

Динамика решетки кристалла Rb_2KScF_6 в нестабильных кубической и тетрагональной фазах и в стабильной моноклинной фазе

© В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: zinenko@iph.krasnoyrsk.su

(Поступила в Редакцию 8 декабря 1998 г.)

Приводятся результаты неэмпирического расчета статических и динамических свойств кристалла Rb_2KScF_6 со структурой эльпасолита в кубической, тетрагональной и моноклинной фазах. Расчет проведен в рамках микроскопической модели ионного кристалла, учитывающей деформируемость и поляризуемость ионов. Параметры деформируемости ионов определяются из условия минимума полной энергии кристалла.

Результаты вычислений равновесных параметров решетки находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. В спектре колебаний решетки в кубической и тетрагональной фазах найдены нестабильные моды колебаний, причем эти моды занимают фазовое пространство во всей зоне Бриллюэна. Собственные векторы наиболее нестабильной моды в центре зоны Бриллюэна кубической фазы связаны со смещениями ионов фтора и соответствуют повороту октаэдра ScF_6 . Конденсация этой моды приводит к тетрагональному искажению структуры. В тетрагональной фазе наиболее нестабильная мода принадлежит граничной точке зоны Бриллюэна и конденсация этой моды приводит к моноклинному искажению с удвоением объема элементарной ячейки. В моноклинной фазе в спектре колебаний решетки нестабильные моды отсутствуют.

Галогениды со структурой эльпасолита $A_2BB^{3+}X_6$ испытывают большое разнообразие структурных фазовых переходов, связанных с нестабильностью решетки высокосимметричной кубической фазы. В этом классе соединений в низкотемпературных фазах наблюдаются как однородные неполярные искажения кристаллической решетки, так и искажения, сопровождаемые изменением объема элементарной ячейки кристалла. В большинстве кристаллов данного семейства структурные искажения связаны либо с поворотами октаэдров $B^{3+}X_6$, либо с комбинацией поворотов октаэдров и смещений ионов А.

Неустойчивость кристаллической решетки по отношению к нормальным колебаниям, соответствующим поворотам октаэдров, является, по-видимому, характерной особенностью перовскитоподобных соединений. В большинстве галогенидных и в некоторых оксидных кристаллах со структурой перовскита такая неустойчивость приводит к структурным фазовым переходам в низкосимметричные фазы с увеличением объема элементарной ячейки по сравнению с объемом исходной кубической фазы. Проблема неустойчивости структуры перовскита, как по отношению к сегнетоэлектрической моде колебаний решетки, так и по отношению к моде колебаний, связанной с поворотами октаэдров, обсуждается в экспериментальных и теоретических исследованиях уже несколько десятилетий. В последние годы появилось много работ, в которых в рамках первопринципного метода функционала плотности в том или ином подходе вычислены частоты колебаний решетки для многих представителей семейства перовскита и предприняты попытки понять природу этой неустойчивости.

Для кристаллов со структурой эльпасолита расчеты спектра колебаний кристаллической решетки практически отсутствуют. В то же время эти кристаллы интенсив-

но исследуются различными экспериментальными методами, и к настоящему времени для многих кристаллов семейства имеются данные о структурах низкосимметричных фаз, физических свойствах и их изменении при фазовых переходах (см., например, недавний обзор [1]).

Кристалл Rb_2KScF_6 принадлежит семейству эльпасолита, и его кристаллическая структура в высокосимметричной фазе кубическая с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ и с одной молекулой в элементарной ячейке (рис. 1). При понижении температуры Rb_2KScF_6 испытывает последовательно два структурных фазовых перехода: при $T_{c1} = 250$ К в тетрагональную фазу с пространственной группой $I4/m$ без изменения объема ячейки по сравнению с объемом кубической фазы и при $T_{c2} = 220$ К в моноклинную фазу с пространственной группой $P12_1/n1$ и двумя молекулами в элементарной ячейке. Как показывают структурные исследования низкосимметричных фаз [2], искажения кубической структуры в тетрагональной фазе главным образом связаны с поворотами октаэдров ScF_6 , однородными по всему объему кристалла. Искажения в низкотемпературной моноклинной фазе связаны с неоднородными поворотами октаэдров ScF_6 и со смещениями ионов рубидия из положений равновесия тетрагональной фазы.

Целью данной работы являются вычисления из первых принципов равновесного объема, полного спектра колебаний решетки и высокочастотной диэлектрической проницаемости в кристаллах Rb_2KScF_6 в нестабильных кубической и тетрагональной фазах и в стабильной моноклинной фазе в рамках предложенной Ивановым и Максимовым [3] обобщенной модели Гордона–Кима.

В разделе 1 представлены модель и метод вычислений частот нормальных колебаний решетки и высокочастотной диэлектрической проницаемости. Результаты вычислений и их обсуждение представлены в разделе 2.

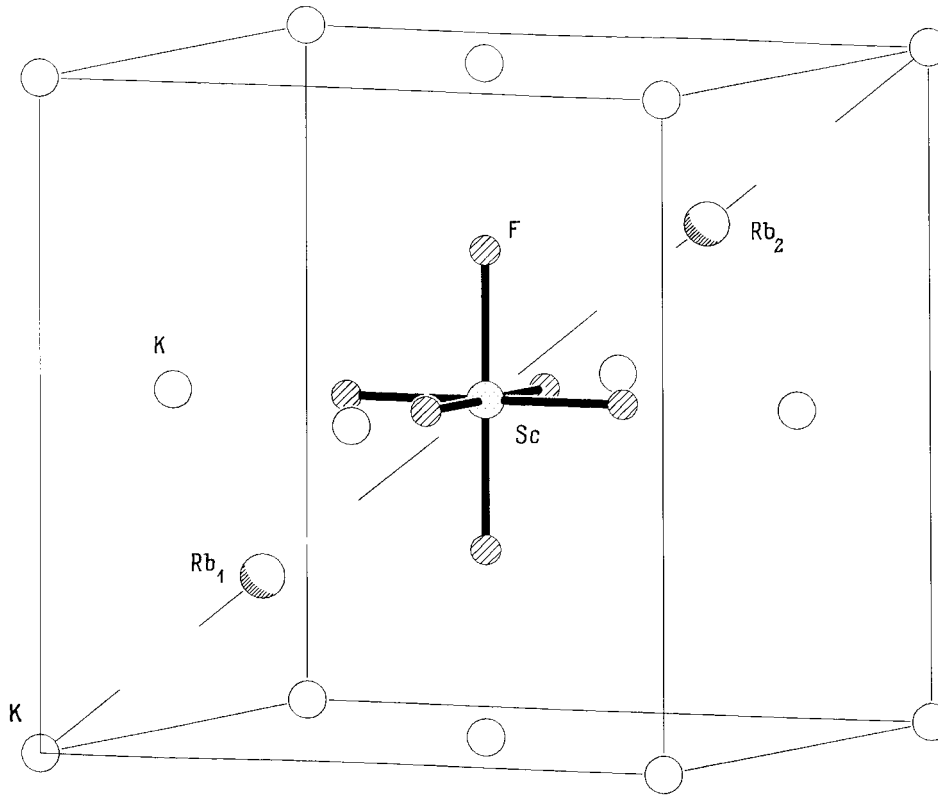


Рис. 1. Кристаллическая структура Rb_2KScF_6 в кубической фазе. Показана одна молекула и гранецентрированная решетка K .

1. Модель. Метод расчета

Для вычисления спектра частот колебаний решетки кристалла Rb_2KScF_6 используется предложенная Ивановым и Максимовым [3] модель ионного кристалла, учитывающая поляризуемость ионов. В этой модели ионный кристалл представляется состоящим из индивидуальных перекрывающихся сферически симметричных ионов. Полная электронная плотность кристалла при этом записывается как

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i),$$

где суммирование ведется по всем ионам кристалла.

Полная энергия кристалла в рамках метода функционала плотности с учетом только парного взаимодействия имеет вид

$$E_{cr} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_i Z_i E_i^{\text{self}}(R_w^i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}(R_w^i, R_w^j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|), \quad (1)$$

где Z_i — заряд i -ого иона,

$$\Phi_{ij}(R_w^i, R_w^j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) = E\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\} - E\{\rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} - E\{\rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\}, \quad (2)$$

энергия $E\{\rho\}$ вычисляется методом функционала плотности [4] с использованием локального приближения

для кинетической и обмен-корреляционной энергий, $E_i^{\text{self}}(R_w^i)$ — собственная энергия иона. Электронная плотность отдельного иона и его собственная энергия вычисляются с учетом кристаллического потенциала, аппроксимированного заряженной сферой (сфера Ватсона)

$$v(r) = \begin{cases} Z_i^{\text{ion}}/R_w & r < R_w, \\ Z_i^{\text{ion}}/r & r > R_w, \end{cases}$$

где R_w — радиус сферы Ватсона. Радиусы сферы R_w^i на отдельных ионах находятся из условия минимума полной энергии кристалла.

Для расчета динамики решетки в выражение для энергии кристалла (2) необходимо добавить члены, описывающие изменения энергии, вызванные смещением ионов из своих положений равновесия. Выражение для динамической матрицы с учетом электронной поляризуемости ионов и "дыханием" иона в кристаллическом окружении для кристаллов произвольной симметрии записано в работе [5]. В этой же работе представлены результаты теоретико-группового анализа колебательного спектра кристаллов со структурой эльпасолита. При вычислении частот колебаний решетки Rb_2KScF_6 и их симметричной классификации мы используем результаты работы [5].

Кулоновский вклад в динамическую матрицу вычислялся методом Эвальда. Расчет иона проводился по программе Либермана [6], энергия парного взаимодействия (3) и поляризуемость иона рассчитывались по программе

Таблица 1. Равновесные значения параметров решетки

Фаза	Пространственная группа	$a, \text{Å}$		$b, \text{Å}$		$c, \text{Å}$	
		Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
Кубическая	$Fm\bar{3}m$	8.60	9.02	8.60	9.02	8.60	9.02
Тетрагональная	$I4/m$	6.08	6.37	6.08	6.37	8.60	9.00
Моноклинная	$P12_1/n1$	6.03	6.36	6.03	6.36	8.52	8.99

Примечание. Экспериментальные значения из работы [2].

Таблица 2. Значения поляризуемостей ионов, высокочастотной диэлектрической проницаемости и динамических зарядов

Атом	Кубическая $\epsilon_\infty = 1.91$				Тетрагональная $\epsilon_\infty^{xx} = 1.92, \epsilon_\infty^{zz} = 1.95$				Моноклинная* $\epsilon_\infty^{xx} = 1.94, \epsilon_\infty^{yy} = 1.93, \epsilon_\infty^{zz} = 1.94$			
	$\alpha, \text{Å}^3$	Z_{xx}	Z_{yy}	Z_{zz}	$\alpha, \text{Å}^3$	Z_{xx}	Z_{yy}	Z_{zz}	$\alpha, \text{Å}^3$	Z_{xx}	Z_{yy}	Z_{zz}
Rb	1.35	1.27	1.27	1.27	1.35	1.25	1.25	1.31	1.35	1.01	1.01	1.01
K	0.78	1.21	1.21	1.21	0.78	1.20	1.20	1.21	0.78	1.02	1.02	1.02
Sc	0.29	3.30	3.30	3.30	0.29	3.25	3.25	3.32	0.29	3.0	3.0	3.0
F_1	0.79	-0.97	-0.97	-1.58	0.81	-0.96	-0.96	-1.60	0.81	-0.93	-0.93	-1.16
F_2	0.79	-0.97	-1.58	-0.97	0.81	-1.33	-1.18	-0.99	0.81	-1.08	-1.02	-0.93
F_3	0.79	-1.58	-0.97	-0.97	0.81	-1.18	-1.33	-0.99	0.79	-1.02	-1.08	-0.98
										-1.08	-1.02	-0.98

* В моноклинной фазе динамические заряды фторов, принадлежащих к разным октаэдрам в элементарной ячейке, различаются, что отражено в таблице.

Иванова и Максимова [3] с использованием для кинетической энергии приближения Томаса–Ферми, а для обмен-корреляции — приближения Хедина–Лундквиста. Для вычисления производных, входящих в динамическую матрицу, использовалась техника аппроксимаций зависимостей энергии от расстояний \mathbf{R} и потенциалов сферы Ватсона v . Для аппроксимаций использовались полиномы Чебышева [3].

2. Результаты и обсуждение

В этом разделе будут приведены результаты расчета полной энергии, равновесного объема и спектров колебаний решетки кристалла Rb_2KScF_6 в трех фазах.

2.1. Кубическая фаза. Равновесное значение параметра решетки определялось из минимума в зависимости полной энергии кристалла от объема (рис. 2). Параметры решетки вместе с экспериментальными значениями приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что вычисленные значения параметров решетки (как для кубической, так и для тетрагональной и моноклинной фаз) в пределах 5% согласуются с экспериментальными данными. Значения радиусов сфер Ватсона для ионов Rb^+ , K^+ и F^- , найденные из минимума полной энергии равны 2.5, 2.5 и 2.625 а.е. соответственно. Ион Sc^{3+} рассматривался без сферы Ватсона, так как наши расчеты для кубической фазы показывают, что радиусы иона скандия в сфере Ватсона и в свободном состоянии практически

не различаются. В табл. 2 приведены вычисленные значения поляризуемостей ионов, высокочастотной диэлектрической проницаемости и динамических зарядов ионов рассматриваемого кристалла.

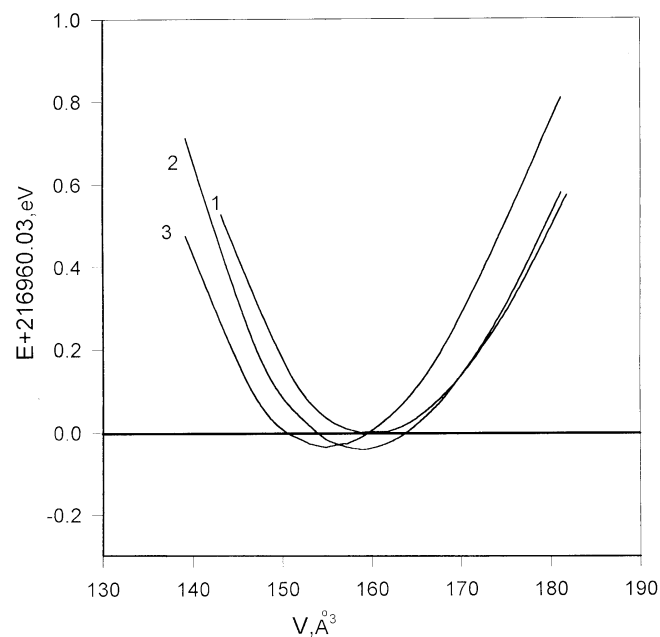


Рис. 2. Зависимость полной энергии (на одну молекулу) Rb_2KScF_6 от объема. Кривая 1 — кубическая фаза, кривая 2 — тетрагональная фаза, кривая 3 — моноклинная фаза.

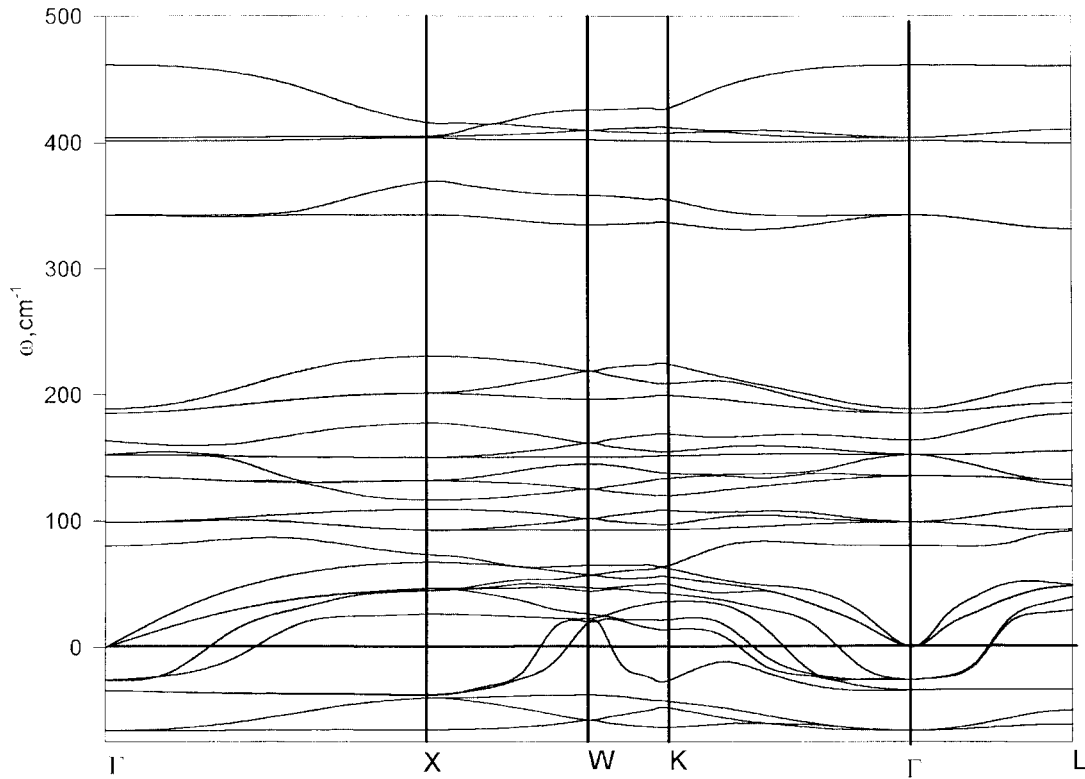


Рис. 3. Вычисленные дисперсионные кривые Rb_2KScF_6 в кубической фазе. (Мнимые частоты показаны отрицательными значениями).

Таблица 3. Предельные частоты колебаний ($q = 0$) в кубической и тетрагональной фазах

ω_i, cm^{-1}	Кубическая				Тетрагональная		
	Вырождение	Тип колебания	Частота	Эксперимент [7]	Вырождение	Тип колебания	Частота
ω_1	3	T_{1g}	$66.2i$		2	E_g	$53.6i$
ω_{2T}	2	T_{1u}	$34.3i$		1	A_g	20.1
ω_3	3	T_{2g}	$26.0i$	80.0	1	A_u	$14.6i$
ω_4	3	T_{1u}	0.0		1	E_u	14.5
ω_{2L}	1	T_{2g}	80.2		1	B_g	18.4
ω_5	3	T_{2u}	98.9		2	E_g	22.7
ω_{6T}	2	T_{1u}	135.3		1	A_u	0.0
ω_7	3	T_{2g}	152.4	230.0	2	E_u	0.0
ω_{6L}	1	T_{1u}	163.7		1	E_u	82.0
ω_{8T}	2	T_{1u}	185.2		2	E_u	102.9
ω_{8L}	1	T_{2g}	188.6		1	B_u	111.9
ω_9	2	E_g	342.9	400.0	1	A_u	132.7
ω_{11}	1	T_{2g}	152.4		1	E_u	136.9
ω_{10T}	2	A_{1g}	401.6	510.0	2	E_g	151.5
ω_{10L}	1	T_{1u}	404.1		1	B_g	151.7
		T_{1u}	461.5		1	E_u	160.3
					1	A_u	180.0
					1	E_u	183.6
					1	E_u	187.5
					1	A_g	325.1
					1	B_g	335.7
					1	A_g	384.5
					1	A_u	390.4
					1	E_u	406.3
					1	E_u	443.0

Таблица 4. Вычисленные и экспериментальные [2] координаты атомов в тетрагональной фазе $I4/m$

Атом	Положение		Заполнение		x/a	x/a	y/b	y/b	z/c	z/c
	теория	эксперимент	теория	эксперимент	теория	эксперимент	теория	эксперимент	теория	эксперимент
Rb	4d	4d	1	1	0.5	0.5	0.0	0.0	0.25	0.25
K	2b	2b	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.25	0.25
Sc	2a	2a	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F ₁	4e	16i	1	1/4	0.0	0.05	0.0	0.01	0.22	0.22
F ₂	8h	16i	1	1/2	0.19	0.20	0.25	0.24	0.0	-0.03

Вычисленные дисперсионные кривые частот колебаний решетки Rb_2KScF_6 в кубической фазе показаны на рис. 3, а в табл. 3 приведены значения предельных частот колебаний ($\mathbf{q} = 0$). Там же приведены экспериментальные значения некоторых Раман-активных частот колебаний, измеренных в работе [7]. Видно, что вычисленные значения предельных частот, активных в рамановском рассеянии, в пределах 10–20% ниже экспериментальных.

Как видно из рис. 3 и табл. 3, имеются мнимые частоты колебаний решетки, что свидетельствует о структурной нестабильности кубической фазы в этом материале. Следует подчеркнуть, что нестабильные моды занимают все фазовое пространство в зоне Бриллюэна и абсолютные значения этих нестабильных мод в симметричных точках зоны Бриллюэна сравнимы по величине. Экспериментально наблюдаемые фазовые переходы в кристалле Rb_2KScF_6 связаны с нестабильностью мод в центре и в граничной точке X зоны Бриллюэна, и далее будем обсуждать колебательные моды, принадлежащие этим точкам.

В центре зоны Бриллюэна имеются три типа нестабильности кубической структуры. Самая большая нестабильность (наибольшее по абсолютной величине отрицательное значение квадрата частоты нормальной моды) связана с трехкратно вырожденной модой T_{1g} , в которой из положений равновесия смещаются только четыре атома фтора [5,8]

$$-F_{1y} = F_{2y} = F_{5z} = -F_{6z},$$

$$-F_{1x} = F_{2x} = -F_{3z} = F_{4z},$$

$$-F_{3y} = F_{4y} = -F_{5x} = F_{6x}.$$

Эти смещения приводят к повороту октаэдра ScF_6 как целого. Второй тип нестабильности, сегнетоэлектрический, связан с поперечными колебаниями полярной моды T_{1u} . В этой моде все атомы в элементарной ячейке смещаются из положений равновесия кубической фазы. Сегнетоэлектрические фазовые переходы в галогенных кристаллах со структурой эльпасолита, насколько нам известно, экспериментально не наблюдались. Наконец, третий тип нестабильности связан с трехкратно-вырожденной модой T_{2g} . В одном из собственных векторов этой моды смещения атомов приводят к повороту октаэдра ScF_6 вокруг пространственной диагонали с одновременным

смещением атомов рубидия, расположенных на этой диагонали, навстречу друг другу. Следует отметить, что в колебательном спектре рассматриваемого кристалла имеется еще стабильная мода с той же симметрией T_{2g} (см. табл. 3).

В точках X на границе Бриллюэна самая сильная нестабильность решетки связана с невырожденной модой X_3 , в которой смещения четырех ионов фтора ($F_{3y} = -F_{4y} = F_{5z} = -F_{6z}$) также соответствуют повороту октаэдра ScF_6 как целого, но этот поворот неоднороден по кристаллу и конденсация этой моды приводит к удвоению объема элементарной ячейки.

Как уже говорилось во введении, при понижении температуры в рассматриваемом кристалле первым происходит переход в тетрагональную фазу, связанный с конденсацией "мягкой" моды T_{1g} в центре зоны Бриллюэна. При приложении гидростатического давления температура этого фазового перехода сдвигается в сторону высоких температур с $dT_{c1}/dP = 16.6 \text{ K/GPa}$ [9]. Мы можем оценить величину dT_{c1}/dP из наших расчетов в предположении, что величина температуры фазового перехода пропорциональна абсолютной величине квадрата частоты мягкой моды T_{1g} . Величина давления определялась из численного дифференцирования зависимости полной энергии от объема. На рис. 4 показана зависимость частот мягких мод в центре зоны Бриллюэна от гидростатического давления. Видно, что при приложении давления решетка смягчается по отношению к моде T_{1g} и ужесточается по отношению к остальным нестабильным

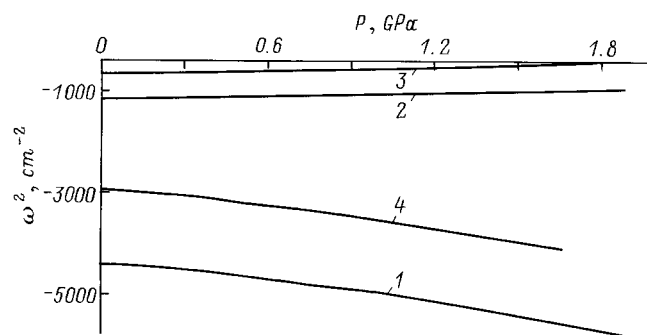


Рис. 4. Зависимость $\omega_i^2(\mathbf{q})$ от давления. Кубическая фаза: кривая 1 — $\omega_{T_{1g}}^2(\mathbf{q} = 0)$, кривая 2 — $\omega_{T_{1u}}^2(\mathbf{q} = 0)$, кривая 3 — $\omega_{T_{2g}}^2(\mathbf{q} = 0)$; тетрагональная фаза: кривая 4 — $\omega_{X_3}^2(\mathbf{q} = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2))$.

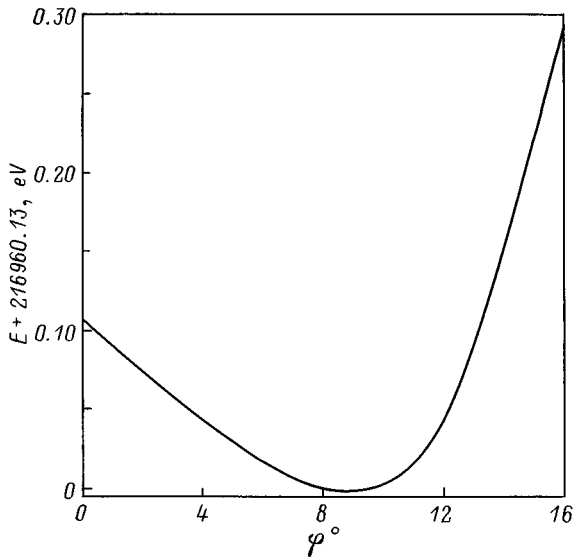


Рис. 5. Зависимость полной энергии Rb_2KScF_6 от угла поворота октаэдра ScF_6 в тетрагональной фазе.

модам. Величина dT_{c1}/dP при этом оказалась равной $\sim 40 \text{ K/GPa}$, что более чем в 2 раза выше экспериментального значения.

2.2. Тетрагональная фаза. Фазовый переход в тетрагональную фазу связан с конденсацией одной компоненты трехкратно вырожденной моды T_{1g} центра зоны Бриллюэна, и эта конденсация соответствует повороту октаэдра ScF_6 вокруг одной из главных осей кубической фазы. Пространственная группа тетрагональ-

ной фазы есть $I4/m$ и элементарная ячейка содержит одну молекулу. Величина искажения кубической фазы (угол поворота октаэдра) определялась из минимума в зависимости полной энергии от угла поворота, которая показана на рис. 5. При вычислении этой зависимости при каждой заданной величине поворота октаэдра полная энергия минимизировалась по параметрам ячейки и по радиусам сфер Ватсона ионов. Из рис. 5 видно, что минимум полной энергии соответствует величине угла поворота $\varphi = 8^\circ$. Однако расчет производится при $T = 0$, а тетрагональная фаза существует при конечной температуре и в достаточно узкой области температур ($\sim 30 \text{ K}$). Фазовый переход $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ второго рода [1] и на температурном интервале $T/T_{c1} = 0.9$ параметр порядка далек от насыщения (например, в приближении среднего поля он равен 0.6), поэтому при расчете энергии и спектра частот в тетрагональной фазе использовались искажения, соответствующие углу поворота октаэдра $\varphi = 5^\circ$. Зависимость полной энергии от объема в тетрагональной фазе показана на рис. 2. Полученные при этом равновесные значения параметров элементарной ячейки и координат атомов вместе с экспериментальными данными приведены в табл. 1 и 4, из которых видно, что вычисленные значения параметров ячейки примерно на 4% ниже экспериментальных; в то же время вычисленные смещения ионов фтора из положений равновесия кубической фазы примерно на такую же величину больше экспериментальных.

Вычисленные значения диэлектрической проницаемости и динамических зарядов Борна кристалла Rb_2KScF_6 в тетрагональной фазе приведены в табл. 1. Видно, что те-

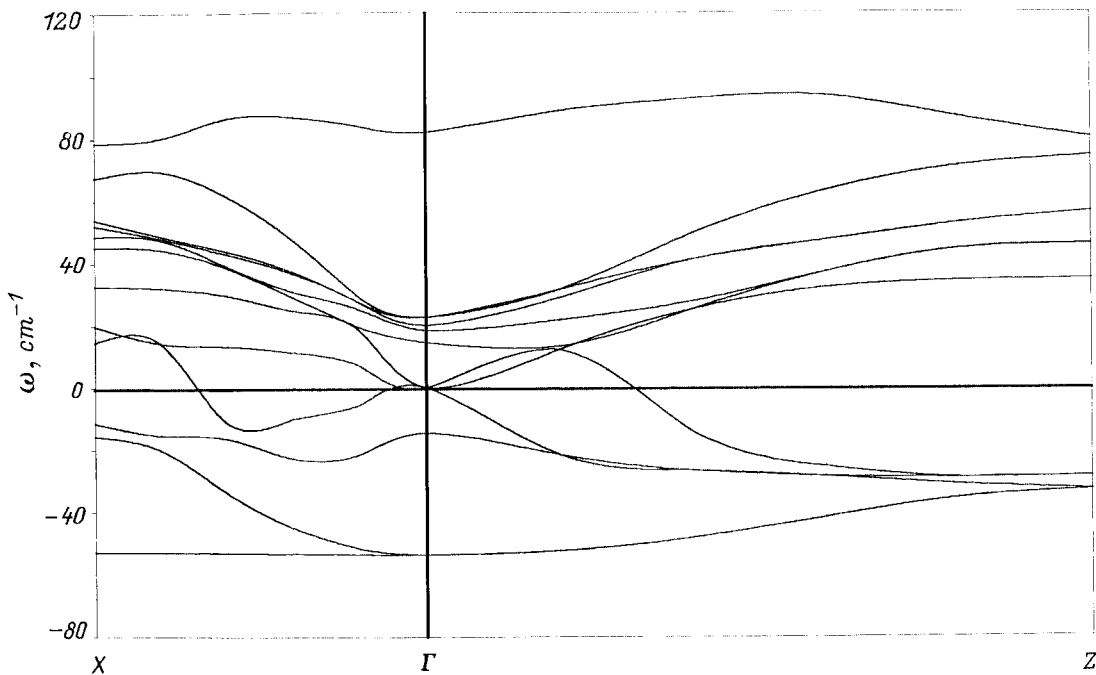


Рис. 6. Низкочастотная часть вычисленного дисперсионного спектра в двух симметричных направлениях зоны Бриллюэна Rb_2KScF_6 в тетрагональной фазе. (Мнимые частоты показаны отрицательными значениями.)

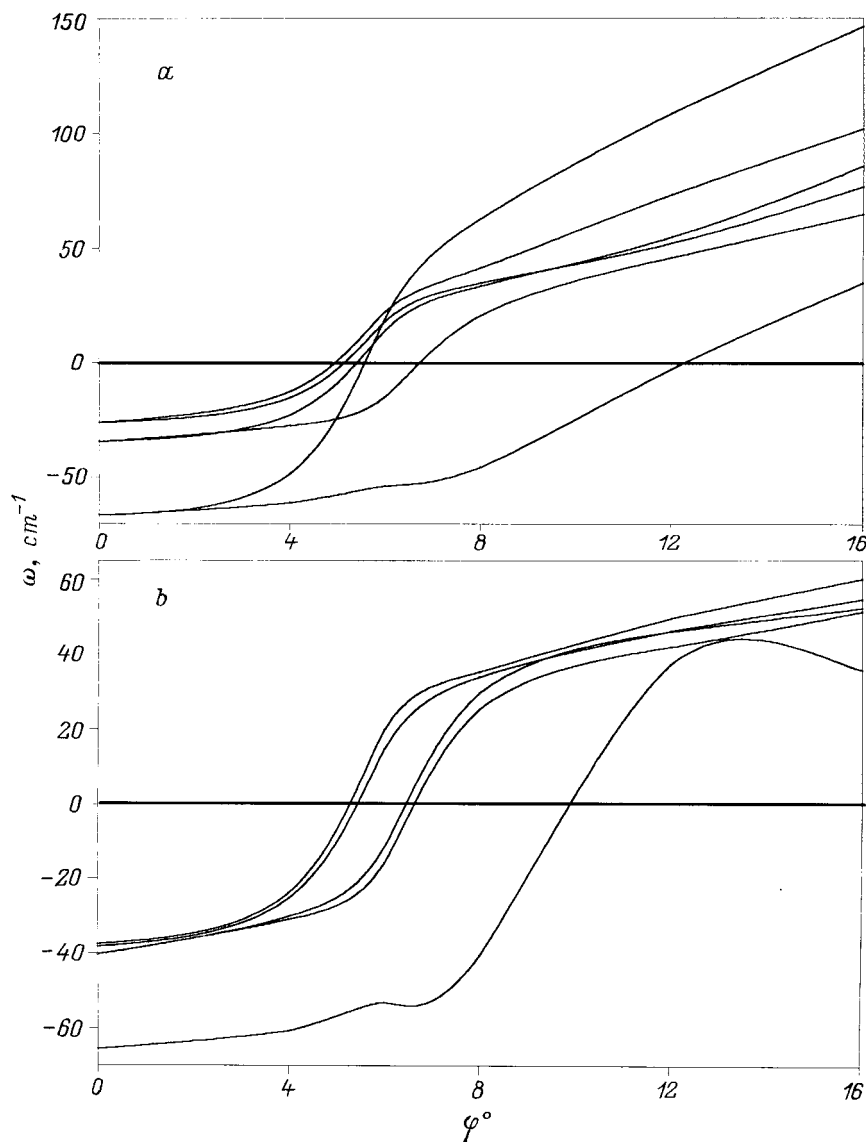


Рис. 7. Зависимость "мягких" частот колебаний решетки от угла поворота октаэдра ScF_6 в тетрагональной фазе: a — центр зоны Бриллюэна $\mathbf{q} = 0$; b — граничная точка X зоны Бриллюэна $\mathbf{q} = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$. (Мнимые частоты показаны отрицательными значениями).

трагональное искажение приводит к перераспределению динамических зарядов на ионах фтора. Мы вычислили спектр частот колебаний решетки Rb_2KScF_6 в тетрагональной фазе для всех симметричных направлений и точек зоны Бриллюэна. Однако из-за экономии места здесь не приводим все результаты этих вычислений, так как спектр "мягких" мод изменяется незначительно по сравнению со спектром этих мод в кубической фазе (естественно, снимается вырождение мод из-за понижения симметрии). Поэтому в табл. 2 приводятся вычисленные значения предельных частот колебаний и на рис. 6 показана нижняя часть спектра частот для двух симметричных направлений зоны Бриллюэна. Как видно из табл. 2 и рис. 6, в тетрагональной фазе Rb_2KScF_6 , так же как и в кубической, имеется

структурная нестабильность, но число "мягких" мод в этой фазе по сравнению с кубической становится меньшим. Следует подчеркнуть, что число нестабильных мод колебаний в тетрагональной фазе существенным образом зависит от величины угла поворота октаэдра ScF_6 . На рис. 7 приведена зависимость частот нескольких "мягких" мод центра и граничной точки X зоны Бриллюэна от угла поворота октаэдра. Из этой зависимости видно, что с увеличением угла поворота октаэдра абсолютная величина квадратов частот "мягких" мод уменьшается и при значении $\varphi \sim 12^\circ$ квадраты частот становятся положительными (для всех мод в зоне Бриллюэна), т.е. тетрагональная фаза при таких величинах смещения ионов фтора оказывается стабильной.

Таблица 5. Вычисленные и экспериментальные [2] координаты атомов в моноклинной фазе $P12_1/n1$

Атом	Положение	Заполнение	x/a , теория	x/a , эксперимент	y/b , теория	y/b , эксперимент	z/c , теория	z/c эксперимент
Rb	4e	1	0.500	0.504	0.00	-0.02	0.254	0.251
K	2c	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5
Sc	2a	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F ₁	4e	1	0.030	0.058	-0.030	0.011	0.220	0.221
F ₂	4e	1	-0.250	-0.252	0.190	0.189	0.023	0.029
F ₃	4e	1	0.190	0.184	0.250	0.256	0.000	-0.031

Таблица 6. Предельные частоты колебаний ($q = 0$) в моноклинной фазе

ω_i, cm^{-1}	Частота	ω_i, cm^{-1}	Частота	ω_i, cm^{-1}	Частота	ω_i, cm^{-1}	Частота
1	0.0	16	74.9	31	142.6	46	226.1
2	0.0	17	78.5	32	145.1	47	230.7
3	0.0	18	82.1	33	153.8	48	273
4	21.0	19	87.5	34	161.2	49	316.3
5	26.6	20	90.6	35	163.3	50	317.3
6	33.4	21	93.2	36	173.9	51	319.8
7	41.3	22	102.2	37	181.7	52	353.0
8	41.8	23	108.8	38	197.0	53	391.7
9	42.0	24	114.6	39	199.2	54	398.1
10	46.6	25	118.5	40	206.3	55	400.0
11	49.4	26	122.8	41	206.7	56	402.2
12	54.3	27	127.9	42	209.7	57	403.5
13	55.4	28	131.1	43	216.7	58	406.2
14	66.5	29	131.7	44	221.6	59	439.6
15	68.8	30	134.7	45	224.2	60	461.5

Как уже отмечалось выше, тетрагональная фаза в кристалле Rb_2KScF_6 существует в области температур между 250 и 220 К. При $T_{c2} = 220$ К в этом кристалле происходит второй фазовый переход в моноклинную фазу, элементарная ячейка которой удвоена по сравнению с ячейками кубической и тетрагональной фаз. Как следует из результатов структурных исследований моноклинной фазы Rb_2KScF_6 [2], удвоение ячейки связано с конденсацией нестабильной моды в граничной точке X зоны Бриллюэна тетрагональной группы $I4/m$.

Как видно из рис. 6, вычисленные частоты нестабильных мод в центре и в точке X зоны Бриллюэна сравнимы по абсолютной величине, и нестабильные моды, так же как и в кубической фазе, занимают большой объем фазового пространства. Как показывает анализ собственных векторов нестабильных мод, в тетрагональной фазе не существует мод колебаний, смещения атомов в которых соответствуют "чистому" повороту октаэдра ScF_6 . В граничной точке X зоны Бриллюэна в наиболее нестабильной моде смещаются четыре иона фтора и ионы рубидия

$$F_{1x} = -F_{2x} \approx F_{1y} = -F_{2y},$$

$$F_{5z} \approx -0.75F_{6z},$$

$$\text{Rb}_{1z} = \text{Rb}_{2z},$$

и эти смещения приводят к моноклинному искажению тетрагональной фазы с удвоением объема элементарной ячейки.

Экспериментально установлено [9], что при приложении гидростатического давления температура фазового перехода из тетрагональной в моноклинную фазу смещается в сторону высоких температур. Вычисленная зависимость квадрата частоты наиболее нестабильной моды в граничной точке X от гидростатического давления показана на рис. 4, из которого видно, что эта зависимость качественно согласуется с экспериментальной. Однако численная оценка $dT_{c2}/dP \sim 60$ К/ГПа сильно отличается от экспериментальной величины 3.2 К/ГПа [9].

2.3. Моноклинная фаза. Координаты атомов в моноклинной фазе, вычисленные по смещениям, соответствующим конденсации моды X_3 тетрагональной фазы, приведены в табл. 5. Там же приведены экспериментальные значения этих координат. Видно, что в экспериментально определенной структуре смещения ионов F_1 и F_3 существенно отличаются от смещений этих ионов, связанных с конденсацией моды X_3 . Вычисленное значение полной энергии Rb_2KScF_6 в моноклинной фазе с расчетными координатами атомов оказалось на 0.14 eV выше значения полной энергии, вычисленной с координатами экспериментальной структуры. Зависимость полной энергии от объема с экспериментальными значениями координат приведена на рис. 3, а значения параметров элементарной ячейки вместе с экспериментальными приведены в табл. 1. В вычислительном спектре частот колебаний решетки моноклинной фазы Rb_2KScF_6 нет не-

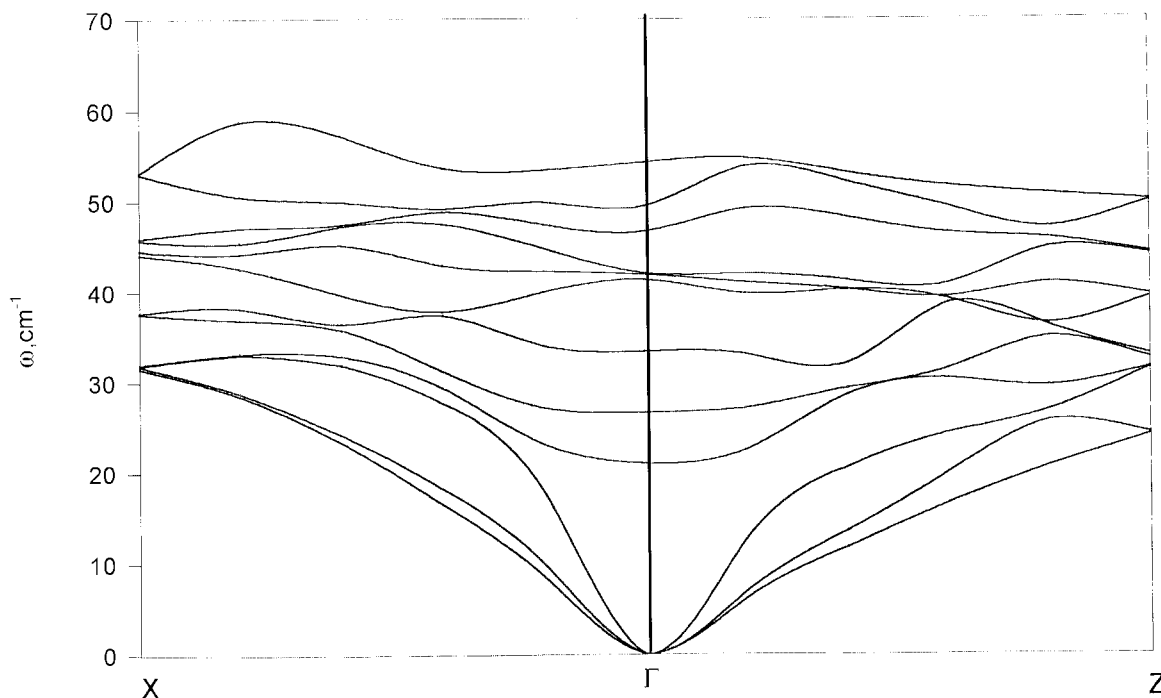


Рис. 8. Низкочастотная часть вычисленного дисперсионного спектра в двух симметричных направлениях зоны Бриллюэна Rb_2KScF_6 в моноклинной фазе.

стабильных мод колебаний. Значения предельных частот колебаний приведены в табл. 6, а на рис. 8 показана дисперсионная зависимость низкочастотной части спектра для двух симметричных направлений зоны Бриллюэна моноклинной группы $P2_1/n1$.

Таким образом, в этой работе в рамках достаточно простой неэмпирической модели ионного кристалла вычислены статические и динамические свойства кристалла Rb_2KScF_6 со структурой эльпасолита в кубической, тетрагональной и моноклинной фазах. Вычисленные равновесные значения параметров решетки находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. В то же время вычисленные значения Раман-активных частот колебаний решетки на 10–20% меньше экспериментальных. Такое расхождение может быть связано с тем, что в данном подходе вычисления динамики решетки не учитывались более высокие, в частности квадрупольные, искажения электронной плотности, которые для данного класса соединений отличны от нуля даже в статической решетке из-за того, что ионы фтора находятся в некубическом окружении.

Полученные выводы о неустойчивости кубической и тетрагональной структур, устойчивости моноклинной фазы в обсуждаемом кристалле, а также о влиянии гидростатического давления на температуры фазовых переходов качественно правильно описывают экспериментальную ситуацию.

Авторы благодарны О.В. Иванову и Е.Г. Максимуму за возможность использования их программ расчета полной энергии и поляризуемости ионов.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 97-02-16277) и INTAS (грант № 10-177) за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. *Mat. Sci. Engin. R.* **24**, 3, 81 (1998).
- [2] H. Faget, J. Grannec, A. Tressaud, V. Rogriguez, T. Roissnel, I.N. Flerov, M.V. Gorev. *Europ. J. Solid State Jnorg. Chem.* **33**, 893 (1996).
- [3] О.В. Иванов, Е.Г. Максимум. *ЖЭТФ* **108**, 1841 (1995).
- [4] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **A140**, 1113 (1965).
- [5] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова, С.Н. Софронова. *ЖЭТФ* **11**, 1742 (1998).
- [6] D.A. Liberman, D.T. Cromer, J.J. Waber. *Comput. Phys. Comm.* **2**, 107 (1971).
- [7] H. Guengard. *Transitions de phases structurales dans des elpasolites fluorees. Docteur These, Universite de Bordeaux* (1994).
- [8] M. Couzi, S. Khairoun, A. Tressaud. *Phys. Stat. Sol. (a)* **98**, 423 (1986).
- [9] И.Н. Флеров, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров. *ФТТ* **34**, 2185 (1992).