фононов хорошо согласуются с экспериментальным спектром комбинационного рассеяния света в KCuF_3 [1].

1. Модельное выражение для энергии кристалла

АП кристалла (в расчете на элементарную ячейку) мы представляем в виде суммы решеточного и ЯТ-вкладов

$$U = U_{\text{lat}} + U_{\text{JT}}. \quad (1)$$

Для энергии решетки используется приближение парных потенциалов и оболочечная модель, т. е.

$$U_{\text{lat}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} V_{ij}, \quad (2)$$

где индекс i нумерует все ионы в элементарной ячейке, а j — все ионы кристалла. Парные потенциалы V_{ij} аппроксимируются типичными для оболочечной модели кристалла выражениями

$$V_{ij} = \frac{X_i X_j}{r} + \frac{Y_i X_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{l}_i|} + \frac{X_i Y_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{l}_j|} + \frac{Y_i Y_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{l}_i + \mathbf{l}_j|} + f_{ij}(r) + g_{ij}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{l}_i + \mathbf{l}_j) + \frac{1}{2} K_i l_i^2 + \frac{1}{2} K_j l_j^2, \quad (3)$$

где вклад

$$f_{ij}(r) = -A_{ij} \exp(-B_{ij} r) / r \quad (4)$$

описывает близкодействующее электростатическое экранирование, а вклад

$$g_{ij}(\mathbf{R}) = C_{ij} \exp(-D_{ij} R) - \lambda_{ij} / R^6 \quad (5)$$

— близкодействующее отталкивание и ван-дер-ваальсово притяжение. В (3) X_i , Y_i — заряды остова и оболочки i -го иона, \mathbf{l}_i — сдвиг оболочки i -го иона по отношению к его остову, K_i — упругая постоянная оболочечной модели, $r = |\mathbf{r}_{ij}|$ — расстояние между остовами i -го и j -го ионов. Используемые нами значения неэмпирических парных потенциалов $\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-$, K^+-F^- и F^--F^- приведены в [2], близкодействием положительно заряженных ионов друг с другом мы пренебрегаем. Упругую постоянную остов-оболочка для Cu^{2+} мы считаем такой же, как и для Zn^{2+} [3].

Многочастичный ЯТ-вклад в энергию мы аппроксимируем суммой выражений для нижних листов АП кластеров $[\text{CuF}_6]$

$$U_{\text{JT}} = - \sum_k \left[\left(V_e + P Q_a^{(k)} \right)^2 \rho_k^2 - 2 \left(V_e + P Q_a^{(k)} \right) N_e \rho_k^3 \cos 3\varphi_k + N_e^2 \rho_k^4 \right]^{1/2}, \quad (6)$$

где индекс k нумерует все ионы Cu^{2+} в элементарной ячейке, координата $Q_a^{(k)}$ характеризует величину a_{1g} -искажения октаэдра ионов фтора

вокруг k -го иона Cu^{2+} , а величины ρ, φ характеризуют e_g -искажения октаэдров,

$$Q_g^{(k)} = \rho_k \cos \varphi_k, \quad Q_e^{(k)} = \rho_k \sin \varphi_k. \quad (7)$$

Константы ЯТ-связи V_e, P, N_e для 2E_g -терма октаэдрического кластера $[\text{CuF}_6]$ рассчитаны в [4].

Используемая в данной работе модель для энергии ЯТ-кристалла была предложена в [2,5]. Однако при оптимизации кристаллической структуры KCuF_3 в работах [2,5] энергия раскладывалась в ряд по малым параметрам и сохранялись лишь линейные и квадратичные члены разложения. В настоящей работе все вклады в энергию рассчитываются точно. Отметим, что ЯТ-вклад в энергию (6) приводит к появлению дополнительных слагаемых в динамической матрице кристалла.

2. Оптимизация равновесной кристаллической структуры

В рамках нашей модели естественным образом возникают низкосимметричные искажения кристаллической структуры KCuF_3 , отличающие ее от структуры идеального кубического перовскита. Поскольку парные потенциалы $\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-$ и $\text{Zn}^{2+}-\text{F}^-$ различаются несущественно [3], микроскопической причиной искажений, имеющих у KCuF_3 и отсутствующих у KZnF_3 , служит ЯТ-вклад в энергию (6). Для анализа возможных типов искажений мы поступаем следующим образом. После оптимизации перовскитной структуры KZnF_3 в динамическую матрицу кристалла добавлялись ЯТ-члены и рассчитывались частоты фононов на границах зоны Бриллюэна. Оказалось, что яв-теллеровски активные (т. е. создающие e_g -искажение фторовых октаэдров) колебательные моды R_{12}, M_1, M_2 и X_1 являются нестабильными (им соответствуют отрицательные собственные значения динамической матрицы). Замораживание смещений атомов, соответствующих нестабильным модам, как раз и приводит к низкосимметричным структурам, рассматривавшимся ранее в [2,5]: $D_{4h}^{17}(R_{12,\theta}), D_{4h}^{18}(R_{12,\epsilon}), D_{4h}^1(M_1), D_{4h}^5(M_2), D_{4h}^1(X_1)$. Мы используем для обозначения кристаллических мод широко распространенные обозначения Баукарта, Смолюховского и Вигнера.

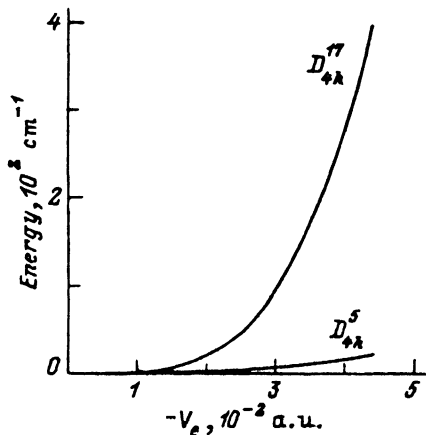


Рис. 1. Зависимости энергии D_{4h}^5 и D_{4h}^{17} -фаз KCuF_3 от величины константы ЯТ-связи.

Энергия отсчитывается от основной фазы D_{4h}^{18} , значения энергии даны в расчете на формульную единицу.

Таблица 1

Координаты атомов (в долях векторов элементарных трансляций) для D_{4h}^{18} -фазы KCuF_3

Атом	Позиция	Координаты
K	2a	$(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
Cu	2d	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$
F _c	2b	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
F _a	4h	$(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}), (1 - x, \frac{1}{2} - x, 1 - 2x),$ $(\frac{1}{2} + x, x, 2x), (x, 1 - x, \frac{1}{2})$

Таблица 2

Координаты атомов (в долях векторов элементарных трансляций) для D_{4h}^5 -фазы KCuF_3

Атом	Позиция	Координаты
K	2a	$(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
Cu	2c	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
F _c	2d	$(\frac{1}{2}, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, 0)$
F _a	4h	$(\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{2}), (\frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - x, \frac{1}{2}),$ $(\frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{2}), (\frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} + x, \frac{1}{2})$

Таблица 3

Рассчитанные и экспериментальные [8] структурные параметры KCuF_3

Фаза		a, Å	c, Å	x	Δx^*
D_{4h}^{18}	Расчет	4.139	3.925	0.018	0.001
	Эксперимент	4.141	3.925	0.022	—
D_{4h}^5	Расчет	4.139	3.926	0.018	0.001
	Эксперимент	4.140	3.932	0.023	—

* Величина Δx характеризует сдвиг оболочек атомов фтора в позиции 4h относительно их остовов.

Основным параметром, определяющим энергии различных фаз и величину низкосимметричных искажений, является линейная константа ЯТ-связи V_e . Неэмпирический расчет электронного строения кластера $[\text{CuF}_6]$ дает $V_e = -0.021$ а.е. [4], однако использование этого значения при моделировании KCuF_3 [2,5] и K_2CuF_4 [6] несколько занижает величину ЯТ-искажения кристалла по сравнению с экспериментальными данными. Для кристаллов K_2CuF_4 и K_2ZnF_4 : Cu^{2+} более полное согласие с экспериментом получается, если использовать $V_e = -0.032$ а.е. [7]; это же значение ЯТ-константы позволяет, как будет показано далее, воспроизвести количественно кристаллическую структуру и спектр комбинационного рассеяния KCuF_3 .

Некоторые качественные результаты, полученные нами для KCuF_3 , вообще не зависят от величины V_e . Так, например, оптимизированная

по структурным параметрам энергия фазы D_{4h}^{18} оказывается самой низкой при любой величине V_e , а энергия фазы D_{4h}^5 очень близка к энергии D_{4h}^{18} . Зависимости энергий D_{4h}^5 - и D_{4h}^{17} -фаз (отсчитываемых от энергии самой низкой энергетической фазы D_{4h}^{18}) от величины V_e представлены на рис. 1; энергии обеих D_{4h}^1 -фаз оказываются существенно более высокими.

Именно D_{4h}^{18} - и D_{4h}^5 -структурные модификации KCuF_3 наблюдаются экспериментально. Для D_{4h}^{18} векторы элементарных трансляций имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (-a/\sqrt{2}, a/\sqrt{2}, c), & \mathbf{a}_2 &= (a/\sqrt{2}, -a/\sqrt{2}, c), \\ \mathbf{a}_3 &= (a/\sqrt{2}, a/\sqrt{2}, -c), \end{aligned}$$

а для D_{4h}^5

$$\mathbf{a}_1 = (a\sqrt{2}, 0, 0), \quad \mathbf{a}_2 = (0, a\sqrt{2}, 0), \quad \mathbf{a}_3 = (0, 0, c),$$

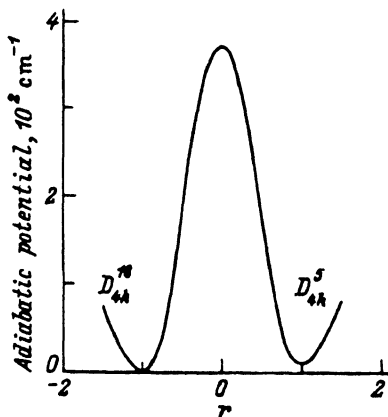
где a, c — псевдокубические постоянные кристаллической решетки. Координаты подрешеток для D_{4h}^{18} - и D_{4h}^5 -фаз KCuF_3 приведены в табл. 1, 2, а рассчитанные и экспериментальные структурные параметры — в табл. 3.

Интерпретация результатов экспериментального исследования спектра ЭПР кристалла KCuF_3 [9,10] допускает существование антисимметричного обменного взаимодействия Дзялошинского–Мория между ближайшими по оси c спинами меди, причем предполагается, что вектор Дзялошинского ориентирован перпендикулярно оси c . Для того чтобы объяснить этот эффект, в работах [9,10] делается предположение о возможных поворотах фторовых октаэдров $[\text{CuF}_6]$ вокруг осей, лежащих в плоскости c . Некоторые особенности спектра комбинационного рассеяния [1] также позволяют предположить, что симметрия кристалла KCuF_3 ниже, чем D_{4h} . В рамках нашей модели структуры D_{4h}^{18} и D_{4h}^5 оказываются абсолютно устойчивыми, т. е. любые повороты октаэдров $[\text{CuF}_6]$ приводят к повышению энергии.

3. Расчет частот колебаний, активных в спектрах комбинационного рассеяния света, упругих и диэлектрических постоянных

Энергетическая щель между верхним и нижним листами АП кристалла вблизи минимумов нижнего листа составляет величину порядка $2|V_e|\rho \sim 8000 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, влияние верхнего листа АП на динамику колебаний атомов пренебрежимо мало. Необходимым условием гармонических колебаний вблизи какого-либо из минимумов нижнего листа АП является большая (по сравнению со средней тепловой энергией) высота барьеров между минимумами. Оценим высоту барьера между минимумами, соответствующими фазам D_{4h}^{18} и D_{4h}^5 . Для обеих структур e_g -искажения фторовых октаэдров даются соотношениями $Q_{\theta l} = (c - a)/\sqrt{3}$, $Q_e = \pm 4ax$; структуры D_{4h}^{18} и D_{4h}^5 различаются тем, что в случае D_{4h}^{18} Q_e -искажения вокруг ближайших по оси c ионов Cu^{2+} одинаковы по величине, но различны по знаку, а в случае

Рис. 2. Адиабатический потенциал KCuF_3 как функция фиксированного отношения r Q_e -искажений фторовых октаэдров вокруг ближайших по оси c ионов Cu^{2+} .



D_{4h}^5 они совпадают и по величине, и по знаку. Обозначим отношение Q_e -искажений вокруг ближайших по оси c ионов меди буквой r , тогда непрерывному преобразованию структуры D_{4h}^{18} в структуру D_{4h}^5 отвечает изменение параметра r от -1 до $+1$. На рис. 2 представлена зависимость АП кристалла KCuF_3 (в расчете на одну формульную единицу) от величины фиксированного параметра r ; каждая точка на этой кривой получена путем минимизации энергии по постоянным решетки a, c и структурным параметрам $x, \Delta x$. Высота потенциального барьера составляет около 400 cm^{-1} , и, таким образом, использование гармонического приближения для расчета спектра колебательных состояний является оправданным по крайней мере при низких температурах.

Для кристалла KCuF_3 с группой симметрии D_{4h}^{18} активными в спектре комбинационного рассеяния являются колебательные моды $A_{1g}, B_{1g}, 2B_{2g}$ и $3E_g$; все эти семь линий наблюдаются экспериментально [1]. Рассчитанные нами частоты вместе с экспериментальными данными приведены в табл. 4 (для расчета колебательного спектра, а также упругих и диэлектрических постоянных использован комплекс программ ICSMS [3,6]). В случае структуры D_{4h}^5 спектр комбинационного рассеяния KCuF_3 будет состоять из четырех линий: A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} и E_g ; рассчитанные частоты этих линий приведены в табл. 4, экспериментальные данные о спектре комбинационного рассеяния фазы D_{4h}^5 отсутствуют.

Таблица 4

Частоты колебательных мод кристалла KCuF_3 , активных в спектре комбинационного рассеяния света (cm^{-1})

Тип моды	D_{4h}^{18}				D_{4h}^5
	расчет		эксперимент [1]		расчет
A_{1g}		398		375	399
B_{1g}		100		73	102
B_{2g}		259, 586		266, 563	504
E_g	50,	136, 268	53,	131, 262	219

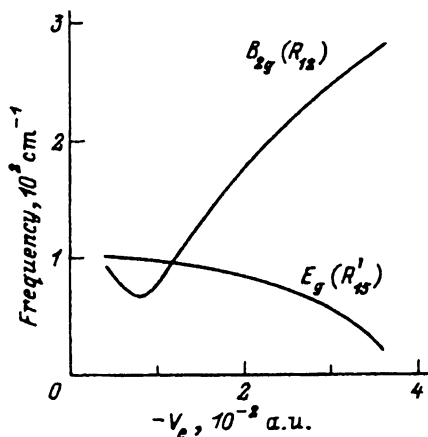


Рис. 3. Зависимости частот B_{2g} - и E_g -колебательных мод кристалла $KCuF_3$ от величины константы ЯТ-связи.

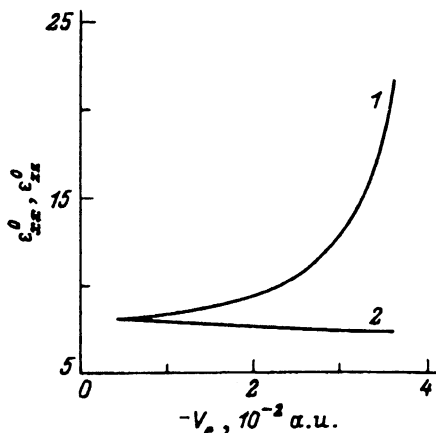


Рис. 4. Зависимости компонент тензора статических диэлектрических постоянных ϵ_{xx}^0 (1) и ϵ_{zz}^0 (2) кристалла $KCuF_3$ от величины константы ЯТ-связи.

Появление колебаний, активных в спектре комбинационного рассеяния $KCuF_3$, целиком обусловлено небольшими по величине ЯТ-искажениями кристаллической структуры. Действительно, у кристаллов с идеальной перовскитной структурой (например, $KZnF_3$) все фундаментальные колебания являются нечетными, и появление линий в спектре комбинационного рассеяния запрещено симметричными правилами отбора. Структуры D_{4h}^{18} и D_{4h}^5 характеризуются удвоенной элементарной ячейкой (по сравнению со структурой перовскита). Удвоение ячейки приводит к сужению зоны Бриллюэна, и, в частности, для структуры D_{4h}^{18} колебания из R -точки зоны Бриллюэна перовскитной структуры попадают в Γ -точку суженной зоны Бриллюэна (для D_{4h}^5 в Γ -точку попадают колебания из M -точки). Именно моды, генетически связанные с R -точкой зоны Бриллюэна перовскитной структуры, проявляются в спектре комбинационного рассеяния $KCuF_3$ (фаза D_{4h}^{18}): $R_{11} \rightarrow B_{2g}$, $R_{12} \rightarrow A_{1g} + B_{2g}$, $R'_{15} \rightarrow B_{1g} + E_g$, $R'_{25} \rightarrow A_{2g} + E_g$ (мода A_{2g} неактивна в спектре КР). Приведенные соотношения показывают, что моды из R -точки смешиваются между собой (некоторые моды смешиваются также и с модами из Γ -точки), причем степень смешивания зависит от величины ЯТ-искажения кристалла, которое в свою очередь определяется константой V_e . Как показали наши расчеты, особенно чувствительны к величине V_e частоты B_{2g} -моды, генетически связанной с модой R_{12} , и E_g -моды, связанной с R'_{15} ; эти зависимости приведены на рис. 3.

Полученное хорошее согласие рассчитанных структурных данных и спектра комбинационного рассеяния с экспериментальными результатами позволяет сделать вывод о надежности используемой модели для энергии ЯТ-кристалла. В связи с этим приведем результаты расчета упругих и диэлектрических постоянных $KCuF_3$ (табл. 5, 6).

Несмотря на то что понижающее симметрию от кубической до тетрагональной ЯТ-искажение невелико, физические свойства кристалла $KCuF_3$ сильно анизотропны. Например, частота колебательной мо-

Таблица 5

Рассчитанные упругие постоянные кристалла $\text{KCuF}_3(\text{GPa})$

Фаза	c_{11}	c_{33}	c_{12}	c_{13}	c_{44}	c_{66}
D_{4h}^{18}	136	148	43	65	49	54
D_{4h}^5	137	148	43	65	51	55

Таблица 6

Рассчитанные диэлектрические постоянные кристалла KCuF_3

Фаза	ϵ_{xx}^∞	ϵ_{zz}^∞	ϵ_{xx}^0	ϵ_{zz}^0
D_{4h}^{18}	2.31	2.36	14.28	7.36
D_{4h}^5	2.31	2.36	17.54	7.37

ды, связанной с вращением октаэдров $[\text{CuF}_6]$ вокруг оси c , остается практически такой же, как и в KZnF_3 (наш расчет дает 103 cm^{-1} для R'_{15} -моды в KZnF_3 и 100 cm^{-1} для B_{1g} -моды в KCuF_3 , экспериментальные значения 80 [11] и 73 cm^{-1} [1] соответственно). В то же время частота E_g -моды, связанной с вращением $[\text{CuF}_6]$ вокруг осей, лежащих в c -плоскости, уменьшается по данным нашего расчета от 103 до 50 cm^{-1} (экспериментальные значения 80 [11] и 53 cm^{-1} [1]).

Особенно сильной оказывается анизотропия статических диэлектрических постоянных (табл. 6). Рассчитанные зависимости постоянных ϵ_{xx}^0 и ϵ_{zz}^0 от величины константы ЯТ-связи приведены на рис. 4. Микроскопической причиной быстрого роста компоненты ϵ_{xx}^0 является полученное в наших расчетах размягчение полярной моды E_u , которая приближенно характеризуется относительными смещениями подрешетки ионов Cu^{2+} и фторовых октаэдров параллельно c -плоскости. Размягчение аналогичной моды, связанной с движением вдоль оси c , отсутствует.

В заключение отметим, что расчет колебательных частот KCuF_3 выполнен с использованием модельного выражения для энергии ЯТ-кристалла, которое предварительно позволило воспроизвести экспериментально наблюдаемую кристаллическую структуру этого соединения. Такой подход дает возможность отказаться от введения дополнительных модельных параметров, физическая интерпретация которых затруднена (например, в [1] для оценочного расчета фононного спектра KCuF_3 вводятся различные силовые постоянные для длинных и коротких связей Cu-F ; микроскопическая причина такого различия остается при этом скрытой; кроме того, в наблюдаемой кристаллической структуре KCuF_3 имеются не две, а три связи Cu-F , имеющие разную длину). В рамках нашей модели все качественные особенности структуры и свойств KCuF_3 естественно объясняются присутствием в энергии многочастичного ЯТ-вклада; хорошее количественное согласие с экспериментальными данными достигается в результате небольшого варьирования константы линейной ЯТ-связи иона Cu^{2+} вблизи неэмпирически рассчитанного значения.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 95-0-9.1-301 Госкомитета России по высшему образованию и гранта № 96-03-32130а Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] T. Ueda, K. Sugawara, T. Kondo, I. Yamada. *Solid State Commun.* **80** 10, 801 (1991).
- [2] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. *Спектроскопия кристаллов*. Л. (1989). С. 44-61.
- [3] В.Г. Мазуренко, А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. *ФТТ* **34**, 2, 561 (1992).
- [4] S.Yu. Shashkin, W.A. Goddard. *Phys. Rev.* **B33**, 2, 1353 (1986).
- [5] С.Ю. Шашкин, А.Е. Никифоров. *ФТТ* **29**, 10, 3133 (1987).
- [6] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. *ФТТ* **37**, 5, 1325 (1995).
- [7] С.Ю. Шашкин, А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, Ю.В. Ищук, Т.А. Антасюк. *Оксиды. Физико-химические свойства и технология*. Екатеринбург (1995). С. 120-126.
- [8] N. Tsukuda, A. Okazaki. *J. Phys. Soc. Jap.* **33**, 4, 1088 (1972).
- [9] I. Yamada, H. Fujii, M. Hidaka. *J. Phys.: Cond. Matter* **1**, 3397 (1989).
- [10] T. Ishii, I. Yamada. *J. Phys.: Cond. Matter* **2**, 5771 (1990).
- [11] M. Rousseau, J.Y. Gesland, B. Hennion. G. Heger, B. Renker. *Solid State Commun.* **38**, 1, 45 (1981).