# Структурные, колебательные и упругие свойства редкоземельных ферроборатов *R*Fe3(BO3)4: первопринципный расчет

Владислав П. Петров, Владимир А. Чернышев, Анатолий Е. Никифоров

Уральский Федеральный университет, Екатеринбург, Россия

lancervlad@gmail.com

Кристаллы со структурным типом хантита (простр. группа *R*32) представляют собой многофункциональные материалы благодаря разнообразию наблюдаемых нелинейно-оптических и лазерных свойств вкупе с высокой механической стабильностью.

В рамках теории функционала плотности (DFT) проведен *ab initio* расчет кристаллической структуры, фононного спектра и упругих свойств кристаллов редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ (*R* = Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Из расчета определены координаты ионов и постоянные решетки в релаксированной элементарной ячейке. Определены частоты и типы фундаментальных колебаний решетки, а также интенсивности линий ИК и КР спектров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00437 мол_а

## Методы расчета

Программа CRYSTAL14

Теория функционала плотности (DFT гибридный функционал B3LYP)

Псевдопотенциал для P3 иона, заменяющий влияние внутренних 4*f* электронов (ECP*n*MWB 4f-in-core)

Полноэлектронные базисные наборы гауссова типа (ионы Fe, B, O)

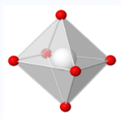
Полная оптимизация структуры (параметр решетки + координаты ионов)

Расчет фононного спектра и упругих постоянных на предварительно оптимизированной структуре

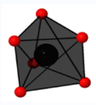
$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)*(E_x^{LSDA} + b\,E_x^{B88}) + a\,E_x^{HF} + (1-c)\,E_c^{VWN} + c\,E_c^{LYP}$$

## Кристаллическая структура

Структурообразующими единицами являются:



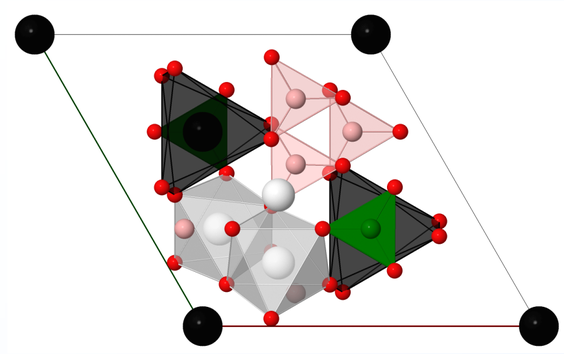
Спиральные цепи октаэдров Fe-O6

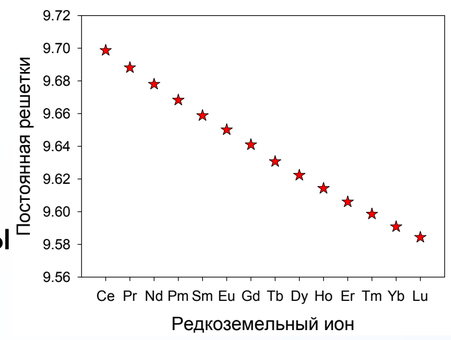


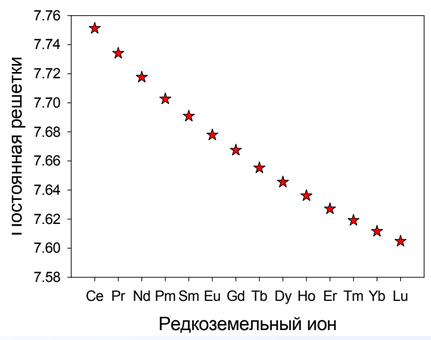
Прямые цепи призм *R*-O6

Равносторонние треугольники BO3 (нанизанные м/у призм)

Равнобедренные треугольники BO3, соединяющие призмы и октаэдры






Параметры решетки (*a*—слева, *c*—справа) в Å для $RFe_3(BO_3)_4$, *R* = Ce – Lu

## Упругие постоянные

Вид матрицы (6 независимых компонент)

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & & \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ \cdot & \cdot & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & C_{14} \\ & & & & \cdot & C_{66} \end{pmatrix}$$

Условия механической стабильности выполняются для всего P3 ряда →

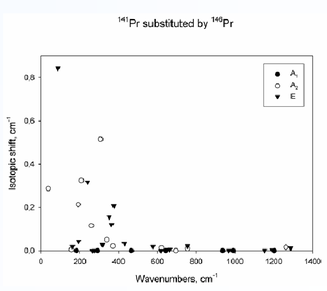
$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}|\,;\ C_{44} > 0 \\ C_{13}^2 < \frac{1}{2}C_{33}(C_{11}+C_{12}) \\ C_{14}^2 < \frac{1}{2}C_{44}(C_{11}-C_{12}) = C_{44}C_{66} \end{cases}$$

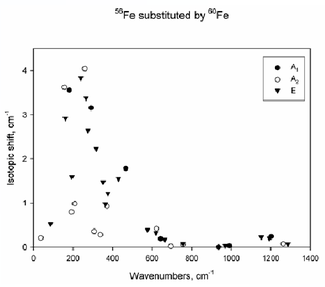
*Ab initio* расчет (*R* = Pr)

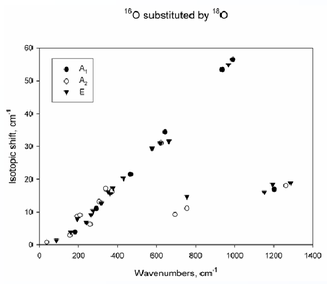
$$\begin{pmatrix} 333 & 179 & 106 & -17 & & \\ \cdot & 333 & 106 & 17 & & \\ \cdot & \cdot & 198 & & & \\ \cdot & \cdot & & 59 & & \\ & & & & 59 & -17 \\ & & & & \cdot & 77 \end{pmatrix}$$

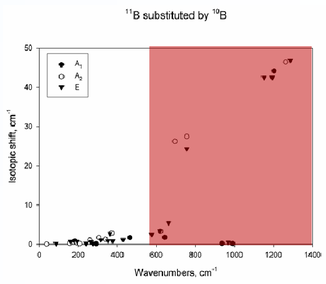
Эксперимент

$$\begin{pmatrix} 319 & 174 & 117 & |30| & & \\ \cdot & 333 & 117 & |30| & & \\ \cdot & \cdot & 214 & & & \\ \cdot & \cdot & & 49 & & \\ & & & & 49 & |30| \\ & & & & \cdot & 73 \end{pmatrix}$$



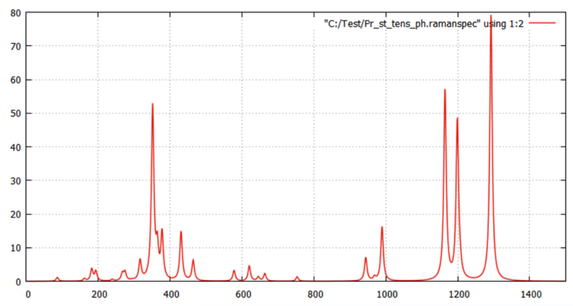



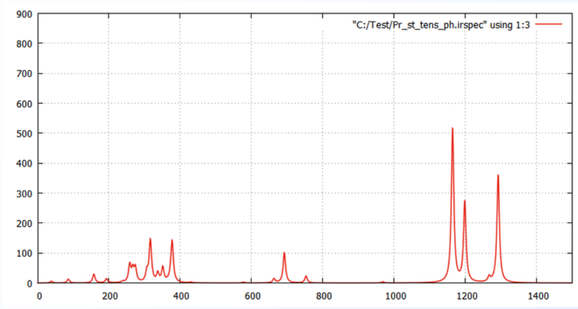




Изотопическое замещение (на примере $PrFe_3(BO_3)_4$

Диапазон внутренних колебаний (группы BO3) выделен красным

Промоделированные ИК (справа) и КР (слева) спектры (*R* = Pr)




## Фононные спектры

Г = 7 $A_1$ ⊕ 13 $A_2$ ⊕ 20 E (две акустические моды– E and $A_2$)

Рассчитан фононный спектр для всего ряда Ce – Lu, проведено отнесение колебаний. Ниже—спектр *R* = Pr. (в скобках интенс. ИК мод)

| Неприводимое представление | *Ab initio*, TO | Эксп., TO | *Ab initio*, LO | Отнесение |
|---|---|---|---|---|
| $A_2$ (ИК) | 36,9 (*0.01*) | 50,3 | 53,2 | $T_z$(Pr) |
| | 156,6 (*0.07*) | 166,1 | 176,4 | R(O2-Fe-O1) |
| | 191,5 (*0.01*) | 195,0 | 196,4 | $T_z$(Pr), B(O2-Fe-O3) |
| | 208,2 (*0.00*) | - | 208,9 | $T_z$(Pr), $T_z$(B1), R(B1$O_3$) |
| | 259,6 (*0.12*) | 258,5 | 283,0 | $T_z$(B1), R(B1$O_3$) |
| | 306,2 (*0.07*) | 299,3 | 435,9 | $T_z$(Pr), $T_z$(B1), R(B1$O_3$), R(B2$O_3$) |
| | 338,3 (*0.07*) | 364,7 | 324,1 | $T_z$(Pr), $T_z$(B1), R(B1$O_3$) |
| | 371,2 (*0.02*) | 384,8 | 365,2 | $T_z$(Pr), $T_z$(B1), R(B1$O_3$), R(B2$O_3$) |
| | 621,5 (*0.01*) | 678,3 | 621,6 | плоскостное деформ. (II) |
| | 694,7 (*0.22*) | 738,1 | 739,5 | внеплоскостное деформ. (II) |
| | 755,7 (*0.04*) | 767,8 | 795,7 | внеплоскостное деформ. (I) |
| | 1262,4 (*0.04*) | 1220,6 | 1269,0 | ассиметричное валент. (II) |

| Неприводимое представление | *Ab initio*, TO | Эксп., TO | *Ab initio*, LO | Отнесение |
|---|---|---|---|---|
| E (ИК, КР) | 86,5 (*0.03*) | 85,6 | 94,6 | $T_x$,$T_y$(Pr) |
| | 160,9 (*0.00*) | - | 160,9 | B(O1-Fe-O1, O1-Fe-O2) |
| | 193,6 (*0.01*) | 192,0 | 195,3 | $T_x$,$T_y$(B1), L(B2$O_3$) |
| | 239,6 (*0.01*) | 230,4 | 240,0 | $T_x$,$T_y$(Pr), L(B1$O_3$), L(B2$O_3$) |
| | 265,0 (*0.1*) | 261,6 | 268,3 | L(B1$O_3$), L(B2$O_3$), $T_x$,$T_y$(B1) |
| | 275,0 (*0.09*) | 272,6 | 282,9 | L(B1$O_3$), L(B2$O_3$), $T_x$,$T_y$(B1) |
| | 316,7 (*0.31*) | 313,9 | 337,1 | $T_x$,$T_y$(Pr), $T_x$,$T_y$(B1), L(B1$O_3$), L(B2$O_3$) |
| | 351,8 (*0.09*) | 386,8 | 358,7 | $T_x$,$T_y$(Pr), $T_x$,$T_y$(B1), L(B1$O_3$) |
| | 363,1 (*0.01*) | - | 363,6 | $T_x$,$T_y$(Pr), $T_x$,$T_y$(B1), L(B2$O_3$) |
| | 376,3 (*0.31*) | 393,5 | 481,0 | $T_x$,$T_y$(Pr), $T_x$,$T_y$(B1), L(B1$O_3$), L(B2$O_3$) |
| | 430,1 (*0.01*) | 438,1 | 429,0 | $T_x$,$T_y$(Pr), $T_x$,$T_y$(B1), L(B1$O_3$), L(B2$O_3$) |
| | 576,6 (*0.01*) | 576,8 | 578,1 | плоскостное деформ. (I), (II) |
| | 618,8 (*0.00*) | - | 618,9 | плоскостное деформ. (I) |
| | 663,5 (*0.03*) | 666,3 | 667,4 | плоскостное деформ. (II) |
| | 755,8 (*0.02*) | 732,8 | 757,4 | внеплоскостное деформ. (II) |
| | 968,6 (*0.01*) | 965,2 | 969,1 | симметричное валентное (дышащая) (II) |
| | 1152,2 (*1.00*) | 1180,7 | 1172,0 | ассиметричное валентное (I) |
| | 1193,5 (*0.70*) | 1209,8 | 1236,9 | ассиметричное валентное (II) |
| | 1287,3 (*0.80*) | 1293,2 | 1401,6 | ассиметричное валентное (II) |

| Неприводимое представление | *Ab initio* | Эксп. (Nd) | Отнесение |
|---|---|---|---|
| $A_1$ (КР) | 181,5 | 180 | L(B2$O_3$) |
| | 291,4 | 298 | L(B2$O_3$), B(O3-Fe-O1) |
| | 465,5 | 473 | L(B2$O_3$) |
| | 642,7 | 636 | плоскостное деформ. (II) |
| | 936,3 | 950 | дышащая мода (I) |
| | 990,4 | 990 | дышащая мода (II) |
| | 1202,8 | 1220 | ассиметричное валент. (II) |