

Структура и динамика решетки редкоземельных гранатов $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{Gd-Lu, Y}$): расчет *ab initio*

© В.А. Чернышев, А.В. Сердцев

Уральский федеральный университет,
620002 Екатеринбург, Россия

e-mail: vladimir.chernyshev@urfu.ru

Поступила в редакцию 14.07.2018 г.

В рамках подхода МО ЛКАО исследованы редкоземельные гранаты $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{La-Lu, Y}$). Рассчитан фононный спектр $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в Γ -точке. Анализ векторов смещений, полученных из расчета *ab initio*, позволил провести отнесение фундаментальных колебаний в структуре $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Рассчитаны упругие постоянные для кристаллов $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности. Показана необходимость использовать гибридные функционалы, учитывающие долю нелокального обмена в формализме Хартри-Фока. Показано, что описание внутренних оболочек редкоземельного иона по $4f$ включительно посредством псевдопотенциала ($4f$ -in-core) позволяет существенно уменьшить время расчета „computer cost“ с сохранением точности описания структуры и динамики решетки. Была использована программа CRYSTAL, предназначенная для расчетов *ab initio* периодических структур.

DOI: 10.21883/OS.2018.11.46819.200-18

Введение

Кристаллы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, активированные лантаноидами, и редкоземельные гранаты $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{La-Lu}$) привлекают внимание как перспективные материалы для лазерной и светодиодной техники [1–3]. В связи с этим представляет интерес исследование их фононного спектра и упругих свойств.

В структуре иттрий-алюминиевого граната (S.G. 230) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ можно выделить структурные единицы AlO_4 , AlO_6 и YO_8 . Все они характеризуются значительной долей ковалентной связи и имеют общие ионы кислорода. Наиболее адекватным для моделирования структуры и динамики решетки таких соединений является подход *ab initio*, интенсивно используемый в настоящее время для интерпретации ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния (КР) кристаллов с ионно-ковалентной связью. Только недавно такие расчеты были проведены для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [4], при этом использовался базис плоских волн и гибридный функционал PBEsol. Однако в работе [4] был сделан анализ лишь некоторых КР-мод, и отмечалась сложность анализа колебаний из-за связанности всех полиэдров через ионы кислорода. Представляется актуальным провести исследование структуры и динамики решетки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в базисе МО ЛКАО, позволяющем хорошо описывать соединения с ионно-ковалентной связью [5], а также использовать этот подход для описания изоструктурных кристаллов $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{La-Lu}$). Программа CRYSTAL, используемая в данной работе, предназначена для расчетов в базисе МО ЛКАО периодических структур. Она позволяет проводить расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT) и использовать функционалы разного уровня (LDA, GGA, гибридные). Моделирование кристаллов с подрешеткой редкоземельных ионов,

содержащих большое количество электронов, требует очень больших компьютерных ресурсов. Для решения этой задачи с приемлемыми затратами „компьютерного времени“ необходимо использовать дополнительные методы, такие как метод псевдопотенциала для описания внутренних оболочек редкоземельного иона.

Методы расчета

Расчеты проводились в программе CRYSTAL [6], в рамках теории функционала плотности. Для Al и O были использованы полноэлектронные валентно-расщепленные базисные наборы [7,8], доступные на сайте программы [9] как „Al_s8511p511d11_Heifets_2013“ и „O_8-411_towler_1994“. Для описания внутренних оболочек редкоземельных ионов ($\text{RE} = \text{Y, La-Lu}$) использовались многочастичные квазирелятивистские псевдопотенциалы ECPnMWB (ECP — effective core potential; n — количество внутренних электронов, замененных на псевдопотенциал; WB — quasirelativistic [10]). Для описания их внешних оболочек, участвующих в образовании химической связи, использовались валентные базисные наборы с диффузными и поляризационными орбиталями [10]. Используемые для RE псевдопотенциалы представлены в табл. 1. Обозначения в таблице такие же, как и на сайте [10]. Эти псевдопотенциалы и соответствующие им валентные базисные наборы были получены в [11–15], в настоящей работе были использованы максимально полные валентные базисные наборы.

Из всех базисных наборов были исключены гауссовы функции с экспонентами менее, чем 0.1 a.u.^{-2} . Параметры „tolinteg“ [6], определяющие точность расчета двух-электронных интегралов, были установлены 8 8 8 8 16.

Таблица 1. Псевдопотенциалы для RE [10]

RE	Псевдопотенциал	Валентный базисный набор
Y La–Lu	ECP28MWB ECP46MWB– ECP60MWB	ECP28MWB ECP46MWB-II– ECP60MWB-II

Таблица 2. Расчет $Y_3Al_5O_{12}$ различными методами

Метод		Параметр решетки, Å	Ширина запрещенной зоны, eV
ХФ		12.033	15.62
DFT	LDA	12.056	4.81
	BECKE	12.451	4.88
	PBE	12.453	4.85
	LYP	11.812	15.66
	PWGGA	11.743	15.67
	PBE	11.739	15.67
	Гибридные функционалы		
	V3PW	12.013	6.99
	V3LYP	12.084	6.98
PBE0	11.992	7.50	
Эксперимент [16,17]		12.000	8.00

Энергия самосогласованного поля рассчитывалась с погрешностью 10^{-8} Ha. Предварительно были проведены пробные расчеты с функционалами DFT различного уровня, также был проведен расчет методом Хартри–Фока (ХФ) на примере $Y_3Al_4O_{12}$ (табл. 2).

Метод ХФ (табл. 2) хорошо воспроизводит постоянную решетки, но дает сильно завышенное значение ширины запрещенной щели. В расчетах проводилась оценка ширины щели НОМО–LUMO как расстояние между двумя экстремумами — максимумом валентной зоны и минимумом зоны проводимости. Наилучшим образом воспроизводит и ширину щели, и постоянную решетки расчет DFT с гибридными функционалами, которые учитывают как вклад нелокального ХФ-обмена, так и нединамическую корреляцию [18]. Для проведения расчетов был выбран гибридный функционал V3PW, параметры которого [19] определялись непосредственно по результатам моделирования ряда соединений с ионно-ковалентной связью.

Для моделирования электронной структуры иттрия использовался полулокальный квазирелятивистский псевдопотенциал ECP28MWB [10], замещающий оболочки иттрия по $3d$ включительно. Он успешно применялся в предыдущей работе [20]. Для La–Lu использовались псевдопотенциалы, замещающие внутренние оболочки по $4f$ включительно ($4f$ -in-core, табл. 1). Такой подход позволил успешно описывать структуру и

динамику решетки ряда редкоземельных пирохлоров и ферроборатов [21,22].

При расчетах проводилась полная оптимизация кристаллической структуры, т.е. и координат ионов, и постоянной решетки в рамках заданной симметрии. Затем для кристаллической структуры, соответствующей минимуму энергии, рассчитывался фононный спектр или упругие постоянные.

Обсуждение результатов

Атомы в ячейке иттрий-алюминиевого граната (S.G. 230) находятся в следующих позициях: Al в двух различных позициях 16 (a) (0, 0, 0) и 24 (d) (0.25, 0.375, 0) с октаэдрическим и тетраэдрическим окружением соответственно, Y в позиции 24 (c) (0.25, 0.125, 0) с окружением, представляющим собой искаженный куб (додекаэдрическое окружение). Соответственно выделяются структурные единицы AlO_4 , AlO_6 и YO_8 . Кислород O находится в позиции 96 (h) (x, y, z). Эта позиция характеризуется тремя параметрами — x, y, z . В ячейке содержится 8 формульных единиц. Таким образом, ячейка содержит 160 атомов, и моделирование *ab initio* такой структуры требует больших компьютерных ресурсов.

Результаты расчета кристаллической структуры $Y_3Al_5O_{12}$ хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными (табл. 3). Согласие рассчитанных упругих постоянных с экспериментом достаточно хорошее.

Экспериментальные данные для ширины запрещенной щели существенно различаются — от 6.5 до 8.0 eV [24,25,17]. При этом ни в одной из работ не определено, прямая щель или нет. В расчете мы определяли

Таблица 3. Кристаллическая структура и упругие постоянные $Y_3Al_5O_{12}$

Параметр	Эксперимент	Расчет	
Постоянная решетки a , Å	12.000 [16]	12.008	
Плотность ρ , g/cm ³	4.55 [23]	4.58	
Координаты кислорода	x	0.2806 [16]	0.2804
	y	0.1000 [16]	0.1008
	z	0.1988 [16]	0.2000
Ширина запрещенной зоны ϵ , eV	6.5 [24]; 7.0 [25]; 8.0 [17]	7.2	
Модуль упругости B , GPa	185 [23]	191	
C_{11} , GPa	333 [23]	353	
C_{12} , GPa	111 [23]	110	
C_{44} , GPa	115 [23]	123	

Таблица 4. ИК спектр $Y_3Al_5O_{12}$ (в cm^{-1})

Мода	Частота		Анализ колебаний	
	Эксперимент ($T = 298 K$) [26]	Расчет ($T = 0 K$)	Данная работа [†]	[26] (знаки „?“ приведены, как и в [26])
F_{1u}	122	135	$(T^* + B + AS)YO_8$; $(L^* + T)AlO_4$; $(T^* + B + AS)AlO_6$	$T(+T_d)$
	165	179	$(B + AS)YO_8$; $(T^* + L)AlO_4$; $(T^* + AS)AlO_6$	T_d
	180	191	$(L^* + AS)YO_8$; $(T^*)AlO_4$; $(T^* + B)AlO_6$	$T_d(+T)$
	221	234	$(AS + B + R^*)YO_8$; $(T^*)AlO_4$; $(T^* + B)AlO_6$	T_d
	291	308	$(AS + B)YO_8$; $(L^* + B)AlO_4$; $(T^* + B)AlO_6^*$	T_0
	337	352	$(AS)YO_8$; $(T^* + S + B)AlO_4$; $(T^* + B)AlO_6$	T
	375	398	$(AS + B)YO_8$; $(R + W)AlO_4^*$; $(B + R)AlO_6$	$R?$
	390	414	$(AS + B)YO_8$; $(B)AlO_4$; $(B + R^*)AlO_6^*$	$T_0?$
	396	421	$(AS + B)YO_8$; $(B + T)AlO_4$; $(B + R)AlO_6$	$R?$
	432	459	$(B)YO_8$; $(W)AlO_4$; $(S + B)AlO_6$	T_0
	453	487	$(AS + B + W)AlO_6$	ν_2
	477	507	$(AS + B)YO_8$; $(T)AlO_4$; $(B + W)AlO_6^*$	ν_4
	510	544	$(T + B)AlO_4$; $(AS + B)AlO_6$	ν_4
	566	598	$(B)AlO_4$; $(AS + B)AlO_6$	ν_4
	691	733	$(AS + B)AlO_4^*$; $(AS + B)AlO_6$	ν_3
	719	762	$(AS + B)AlO_4^*$; $(B)AlO_6$	ν_3
784	827	$(AS)AlO_4^*$; $(B + W)AlO_6$	ν_3	

Примечание. [†] T — трансляционные колебания; L — либрация; S — симметричные валентные; AS — асимметричные валентные; B — ножничные; R — маятниковые; W — веерные; T — крутильные колебания. Курсивом обозначены внешние колебания, а полужирным шрифтом — внутренние колебания. Символ „*“ рядом с обозначением структурной группы указывает на преобладание колебаний данной группы над остальными. Символ „?“ рядом с обозначением колебания указывает на преобладание данного колебания среди колебаний группы.

ширину щели как расстояние между двумя экстремумами — максимумом валентной зоны и минимумом зоны проводимости (НОМО—ЛУМО).

Для оптимизированной кристаллической структуры был проведен расчет фононного спектра $Y_3Al_5O_{12}$ (S.G.230) в центре зоны Бриллюэна: $\Gamma_R = 3A_{1g} + 8E_g + 14F_{2g}$; $\Gamma_{IR} = 17T_{1u}$; $\Gamma_{Silent} = 16F_{2u} + 14F_{1g} + 5A_{2u} + 5A_{2g} + 10E_u + 5A_{1u}$. Результаты расчетов ИК и КР-спектров приведены в табл. 4 и 5. Для всех мод ИК и КР-спектров проведен анализ колебаний. Согласие рассчитанных частот фундаментальных колебаний с экспериментальными хорошее. Инфракрасный спектр [26] был получен при 298 К. Расчет проведен в предположении $T = 0 K$.

Отнесение колебаний ранее проводилось в работах [26,27] на основе фактор-группового анализа (ФГА). В качестве структурообразующих единиц были рассмотрены тетраэдр AlO_4 , октаэдр AlO_6 и додекаэдр YO_8 . Из ФГА можно получить базовую информацию, однако при нем можно соотнести моду с колебанием только одной структурной единицы и сложно учесть смешивание, что весьма существенно для кристалла с ионно-ковалентным типом связи. Кроме того, необходимость учитывать смешивание продиктована тем, что все структурные единицы AlO_4 , AlO_6 и YO_8 имеют общие ионы кислорода. Из фактор-группового анализа было проведено отнесение всех ИК мод [26,27]. При этом в КР-спектрах [27] соотнесение было проведено только приближенно, не для каждой моды. В работе [28]

соотнесение мод КР-спектра с результатами ФГА, предполагавшего независимые колебания групп AlO_4 и AlO_6 , оказалось затруднительным. Таким образом, для дальнейшего развития интерпретации колебаний необходимо расчет с учетом свойств химической связи и полного взаимодействия всех групп атомов в решетке. Отметим, что в работе [4] расчет проведен в базисе плоских волн (VASP), однако было проведено только частичное отнесение колебаний. В этой же работе указывалось на смешивание колебаний, отмечалось, что колебания структуры граната сложно представить как колебания отдельных полиэдров. В работе [4] были выделены группы мод, в которых в наибольшей степени участвует тот или иной полиэдр. Подробного рассмотрения каждой моды проведено не было.

В данной работе из анализа векторов смещений, полученных из расчетов *ab initio* в базисе МО ЛКАО, наиболее адекватном для описания соединений с ионно-ковалентной связью, и из визуализации колебаний (в программе Jmol [29]) было проведено отнесение всех мод.

Результаты расчета и анализа ИК мод приведены в табл. 4. В последнем столбце для сравнения приведены результаты интерпретации колебаний в рамках ФГА, сделанной в работе [28]. В обозначениях, использованных в работах [26–28], ν_1 — симметричное валентное (symmetrical stretching) колебание тетраэдра, ν_2 — симметричное ножничное (symmetrical bending) колебание тетраэдра, ν_3 — асимметричное валентное (asymmetrical stretching) колебание тетраэдра, ν_4 — асимметричное

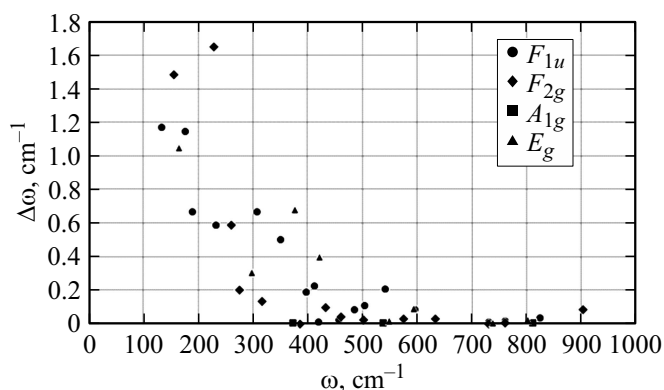


Рис. 1. Изменение частот при изотопическом замещении иттрия ^{90}Y на ^{88}Y .

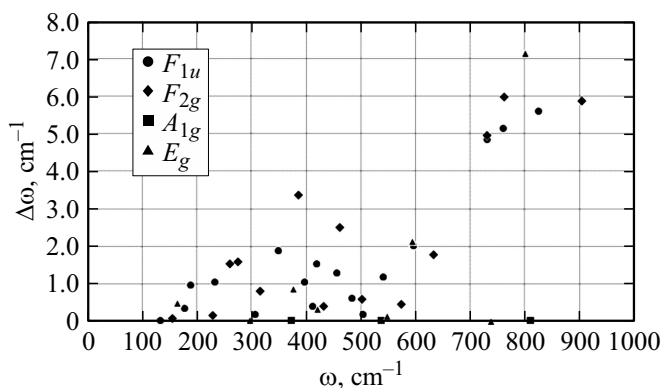


Рис. 3. Изменение частот при изотопическом замещении алюминия ^{27}Al на ^{26}Al в позиции 24 (*d*).

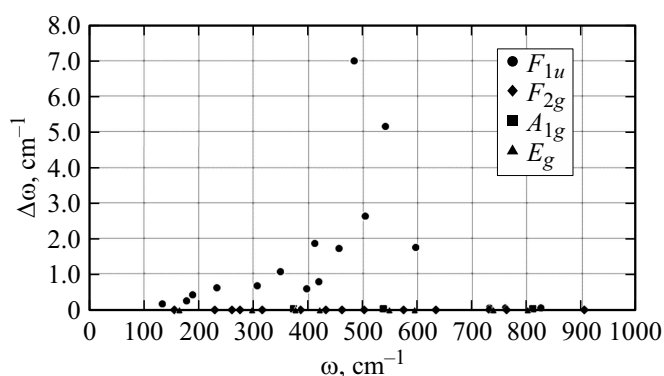


Рис. 2. Изменение частот при изотопическом замещении алюминия ^{27}Al на ^{26}Al в позиции 16 (*a*).

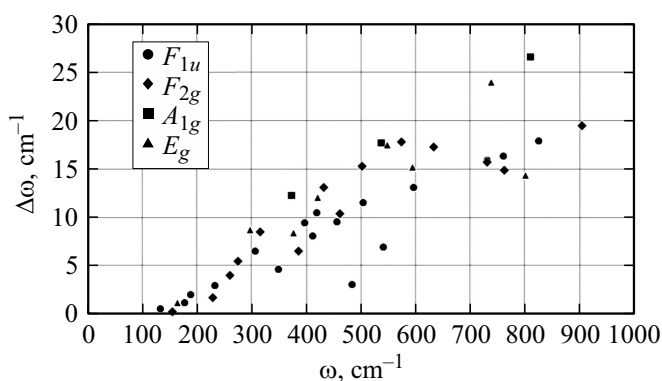


Рис. 4. Изменение частот при изотопическом замещении кислорода ^{16}O на ^{15}O .

ножничное (asymmetrical bending) колебание тетраэдра, T , T_d , T_o — трансляционные колебания тетраэдра, додекаэдра и октаэдра, R — ротационные/либрационные колебания тетраэдра.

Проведенные расчеты (табл. 4,5) дополняют сделанное ранее отнесение колебаний на основе ФГА и моделирования в базе плоских волн и предсказывают следующее.

Смешивание колебаний тетраэдра AlO_4 и октаэдра AlO_6 наблюдается как в ИК, так и в КР-модах. Колебания этих структурных единиц проявляются во всех модах, в том числе и низлежащих. В ИК спектре (табл. 4) в низлежащей моде (122 cm^{-1}) участвует не только тетраэдр AlO_4 , но и YO_8 , и AlO_6 . В данной моде проявляются трансляции именно иттрия, а не додекаэдра в целом. В трех следующих модах также проявляются существенные трансляции иттрия. В моде с частотой 291 cm^{-1} кроме трансляций октаэдра AlO_6 наблюдаются также сложные колебания додекаэдра и либрационные колебания тетраэдра. В моде с частотой 453 cm^{-1} , в которой проявляется сильное расщепление LO–TO [26], участвуют слабые трансляционные колебания тетраэдра AlO_4 и колебания алюминия относительно атомов кислорода в октаэдре AlO_6 . В семи высокочастотных модах

$453\text{--}784\text{ cm}^{-1}$ кроме колебаний ν_2 , ν_3 и ν_4 тетраэдра AlO_4 проявляются также его крутильные колебания и асимметричные валентные и ножничные колебания октаэдра AlO_6 .

Результаты расчета КР-мод приведены в табл. 5. Из таблицы видно, что в модах A_{1g} мы в основном согласуемся с результатами расчета в базе плоских волн (в программе VASP) [4], однако, согласно нашим расчетам, во второй моде проявляется не ножничное (bending) колебание октаэдра AlO_6 , а его либрация с долей симметричных валентных колебаний. Колебания в третьей моде нельзя охарактеризовать только как симметричные валентные (symmetrical stretching) колебания октаэдра. Это скорее дышащие колебания двух треугольников из ионов кислорода, входящих в октаэдр. При расчетах в [4] отнесение всех мод F_{2g} сделать не удалось. Наши расчеты предсказывают примешивание либраций AlO_4 и AlO_6 во всех модах F_{2g} , лежащих ниже 450 cm^{-1} . В моде F_{2g} с частотой 387 cm^{-1} в колебании додекаэдра YO_8 выделяются дышащие колебания двух четверок атомов кислорода. В трех высокочастотных модах E_g проявляются асимметричные валентные колебания групп AlO_6 . В низкочастотной моде E_g , кроме трансляций AlO_4 и YO_8 , расчеты предсказывают либрации AlO_6 .

Таблица 5. Спектр комбинационного рассеяния $Y_3Al_5O_{12}$ (в cm^{-1})

Мода	Частота			Анализ колебаний		
	Эксперимент ($T = 300 K$)		Расчет ($T = 0 K$)			
	[30]	[31]				
				Данная работа [†]	[4] (VASP)	[27] (ФГА)
A_{1g}	370	373	374	$(L)AlO_4; (L)AlO_6$	$(L)AlO_4; (L)AlO_6^*$	$(T)Y^{3+}; T; R; \nu_3$
	559	561	540	$(B)AlO_4; (L^* + S)AlO_6$	$(B)AlO_4; (B)AlO_6$	ν_2
	783	783	813	$(S)AlO_4; (S + W^*)AlO_6$	$(S)AlO_4; (S)AlO_6$	$\nu_1 + \nu_4$
F_{2g}	145	144	155	$(AS)YO_8; (T)AlO_4; (L)AlO_6$	$(T)YO_8; (T)AlO_4;$	
	220	218	228	$(T + AS)YO_8; (L)AlO_4; (L)AlO_6$	$(T)Y^{3+}; (T)AlO_4^*;$	$(T)Y^{3+}; T; R; \nu_3$
	243	243	260	$(L)YO_8; (T^* + L)AlO_4; (L)AlO_6$	$(T)Y^{3+}; (T)AlO_4^*;$	
	261	259	276	$(B + AS)YO_8; (T^* + L)AlO_4; (L)AlO_6$	$(T)Y^{3+}; (T)AlO_4^*;$	$(T)Y^{3+}; T; R; \nu_3$
	295	296	316	$(AS + B)YO_8; (T + L)AlO_4^*; (AS + L^*)AlO_6$	$(T)Y^{3+}; (T)AlO_4^*;$	
	372	—	387	$(W + B)YO_8; (T^* + L)AlO_4; (B + S)AlO_6$		
	406	373	432	$(B)YO_8; (T + L)AlO_4; (L)AlO_6$		$(T)Y^{3+}; T; R; \nu_3$
	—	408	461	$(AS + B)YO_8; (B + W)AlO_4^*; (B + AS)AlO_6$		
	438	—	502	$(R)AlO_4; (B)AlO_6$		
	545	544	575	$(B)YO_8; (B)AlO_4; (B)AlO_6$		ν_2
	—	—	633	$(B)AlO_4; (S + B)AlO_6$		
	691	690	732	$(AS)AlO_4; (AS^* + B)AlO_6$		$\nu_1 + \nu_4$
	718	719	762	$(AS)AlO_4; (L + AS)AlO_6$		$\nu_1 + \nu_4$
	857	857	904	$(AS)AlO_4; (S + B)AlO_6$		$\nu_1 + \nu_4$
	E_g	163	162	165	$(T)YO_8; (T)AlO_4; (L)AlO_6$	$(T)YO_8; (T)AlO_4;$
310		310	298	$(L)YO_8; (L)AlO_4^*; (L + AS)AlO_6$		
340		340	377	$(B + S)YO_8; (T + T)AlO_4; (L)AlO_6$		$(T)Y^{3+}; T; R; \nu_3$
402		403	421	$(S)YO_8; (L)AlO_4^*; (B)AlO_6$		
536		531	548	$(S)YO_8; (B)AlO_4; (B)AlO_6$		
—		537	594	$(B)AlO_4; (AS)AlO_6$		
712		714	739	$(B + S)AlO_4; (AS)AlO_6$		$\nu_1 + \nu_4$
754		758	802	$(AS)AlO_4; (AS)AlO_6$		

Примечание. [†] T — трансляционные колебания; L — либрация; S — симметричные валентные; AS — асимметричные валентные; B — ножничные; R — маятниковые; W — веерные; T — крутильные колебания. Курсивом обозначены внешние колебания, а полужирным шрифтом — внутренние колебания. Символ „*“ рядом с обозначением группы указывает на преобладание колебаний данной группы над остальными. Символ „**“ рядом с обозначением колебания указывает на преобладание данного колебания среди колебаний группы.

В целом внешние колебания (трансляции, либрации) проявляются в области частот ниже $450 cm^{-1}$, а выше этой области проявляются в основном внутренние колебания полиэдров YO_8 , AlO_4 и AlO_6 . Можно отметить смешивание внутренних и внешних колебаний в ИК спектре в диапазоне до $360 cm^{-1}$.

Для оценки степени участия ионов в фононных модах были проведены расчеты с изотопическим замещением

(рис. 1–4). Атомы Y , Al и O поочередно заменялись в расчетах на изотопы с другой массой. Особенностью структуры $Y_3Al_5O_{12}$ является то, что Al находится в двух неэквивалентных позициях: 16 (a) и 24 (d). Таким образом, можно выявить влияние алюминия в той или иной позиции на фононный спектр.

Согласно расчетам с изотопическим замещением, ионы Y оказывают влияние на низкочастотные моды (ниже

Таблица 6. Упругие свойства $Y_3Al_5O_{12}$ и $RE_3Al_5O_{12}$ ($RE = Gd, Er, Lu$). В столбце „ $Y_3Al_5O_{12}$ “ в скобках приведен эксперимент [23]

Упругие постоянные, GPa	$Y_3Al_5O_{12}$	$Gd_3Al_5O_{12}$	$Er_3Al_5O_{12}$	$Lu_3Al_5O_{12}$
C_{11}	353 (333)	341	348	349
C_{12}	110 (111)	106	110	111
C_{44}	123 (115)	116	122	125
B	191 (185)	184	189	190
Условия механической стабильности				
$C_{11} > 0$	353	341	348	349
$C_{44} > 0$	123	116	122	125
$C_{11} - C_{12} > 0$	243	236	239	238
$C_{11} + 2C_{12} > 0$	573	552	568	570

Примечание. Числа, набранные курсивом, соответствуют левым частям неравенств.

360 cm^{-1}). В области частот выше 400 cm^{-1} проявляются преимущественно колебания групп AlO_4 и AlO_6 .

Ионы алюминия, находящиеся в позиции 16 (*a*) (октаэдрическое окружение), участвуют только в колебаниях F_{1u} (рис. 2). Особенно сильное влияние иона алюминия в этой позиции проявляется в моде (453 cm^{-1}) с сильным расщеплением LO–TO. При этом в колебаниях с частотой более 650 cm^{-1} алюминий в октаэдрической позиции не участвует. В то же время алюминий в позиции 24 (*d*) (тетраэдрическое окружение) как раз преимущественно участвует в модах с частотами более 650 cm^{-1} (рис. 3).

В модах A_{1g} участвуют только ионы кислорода (рис. 1–4). Участие ионов кислорода (рис. 4) проявляется во всех модах и возрастает пропорционально частоте моды.

Моделирование структур $RE_3Al_5O_{12}$ ($RE = La-Lu$) представляет самостоятельный интерес, поскольку при $RE = La-Pm$ это соединение кристаллизуется в структуре перовскита ($Pm\bar{3}m$), а при $RE = Gd-Lu$ — в структуре иттрий-алюминиевого граната. Кристаллы $Eu_3Al_5O_{12}$ и $Sm_3Al_5O_{12}$ также были синтезированы, однако оказались метастабильными в пользу структуры перовскита $EuAlO_3$ и $SmAlO_3$ соответственно [32]. Представляет-

Таблица 7. Упругие свойства $Y_3Al_5O_{12}$ и $RE_3Al_5O_{12}$ ($RE = Gd, Er, Lu$) при гидростатическом сжатии

P , GPa		$Y_3Al_5O_{12}$	$Gd_3Al_5O_{12}$	$Er_3Al_5O_{12}$	$Lu_3Al_5O_{12}$
2.5	C_{11} , GPa	368	357	364	363
	C_{12} , GPa	115	111	115	115
	C_{44} , GPa	126	118	125	128
	Условия механической стабильности				
	$C_{11} + 2C_{12} + P > 0$	601	581	597	596
	$C_{44} - P > 0$	124	115	122	125
	$C_{11} - C_{12} - 2P > 0$	248	241	244	242
5.0	C_{11} , GPa	384	371	379	371
	C_{12} , GPa	120	116	121	115
	C_{44} , GPa	129	120	127	130
	Условия механической стабильности				
	$C_{11} + 2C_{12} + P > 0$	629	609	625	605
	$C_{44} - P > 0$	124	115	122	125
	$C_{11} - C_{12} - 2P > 0$	253	245	248	246
7.5	C_{11} , GPa	398	385	392	376
	C_{12} , GPa	126	121	126	113
	C_{44} , GPa	131	122	129	132
	Условия механической стабильности				
	$C_{11} + 2C_{12} + P > 0$	658	633	652	610
	$C_{44} - P > 0$	124	115	122	125
	$C_{11} - C_{12} - 2P > 0$	257	249	251	248
10.0	C_{11} , GPa	412	397	406	385
	C_{12} , GPa	132	125	131	113
	C_{44} , GPa	134	124	132	135
	Условия механической стабильности				
	$C_{11} + 2C_{12} + P > 0$	686	656	678	620
	$C_{44} - P > 0$	124	114	122	125
	$C_{11} - C_{12} - 2P > 0$	260	252	254	252

ся актуальным исследование устойчивости $RE_3Al_5O_{12}$ ($RE = Gd-Lu$), т.е. расчет упругих модулей и внешних воздействий, например, гидростатического сжатия на это соединение.

В данной работе были рассчитаны тензоры упругих постоянных $Y_3Al_5O_{12}$ и $RE_3Al_5O_{12}$ ($RE = Gd, Er, Lu$). Расчеты показали, что для всех этих соединений выполняются условия механической стабильности [33] (табл. 6).

Можно отметить, что по мере лантаноидного сжатия упругие постоянные в ряду $Gd-Lu$ возрастают. Расчеты предсказывают, что по упругим свойствам $Er_3Al_5O_{12}$ наиболее близок к иттрий-алюминиевому гранату $Y_3Al_5O_{12}$. Экспериментальные данные по упругим модулям соединений $RE_3Al_5O_{12}$ ($RE = Gd-Lu$) в литературе отсутствуют.

В работе также было проведено исследование упругих свойств $RE_3Al_5O_{12}$ ($RE = Y, Gd, Er, Lu$) при гидростатическом сжатии до 10 GPa (табл. 7). Согласно расчетам (табл. 6, 7), структуры $Y_3Al_5O_{12}$ и $RE_3Al_5O_{12}$ ($RE = Gd, Er, Lu$) остаются стабильными, их упругие постоянные растут с увеличением давления.

Заключение

В рамках подхода МО ЛКАО, используя гибридный функционал, учитывающий долю ХФ-обмена, удается адекватно описать структуру и динамику решетки редкоземельных гранатов $RE_3Al_5O_{12}$ ($RE = Y, Gd, Er, Lu$). Впервые рассчитаны упругие постоянные $RE_3Al_5O_{12}$ ($RE = Gd, Er, Lu$). Согласно расчетам по упругим свойствам, поведению упругих постоянных под давлением (до 10 GPa) $Er_3Al_5O_{12}$ наиболее близок к $Y_3Al_5O_{12}$.

Отнесение фундаментальных колебаний в структуре $Y_3Al_5O_{12}$ в рамках ФГА дает базовую информацию, но для полного отнесения колебаний необходим расчет *ab initio*, позволяющий получить векторы смещений. Такой расчет в данной работе был проведен в рамках подхода МО ЛКАО. Показано сильное смешивание колебаний структурных групп AlO_4 , AlO_6 и YO_8 . Предсказано, что внешние колебания (трансляции, либрации) проявляются в диапазоне частот менее 450 см^{-1} , а внутренние — преимущественно выше этого диапазона. Проведено полное отнесение колебаний.

Показано, что ионы Al в позиции 16 (*a*) (октаэдрическое окружение) участвуют только в модах F_{1u} . Показано сильное участие иона Al в этой позиции в моде, характеризующейся максимальным расщеплением LO-TO. Показано, что участие ионов Al в октаэдрической позиции 16 (*a*) проявляется в модах с частотами до 650 см^{-1} . В модах с более высокими частотами преимущественно проявляется Al в позиции 24 (*d*) (тетраэдрическое окружение). Ионы кислорода участвуют во всех модах, степень их участия возрастает пропорционально частоте моды.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.9534.2017/8.9).

Список литературы

- [1] *Speghini A., Piccinelli F., Bettinelli M.* // Opt. Mater. 2011. V. 33. doi 10.1016/j.optmat.2010.10.039
- [2] *Nishiura S., Tanabe S., Fujioka K., Fujimoto Y.* // Opt. Mater. 2011. V. 33. N 5. P. 688. doi 10.1016/j.optmat.2010.06.005
- [3] *Upasani M.* // J. Adv. Ceramics. 2016. V. 5 N 4. P. 344. doi 10.1007/s40145-016-0208-y
- [4] *Monteseguro V., Rodríguez-Hernández P., Muñoz A.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. N 24. P. 245902. doi 10.1063/1.4938193
- [5] *Bandura A.V., Evarestov R.A., Zhukovskii Y.F.* // Roy. Soc. Chem. Adv. 2015. V. 5. N 31. P. 24115. doi 10.1039/C5RA00306G
- [6] *Dovesi R., Orlando R., Erba A., Zicovich A., Wilson C.M., Civalieri B., Casassa S., Maschio L., Ferrabone M., De La Pierre M., D'Arco P., Noël Y., Causá M., Rérat M., Kirtman B.* // Int. J. Quant. Chem. 2014. V. 114. N 19. P. 1287. doi 10.1002/qua.24658
- [7] *Heifets E., Kotomin E.A., Bagaturyants A.A., Maier J.* // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. N 14. P. 2847. doi 10.1021/acs.jpcclett.5b01071
- [8] *Towler M.D., Allan N.L., Harrison N.M., Saunders V.R., Mackrodt W.C., Aprá E.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. N 8. P. 5041. doi 10.1103/PhysRevB.50.5041
- [9] Сайт программы CRYSTAL. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.crystal.unito.it/index.php>
- [10] Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>
- [11] *Andrae D., Häußermann U., Dolg M., Stoll H., Preuß H.* // Theor. Chim. Acta. 1990. V. 77. N 2. P. 123.
- [12] *Martin J.M.L., Sundermann A.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. N 8. P. 3408. doi 10.1063/1.1337864
- [13] *Dolg M.* // Theor. Chim. Acta. 1989. V. 75. N 3. P. 173.
- [14] *Yang J., Dolg M.* // Theor. Chim. Acta. 2005. V. 113. N 4. P. 212. doi 10.1007/s00214-005-0629-0
- [15] *Weigand A., Cao X., Yang J., Dolg M.* // Theor. Chem. Acta. 2010. V. 126. N 3–4. P. 117.
- [16] *Euler F., Bruce J.A.* // Acta Crystallographica. 1965. V. 19. N 6. P. 971.
- [17] *Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Zimmerer G.* // Physics and Chemistry of Luminescent Materials / Ed. by Ronda C., Shea L.E., Srivastava A.M. Pennington, NJ: The Electrochemical Society Proceedings Series, 2000. P. 113–122.
- [18] *Арбузников А.В.* // Журн. структурной химии. 2007. Т. 48. С. S5.
- [19] *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
- [20] *Chernyshev V., Petrov V., Nikiforov A., Zakiryanov D.* // AIP Conf. Proc. AIP Publishing, 2015. V. 1694. N 1. P. 030004. doi 10.1063/1.4937248
- [21] *Чернышев В.А., Никифоров А.Е., Петров В.П., Сердцев А.В., Кащенко М.А., Климин С.А.* // ФТТ. 2016. Т. 58. № 8. С. 1587; *Chernyshev V.A., Nikiforov A.E., Petrov V.P., Serdtsev A.V., Kaschenko M.A., Klimin S.A.* // Phys. Sol. St. 2016. V. 58. N 8. P. 1642. doi 10.1134/S1063783416080096

- [22] Чернышев В.А., Петров В.П., Никифоров А.Е. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 5. С. 982; Chernyshev V.A., Petrov V.P., Nikiforov A.E. // Phys. Sol. St. 2015. V. 57. N 5. P. 996. doi 10.1134/S1063783415050078
- [23] Spencer E.G., Denton R.T., Bateman T.B., Snow W.B., Van Uitert L.G. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. N 10. P. 3059. doi 10.1063/1.1729120
- [24] Xu Y.N., Ching W.Y. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. N 16. P. 10530. doi 10.1103/PhysRevB.59.10530
- [25] Tomiki T., Ganaha Y., Shikenbaru T., Futemma T., Yuri M., Aiura Y., Fukutani H., Kato H., Tamashiro J., Miyahara T., Yonesu A. // J. Phys. Soc. Japan. 1993. V. 62. N 4. P. 1388. doi 10.1143/JPSJ.62.1388
- [26] Hofmeister A.M., Campbell K.R. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. N 2. P. 638. doi 10.1063/1/351846
- [27] Kostić S., Lazarević Z.Ž., Radojević V., Milutinović A., Romcevic M., Romcevic N.Z., Valčić A. // Mater. Res. Bull. 2015. V. 63. P. 80. doi 10.1016/j.materresbull.2014.11.033
- [28] Hurrell J.P., Porto S.P.S., Chang I.F., Mitra S.S., Bauman R.P. // Phys. Rev. 1968. V. 173. N 3. P. 851. doi 10.1103/PhysRev.173.851
- [29] Jmol: an open-source browser-based HTML5 viewer and stand-alone Java viewer for chemical structures in 3D. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.jmol.org/>
- [30] Arvanitidis J., Papagelis K., Christofilos D., Kimura H., Kourouklis G.A., Ves S. // Phys. Stat. Sol (b). 2004. V. 241. N 14. P. 3149. doi 10.1002/pssb.200405230
- [31] Papagelis K., Kanellis G., Ves S., Kourouklis G.A. // Phys. Stat. Sol (b). 2002. V. 233. N 1. P. 134. doi 10.1002/1521-3951(200209)233:1<134::AID-PSSB134>3.0.CO;2-Z
- [32] Scit O., Garskaite E., Kareiva A. // Proc. Int. Conf. Nanomaterials: Applications and Properties. 2012. V. 1. P. 01PCN14-1.
- [33] Wu Z., Zhao E., Xiang H., Hao X., Liu X., Meng J. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. N 5. P. 054115. doi 10.1103/PhysRevB.76.054115