

**ДИНАМИКА РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ K_2NaAlF_6 , K_3AlF_6 И Na_3AlF_6
СО СТРУКТУРОЙ ЭЛЬПАСОЛИТА***В. И. Зиненко*, Н. Г. Замкова**Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия**С. Н. Софронова**Красноярский Государственный Университет
660041, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 11 марта 1998 г.

Приводятся результаты неэмпирического расчета статических и динамических свойств кристаллов K_2NaAlF_6 , K_3AlF_6 и Na_3AlF_6 со структурой эльпасолита. Расчет проведен в рамках микроскопической модели ионного кристалла, учитывающей деформируемость и поляризуемость ионов. Параметры деформируемости ионов определяются из условия минимума полной энергии кристалла. Полная энергия рассматривается как функционал электронной плотности с использованием локального приближения Томаса–Ферми и с учетом обменно-корреляционных эффектов. Результаты вычислений равновесных параметров решетки и диэлектрических постоянных находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. В спектре колебаний решетки найдены нестабильные моды колебаний, причем эти моды занимают фазовое пространство во всей зоне Бриллюэна.

1. ВВЕДЕНИЕ

Семейство кристаллов со структурой эльпасолита $A_2BB^{3+}X_6$ относится к перовскитоподобным соединениям, характерной особенностью структуры которых является наличие октаэдрических групп. Большинство кристаллов этого семейства, так же как и представители семейства перовскитов, испытывают разнообразные структурные фазовые переходы, связанные с неустойчивостью кристаллической решетки по отношению к тем или иным решеточным модам колебаний.

Кристаллы семейства эльпасолита в высокосимметричной фазе принадлежат к кубической пространственной группе O_h^5 с гранецентрированной решеткой. Элементарная ячейка содержит одну молекулу. В зависимости от химического состава наблюдаются различные искаженные низкосимметричные фазы, причем во многих кристаллах рассматриваемого семейства обнаружены последовательности структурных фазовых переходов.

Соединения со структурой эльпасолита интенсивно исследуются различными методами и к настоящему времени имеются экспериментальные сведения о структурах, физических свойствах и их изменениях при фазовых переходах для многих кристаллов

* E-mail: zinenko@ph.krasnoyarsk.su

данного семейства. В частности, методами рамановского рассеяния света и неупругого рассеяния нейтронов в некоторых кристаллах обнаружены мягкие моды колебаний кристаллической решетки [1]. Результаты экспериментальных данных по структурам низкосимметричных фаз и мягким модам колебаний решетки свидетельствуют о том, что в большинстве исследованных соединений семейства эльпасолита фазовые переходы связаны с малыми поворотами октаэдров $B^{3+}X_6$. Однако имеются экспериментальные сведения и о том, что в некоторых эльпасолитах структуры искаженных фаз соответствуют не только поворотам октаэдров, но и существенным смещениям ионов А, В из положений равновесия кубической фазы. Расчеты спектра частот колебаний решетки в кристаллах семейства эльпасолита практически отсутствуют. Такой расчет неполного спектра колебаний кристалла $Cs_2NaTmVg_6$ в модели жесткого иона проведен в работе [1]. Поскольку элементарная ячейка эльпасолита содержит 10 атомов, в модели жесткого иона для учета короткодействующих сил имеется большое число неизвестных параметров (в работе [1] использовано 9 параметров). По этой причине исследование вопроса о природе неустойчивости кристаллической решетки по отношению к той или иной моде колебаний в зависимости от химического состава соединений в модели жесткого иона оказывается затруднительным.

Целью данной работы являются вычисления из первых принципов равновесного объема, полного спектра колебаний решетки и высокочастотной диэлектрической проницаемости в кристаллах K_2NaAlF_6 , K_3AlF_6 , Na_3AlF_6 в рамках предложенной Ивановым и Максимовым [2] обобщенной модели Гордона-Кима.

В разд. 2 представлены результаты теоретико-группового анализа нормальных мод колебаний решетки структуры эльпасолита для всех симметричных точек и направлений зоны Бриллюэна. В литературе имеются результаты такого анализа только для двух (Γ и X) симметричных точек зоны Бриллюэна [1, 3]. Модель и метод вычислений частот нормальных колебаний решетки и высокочастотной диэлектрической проницаемости представлены в разд. 3. Результаты вычислений и их обсуждение представлены в разд. 4.

2. СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ НОРМАЛЬНЫХ МОД

Кристаллическая структура эльпасолита в высокосимметричной фазе — кубическая с пространственной группой $O_h^5 (Fm\bar{3}m)$. Ионы занимают десять взаимопроникающих гранецентрированных кубических решеток, как это показано на рис. 1.

Характеры различных элементов симметрии в колебательном представлении следующие (ниже приведены только элементы симметрии, связанные с направлением z , $\tau = a_0/2$, a_0 — параметр решетки):

единичный элемент

$$\chi(E) = 30,$$

поворот вокруг оси четвертого порядка

$$\chi(C_{4z}) = 1 + 3 \exp(iq(2\tau, 0, 0)),$$

поворот вокруг оси второго порядка

$$\chi(C_{2z}) = (-1) \left[1 + 3 \exp(iq(2\tau, 2\tau, 0)) + \exp(iq(\tau, \tau, 0)) + \exp(iq(3\tau, 3\tau, 0)) \right],$$

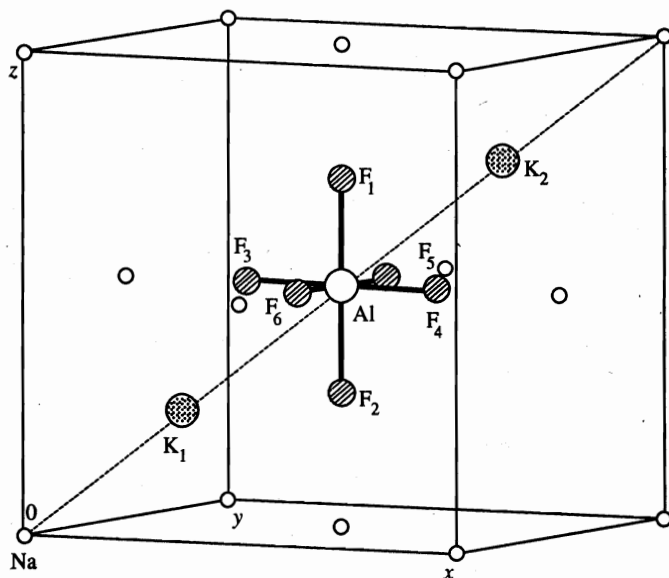


Рис. 1. Структура эльпасолита K_2NaAlF_6 . Показана одна молекула и гранецентрированная решетка Na

поворот вокруг оси второго порядка вдоль диагонали грани

$$\chi(C_{2xy}) = (-1) \left[1 + \exp(iq(2\tau, 2\tau, 2\tau)) \right],$$

отражение в плоскости, перпендикулярной оси второго порядка

$$\chi(C_{\sigma_z}) = 1 + 5 \exp(iq(0, 0, 2\tau)),$$

отражение в плоскости, перпендикулярной диагонали грани

$$\chi(C_{\sigma_{xy}}) = 1 + 3 \exp(iq(2\tau, 2\tau, 0)) + \exp(iq(\tau, \tau, 0)) + \exp(iq(3\tau, 3\tau, 0)),$$

инверсия

$$\chi(J) = (-3) \left[1 + \exp(iq(2\tau, 2\tau, 2\tau)) \right],$$

инверсионный поворот на 60°

$$\chi(S_6) = 0,$$

инверсионный поворот на 90°

$$\chi(S_{4z}) = (-1) \left[1 + \exp(iq(0, 2\tau, 2\tau)) + \exp(iq(0, \tau, \tau)) + \exp(iq(0, 3\tau, 3\tau)) \right].$$

Разложение колебательного представления T по неприводимым представлениям находится по стандартной процедуре [4]:

$$C_\lambda = n^{-1} \sum_g \chi(\mathbf{q}, g) \chi^\lambda(\mathbf{q}, g), \quad (1)$$

где n — порядок группы волнового вектора \mathbf{q} , $\chi^\lambda(\mathbf{q}, g)$ — характер малого представления группы вектора \mathbf{q} . Это разложение для симметричных точек и направлений зоны Бриллюэна ГЦК решетки имеет вид (обозначения волновых векторов и неприводимых представлений по таблицам Ковалева [5]; для центра зоны в скобках приведены стандартные обозначения представлений точечных групп):

а) центр зоны Бриллюэна $\mathbf{q} = (0, 0, 0)$

$$T = \tau_1(A_{1g}) + \tau_3(E_g) + \tau_5(T_{1g}) + 2\tau_4(T_{2g}) + \tau_9(T_{2u}) + 5\tau_{10}(T_{1u}).$$

Здесь не учтено расщепление продольных и поперечных оптических частот симметрии T_{1u} макроскопическим электрическим полем.

б) $\mathbf{q} = (0, 0, 2\mu\pi/\tau)$

$$T = 7\tau_1 + \tau_2 + 2\tau_3 + 2\tau_4 + 9\tau_5.$$

Мода с симметрией τ_5 дважды вырожденная. На границе зоны (точка X)

$$T = 3\tau_1 + \tau_3 + 4\tau_4 + \tau_5 + \tau_6 + \tau_7 + \tau_8 + 3\tau_9 + 6\tau_{10},$$

τ_9 и τ_{10} соответствуют дважды вырожденным модам.

в) $\mathbf{q} = (2\mu\pi/\tau, 2\mu\pi/\tau, 0)$ (точка K соответствует $\mathbf{q} = (3\pi/4\tau, 3\pi/4\tau, 0)$)

$$T = 10\tau_2 + 4\tau_2 + 8\tau_3 + 8\tau_4.$$

г) $\mathbf{q} = (\mu\pi/\tau, \mu\pi/\tau, \mu\pi/\tau)$

$$T = 8\tau_1 + 2\tau_2 + 10\tau_3,$$

τ_3 соответствует дважды вырожденным модам. На границе зоны (точка L)

$$T = 4\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + 4\tau_4 + 5\tau_5 + 5\tau_6,$$

τ_5, τ_6 соответствуют дважды вырожденным модам.

д) $\mathbf{q} = (0, \pi/\tau, \pi/2\tau)$ (точка W)

$$T = 5\tau_1 + 2\tau_2 + 5\tau_3 + 2\tau_4 + 8\tau_5,$$

τ_5 соответствует дважды вырожденным модам.

Смещения ионов в некоторых нормальных модах приведены в табл. 1.

3. МОДЕЛЬ. МЕТОД РАСЧЕТА

Для вычисления спектра частот колебаний решетки кристаллов семейства эльпасолита используется предложенная Ивановым и Максимовым [2] модель ионного кристалла, учитывающая поляризуемость ионов. В этой модели ионный кристалл представляется состоящим из индивидуальных перекрывающихся сферически-симметричных ионов. Полная электронная плотность кристалла при этом записывается как

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

Таблица 1

Смещения ионов эльпасолита в нормальных модах центра и граничной точки X зоны Бриллюэна

Непривод. представление	Нормальная мода	Число мод
Центр зоны		
A_{1g}	$-F_{1z} = F_{2z} = -F_{3y} = F_{4y} = F_{5x} = -F_{6x}$	1
E_g	$-F_{1z} = -F_{2z} = F_{3y} = F_{4y} = -F_{5x} = F_{6x}$ $-F_{1z} = F_{2z} = F_{3x} = -F_{4x} = F_{5y} = F_{6y}$	1
T_{1g}	$-F_{1y} = F_{2y} = F_{3z} = -F_{6z}$ $-F_{1x} = F_{2x} = -F_{3z} = F_{4z}$ $-F_{3y} = F_{4y} = -F_{5x} = F_{6x}$	1
T_{2g}	$K_{1x} = K_{1y} = K_{1z} = -K_{2x} = -K_{2y} = -K_{2z};$ $-F_{1x} = -F_{1y} = F_{2x} = F_{2y} = F_{3y} = F_{3z} = -F_{4y} = -F_{4z} =$ $= -F_{5x} = -F_{5z} = F_{6x} = F_{6z}$ $K_{1x} = -K_{2x}; -K_{1y} = K_{2y}; K_{1z} = K_{2z}; F_{1x} = -F_{2x} = -F_{3z} = F_{4z};$ $-F_{1y} = F_{2y} = F_{3z} = F_{6z}; F_{3y} = -F_{4y} = -F_{5x} = F_{6x}$ $K_{1x} = -K_{2x}; K_{1y} = -K_{2y}; -K_{1z} = K_{2z}; -F_{1y} = F_{2y} = -F_{5z} = F_{6z};$ $-F_{1y} = F_{2y} = -F_{5z} = F_{6z}; -F_{3y} = F_{4y} = F_{5x} = -F_{6x}$	2
T_{2u}	$F_{1y} = F_{2y} = -F_{3y} = -F_{6y}$ $F_{1x} = F_{2x} = -F_{3x} = -F_{4x}$ $F_{3z} = F_{4z} = -F_{5z} = -F_{6z}$	1
T_{1u}	смещаются все ионы	4
точка X		
τ_3	$F_{3y} = -F_{4y} = F_{5x} = -F_{6x}$	1
τ_5	$F_{3x} = -F_{4x} = F_{5y} = -F_{6y}$	1
τ_7	$F_{3y} = -F_{4y} = -F_{5x} = F_{6x}$	1
τ_8	$F_{3z} = F_{4z} = -F_{5z} = -F_{6z}$	1
τ_6	$K_{1z} = -K_{2z}$	1
τ_1	смещаются все ионы	3
τ_9	смещаются все ионы	3
τ_{10}	смещаются все ионы	6

где суммирование ведется по всем ионам кристалла.

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

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

где Z_i — заряд i -го иона,

$$\Phi_{ij}(R_w^i, R_w^j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) = \mathbf{E}\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\} - \mathbf{E}\{\rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} - \mathbf{E}\{\rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\} \quad (3)$$

и энергия $\mathbf{E}\{\rho\}$ вычисляется методом функционала плотности [2] с использованием локального приближения для кинетической и обменно-корреляционной энергий, $E_i^{self}(R_w^i)$ — собственная энергия иона. Электронная плотность отдельного иона и его собственная энергия вычисляются с учетом кристаллического потенциала, аппроксимированного заряженной сферой (сфера Ватсона)

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

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

Для расчета динамики решетки в выражение для энергии кристалла (2) необходимо добавить члены, описывающие изменения энергии, вызванные смещением ионов из своих положений равновесия. Учет электронной поляризуемости ионов и «дыхание» иона в кристаллическом окружении при расчете частот колебаний решетки ионных кристаллов проводился как в рамках феноменологических моделей [6], так и в микроскопическом подходе [7]. В рассматриваемой здесь модели выражение для динамической матрицы имеет вид

$$\begin{aligned} D_{jj'}^{\alpha\beta} = & \frac{\exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{j'}))}{\sqrt{M_j M_{j'}}} \left\{ \frac{1}{2} Z_j^{ion} Q^{\alpha\beta}(\mathbf{q}; jj') Z_{j'}^{ion} + \Phi_{RR}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}; jj') + \right. \\ & + \sum_{k=1}^N \left[\Phi_{Rv}^{\alpha}(\mathbf{q}; jk) V^{\beta}(\mathbf{q}; kj') + V^{*\alpha}(\mathbf{q}; kj) \Phi_{vR}^{\beta}(\mathbf{q}; kj') \right] + \\ & + \sum_{k, k'=1}^N V^{*\alpha}(\mathbf{q}; kj) \Phi_{vv}(\mathbf{q}; kk') V^{\beta}(\mathbf{q}; k'j') + \\ & + \sum_{\gamma=1}^3 \sum_{k=1}^N \left[W^{*\gamma\alpha}(\mathbf{q}; kj) \Phi_{wR}^{\gamma\beta}(\mathbf{q}; jk) + \Phi_{Rw}^{\alpha\gamma}(\mathbf{q}; jk) W^{\gamma\beta}(\mathbf{q}; kj') \right] + \\ & + \sum_{\gamma, \gamma'=1}^3 \sum_{k, k'=1}^N W^{*\gamma\alpha}(\mathbf{q}; kj) \Phi_{ww}^{\gamma, \gamma'}(\mathbf{q}; kk') W^{\gamma'\beta}(\mathbf{q}; k'j') + \\ & + \sum_{\gamma=1}^3 \sum_{k, k'=1}^N \left[W^{*\gamma\alpha}(\mathbf{q}; kj) \Phi_{wv}^{\gamma}(\mathbf{q}; kk') V^{\beta}(\mathbf{q}; k'j') + \right. \\ & \left. + V^{*\alpha}(\mathbf{q}; kj) \Phi_{wv}^{\gamma}(\mathbf{q}; kk') W^{\gamma\beta}(\mathbf{q}; k'j') \right] \Big\}, \quad (4) \end{aligned}$$

где N — число атомов в элементарной ячейке, \mathbf{x}_j — координаты атома j внутри элементарной ячейки, $Q^{\alpha\beta}(\mathbf{q}; jj')$ — вклад в динамическую матрицу от дальнедействующих кулоновских взаимодействий. Матрицы, входящие в формулу (4), имеют вид:

$$\hat{V} = -\hat{\Phi}_{vv}^{-1} \hat{P}_{vR},$$

$$\begin{aligned} \hat{W} &= \hat{R}_{ww}^{-1} \hat{\Phi}_{ww}^{-1} \hat{S}_{wR}, \\ \hat{R}_{ww} &= 1 - \hat{\Phi}_{ww}^{-1} \hat{\Phi}_{wv} \hat{\Phi}_{vv}^{-1}, \\ \hat{S}_{wR} &= \hat{\Phi}_{wv} \hat{\Phi}_{vv}^{-1} \hat{\Phi}_{vR} - \hat{\Phi}_{wR}, \\ \hat{P}_{vR} &= \hat{\Phi}_{vR} + \hat{\Phi}_{vw} \hat{R}_{ww}^{-1} \hat{\Phi}_{ww}^{-1} \hat{S}_{wR}. \end{aligned}$$

Матрицы $\hat{\Phi}$ определяются как

$$\begin{aligned} \Phi_{RR}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}; jj') &= \sum_1 \frac{\partial^2 \Phi_{jj'}^{(10)}}{\partial R_\alpha^{(j)} \partial R_\beta^{(j')}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{l}), \\ \Phi_{vv}(\mathbf{q}; jj') &= \sum_1 \frac{\partial^2 \Phi_{jj'}^{(10)}}{\partial v_j \partial v_{j'}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{l}), \\ \Phi_{ww}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}; jj') &= Q^{\alpha\beta}(\mathbf{q}; jj') + \Gamma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}; jj') + \frac{\delta_{jj'} \delta_{\alpha\beta}}{\alpha_j}, \end{aligned} \tag{5}$$

$\Gamma^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ — матрица короткодействующей части диполь-дипольного взаимодействия, α_j — поляризуемость j -го иона;

$$\begin{aligned} \Phi_{Rv}^{\alpha}(\mathbf{q}; jj') &= \sum_1 \frac{\partial^2 \Phi_{jj'}^{(10)}}{\partial R_\alpha^{(j)} \partial v_{j'}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{l}), \\ \Phi_{vR}^{\beta}(\mathbf{q}; jj') &= \sum_1 \frac{\partial^2 \Phi_{jj'}^{(10)}}{\partial v_j \partial R_\beta^{(j')}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{l}), \\ \Phi_{wR}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}; jj') &= \sum_1 \frac{\partial E_\alpha^{sh}(jj')}{\partial R_\beta^{(j')}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{l}), \\ \Phi_{wv}^{\alpha}(\mathbf{q}; jj') &= \sum_1 \frac{\partial E_\alpha^{sh}(jj')}{\partial v_{j'}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{l}), \\ \Phi_{vw}^{\beta}(\mathbf{q}; jj') &= \sum_1 \frac{\partial E_\beta^{sh}(jj')}{\partial v_j} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{l}), \\ \hat{\Phi}_{Rw} &= \hat{\Phi}_{wR}^+, \end{aligned} \tag{6}$$

E^{sh} — короткодействующее кристаллическое поле, создаваемое на j -том ионе. Выражение для высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ записывается в виде

$$\epsilon_\infty^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi q_\alpha}{q^2} \sum_{\gamma=1}^3 \sum_{k, k'=1}^N q_\gamma [\Phi_{ww}^{-1}]^{\gamma\beta}(0; kk').$$

Кулоновский вклад в динамическую матрицу $Q^{\alpha\beta}(\mathbf{q}; jj')$ вычислялся методом Эвальда. Расчет иона проводился по программе Либермана [8], энергия парного взаимодействия (3) и поляризуемость иона рассчитывались по программе Иванова и Максимова [2] с использованием для кинетической энергии приближения Томаса–Ферми, а для обменно-корреляционной — приближение Хедина–Лундквиста. Для вычисления

производных (5), (6), входящих в динамическую матрицу (4), использовалась техника аппроксимаций зависимостей энергии от расстояний R и потенциалов сферы Ватсона v . Для аппроксимаций использовались полиномы Чебышева [2].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В этом разделе будут приведены результаты расчетов полной энергии, равновесного объема и спектров колебаний решетки трех кристаллов в четырех моделях. В модели I в вычислениях используется электронная плотность свободных сферически-симметричных ионов (модель «жесткого иона»). Модель II учитывает поляризуемость ионов. В модели III при расчете электронной плотности ионов учитывается влияние кристаллического окружения с помощью потенциала сферы Ватсона. Для простоты мы использовали потенциал сферы Ватсона только для двух типов ионов в обсуждаемых кристаллах: для иона K^+ и иона F^- . Как показывают наши оценки для ионов Al^{3+} и Na^+ , электронная плотность свободных ионов практически не отличается от электронной плотности этих ионов в сфере Ватсона. И наконец, в модели IV учтена и деформируемость, и поляризуемость ионов.

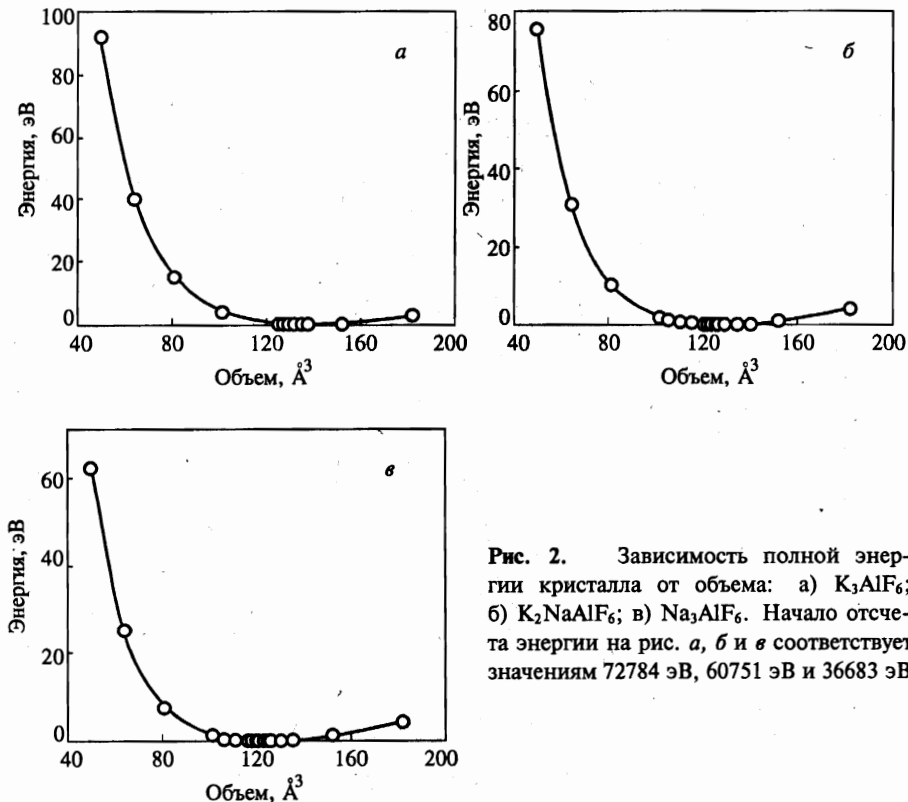


Рис. 2. Зависимость полной энергии кристалла от объема: а) K_3AlF_6 ; б) K_2NaAlF_6 ; в) Na_3AlF_6 . Начало отсчета энергии на рис. а, б и в соответствует значениям 72784 эВ, 60751 эВ и 36683 эВ

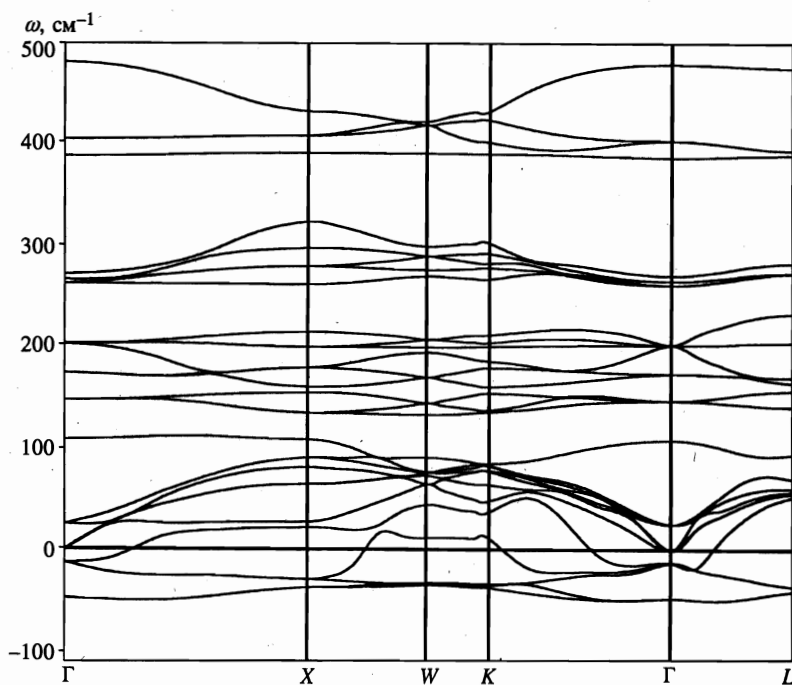


Рис. 3. Вычисленные дисперсионные кривые для кубического K_2NaAlF_6 . (Мнимые частоты указаны отрицательными значениями)

Результаты вычислений приведены на рис. 2–5 и в табл. 2–5. Равновесные значения параметров решетки определялись из минимума в зависимости полной энергии кристалла от объема (рис. 2). Параметры решетки вместе с экспериментальными значениями приведены в табл. 2. Для всех трех материалов вычисленные параметры решетки в пределах двух процентов согласуются с экспериментальными данными. Значения радиусов сфер Ватсона для иона K^+ и F^- , найденные из минимума полной энергии, равны соответственно 2.0 а.е. и 2.2–2.3 а.е. В табл. 2 приведены вычисленные значения поляризуемостей ионов и высокочастотных диэлектрических проницаемостей рассматриваемых материалов. Там же приведены экспериментальные величины ϵ_∞ . Как видно из этой таблицы, поляризуемости ионов фтора, вычисленные в приближении свободного иона и с учетом кристаллического окружения (в сфере Ватсона), существенно различаются, что, в свою очередь, приводит к различию в вычисленных значениях высокочастотной диэлектрической проницаемости для всех трех материалов.

Вычисленные дисперсионные кривые частот колебаний решетки для трех соединений показаны на рис. 3–5. Чтобы не загромождать рисунки, мы привели на них результаты вычислений только в модели IV, поскольку качественные зависимости $\omega(\mathbf{q})$ для всех четырех моделей не различаются, а количественные различия в частотах колебаний решетки, вычисленных в моделях I–IV, показаны в табл. 3–5, где приведены значения предельных частот колебаний ($q = 0$). Как видно из рис. 3–5 и табл. 2–4, во всех обсуждаемых соединениях имеются мнимые частоты колебаний решетки, что свидетельствует о структурной нестабильности кубической фазы в этих материалах. Следует

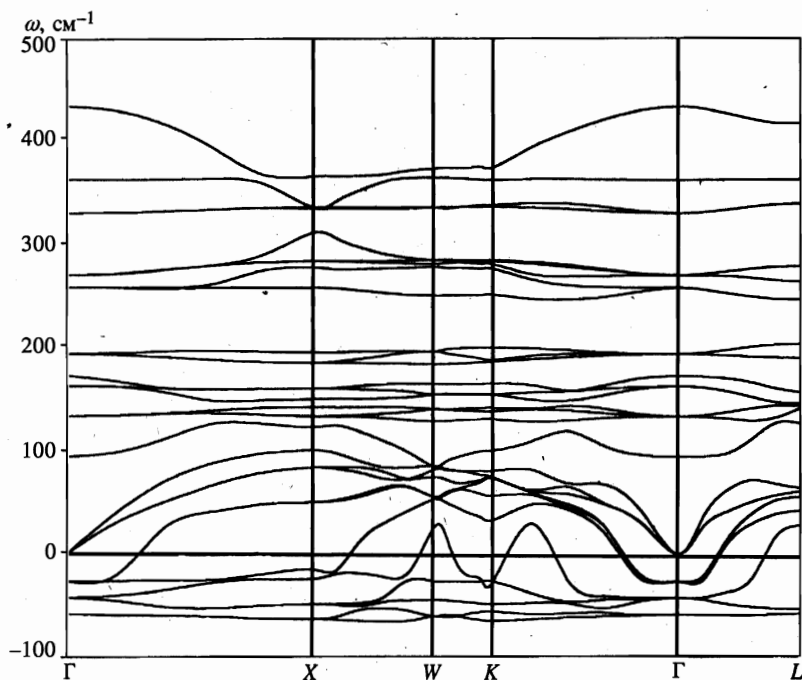


Рис. 4. Вычисленные дисперсионные кривые для кубического K_3AlF_6 . (Мнимые частоты указаны отрицательными значениями)

подчеркнуть, что нестабильные моды занимают все фазовое пространство в зоне Бриллюэна. В кристаллах K_3AlF_6 и Na_3AlF_6 нестабильность кубической структуры имеется во всех четырех моделях. В кристалле K_2NaAlF_6 только в модели деформированного иона без учета поляризуемости кубическая фаза стабильна при нулевой температуре. Как видно из табл. 3–5, учет поляризуемости ионов во всех обсуждаемых соединениях приводит к уменьшению почти всех частот колебаний решетки, увеличению числа нестабильных мод и к заметному уменьшению расщепления продольных и поперечных частот колебаний полярных мод.

Из рис. 3–5 и табл. 3–5 видно, что в рассматриваемых соединениях кубическая фаза наиболее нестабильна в кристалле Na_3AlF_6 и наиболее стабильна в K_2NaAlF_6 . Этот вывод качественно согласуется с результатами экспериментальных исследований структурных фазовых переходов в этих кристаллах [9]. Установлено, что температура фазового перехода в Na_3AlF_6 значительно превышает температуру перехода в K_3AlF_6 , а в кристалле K_2NaAlF_6 фазовых переходов до температур жидкого азота не обнаружено.

В центре зоны Бриллюэна имеются три типа нестабильности кубической структуры. Сегнетоэлектрическая нестабильность, связанная с поперечными колебаниями полярной моды T_{1u} . В этой моде все атомы в элементарной ячейке смещаются из положений равновесия кубической фазы. Сегнетоэлектрические фазовые переходы в галогенных кристаллах со структурой эльпасолита, насколько нам известно, экспериментально не наблюдались. Другая нестабильность связана с трехкратно вырожденной модой T_{1g} .

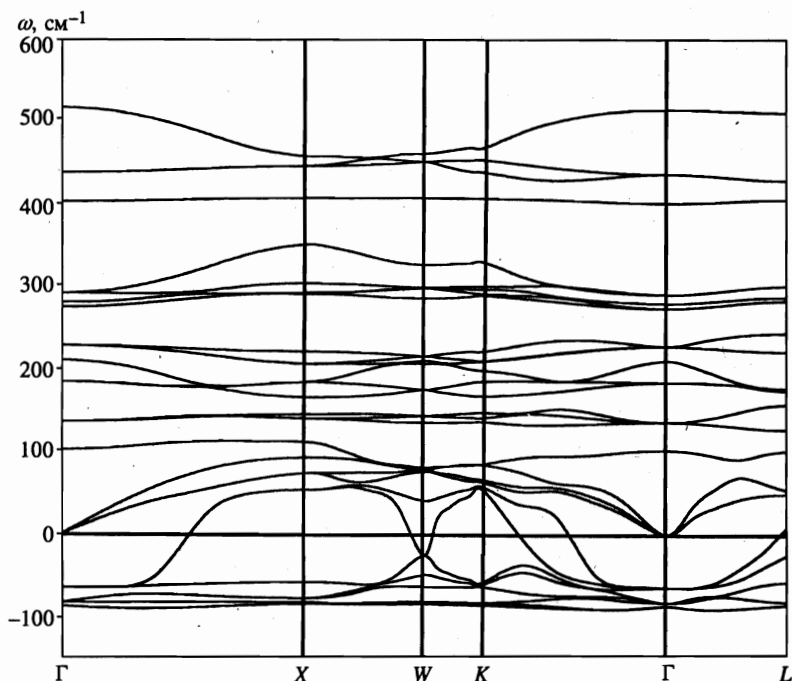


Рис. 5. Вычисленные дисперсионные кривые для кубического Na_3AlF_6 . (Мнимые частоты указаны отрицательными значениями)

В этой моде из положений равновесия смещаются только четыре атома фтора, и эти смещения приводят к повороту октаэдра AlF_6 как целого (см. табл. 1). Наконец, третий тип неустойчивости связан с трехкратно вырожденной модой T_{2g} . В одном из собственных векторов этой моды смещения атомов приводят к повороту октаэдра AlF_6 вокруг пространственной диагонали с одновременным смещением атомов калия (натрия), расположенных на этой диагонали навстречу друг другу. Следует отметить, что в колебательном спектре рассматриваемых кристаллов имеется еще стабильная мода с той же симметрией T_{2g} (см. табл. 3–5).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в этой работе в рамках достаточно простой неэмпирической модели ионного кристалла вычислены статические и динамические свойства трех кристаллов со структурой эльпасолита. Вычисленные равновесные значения параметров решетки и диэлектрической проницаемости находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. К сожалению, мы не можем провести сравнения вычисленных частот колебаний решетки с результатами измерений, так как такие измерения для рассматриваемых кристаллов, по-видимому, не проводились. Полученные нами результаты о неустойчивости кубической структуры и о наличии неустойчивых мод в большом фазовом пространстве зоны Бриллюэна являются, по-видимому, общими для кристаллов с данной структурой.

Таблица 2

Равновесные значения параметров решетки, поляризуемости ионов и высокочастотные диэлектрические проницаемости

Кристалл	Модель	$a_0, \text{Å}$		Поляризуемости, Å^3					ϵ_∞		
		Рас.	Экс.	$\alpha_{K'}$	α_K	α_{Na}	α_{Al}	α_F	Рас.	Экс.	
K_2NaAlF_6	I	8.12	8.11[9]								1.79[9]
	II	8.12			0.696	0.122	0.034	1.123	2.27		
	III	7.94									
	IV	7.94			0.836	0.122	0.034	0.720	1.80		
K_3AlF_6	I	8.20	8.38[9]								1.80[9]
	II	8.20		0.696	0.696		0.034	1.123	2.23		
	III	8.12									
	IV	8.12		0.726	0.836		0.034	0.749	1.86		
Na_3AlF_6	I	8.09	7.95[10]								1.78[9]
	II	8.09				0.122	0.034	1.123	2.05		
	III	7.86									
	IV	7.86				0.122	0.034	0.720	1.61		

Таблица 3

Предельные частоты колебаний ($q = 0$) K_2NaAlF_6

ω_i (см^{-1})	Вырождение	Тип колебания	Модели			
			I	II	III	IV
ω_1^L	1	T_{1u}	537.9	435.7	558.5	478.6
ω_2^T	2	T_{1u}	399.3	380.2	427.5	403.2
ω_3	1	A_{1g}	394.9	268.9	456.4	386.6
ω_4^L	1	T_{1u}	299.5	194.9	359.4	270.5
ω_5^T	2	T_{1u}	279.1	194.8	356.6	265.5
ω_6	2	E_g	227.5	226.8	268.0	261.4
ω_7^L	1	T_{1u}	197.9	176.0	213.5	202.5
ω_8	3	T_{2g}	264.7	148.0	308.6	202.1
ω_9^T	2	T_{1u}	150.3	146.0	178.8	173.6
ω_{10}	3	T_{2u}	117.8	96.3	166.0	146.8
ω_{11}^L	1	T_{1u}	124.0	102.9	120.8	108.3
ω_{12}	3	T_{1g}	37.7i	37.7i	30.2	25.1
ω_{13}	3	T_{1u}	0.0	0.0	0.0	0.0
ω_{14}	3	T_{2g}	88.8	73.5i	70.7	12.1i
ω_{15}^T	2	T_{1u}	87.8	46.7i	61.1	47.0i

Таблица 4

Предельные частоты колебаний ($q = 0$) K_3AlF_6

ω_i (см^{-1})	Вырождение	Тип колебания	Модели			
			I	II	III	IV
ω_1^L	1	T_{1u}	489.9	385.0	517.8	432.8
ω_2^T	2	T_{1u}	297.8	381.3	329.4	349.5
ω_3	1	A_{1g}	377.5	268.6	432.9	361.4
ω_4^L	1	T_{1u}	314.8	247.9	352.2	269.8
ω_5^T	2	T_{1u}	305.4	241.5	350.1	269.7
ω_6	2	E_g	229.4	229.1	260.6	257.7
ω_7^L	1	T_{1u}	175.5	143.8	188.9	172.3
ω_8	3	T_{2g}	249.0	150.6	287.6	193.8
ω_9^T	2	T_{1u}	166.6	143.8	171.3	162.4
ω_{10}	3	T_{2u}	109.9	93.1	148.4	132.8
ω_{11}^L	1	T_{1u}	117.2	74.8	112.5	94.2
ω_{12}	3	T_{1g}	31.6i	31.6i	24.7i	26.6i
ω_{13}	3	T_{1u}	0.0	0.0	0.0	0.0
ω_{14}	3	T_{2g}	66.2	85.1i	53.5	42.3i
ω_{15}^T	2	T_{1u}	58.8	69.6i	38.8	58.2i

Таблица 5

Предельные частоты колебаний ($q = 0$) Na_3AlF_6

ω_i (см^{-1})	Вырождение	Тип колебания	Модели			
			I	II	III	IV
ω_1^L	1	T_{1u}	487.9	380.1	579.3	513.5
ω_2^T	2	T_{1u}	349.5	305.3	454.1	435.9
ω_3	1	A_{1g}	335.6	215.6	480.6	400.8
ω_4^L	1	T_{1u}	257.7	191.9	372.9	280.2
ω_5^T	2	T_{1u}	248.4	190.0	366.0	274.0
ω_6	2	E_g	151.0	149.0	294.1	291.0
ω_7^L	1	T_{1u}	171.5	154.5	221.6	210.4
ω_8	3	T_{2g}	258.3	170.3	314.5	227.9
ω_9^T	2	T_{1u}	123.2	114.4	188.7	184.3
ω_{10}	3	T_{2u}	98.8	85.2	147.4	135.6
ω_{11}^L	1	T_{1u}	70.3	34.0	116.7	101.9
ω_{12}	3	T_{1g}	57.6i	58.5i	81.9i	82.1i
ω_{13}	3	T_{1u}	0.0	0.0	0.0	0.0
ω_{14}	3	T_{2g}	81.6i	95.3i	80.9i	64.4i
ω_{15}^T	2	T_{1u}	90.7i	96.4i	58.1i	86.4i

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты 97-02-16277 и 96-15-96700) за финансовую поддержку работы. Мы благодарны О. В. Иванову и Е. Г. Максиму за возможность использования их программ расчета полной энергии и поляризуемости ионов.

Литература

1. W. Bührer and H. U. Güdel, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 3809 (1987).
2. О. В. Иванов, Е. Г. Максимов, *ЖЭТФ* **108**, 1841 (1995).
3. M. Couzi, S. Khairoun, and A. Tressand, *Phys. Stat. Sol.* **98(a)**, 423 (1986).
4. A. A. Maradudin and V. Vosko, *Rev. Modern Phys.* **40**, 1 (1968).
5. О. В. Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп*, АН УССР, Киев (1961).
6. V. Nüsslein and U. Schröder, *Phys. Stat. Sol.*, **21**, 309 (1967).
7. A. Chizmeshya, F. M. Zimmermann, R. A. LaViolette, and G. H. Wolf, *Phys. Rev.* **50**, 15559 (1994).
8. D. A. Liberman, D. T. Cromer, and J. J. Waber, *Comput. Phys. Comm.* **2**, 107 (1971).
9. *Минералы*, Справочник, т. 2, АН СССР, Москва (1963).
10. H. Bode and E. Voss, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **200**, 1 (1957).