

**Фононный спектр  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ : *ab initio* расчет**© В.А. Чернышев<sup>1</sup>, П.А. Агзамова<sup>2</sup>, А.В. Архипов<sup>1</sup><sup>1</sup> Уральский федеральный университет,  
620075 Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,  
620108 Екатеринбург, Россия

e-mail: vchern@inbox.ru

Поступила в редакцию 28.03.2020 г.

В окончательной редакции 17.05.2020 г.

Принята к публикации 03.07.2020 г.

В рамках подхода МО ЛКАО, с использованием гибридного функционала DFT, учитывающего вклад нелокального обмена в формализме Хартри-Фока, проведено исследование кристаллической структуры и фононного спектра кристалла  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Определены частоты, типы и интенсивность фундаментальных колебаний, активных в ИК спектрах и комбинационном рассеянии. Рассчитаны упругие постоянные. Для расчетов была использована программа CRYSTAL17, предназначенная для моделирования периодических структур в рамках подхода МО ЛКАО.

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

DOI: 10.21883/OS.2020.11.50170.124-20

**Введение**

Оксиды редкоземельных элементов со структурой пирохлора  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (А — редкоземельный ион, В — Ti, Ge, Zr, Sn, Mo) привлекают внимание в течение нескольких десятилетий благодаря многообразию свойств, потенциальному применению в качестве люминофоров [1–4]. Ряд работ в последнее время посвящен исследованию станната европия  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [5–7]. Недавно был измерен спектр комбинационного рассеяния (КР)  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [5]. Представляется актуальным провести расчет фононного спектра  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  в рамках подхода *ab initio*.

В настоящей работе в рамках теории функционала плотности с гибридным функционалом, учитывающим вклад нелокального обмена в формализме Хартри-Фока, проведен последовательный расчет кристаллической структуры и фононного спектра в  $\Gamma$ -точке станната европия  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Также рассчитаны упругие постоянные  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , информация о которых в научной печати отсутствует. Станнат европия  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  имеет структуру пирохлора, пространственная группа  $Fd\bar{3}m$  (но. 227). Ионы находятся в позициях: Sn —  $16c$  (0, 0, 0), Eu —  $16d$  (1/2, 1/2, 1/2), O1 —  $48f$  ( $x$ , 1/8, 1/8), O2 —  $8b$  (3/8, 3/8, 3/8). Кислород находится в двух симметрично неэквивалентных позициях.

**Методы расчета**

Расчеты были проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридных функционалов PBE0 [8] и B3LYP [9], учитывающих как локальный, так и нелокальный (в формализме Хартри-Фока) обмен. Сравнение функционалов различного уровня [10] показало, что PBE0 характеризуется малой ошиб-

кой при воспроизведении электронной плотности и других характеристик относительно расчета методом связанных кластеров (CCSD). В работе также был проведен расчет с функционалом SVWN (Slater exchange, Vosko-Wilk-Nusair correlation). Функционал SVWN, используемый для LDA (Local Density Approximation)-расчетов — комбинация слэтеровского обменного функционала [11] с корреляцией однородного электронного газа в аппроксимации Воско, Уилка и Ньюсе [12]. Расчеты были проведены в программе CRYSTAL17 [13,14], предназначенной для моделирования периодических структур в рамках подхода МО ЛКАО.

Кислород входит во все структурные единицы  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , при этом находится в двух симметрично неэквивалентных позициях. Поэтому воспроизведение структуры и свойств кристалла будет существенным образом зависеть от базиса кислорода. В настоящей работе для кислорода был использован базис TZVP-типа [15]. Для описания внутренних оболочек олова был использован релятивистский псевдопотенциал, при этом внешние оболочки  $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$ , участвующие в химической связи, описывались посредством валентного базисного набора [16]. Базис кислорода и псевдопотенциал олова с валентным базисным набором доступны на сайте программы CRYSTAL. Для описания внутренних оболочек европия был использован квазирелятивистский псевдопотенциал ECP52MWB (ECP — „effective core potential“; 52 — количество внутренних электронов, замененных на псевдопотенциал; WB — „quasirelativistic“ [17,18]). Для описания внешних оболочек ( $5s^2 5p^6$ ), участвующих в образовании химической связи, — валентный базисный набор TZVP-типа с диффузными и поляризационными орбиталями [17,19,20]. Псевдопотенциал и валентный базисный набор („ECP52MWB-II“) доступны на сайте

Stuttgart [21]. Из валентного базисного набора были удалены гауссовы примитивы с показателем экспоненты менее, чем  $0.1 \text{ a.u.}^{-2}$ , поскольку данные расчеты периодические.

Расчеты проводились в следующей последовательности. Сначала осуществлялась оптимизация кристаллической структуры. Затем для оптимизированной кристаллической структуры, соответствующей минимуму энергии, выполнялся расчет фононного спектра (в  $\Gamma$ -точке) или расчет упругих постоянных.

При решении системы одноэлектронных уравнений Кона-Шэма точность расчета самосогласованного поля была установлена  $10^{-9} \text{ a.u.}$ . Точность расчета двухэлектронных интегралов — не менее  $10^{-8} \text{ a.u.}$ . Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста-Пака с сеткой  $k$ -точек, равной  $6 \times 6 \times 6$ . При релаксации кристаллической структуры учитывается, что в стационарной точке на поверхности потенциальной энергии силы, действующие на атомы, равны нулю. Оптимизация считается завершенной, когда градиенты ниже порогового значения. В программе CRYSTAL сходимость оптимизации проверяется по среднеквадратичной величине градиента и абсолютному значению наибольшей компоненты. Среднеквадратичное значение градиента было установлено равным  $0.00030 \text{ a.u.}$ , максимальное значение компоненты — равным  $0.00045 \text{ a.u.}$ . Кроме этого, в программе CRYSTAL оцениваются величины смещений: по среднеквадратичному значению и абсолютному значению наибольшего компонента. Для смещений они были установлены равными  $0.0012$  и  $0.0018 \text{ a.u.}$ . Оптимизация считалась завершенной, если все четыре условия выполнялись одновременно.

Частоты фононного спектра рассчитывались в  $\Gamma$ -точке. В программе CRYSTAL фононный спектр рассчитывается в гармоническом приближении, при этом вычисляется динамическая матрица. Первые производные по смещениям ионов вычисляются аналитически, вторые рассчитываются численно [22]. Смещения ионов при расчете вторых производных задавались равными  $0.003 \text{ \AA}$ . Интенсивность инфракрасных (ИК) спектров и спектров комбинационного рассеяния (КРС) в программе CRYSTAL [23] рассчитывается с использованием зарядов Борна [24]. При расчете упругих постоянных в программе CRYSTAL вычисляются вторые производные энергии ячейки по деформациям [23,25]:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right]_0, \quad (1)$$

при этом первые производные вычисляются аналитически, вторые численно: на кристаллическую ячейку накладывается деформация  $\varepsilon_i$ , и кристаллическая структура релаксирует при наложенной деформации.

## Обсуждение результатов

Результаты расчета кристаллической структуры в сравнении с экспериментальными данными [26,27] при-

**Таблица 1.**  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Постоянная решетки, межионные расстояния ( $\text{\AA}$ ), координата  $x$  кислорода в позиции  $48f$ , arb. units

|                    | B3LYP   | PBE0    | SVWN    | Эксперимент                  |
|--------------------|---------|---------|---------|------------------------------|
| Постоянная решетки | 10.6501 | 10.5481 | 10.4740 | 10.4832 [26]<br>10.4822 [26] |
| Sn-O1              | 2.090   | 2.071   | 2.066   | 2.049(3) [27]                |
| Eu-O1              | 2.573   | 2.548   | 2.515   | 2.546(2) [27]                |
| Eu-O2              | 2.306   | 2.284   | 2.268   | 2.269(4) [27]                |
| Sn-O-Sn, deg       | 128.48  | 128.45  | 127.30  | 129.43(7) [27]               |
| Eu-O-Eu, deg       | 94.05   | 94.07   | 94.84   | 93.43(9) [27]                |
| $x$                | 0.335   | 0.335   | 0.338   | 0.333(4) [27]                |

ведены в табл. 1. Расчет с B3LYP значительно завышает постоянную решетки. Расчет с функционалом PBE0 и расчет с негибридным функционалом SVWN достаточно хорошо воспроизводят кристаллическую структуру, поэтому расчет фононного спектра был выполнен с этими функционалами.

Станнат европия  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  со структурой пироклора имеет следующие фононные моды в  $\Gamma$ -точке:  $\Gamma = A_{1g} + E_g + 2F_{1g} + 4F_{2g} + 3A_{2u} + 3E_u + 8F_{1u} + 4F_{2u}$ . Из них одна мода  $F_{1u}$  трансляционная,  $4F_{2u}$ ,  $3E_u$ ,  $3A_{2u}$ ,  $2F_{1g}$  — „молчащие“ моды, неактивные ни в ИК, ни в КР. Моды  $A_{1g} + E_g + 4F_{2g}$  активны в КР („рамановские“), 7 мод  $F_{1u}$  активны в ИК. Результаты расчета фононных мод в  $\Gamma$ -точке приведены в табл. 2. Из расчета *ab initio* были определены частоты и типы фононных мод. Из анализа векторов смещений, полученных при расчете *ab initio*, была определена степень участия ионов в каждой моде (столбец „Ионы-участники“).

На рис. 1 представлены величины смещений ионов в фононных модах. Расчеты предсказывают смешивание колебаний структурных единиц. При этом можно выделить моды, в которых участвуют только ионы кислорода, а также моды, в которых они участвуют преимущественно. Например, в максимальной по частоте ИК активной моде  $F_{1u}$  ( $634 \text{ cm}^{-1}$ , расчет) участвуют практически только ионы кислорода, находящиеся в позиции O1 ( $48f$ ), характеризуемой координатой  $x$ , в КР-активных модах участвуют только ионы кислорода. В самой интенсивной КР-моде  $F_{2g}$  ( $308 \text{ cm}^{-1}$ , расчет) участвует преимущественно O1, находящийся в позиции  $48f$ . В моде  $E_g$  ( $348 \text{ cm}^{-1}$ ) участвуют только ионы O1 ( $48f$ ). В модах  $F_{2g}$  с частотами  $414$  и  $543 \text{ cm}^{-1}$  участвуют ионы кислорода O1 и O2. В интенсивной моде  $A_{1g}$  с частотой  $499 \text{ cm}^{-1}$  (волновое число, расчет) участвуют только ионы O1. В высокочастотной КР-моде  $F_{2g}$  ( $742 \text{ cm}^{-1}$ ) участвует преимущественно кислород, находящийся в позиции O1. Интенсивность этой моды мала. Можно отметить, что поведение интенсивных мод  $A_{1g}$  ( $499 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $F_{2g}$  ( $308 \text{ cm}^{-1}$ ) может нести информацию об изменении координаты  $x$  кислорода в позиции  $48f$  под влиянием внешних воздействий на кристалл.

**Таблица 2.** Частоты ( $\text{cm}^{-1}$ ) и типы фононных мод в  $\Gamma$ -точке. Обозначения в столбцах „КР“ и „ИК“: А — активная мода, I — неактивная. В скобках в столбце „ИК“ приведена интенсивность ИК мод ( $\text{km/mol}$ )

| Тип      | ИК       | КР | Частота, расчет<br>(РВЕ0) | Частота, эксперимент<br>[26] (КР) | Ионы-участники   |
|----------|----------|----|---------------------------|-----------------------------------|--|
| $F_{2u}$ | I        | I  | 67                        |                                   | Eu <sup>s</sup>  |
| $E_u$    | I        | I  | 104                       |                                   | Eu <sup>s</sup> , Sn, O1                                 |
| $F_{1u}$ | A (516)  | I  | 107                       |                                   | Eu <sup>s</sup> , Sn <sup>s</sup> , O1 <sup>s</sup> , O2 |
| $F_{1u}$ | A (305)  | I  | 143                       |                                   | Eu <sup>s</sup> , O1 <sup>w</sup> , O2                   |
| $F_{2u}$ | I        | I  | 163                       |                                   | Sn <sup>s</sup> , O1                                     |
| $E_u$    | I        | I  | 183                       |                                   | Eu <sup>w</sup> , Sn, O1 <sup>s</sup>                    |
| $F_{1u}$ | A (2730) | I  | 212                       |                                   | Sn, O1 <sup>s</sup>                                      |
| $F_{1g}$ | I        | I  | 248.5                     |                                   | O1 <sup>s</sup>  |
| $A_{2u}$ | I        | I  | 249.3                     |                                   | Eu, Sn <sup>w</sup>                                      |
| $A_{2u}$ | I        | I  | 280                       |                                   | Eu <sup>s</sup> , Sn                                     |
| $F_{2u}$ | I        | I  | 298                       |                                   | O1 <sup>s</sup>  |
| $F_{2g}$ | I        | A  | 308                       | 312                               | O1 <sup>s</sup>  |
| $F_{1u}$ | A (619)  | I  | 323                       |                                   | Sn <sup>w</sup> , O1 <sup>s</sup>                        |
| $E_g$    | I        | A  | 348                       | 346                               | O1 <sup>s</sup>  |
| $F_{1u}$ | A (8517) | I  | 360                       |                                   | Sn <sup>w</sup> , O1 <sup>s</sup> , O2 <sup>s</sup>      |
| $E_u$    | I        | I  | 412                       |                                   | Sn <sup>w</sup> , O1 <sup>s</sup>                        |
| $F_{2g}$ | I        | A  | 414                       | 407                               | O1 <sup>s</sup> , O2 <sup>s</sup>                        |
| $F_{1u}$ | A (629)  | I  | 430                       |                                   | Sn <sup>w</sup> , O1 <sup>s</sup> , O2 <sup>s</sup>      |
| $A_{2u}$ | I        | I  | 478                       |                                   | O1 <sup>s</sup>  |
| $A_{1g}$ | I        | A  | 499                       | 507                               | O1 <sup>s</sup>  |
| $F_{2g}$ | I        | A  | 543                       | 532                               | O1, O2 <sup>s</sup>                                      |
| $F_{1g}$ | I        | I  | 557                       |                                   | O1   |
| $F_{1u}$ | A (3226) | I  | 634                       |                                   | O1 <sup>s</sup>  |
| $F_{2u}$ | I        | I  | 712                       |                                   | O1 <sup>s</sup>  |
| $F_{2g}$ | I        | A  | 742                       | 731                               | O1 <sup>s</sup>  |

*Примечание.* В последнем столбце: s — сильное, w — слабое смещение иона в моде. Максимальные смещения 0.03–0.04 Å у иона Eu в низкочастотной моде ( $67\text{ cm}^{-1}$ ) и у иона O2 в нескольких модах ( $360, 430, 543\text{ cm}^{-1}$ ). Если смещение 0.02–0.04 Å, оно обозначено s; если смещение не превышает 0.01 Å, оно обозначено w; если менее 0.005 Å — ион не упоминается в столбце „ионы-участники“.

Все ИК активные моды имеют тип  $F_{1u}$ . В ИК модах участвуют все ионы — Eu, Sn, O1, O2, но в разной степени. (В столбце „Ионы-участники“ в табл. 2 не приведены ионы, степень участия которых незначительна.) В наиболее интенсивной ИК моде  $F_{1u}$  с частотой  $360\text{ cm}^{-1}$  (волновое число согласно расчету) участвуют преимущественно ионы кислорода, O1 и O2. Во второй по интенсивности ИК моде ( $634\text{ cm}^{-1}$ ) проявляется сильное участие кислорода O1, при этом участие других ионов незначительно. В третьей по интенсивности ИК моде ( $212\text{ cm}^{-1}$ ) принимают участие ионы олова и в существенной степени O1. Преимущественное участие европия проявляется в низколежащей моде  $F_{2u}$  ( $67\text{ cm}^{-1}$ ), однако она не активна ни в ИК, ни в КРС. В низколежащей моде  $F_{1u}$  ( $107\text{ cm}^{-1}$ ) также проявляется сильное участие европия, но проявляется и сильное участие олова и O1. Участие европия проявляется в модах с частотами до  $250\text{ cm}^{-1}$  (рис. 1, табл. 2), олова — до  $450\text{ cm}^{-1}$ , кислород участвует во всех модах. Можно отметить существенное участие европия и олова в „молчащих“ модах, не активных ни в ИК спектрах, ни в КРС.

**Таблица 3.** Интенсивность КР мод для поликристаллического образца (arb. units). Расчет (РВЕ0) проведен для возбуждающего излучения с длиной волны 785 nm и  $T = 298\text{ K}$

| Тип      | Частота, $\text{cm}^{-1}$ | $I_{\text{tot}}$ | $I_{\text{par}}$ | $I_{\text{perp}}$ |
|----------|---------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| $F_{2g}$ | 308                       | 1000             | 571              | 429               |
| $E_g$    | 348                       | 98               | 56               | 42                |
| $F_{2g}$ | 414                       | 303              | 173              | 130               |
| $A_{1g}$ | 499                       | 920              | 920              | 0                 |
| $F_{2g}$ | 543                       | 127              | 73               | 54                |
| $F_{2g}$ | 742                       | 67               | 38               | 29                |

Сравнение результатов расчета КР-активных мод с учетом их интенсивности с экспериментальным КРС [26] приведено на рис. 2. Расчет был проведен для возбуждающего излучения с длиной волны  $\lambda = 785\text{ nm}$  и  $T = 298\text{ K}$ , что соответствует эксперименту [26]. При моделировании КРС на основании рассчитанных частот и интенсивностей (полные интенсивности для поликристалла) использовались функции Pseudo-Voigt с фактором затухания („damping factor“)  $8\text{ cm}^{-1}$ . Расчетный

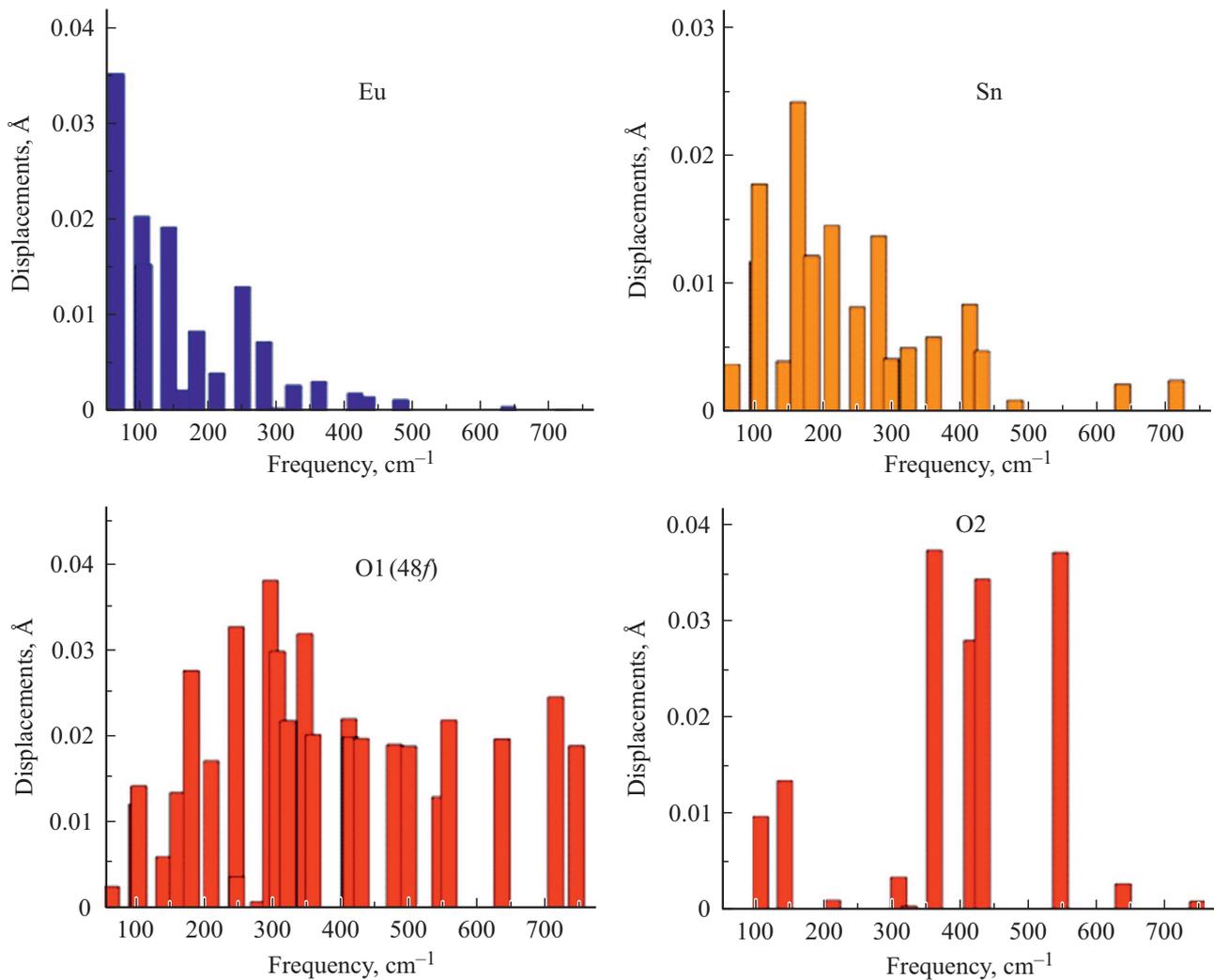


Рис. 1. Смещения ионов в фононных модах.

Таблица 4. Интенсивность  $I$  КР-мод для монокристалла (arb. units). Расчет (PBE0) проведен для возбуждающего излучения с длиной волны 785 nm и  $T = 298$  K

| Тип      | Частота, $\text{cm}^{-1}$ | $I_{xx}$ | $I_{xy}$ | $I_{xz}$ | $I_{yy}$ | $I_{yz}$ | $I_{zz}$ |
|----------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $F_{2g}$ | 308                       | 0        | 776      | 776      | 0        | 776      | 0        |
| $E_g$    | 348                       | 152      | 0        | 0        | 152      | 0        | 152      |
| $F_{2g}$ | 414                       | 0        | 235      | 235      | 0        | 235      | 0        |
| $A_{1g}$ | 499                       | 1000     | 0        | 0        | 1000     | 0        | 1000     |
| $F_{2g}$ | 543                       | 0        | 99       | 99       | 0        | 99       | 0        |
| $F_{2g}$ | 742                       | 0        | 52       | 52       | 0        | 52       | 0        |

спектр достаточно хорошо согласуется с экспериментальным. На эксперименте в КРС проявлялась также мода с частотой  $641 \text{ cm}^{-1}$ , имеющая малую интенсивность [26]. Расчет не предсказывает моду в этой области. Станнат европия был синтезирован из оксидов  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$ . Отметим, что в КРС наночастиц  $\text{SnO}_2$  наблюдает-

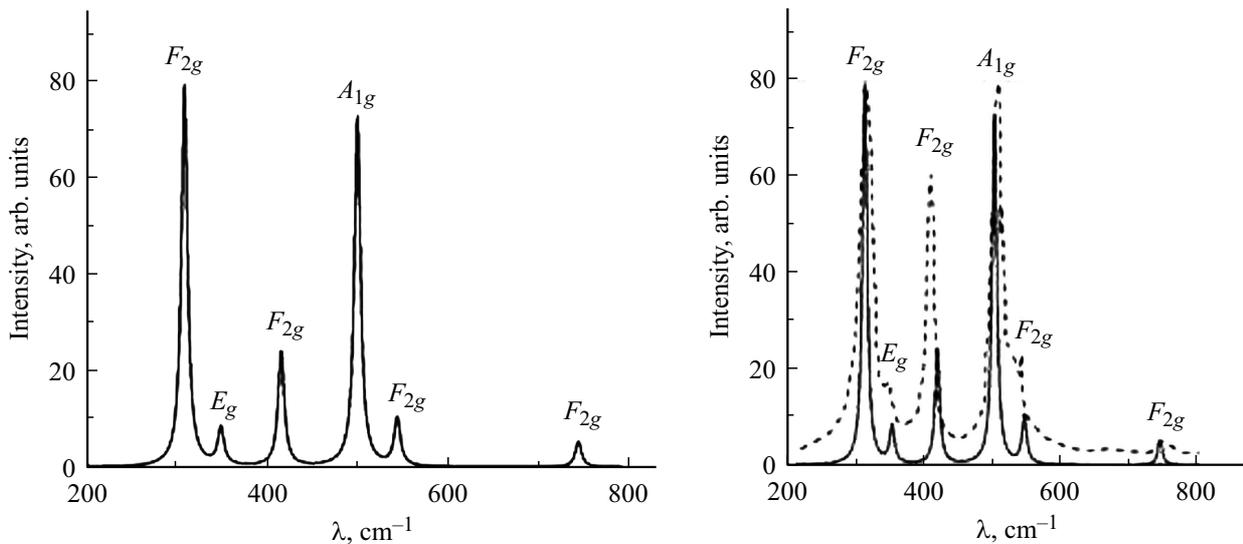
Таблица 5. Частоты КР-мод ( $\text{cm}^{-1}$ ), расчет с различными функционалами — PBE0 и SVWN

| Тип      | PBE0 | SVWN | Эксперимент [26] |
|----------|------|------|------------------|
| $F_{2g}$ | 308  | 310  | 312              |
| $E_g$    | 348  | 356  | 346              |
| $F_{2g}$ | 414  | 411  | 407              |
| $A_{1g}$ | 499  | 484  | 507              |
| $F_{2g}$ | 543  | 537  | 532              |
| $F_{2g}$ | 742  | 720  | 731              |

ся мода в этой области - около  $640 \text{ cm}^{-1}$  [28](рис. 2 в работе [28]).

Результаты моделирования ИК спектра приведены на рис. 3. Соответствующие экспериментальные данные в научной печати отсутствуют.

Результаты расчета интенсивности КР-мод приведены в табл. 3, 4.



**Рис. 2.** КРС  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Расчет для возбуждающего излучения с длиной волны 785 nm и  $T = 298$  K (расчет с функционалом PBE0). Штрихами соразмерно показан эксперимент [26] при длине волны 785 nm и  $T = 298$  K (экспериментальный спектр приведен в области до  $800\text{ cm}^{-1}$ ). Расчет выполнен для поликристалла, что соответствует эксперименту.

**Таблица 6.** Условия механической стабильности при давлении до 20 GPa. (Упругие постоянные приведены в GPa)

| $P$ | Упругие постоянные                |       |
|-----|-----------------------------------|-------|
| 0   | $C_{11}$                          | 318.3 |
|     | $C_{12}$                          | 114.3 |
|     | $C_{44}$                          | 98.5  |
|     | Условия механической стабильности |       |
| 10  | $C_{11} + 2C_{12} + P > 0$        | 547   |
|     | $C_{44} - P > 0$                  | 99    |
|     | $C_{11} - C_{12} - 2P > 0$        | 204   |
|     | Условия механической стабильности |       |
| 20  | $C_{11}$                          | 407.6 |
|     | $C_{12}$                          | 172.2 |
|     | $C_{44}$                          | 125.0 |
|     | Условия механической стабильности |       |
|     | $C_{11} + 2C_{12} + P > 0$        | 772   |
|     | $C_{44} - P > 0$                  | 105   |
|     | $C_{11} - C_{12} - 2P > 0$        | 195.4 |
|     |                                   |       |

В табл. 5 приведены частоты КР-мод, которые были получены при расчете с негибридным функционалом SVWN в сравнении с частотами, полученными при расчете с гибридным PBE0. Оба функционала дают достаточно хорошее согласие с экспериментом.

Было исследовано влияние гидростатического сжатия на кристаллическую структуру  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  до 20 GPa. Согласно расчетам, условия устойчивости решетки к гидростатическому сжатию для кубических кристаллов [29]

$$C_{11} + 2C_{12} + P > 0,$$

$$C_{11} - C_{12} - 2P > 0,$$

$$C_{44} - P > 0$$

при таком давлении сохраняются (табл. 6), что соответствует экспериментальным данным [30].

Заряды ионов и заряды на связях  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  при гидростатическом давлении приведены в табл. 7. Согласно расчетам, ковалентность связи Sn-O значительно больше, чем связи Eu-O. При гидростатическом сжатии до 20 GPa заряд на связи Sn-O практически не меняется. Заряд на связи Eu-O1 уменьшается, а на связи Eu-O2 увеличивается и по величине становится близким к заряду на связи Eu-O. Изменение постоянной решетки и межионных расстояний приведено в табл. 8.

Отношение  $\rho = \frac{\text{Eu-O2}}{\text{Eu-O1}}$ , показывающее степень искажения октаэдра, в котором находится редкоземельный ион, мало меняется с давлением, незначительно приближаясь к единице (табл. 8).

Уменьшение с давлением постоянной решетки, межионных расстояний описывается линейной зависимостью  $y = aP + b$ . Параметры  $a$  и  $b$  этой зависимости приведены в табл. 9.

При гидростатическом сжатии расстояние Sn-O убывает значительно медленнее, чем Eu-O, что соответствует значительной ковалентности связи Sn-O. Причем длина связи Eu-O1, ковалентность которой с давлением уменьшается, убывает быстрее, чем длина связи

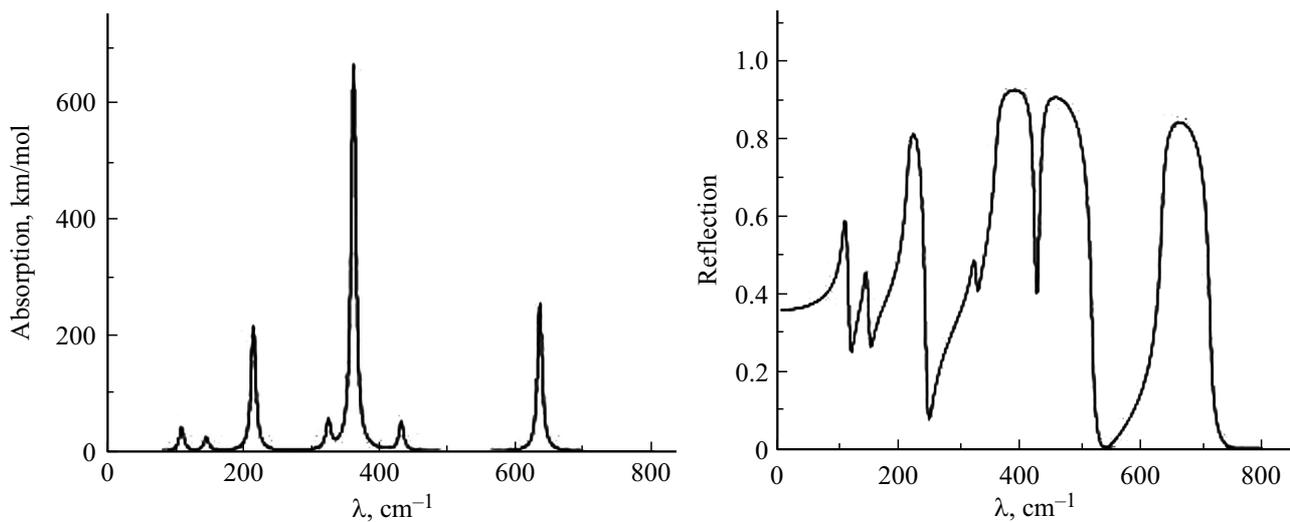


Рис. 3. Результаты моделирования ИК спектра (расчет с функционалом PBE0). Все ИК моды —  $F_{1u}$ -типа.

Таблица 7. Заряды ионов и заряды на связях  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  при гидростатическом давлении (по Малликену),  $|e|$ . Расчет PBE0

| Давление, GPa | Eu     | Sn     | O1     | O2     | Eu-O1 | Eu-O2 | Sn-O1 |
|---------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 0             | +2.187 | +1.900 | -1.083 | -1.675 | 0.043 | 0.086 | 0.159 |
| 5             | +2.211 | +1.885 | -1.082 | -1.703 | 0.037 | 0.105 | 0.160 |
| 10            | +2.240 | +1.869 | -1.080 | -1.740 | 0.032 | 0.127 | 0.160 |
| 15            | +2.267 | +1.853 | -1.079 | -1.767 | 0.026 | 0.147 | 0.161 |
| 20            | +2.287 | +1.839 | -1.077 | -1.789 | 0.020 | 0.163 | 0.161 |

Eu-O2, ковалентность которой с давлением увеличивается (табл. 9).

Согласно расчетам, зависимость относительного объема элементарной ячейки от давления хорошо описывается уравнением состояния Берча–Мурнагана [31] 3-го порядка (3) с параметрами  $B_0 = 180.9$  GPa, и  $V_0 = 1173.6$  Å (рис. 4, расчет PBE0):

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left( v^{-\frac{7}{3}} - v^{-\frac{5}{3}} \right) \left( 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left( v^{-\frac{2}{3}} - 1 \right) \right). \quad (3)$$

В уравнении (3)  $v$  — относительное изменение объема,  $\frac{V}{V_0}$ . Величина  $B_0 = 180.9$  хорошо согласуется со значением модуля объемного сжатия  $B = 182$ , полученным при расчетах упругих постоянных (табл. 10).

Результаты расчета упругих постоянных, объемного модуля, модуля сдвига и др. приведены в табл. 10, 11. Экспериментальные данные по упругим постоянным в научной печати отсутствуют. Расчет объемного модуля и модуля сдвига в приближениях Фойгта, Реусса и Хилла (табл. 11) дает близкие результаты, что позволяет сделать вывод о достаточно высокой изотропии упругих свойств  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Полученные из расчета значения модуля сдвига и объемного модуля позволяют сделать оценку твердости по Виккерсу для  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Для оценки твердости по Виккерсу была использована

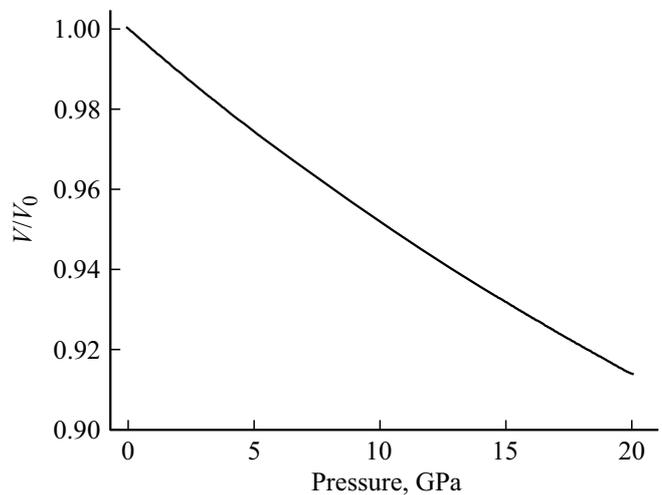


Рис. 4. Зависимость объема ячейки от давления, описанная уравнением состояния Берча–Мурнагана.

эмпирическая формула

$$H_V = 0.92 \left( \frac{G}{B} \right)^{1.137} G^{0.708} \quad (4)$$

из работы [32], описывающая твердость ряда соединений с ионным и ковалентным типом связи (в работе [32]

**Таблица 8.**  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Постоянная решетки, межионные расстояния (Å), координата  $x$  кислорода в позиции  $48f$  (arb. units) при гидростатическом давлении. Расчет РВЕ0

| Давление, GPa      | 0       | 5       | 10      | 15      | 20      |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Постоянная решетки | 10.5481 | 10.4568 | 10.3756 | 10.3024 | 10.2355 |
| Sn-O1              | 2.0707  | 2.0552  | 2.0416  | 2.0292  | 2.0178  |
| Eu-O1              | 2.5481  | 2.5222  | 2.4990  | 2.4783  | 2.4593  |
| Eu-O2              | 2.2837  | 2.2640  | 2.2464  | 2.2305  | 2.2160  |
| параметр $x$       | 0.3354  | 0.3359  | 0.3364  | 0.3369  | 0.3373  |
| $\rho$             | 0.8962  | 0.8976  | 0.8989  | 0.9000  | 0.9011  |

**Таблица 9.** Параметры  $a$  и  $b$  зависимости постоянной решетки и межионных расстояний от давления

| Параметр           | $a, \frac{\text{Å}}{\text{GPa}}$ | $b, \text{Å}$ |
|--------------------|----------------------------------|---------------|
| Постоянная решетки | -0.01559                         | 10.5396       |
| Sn-O1              | -0.00264                         | 2.0693        |
| Eu-O1              | -0.00443                         | 2.5457        |
| Eu-O2              | -0.00338                         | 2.2819        |

**Таблица 10.** Упругие постоянные и объемный модуль  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , GPa. Расчет РВЕ0

|          |       |
|----------|-------|
| $C_{11}$ | 318.3 |
| $C_{12}$ | 114.3 |
| $C_{44}$ | 98.5  |
| $B$      | 182.3 |

**Таблица 11.** Объемный модуль, модуль сдвига и др.  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (расчет с функционалом РВЕ0)

| Схема расчета | Объемный модуль, GPa | Модуль Юнга, GPa | Модуль сдвига, GPa | Соотношение Пуассона |
|---------------|----------------------|------------------|--------------------|----------------------|
| Фойгта        | 182.3                | 253.4            | 99.9               | 0.268                |
| Реусса        | 182.3                | 253.3            | 98.8               | 0.268                |
| Хилла         | 182.3                | 253.3            | 99.9               | 0.268                |

рассматривалось около 40 соединений). Эта формула успешно была использована для низкосимметричных хлоратов и перхлоратов [33]. Как отмечалось в работе [32], она дает наилучшее согласие с экспериментом, когда твердость более 5 GPa.

В формуле (4)  $G$  и  $B$  — объемный модуль и модуль сдвига по Хиллу. Для  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  формула (4) дает значение твердости по Виккерсу  $H_V = 12.1$  GPa. Экспериментальное значение твердости по Виккерсу для станната европия в научной печати отсутствует.

## Заключение

В результате работы из единого *ab initio* расчета в рамках МО ЛКАО подхода были определены частоты и типы фундаментальных колебаний станната европия  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора, что может быть использовано при интерпретации измеренных ИК и КР-спектров. Из анализа векторов смещений, полученных из *ab initio* расчета, определена степень участия ионов в каждой моде. Определены моды с абсолютным или преимущественным участием кислорода в позиции  $48f$ , характеризуемой координатой  $x$ . Показано, что в самой интенсивной КР-моде с частотой около  $300 \text{ cm}^{-1}$  участвуют преимущественно ионы кислорода, находящиеся в позиции  $48f$ . Показано, что в интенсивной моде КР с частотой около  $500 \text{ cm}^{-1}$  участвуют только ионы кислорода, находящиеся в позиции  $48f$ . Исследовано влияние гидростатического сжатия до 20 GPa на кристаллическую решетку  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Расчеты предсказывают устойчивость решетки в этом диапазоне давлений. Рассчитаны упругие постоянные станната европия, экспериментальные данные по которым отсутствуют.

## Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № FEUZ-2020-0054) и в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (тема „Квант“, № АААА-А18-118020190095-4). При проведении работ был использован суперкомпьютер „Уран“ ИММ УрО РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Hatnean M.C., Decorse C., Lees M.R., Petrenko O.A., Balakrishnan G. // Crystals. 2016. V. 6. N 7. P. 79. doi 10.3390/cryst6070079
- [2] Cao R., Quan G., Shi Z., Chen T., Luo Z., Zheng G., Hu Z. // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 118. P. 109. doi 10.1016/j.jpcs.2018.03.002
- [3] Lian J., Chen J., Wang L.M., Ewing R.C., Farmer J.M., Boatner L.A., Helean K.B. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. N 13. P. 134107. doi 10.1103/PhysRevB.68.134107
- [4] Srivastava A.M. // Optical Materials. 2009. V. 31. N 6. P. 881. doi 10.1016/j.optmat.2008.10.021
- [5] Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F., Denisov V.M., Beletskii V.V., Shubin A.A. // Inorganic Materials. 2016. V. 52. N 8. P. 811. doi 10.1134/S0020168516080057
- [6] Zhang F.X., Lang M., Ewing R.C. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 650. P. 138. doi 10.1016/j.cplett.2016.03.016
- [7] Zhao Y., Yang W., Li N., Li Y., Tang R., Li H., Zhu H., Zhu P., Wang X. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 9436. doi 10.1021/acs.jpcc.6b02246
- [8] Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 9982. doi 10.1063/1.472933

- [9] *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
- [10] *Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J., Perdew J.P., Lyssenko K.A.* // Science. 2017. V. 355. N 6320. P. 49. doi 10.1126/science.aah5975.
- [11] *Slater J.C.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 385. doi 10.1103/PhysRev.81.385
- [12] *Vosko S.H., Wilk L., Nusair, M.* // Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1200. doi 10.1139/p80-159
- [13] *Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco Ph., Llunel M., Causa M., Noel Y., Maschio L., Erba A., Rerat M., Casassa S.* // CRYSTAL17 User's Manual. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.crystal.unito.it/index.php>
- [14] [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.crystal.unito.it/index.php>
- [15] *Peintinger M.F., Oliveira D.V., Bredow T.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 34. N 6. P. 451. doi 10.1002/jcc.23153
- [16] *Sophia G., Baranek P., Sarrazin C., Rerat M., Dovesi R.* Systematic Influence of Atomic Substitution on the Phase Diagram of ABO<sub>3</sub> Ferroelectric Perovskites. 2014. [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.crystal.unito.it/Basis\\_Sets/tin.html](http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/tin.html)
- [17] *Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H.* // Theor. Chim. Acta. 1989. V. 75. P. 173. doi 10.1007/BF00528565
- [18] *Dolg M., Stoll H., Preuss H.* // Theor. Chim. Acta. 1993. V. 85. P. 441. doi 10.1007/BF01112983
- [19] *Yang J., Dolg M.* // Theor. Chem. Acc. 2005. V. 113. P. 212. doi 10.1007/s00214-005-0629-0
- [20] *Weigand A., Cao X., Yang J., Dolg M.* // Theor. Chem. Acc. 2009. V. 126. P. 117. doi 10.1007/s00214-009-0584-2
- [21] Energy-Consistent Pseudopotentials of the Stuttgart. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>
- [22] *Pascale F., Zicovich-Wilson C.M., Lopez Gejo F., Civalleri B., Orlando R., Dovesi R.* // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. P. 888. doi 10.1002/jcc.20019
- [23] *Dovesi R., Orlando R., Erba A., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Casassa S., Maschio L., Ferrabone M., De La Pierre M., D'Arco P., Noel Y., Causa M., Rerat M., Kirtman B.* // Int. J. Quantum Chem. 2014. V. 114. P. 1287. doi 10.1002/qua.24658
- [24] *Maschio L., Kirtman B., Orlando R., Rerat M.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. N 20. P. 204113. doi 10.1063/1.4767438
- [25] *Labeguerie P., Pascale F., Merawa M., Zicovich-Wilson C., Makhouki N., Dovesi R.* // Eur. Phys. J. B. 2005. V. 43. P. 453. doi 10.1140/epjb/e2005-00078-6
- [26] *Denisova L.T., Irtuygo L.A., Kargin Yu.F., Denisov V.M., Beletskii V.V., Shubin A.A.* // Inorganic Materials. 2016. V. 52. N 8. P. 811. doi 10.1134/S0020168516080057
- [27] *Trujillano R., Douma M., Chtoun E. H., Rives V.* // La Revista MACLA. 2009. V. 11. P. 187.
- [28] *Bonu V., Das A., Sivadasan A.K., Tyagi A.K., Dhara S.* // J. Raman Spectroscopy. 2015. V. 46. N 11. P. 1037. doi 10.1002/jrs.4747
- [29] *Веклюв Ю.Х., Красильников О.М.* // УФН. 2009. Т. 179. № 8. С. 883. doi 10.3367/UFNr.0179.200908f.0883; *Vekilov Yu. Kh., Krasilnikov O.M.* // UFN. 2009. N 8. P. 883.
- [30] *Zhang F.X., Lang M., Ewing R.C.* // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 650. P. 138. doi 10.1016/j.cplett.2016.03.016
- [31] *Birch F.* // Phys. Rev. 1947. V. 71. N 11. P. 809. doi 10.1103/PhysRev.71.809
- [32] *Tian Y., Xu B., Zhao Z.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. V. 33. P. 93. doi 10.3103/S1063457614040042
- [33] *Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н.* // ФГТ. 2016. Т. 58. № 6. С. 1129; *Korabel'nikov D.V., Zhuravlev Yu.N.* // Physics of the Solid State. 2016. V. 58. N 6. P. 1166. doi 10.1134/S1063783416060251