

10,11

Динамика решетки и фазовые переходы в кристалле Ba_2ZnTeO_6 © В.И. Зиненко, А.С. Шинкоренко [✉]Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия[✉] E-mail: shas@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 20 июля 2022 г.

В окончательной редакции 20 июля 2022 г.

Принята к публикации 21 июля 2022 г.

Выполнены исследования динамики решетки двойного перовскита Ba_2ZnTeO_6 в трех фазах. Вычислены колебательные спектры, динамические заряды. В ромбоэдрической фазе $R\bar{3}m$ были обнаружены мягкие моды, после их конденсации была получена фаза $C2/m$, что согласуется с экспериментом. Была проведена оценка зависимости энтальпии разных фаз от давления, она показала, что моноклинная фаза более выгодна при 0 давлении, но при увеличении давления до 2.9 GPa, становится выгодна кубическая фаза $Fm\bar{3}m$.

Ключевые слова: динамика решетки, фазовые переходы, двойные перовскиты.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53656.445

1. Введение

Двойные перовскиты с общей формулой $A_2BB'O_6$ исследуются в течение нескольких десятилетий из-за наблюдаемых в них структурных фазовых переходах и разнообразия физических свойств, которые зависят как от химического состава катионов A , B и B' , так и от различных типов и степени упорядочения катионов в структуре [1]. Большинство этих соединений в высоко симметричной кубической фазе (с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$) обладают структурой эльпасолита, в которой октаэдры BO_6 и $B'O_6$ соединены кислородами в вершинах октаэдра. В большинстве двойных перовскитов со структурой эльпасолита (за редким исключением) вне зависимости от степени упорядочения катионов в кубической фазе имеются неустойчивости, связанные с модами колебаний решетки либо в центре, либо в граничной точке X зоны Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки, собственные векторы этих „мягких“ мод соответствуют „поворотам“ октаэдров BO_6 . В более редких случаях при большом ионном радиусе катиона A двойные перовскиты могут обладать другими типами структур, в частности с гексагональной или ромбоэдрической симметрией [2–4]. В таких структурах октаэдры BO_6 и $B'O_6$ имеют общие не только вершины, но ребра и грани. Эти двойные перовскиты с общими ребрами и гранями октаэдров BO_6 и $B'O_6$ менее изучены как с точки зрения их физических свойств, так и с точки зрения неустойчивости их структур.

Двойной перовскит Ba_2ZnTeO_6 обладает ромбоэдрической симметрией с пространственной группой $R\bar{3}m$ и с двумя молекулами в элементарной ячейке.

Результаты исследования рамановских и ИК-спектров Ba_2ZnTeO_6 опубликованы в работах [5,6]. В данных работах обнаружен структурный фазовый переход ($R\bar{3}m \rightarrow C2/m$) при температуре 140 К, связанный с „мягкой“ модой колебания. Также авторы получили ча-

стоты колебаний кристаллической решетки и классифицировали их. В работе [7] было исследовано поведение Ba_2ZnTeO_6 при воздействии гидростатического давления и было установлено, что при давлениях выше Ba_2ZnTeO_6 обладает структурой эльпасолита с симметрией $Fm\bar{3}m$.

Целью настоящей работы является вычисление частот колебаний решетки, и исследование фазовых переходов в соединении Ba_2ZnTeO_6 с использованием первопринципных методов расчета, реализованных в программном пакете Crystal [8,9].

2. Структурные характеристики и метод расчета

Кристаллическая структура соединения Ba_2ZnTeO_6 представлена на рис. 1. В структуре можно выделить несколько типов октаэдров. Первый тип — это октаэдры TeO_6 , расположенные слоями в плоскости ab , связаны с октаэдрами ZnO_6 кислородами в вершинах октаэдра. Второй тип — октаэдры TeO_6 расположенные в столбцах вдоль оси c , они связаны гранями с октаэдрами ZnO_6 . Третий тип — октаэдры ZnO_6 , располагаются в столбцах вдоль оси c , с одной стороны имеют общую грань с октаэдром TeO_6 второго типа, с другой связаны вершинами с октаэдрами TeO_6 первого типа. Так же стоит отметить смещение вдоль оси c атома Zn из центра октаэдра.

В настоящей работе расчеты были выполнены с помощью пакета CRYSTAL. В вычислениях методом DFT использовался гибридный метод B3LYP [10]. Выбранные базисы для атома бария (HAYWSC-31(2df)G), для атома цинка ($Zn_pob_TZVP_rev2$), для атома теллура ($Te_POB_TZVP_2018$) и для атома кислорода ($O_8-411d11G_valenzano_2006$) [11].

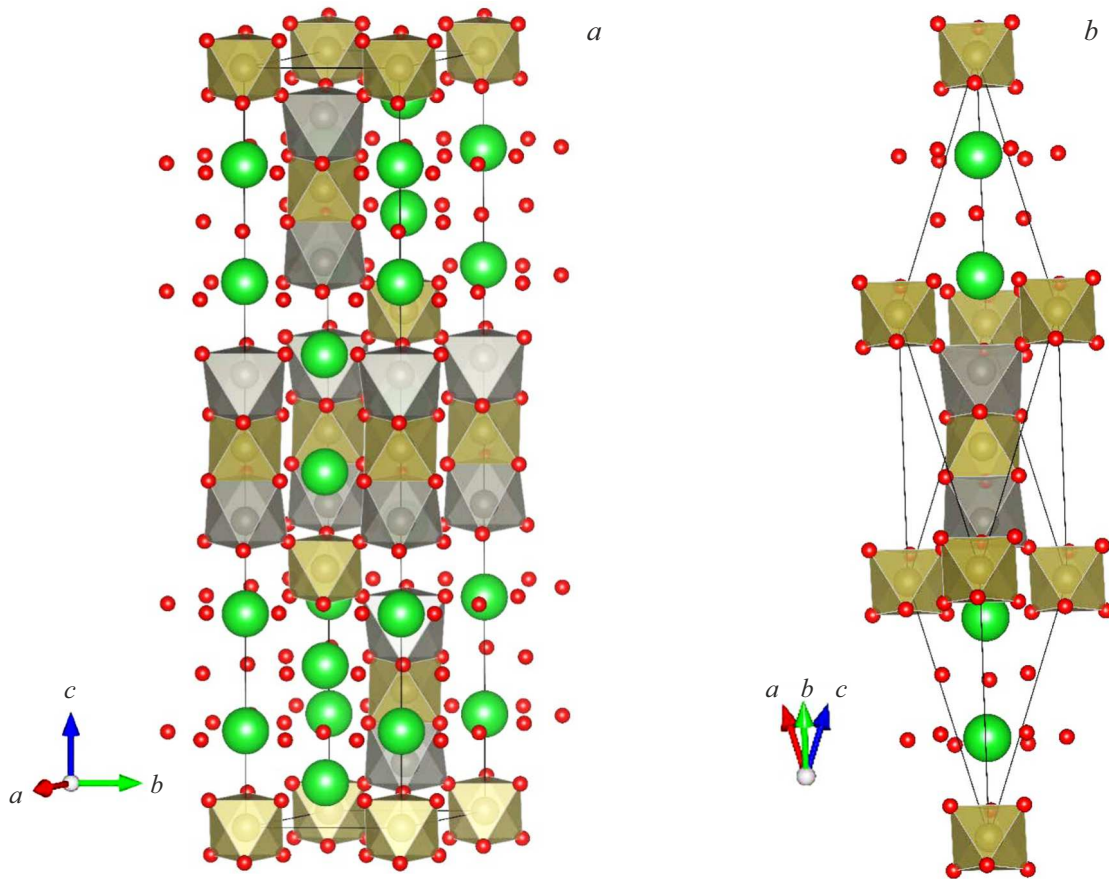


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения Ba_2ZnTeO_6 в ромбоэдрической фазе с пространственной группой $R\bar{3}m$: a — элементарная и b — примитивная ячейка.

3. Результаты

Вычислены равновесные параметры решетки и координаты атомов в структуре с группой симметрии $R\bar{3}m$, которые вместе с экспериментальными приведены в табл. 1. Разложение колебательного представления в центре зоны Бриллюэна по неприводимым представлениям точечной группы D_{3d} имеет вид $\Gamma = 7A_{1g} + 2A_{2g} + 9E_g + 2A_{1u} + 9A_{2u} + 11E_u$. Вычисленные частоты колебаний атомов в центре зоны Бриллюэна приведены в табл. 2 вместе с экспериментальными данными [5,6]). Величины динамических зарядов ионов приведены в табл. 3.

Из табл. 2 видно, что в основном вычисленные частоты колебаний хорошо согласуются с экспериментальными значениями, однако имеются некоторые расхождения в величинах частот колебаний как между экспериментом и расчетом, так и между экспериментальными данными. В частности, в обоих экспериментальных спектрах присутствует высокочастотное колебание E_g с частотой 767 cm^{-1} , но в вычисленном спектре колебания с такой частотой отсутствуют.

В вычисленных частотах колебаний соединения $BZTO$ в структуре с группой симметрии $R\bar{3}m$ присутствуют две

Таблица 1. Вычисленные и экспериментальные (*) [7] параметры решетки и координаты атомов соединения Ba_2ZnTeO_6 в ромбоэдрической фазе с пространственной группой $R\bar{3}m$

Параметры решетки, Å	a		c
	5.920 (5.825*)		29.13 (28.69*)
Атом	x	y	z
Ba ₁	0	0	0.6274
Ba ₂	0	0	0.7815
Zn	0	0	-0.0963
Te ₁	0	0	0.5
Te ₂	0	0	0
O ₁	0.8199	0.1800	0.2931
O ₂	0.1783	0.8216	0.1272

мягкие моды колебаний. Одна двукратно вырожденная мода E_g с частотой -67 cm^{-1} и невырожденная мода A_{2g} с частотой -53 cm^{-1} . Наблюдаемый структурный фазовый переход $R\bar{3}m \rightarrow C2/m$ связан с нестабильной модой E_g .

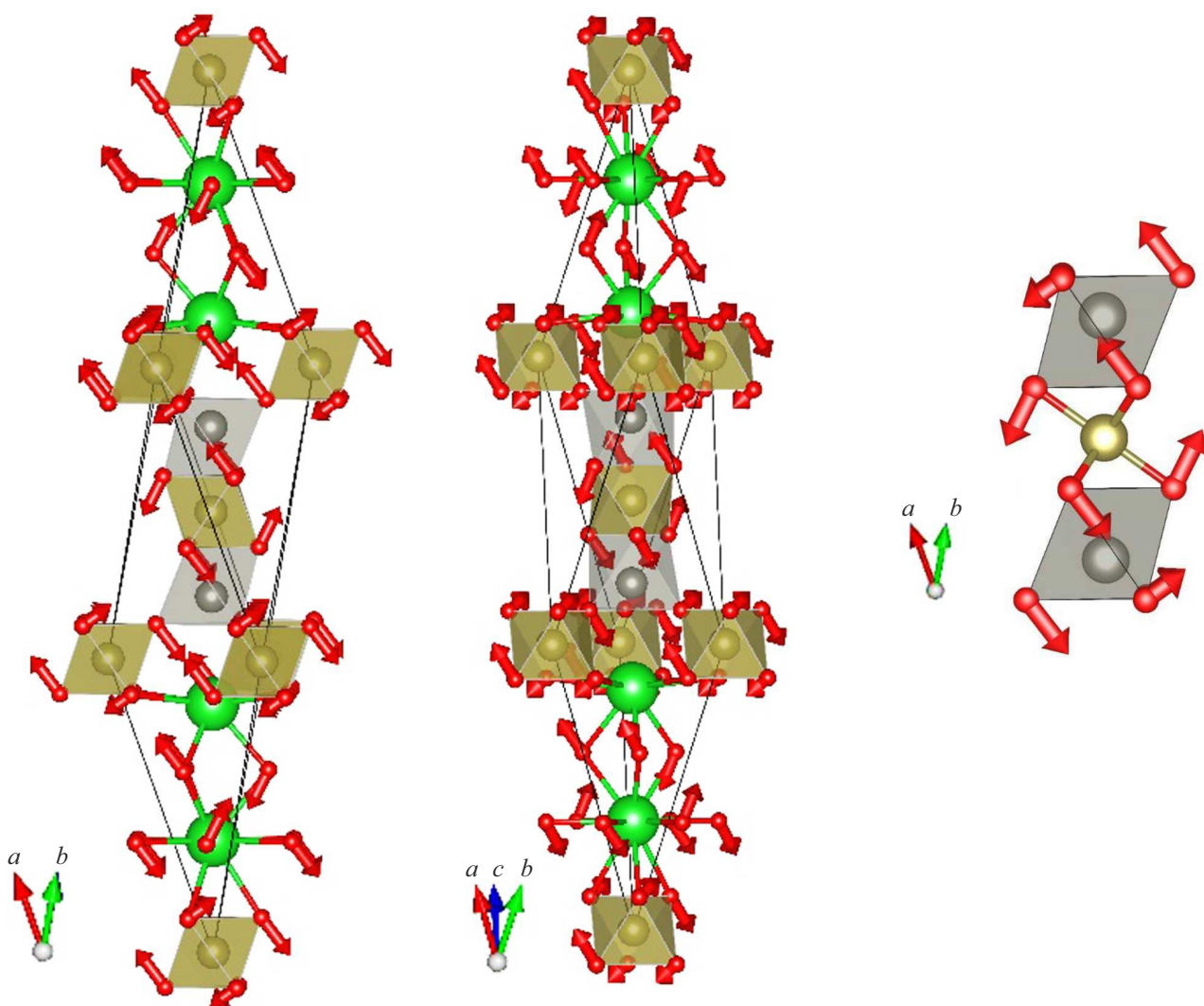


Рис. 2. Собственный вектор одной компоненты двукратной моды E_g соединения Ba_2ZnTeO_6 в ромбоэдрической фазе с пространственной группой $R\bar{3}m$.

Рассмотрим смещения атомов в собственном векторе мнимой моды колебания E_g , которые показаны стрелками на рис. 2, *a*. Как можно увидеть из этого рисунка смещения ионов кислорода в вершинах октаэдров TeO_6 как первого, так и второго типа, соответствуют „повороту“ этих октаэдров, как и в двойных перовскитах со структурой эльпасолита, где октаэдры соединены вершинами. Однако октаэдры ZnO_6 , в отличие от структуры эльпасолита, в данном случае искажаются.

Искажение структуры высоко симметричной фазы $R\bar{3}m$ по собственным векторам двукратной моды E_g приводит к структуре с группой симметрии $C2/m$. Следует отметить, что искажение структуры по одной компоненте или по двум равным по величине компонентам собственного вектора моды E_g приводит к той же самой структуре (Разложение термодинамического потенциала по параметру порядка, преобразующегося по представлению E_g содержит единственный инвариант четвер-

той степени). Зависимость полной энергии кристалла от амплитуды смещения атомов по одной компоненте собственного вектора представлено на рис. 3.

Оптимизированные параметры решетки и координаты атомов структуры с группой $C2/m$ приведены табл. 4. Там же приведены экспериментальные данные. Следует отметить, что наблюдается расхождение с экспериментальными данными по параметру решетки, а именно параметра a — разница между вычисленным и экспериментальным значением составляет $\approx 10\%$.

Вычисленные частоты колебаний в центре зоны Бриллюэна искаженной структуры приведены в табл. 5. Разложение по неприводимым представлениям в центре зоны Бриллюэна для группы симметрии $C2/m$ $\Gamma = 16A_g + 11B_g + 13A_u + 20B_u$. Там же приведены экспериментальные частоты. Как можно видеть наблюдается хорошее согласие с экспериментом. В вычисленных частотах колебаний соединения $BZTO$ в структуре с

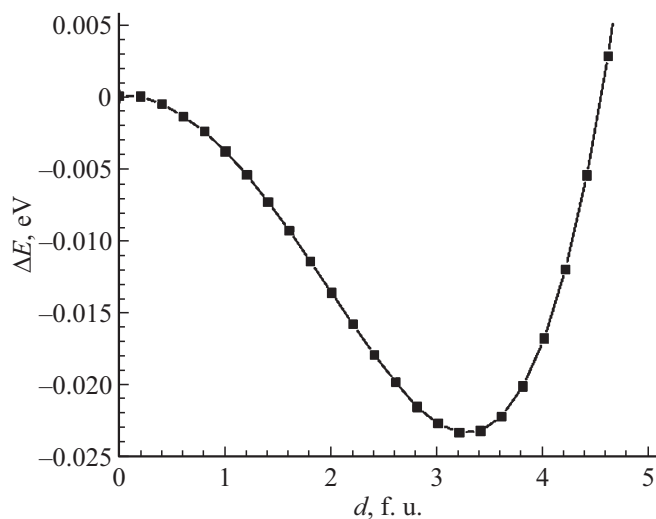
Таблица 2. Вычисленные и экспериментальные $[5^*, 6^{**}]$ частоты колебаний (cm^{-1}) соединения $\text{Ba}_2\text{ZnTeO}_6$ в ромбоэдрической фазе с пространственной группой $R\bar{3}m$

E_g			A_{1g}			A_{2g}		
Вычисл.	Эксп.*	Эксп.**	Вычисл.	Эксп.*	Эксп.**	Вычисл.	Эксп.*	Эксп.**
-67.2	28.8	31	84.5	86.0	87.0	-53.7		
79.3	121.4	103	116.2	104.3	110.0	130.9	185	185.0
95.6	382.7	120	219.1	109.7	405.0			
122.7	395.5	153	392.3	142.5	470.0			
205.0	406.2	382	440.9	153.7	689.0			
365.3	572.0	394	665.3	471.3	736.0			
384.2	616.0	573	760.0	756.1				
555.5	690.8	616						
629.2	767.7	766						

E_g		A_{1g}		A_{2g}	
Вычисл.	Эксп.*	Вычисл.	Эксп.*	Вычисл.	Эксп.*
0.0	67.1	200.8	231.0	0.0	99
52.9	109.6	233.3	331.5	101.3	141.6
116.9	124.5			106.3	182.2
122.3	135.2			173.1	192.1
208.2	259.5			220.2	200.6
234.8	312.1			357.0	437.5
282.4	361.2			438.4	475.4
345.4	388.4			650.7	755.3
367.0	619.2			756.9	
595.1	660.4				
664.6					

Таблица 3. Вычисленные динамические заряды соединения $\text{Ba}_2\text{ZnTeO}_6$ в ромбоэдрической фазе с пространственной группой $R\bar{3}m$

Атом	Z_{xx}	Z_{yy}	Z_{zz}
Ba ₁	2.8	2.8	2.7
Ba ₂	2.8	2.8	2.7
Ba ₃	2.9	2.9	2.71
Ba ₄	2.9	2.9	2.71
Zn ₁	2.37	2.37	2.71
Zn ₂	2.37	2.37	2.71
Te ₁	5.05	5.05	4.92
Te ₁	4.29	4.29	5.23
O ₁	-2.63	-1.79	-1.98
O ₂	-2.63	-1.79	-1.98
O ₃	-2.63	-1.98	-1.79
O ₄	-2.63	-1.98	-1.79
O ₅	-2.63	-1.79	-1.98
O ₆	-2.63	-1.79	-1.98
O ₇	-3.14	-1.73	-1.67
O ₈	-3.14	-1.73	-1.67
O ₉	-3.14	-1.67	-1.73
O ₁₀	-3.14	-1.67	-1.73
O ₁₁	-3.14	-1.73	-1.67
O ₁₂	-3.14	-1.73	-1.67

**Рис. 3.** Зависимость полной энергии кристалла ВЗТО в моноклинной фазе от амплитуды смещения.

группой симметрии $C2/m$ присутствует мягкая мода колебаний B_g с частотой -57.3 cm^{-1} . При искажении структуры кристалла по собственному вектору данного колебания симметрия понижается до группы $P\bar{1}$. По

Таблица 4. Вычисленные и экспериментальные [10] параметры решетки и координаты атомов соединения Ba_2ZnTeO_6 в моноклинной фазе с пространственной группой $C2/m$

Параметры решетки, Å	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
	10.185	5.9186	10.289
	9.0228*	5.8236*	10.086*
	90	109.08	90
		109.36*	
Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ba ₁	0.1258	0	0.3853
Ba ₂	0.2870	0	0.8453
Zn	0.3975	0	0.2102
Te ₁	0	0	0
Te ₂	0	0.5	0.5
O ₁	0.3815	0.2303	0.3821
O ₂	0.6081	0	0.3741
O ₃	0.5587	0.2658	0.8956
O ₄	0.8154	0	0.8610

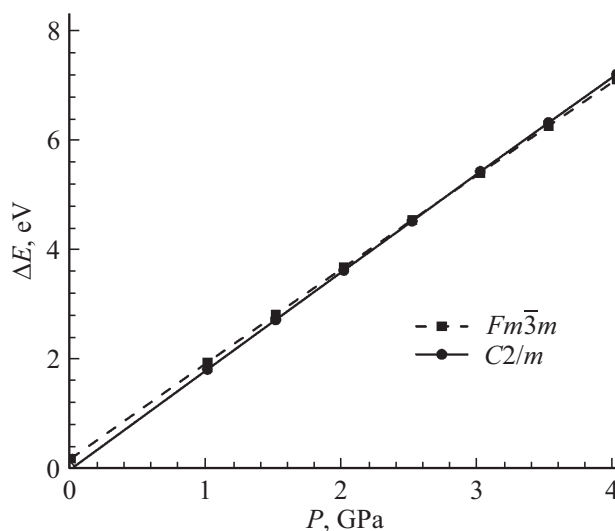


Рис. 4. Зависимость энтальпии ΔH соединения BZTO в фазах $C2/m$ и $Fm\bar{3}m$ от приложенного давления.

литературным данным такой переход в кристалле BZTO не наблюдается, однако есть экспериментальные указания [12], что изоморфное соединение Ba_2CuTeO_6 при температуре 290 К испытывает переход $C2/m \rightarrow P\bar{1}$.

Величины динамических зарядов ионов в фазе $C2/m$ приведены в табл. 6.

Как уже отмечалось во введении, в работе [7] в кристалле BZTO при воздействии гидростатического давления был обнаружен фазовый переход в структуру эльпасолита с пространственной симметрией $Fm\bar{3}m$. Мы

оптимизировали структуру BZTO по параметрам решетки и по координатам атомов в фазе $Fm\bar{3}m$. Результаты приведены в табл. 7. Для этой оптимизированной были вычислены частоты колебаний в центре зоны Бриллюэна и динамические заряды Борна. Результаты приведены в табл. 7, 8. Следует подчеркнуть, что в кристалле BZTO в структуре эльпасолита неустойчивые моды колебаний отсутствуют, то есть эта структура остается стабильной при всех температурах.

Зависимость энтальпии $\Delta H = E_{full} - PV$ соединения BZTO в фазах $C2/m$ и $Fm\bar{3}m$ от приложенного давления

Таблица 5. Вычисленные и экспериментальные [5] частоты колебаний ω , cm^{-1} соединения Ba_2ZnTeO_6 в моноклинной фазе с пространственной группой $C2/m$

Вычисл.	ИК			Вычисл.	Вычис.	Раман			Вычисл.
A_u	A_u	$A_u + B_u$	B_u	B_u	A_g	A_g	$A_g + B_g$	B_g	B_g
38.4	331.5	63		68.3	72.8		37.3		-57.3
119.6		71.7		90.6	77.2		50.7		47.8
135.1		105		99.1	96.9	92.6	119.1		89.2
184.4		109.6	100.4	122.1	103.5	99.4	125.9		113.9
209.3		122	143	135.8	124.6	108.7	379.2		126.9
224.9		128.2	183.7	179.7	153.0	140.6	382.2		144.6
235.1		133.7	193.4	208.0	206.3	166	397.9	184.8	195.9
291.5		139.2	201	220.4	232.1		399.9		358.4
344.5		251		279.6	367.8		404.6		380.9
369.5		266		300.8	384.2		406.6		551.6
593.2		310		343.8	414.6		574.2		609.2
647.5		314.5		362.6	450.8	469.8	577.6		
		358.9		367.3	555.5		615.9		
		386.9	438.5	449.1	609.3		621.8		
		613	476	589.9	660.7		693.6		
		621.3		640.8	737.8	756.1	695.7		
		660		647.8			770.9		
	664.3	761.5	734.2		773.3				

Таблица 6. Вычисленные динамические заряды соединения Ba_2ZnTeO_6 в моноклинной фазе с пространственной группой $C2/m$

Атом	Z_{xx}	Z_{yy}	Z_{zz}
Ba ₁	2.89	2.61	2.76
Ba ₂	2.89	2.61	2.76
Ba ₃	2.73	2.92	2.95
Ba ₄	2.73	2.92	2.95
Zn ₁	2.74	2.37	2.37
Zn ₂	2.74	2.37	2.37
Te ₁	4.94	4.94	5.18
Te ₂	4.31	5.19	4.27
O ₁	-2.57	-1.79	-2.01
O ₂	-2.57	-1.79	-2.01
O ₃	-2.68	-1.95	-1.79
O ₄	-2.68	-1.95	-1.79
O ₅	-2.57	-1.79	-2.01
O ₆	-2.57	-1.79	-2.01
O ₇	-3.16	-1.73	-1.64
O ₈	-3.16	-1.73	-1.64
O ₉	-3.01	-1.77	-1.74
O ₁₀	-3.01	-1.77	-1.74
O ₁₁	-3.16	-1.73	-1.64
O ₁₂	-3.16	-1.73	-1.64

Таблица 7. Вычисленные и экспериментальные [7] параметры решетки и координаты атомов соединения Ba_2ZnTeO_6 в кубической фазе с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$

Параметр решетки, Å	a		
	8.2518 (8.1479*)		
Атом	x	y	z
Ba	0.25	0.25	0.25
Zn	0	0	0
Te	0.5	0.5	0.5
O	0.2636 0.2520*	0	0

Таблица 8. Вычисленные частоты колебаний кристалла Ba_2ZnTeO_6 в кубической фазе со структурой $Fm\bar{3}m$

Сим.	ω, cm^{-1}
F_{1u}	0
F_{1g}	55.6
F_{2g}	120.5
F_{1u}	121.2
F_{1u}	158.5
F_{2u}	236
F_{1u}	332.8
F_{2g}	372.6
E_g	446.6
F_{1u}	555.4
A_g	648.9

Таблица 9. Вычисленные динамические заряды кристалла Ba_2ZnTeO_6 в кубической фазе со структурой $Fm\bar{3}m$

Атом	Z_{xx}	Z_{yy}	Z_{zz}
Ba ₁	2.73	2.73	2.73
Ba ₂	2.73	2.73	2.73
Zn	2.96	2.96	2.96
Te	4.76	4.76	4.76
O ₁	-1.69	-3.19	-1.69
O ₂	-1.69	-1.69	-3.19
O ₃	-1.69	-1.69	-3.19
O ₄	-3.19	-1.69	-1.69
O ₅	-1.69	-3.19	-1.69
O ₆	-3.19	-1.69	-1.69

представлена на рис. 4. За ноль принята энергия при 0 давлении структуры с группой симметрии $C2/m$, все энергии нормированы на формульную единицу. Зависимость энтальпии от давления для фазы со структурой $R\bar{3}m$ не приводится, поскольку при всех значениях исследованных давлений данная фаза не становится выгоднее других (вычисления производятся при нулевой температуре). Как видно из рис. 4 при давлении 2.9 GPa, фаза со структурой $Fm\bar{3}m$ становится выгоднее фазы со структурой $C2/m$. Полученные данные согласуются с экспериментом [7], где данный фазовый переход обнаружен при давлении 4.0 GPa.

4. Заключение

В настоящей работе были вычислены частоты колебаний в центре зоны Бриллюэна соединения Ba_2ZnTeO_6 в ромбоэдрической, моноклинной и кубической фазах. В спектре вычисленных частот ромбоэдрической фазы были получены мнимые моды колебаний двукратно вырожденная мода E_g с частотой -67cm^{-1} и невырожденная мода A_{2g} с частотой -53cm^{-1} . Структурный фазовый переход $R\bar{3}m \rightarrow C2/m$ связан с нестабильной модой E_g . После искажения по одной компоненте моды E_g была получена экспериментально наблюдаемая моноклинная фаза VZTO. В спектре вычисленных частот моноклинной фазы была обнаружена мягкая мода колебаний B_g с частотой -57.3cm^{-1} . После ее конденсации была получена структура с группой симметрии $P\bar{1}$.

Была проведена оценка зависимости энтальпии разных фаз от давления. Установлено, что при давлении 2.9 GPa, кубическая фаза со структурой $Fm\bar{3}m$ становится выгоднее моноклинной фазы со структурой $C2/m$. Полученные данные согласуются с экспериментом [7], где данный фазовый переход обнаружен при давлении 4.0 GPa.

Финансирование работы

Расчеты выполнены с использованием компьютерных ресурсов „Комплексное моделирование и обработка данных научно-исследовательских установок мега-класса „НИЦ „Курчатовский институт““ (<http://ckp.urcki.ru>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Vasala, M. Karppinen. Prog. Solid State Chem. **43**, 1 (2015).
- [2] P. Von Köhl, U. Müller, and D. Reinen, Z. Anorg. Allg. Chem. **392**, 124 (1972).
- [3] G.M. Keith, C.A. Kirk, K. Sarma, N.McN. Alford, E.J. Cussen, M.J. Rosseinsky, D.C. Sinclair. Chem. Mater. **16**, 2007 (2004).
- [4] S.-F. Wang, Y.-F. Hsu, H.-S. Huang, Y.-J. Liu. Ceram. Int. **37**, 1327 (2011).
- [5] R.L. Moreira, R.P.S.M. Lobo, S.L.L.M. Ramos, M.T. Sebastian, F.M. Matinaga, A. Righi, A. Dias. Phys. Rev. Mater. **2**, 054406 (2018).
- [6] S. Badola, B. Ghosh, G. Sunil, S. Saha. arXiv:2110.12430
- [7] T. Aoba, T. Tiittanen, H. Suematsu, M. Karppinen. J. Solid State Chem. **233**, 492 (2016).
- [8] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, B. Kirtman. Int. J. Quantum Chem. **114**, 1287 (2014).
- [9] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, M. Causá, Y. Noël. CRYSTAL14 User's Manual. University of Torino, Torino (2014).
- [10] D. Becke. Density-functional thermochemistry. III The role of exact exchange. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [11] <https://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>
- [12] A.S. Gibbs, A. Yamamoto, A.N. Yaresko, K.S. Knight, H. Yasuoka, M. Majumder, M. Baenitz, P.J. Saines, J.R. Hester, D. Hashizume, A. Kondo, K. Kindo, H. Takagi. Phys. Rev. B **95**, 104428 (2017).

Редактор Т.Н. Василевская