

*На правах рукописи*

**НАЗИПОВ Дмитрий Валерьевич**

**ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ,  
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И УПРУГИХ СВОЙСТВ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ  
КРИСТАЛЛОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ ПОДРЕШЕТКОЙ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,  
**Никифоров Анатолий Елеферьевич**

Официальные оппоненты: **Мостовщикова Елена Викторовна**,  
доктор физико-математических наук, ФГБУН  
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева  
Уральского отделения Российской академии  
наук, г. Екатеринбург, ведущий научный сотрудник  
лаборатории магнитных полупроводников;

**Юшина Ирина Дмитриевна**,  
кандидат химических наук, ФГАОУ ВО «Южно-  
Уральский государственный университет (наци-  
ональный исследовательский университет)», г.  
Челябинск, научный сотрудник лаборатории  
многомасштабного моделирования многокомпо-  
нентных функциональных материалов Научно-  
образовательного центра «Нанотехнологии»

Ведущая организация: Институт физики им. Л.В. Киренского Сибир-  
ского отделения Российской академии наук –  
обособленное подразделение ФГБУН «Феде-  
ральный исследовательский центр «Краснояр-  
ский научный центр Сибирского отделения Рос-  
сийской академии наук», г. Красноярск

Защита состоится «26» апреля 2019 г. в 15:00 ч на заседании диссертационно-  
го совета Д **212.285.02** на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: г. Екатеринбург,  
ул. Мира, д. 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=287877>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Изучение кристаллических соединений с низкой симметрией является сложной и трудоемкой задачей как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения. При экспериментальном исследовании динамики решетки кристаллов с большим числом колебательных степеней свободы для идентификации спектральных линий необходимо проводить множество измерений спектров комбинационного рассеяния света (КРС), инфракрасных спектров (ИК) в широком диапазоне температур, при различных поляризациях и геометриях рассеяния. Среди кристаллов широко известны соединения силикатов и алюмосиликатов, характеризующиеся сложным химическим составом и строением, а многие из них имеют низкую симметрию кристаллической решетки. Данные соединения составляют большую часть массы земной коры, а также достаточную часть промышленной продукции. В последнее время открываются новые сферы применения и, в ряде случаев, силикаты заменяют металлы [1, 2]. Среди низкосимметричных силикатов известны соединения пиро- и оксиортосиликатов ( $R_2Si_2O_7$  и  $R_2SiO_5$ ,  $R$  – редкоземельный ион). Допированные редкоземельными ионами, данные кристаллы используются в качестве сцинтилляторов, лазерных материалов, имеют подходящие параметры для использования в позитронно-эмиссионной томографии, при геофизическом исследовании нефтяных скважин, а также для использования в условиях космоса [3, 4, 5, 6, 7]. Кроме того, оксиортосиликаты исследуются как керамики с низкой теплопроводностью. Так, например, оксиортосиликат лютеция  $Lu_2SiO_5$ , который обладает высокой стабильностью в высокотемпературной фазе и устойчивостью к водяному пару, является перспективным кандидатом для применения в качестве термобарьерного покрытия [8]. Несмотря на наличие множества экспериментальных работ, посвященных изучению соединений на основе силикатов, подробные экспериментальные исследования колебательных спектров самих оптических матриц  $Lu_2Si_2O_7$ ,  $Lu_2SiO_5$  проведены относительно недавно [9, 10]. Из теоретических исследований в литературе присутствуют только полуэмпирические модельные расчеты частот колебаний решетки некоторых силикатов и пироаниона  $[Si_2O_7]^{6-}$ . Из всего ряда редкоземельных силикатов расчеты упругих свойств проведены только для  $Lu_2Si_2O_7$  и  $Lu_2SiO_5$  [6, 11]. Также среди кристаллических оксидов активно исследуется соединение  $BiMnO_3$  как возможный мультиферроик. В магнитоупорядоченной фазе данный кристалл имеет сильно искаженную кристаллическую структуру перовскита моноклинной симметрии. В связи со сложностями исследования низкосимметричных кристаллов оптическими методами, долгое время не было установлено, что данный кристалл имеет центросимметричную структуру [12, 13], а также не проведено подробного экспериментального исследования колебательных спектров.

Таким образом, является актуальным провести первопринципное исследование кристаллической структуры, колебательных спектров и упругих свойств низкосимметричных кристаллических оксидов, таких как пиро- и оксиортосиликаты, а также манганит висмута. В настоящее время активно развиваются первопринципные подходы, которые позволяют за разумное время и с хорошей точностью рассчитывать свойства сложных систем.

**Степень разработанности темы.** В течение последних двадцати лет количество публикаций в области первопринципных расчетов экспоненциально растет [14]. Благодаря технологическому прогрессу, вычислительные мощности стали более доступными и, вместе с развитием методов, это позволило из первых принципов рассчитывать свойства сложных систем при разумных затратах вычислительных ресурсов. Тем не менее, в настоящее время в научной печати не так часто встречаются первопринципные расчеты кристаллической структуры и динамики решетки низкосимметричных кристаллов. При исследовании кристаллов с редкоземельной подрешеткой также возникают трудности из-за необходимости учитывать взаимодействие большого количества электронов, что, без использования дополнительных приближений, связано с затратами огромного количества вычислительных ресурсов. В области первопринципных расчетов, основанных на теории функционала плотности, важно описывать экспериментальные данные комплексным образом, то есть в единой модели достигать хорошего согласия по свойствам кристаллической решетки, а также по электронным, магнитным свойствам системы. На сегодняшний день существует огромное количество функционалов, которые разрабатываются для описания тех или иных свойств молекул и периодических систем, и являются как полученными из полностью теоретических соображений, так и с использованием полуэмпирических параметров [14, 15].

**Целью данного исследования** является в комплексном первопринципном подходе описать и дополнить экспериментальные данные по кристаллической структуре, динамике решетки и упругим свойствам сложных ионно-ковалентных кристаллов с низкой симметрией  $R_2Si_2O_7$ ,  $R_2SiO_5$  ( $R$  – редкоземельный ион) и  $BiMnO_3$ ; установить влияние редкоземельной подрешетки в кристаллах на колебательные и упругие свойства.

#### **Поставленные задачи:**

1. Рассчитать параметры кристаллической структуры, спектр фундаментальных колебаний и упругие свойства пироксиликата лютеция  $Lu_2Si_2O_7$ . Провести анализ колебательного спектра, определить типы колебаний по собственным векторам смещений и участвующие в них ионы, используя метод изотопического замещения.

2. Рассчитать параметры кристаллической структуры, колебательные спектры и упругие свойства оксиортосиликата лютеция  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ . Проанализировать колебательные спектры и провести идентификацию колебаний.

3. Провести расчет параметров кристаллической структуры, колебательных спектров ряда оксиортосиликатов  $R_2\text{SiO}_5$  ( $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ). Рассчитать упругие постоянные и модули, твердость, коэффициент Пуассона, параметры анизотропии. Оценить скорости звука, температуру Дебая и высокотемпературную теплопроводность.

4. Рассчитать кристаллическую структуру и спектр фундаментальных колебаний монокристалла  $\text{BiMnO}_3$ , провести идентификацию спектра, определить типы и участвующие в колебаниях ионы, используя метод изотопического замещения.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые в рамках первопринципного подхода рассчитан спектр комбинационного рассеяния света (КРС)  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , результаты подтверждают идентификацию спектра, полученную в работе [9] из экспериментальных данных.

2. Впервые в рамках первопринципного подхода рассчитан спектр КРС оксиортосиликата лютеция  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , подтверждены и дополнены экспериментальные данные, полученные в работе [10].

3. Впервые в рамках первопринципного подхода рассчитаны спектры КРС ряда оксиортосиликатов  $R_2\text{SiO}_5$  ( $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ), рассчитаны упругие модули и предсказаны параметры упругих свойств, акустические параметры и коэффициент теплопроводности.

4. Впервые в рамках первопринципного подхода рассчитаны спектры ИК и КРС монокристалла  $\text{BiMnO}_3$ , предложена идентификация спектров.

**Теоретическая и практическая значимость.** Расчеты кристаллической структуры, колебательных спектров, а также упругих и магнитных свойств полезны при интерпретации экспериментальных данных, позволяют дополнить результаты и, в ряде случаев, избавить от необходимости проведения огромного количества экспериментальных процедур. Особенно актуально моделирование на уровне первых принципов, не требующее полуэмпирических параметров для расчета. Разработанный подход может быть применен в дальнейшем для расчета свойств других силикатов и изоструктурных соединений.

**Методология и методы исследования.** Расчеты проводились в программном пакете CRYSTAL [16], предназначенном для расчета периодических структур, разработанном в Университете Турина (Италия). Методы, реализованные в данном пакете, основаны на теории функционала плотности и приближении кристаллических орбиталей, представленных как линейная комбинация атомных орбиталей (КО ЛКАО) с использованием гибридных функционалов, позволяющих учесть корреляции, а также

нелокальное обменное взаимодействие в формализме Хартри-Фока. Ионы Si и O описывались полноэлектронными базисными наборами гауссова типа. Взаимодействие внутренних оболочек редкоземельных ионов и висмута, вплоть до  $4f$ , с внешними описывалось псевдопотенциалами в рамках модели « $4f$ -in-core» [17], а внешние оболочки описывались валентными базисными наборами. Все базисные наборы были предварительно оптимизированы из условия минимума энергии.

Для расчетов использовались вычислительные мощности кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем ИЕНиМ УрФУ, а также кластера «УРАН» ИММ УрО РАН.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Показана возможность описания в единой первопринципной модели структурных, колебательных и упругих свойств низкосимметричных кристаллов с редкоземельной подрешеткой  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ .

2. Впервые рассчитан спектр КРС  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  и предложена возможность новой интерпретации экспериментального спектра.

3. Из первых принципов предсказаны параметры упругих свойств ряда оксиортосиликатов  $R_2\text{SiO}_5$  ( $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ). Показано, что возможными кандидатами на минимальную теплопроводность среди оксиортосиликатов являются кристаллы  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Pr}_2\text{SiO}_5$ .

4. При исследовании монокристалла  $\text{ViMnO}_3$  в едином первопринципном подходе получена величина магнитного момента, предложена идентификация спектра КРС и инфракрасного спектра, а также воспроизведено наличие дипольного момента в подрешетке ионов висмута.

**Достоверность** результатов работы обеспечивается использованием известных, хорошо апробированных методов расчета, проверенного программного обеспечения, а также их согласованностью с экспериментальными данными комплексного характера.

**Апробация результатов.** Результаты были представлены на 9 международных и всероссийских конференциях: «XXIII International Symposium on the Jahn-Teller Effect» (Эстония, Тарту, 2016); «7th International Workshop on Photoluminescence in Rare Earth: Photonic materials and devices» (Италия, Рим, 2017); XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (Екатеринбург, 2018); XVI International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its application» (Казань, 2016); «XXV Съезд по спектроскопии» (Троицк, 2016); Международный симпозиум «Магнитный резонанс: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (Казань, 2016); «V Школа по физике поляризованных нейтронов» (Санкт-Петербург, 2016); «XIII Российская конференция по физике полупроводников» (Екатеринбург, 2017); «XXII

Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников» (Екатеринбург, 2018).

**Публикации и личный вклад автора.** Основные результаты представлены в 13 публикациях: 4 статьи в журналах, индексируемых в международных базах (Scopus, Web of Science), 9 тезисов в сборниках конференций. Все первопринципные расчеты в программном пакете CRYSTAL, оптимизация процесса вычислений, а также обработка полученных результатов выполнены непосредственно автором. Постановка цели, задач исследования и обсуждение результатов выполнены совместно с научным руководителем, профессором А.Е. Никифоровым. Тексты публикаций в рецензируемых журналах, а также доклады на международных и всероссийских конференциях были подготовлены непосредственно автором, с обсуждением с научным руководителем и соавторами. Диссертационная работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем ИЕНиМ УрФУ и в отделе оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ ФПМ УрФУ при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00437 мол\_а (соисполнитель)), Министерства образования и науки РФ (проект № 3.571.2014/К), Правительства РФ (контракт № 02.А03.21.0006, постановление № 211).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка сокращений/обозначений и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 95 страницах, включая 17 рисунков, 23 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 84 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертации описываются используемые методы расчета. Основные результаты работы были получены в программном пакете CRYSTAL [16], который предназначен для нахождения основного состояния, расчета спектра фундаментальных колебаний, упругих постоянных и других свойств периодических систем. Методы, реализованные в CRYSTAL, основаны на теории функционала плотности (ТФП, DFT – Density Functional Theory) и методе Хартри-Фока (ХФ), при этом моделирование ионов осуществляется в приближении КО ЛКАО и приближении псевдопотенциала. Важное значение имеет вид обменно-корреляционного функционала (гамильтониана), обменная энергия может рассчитываться в различных приближениях. Несмотря на достоинства метода Хартри-Фока, одним из его главных недостатков является невозможность учета корреляции. Расчет обменной энергии в рамках теории

функционала плотности, с использованием приближения локальной плотности (LDA – Local Density Approximation) или приближения обобщенного градиента (GGA – Generalized Gradient Approximation) дает возможность учитывать корреляционное взаимодействие электронов. В последнее время все большую популярность обретают так называемые гибридные функционалы, в которых обменная энергия рассчитывается не только методом ТФП, но и в формализме Хартри-Фока. Использование гибридных ТФП\ХФ функционалов позволяет с одной стороны учесть нестационарную корреляцию, а с другой – избавиться от проблемы самодействия в ТФП, а также учесть нелокальный ХФ вклад в обменное взаимодействие.

**Вторая глава** посвящена исследованию пиросиликата лютеция  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . В данной главе исследованы кристаллическая структура, спектр комбинационного рассеяния света и упругие свойства  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [A1]. Это соединение известно, как хорошая оптическая матрица, ярким примером использования которой является допированный церием кристалл  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  [3]. В работе [18] экспериментально измерены спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света пиросиликатов  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , но в полученном спектре КРС  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  были идентифицированы не все линии. Впервые полную идентификацию колебаний решетки пиросиликата лютеция и внутренних колебаний пироаниона  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  провели авторы работы [9], ими были исследованы экспериментальные спектры комбинационного рассеяния в широком диапазоне температур 20–2173 К в различных поляризациях.

Пиросиликат  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  имеет моноклинную структуру торвейтита, пространственная группа  $C2/m$  № 12,  $Z = 2$ . С использованием метода, описанного в главе 1, рассчитаны параметры кристаллической структуры  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ : постоянные решетки, координаты ионов в ячейке и длины связей между ионами. Несмотря на низкую симметрию кристалла, использованный первопринципный метод позволил получить результаты, согласующиеся с экспериментом с максимальным отклонением в 1% [A1]. Рассчитанные и экспериментальные [19] (в скобках) значения параметров решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  равны 6.832 (6.762), 8.940 (8.835), 4.757 (4.711) Å, соответственно, угол  $\beta = 101.97^\circ$  (101.99°). Расчеты проводились с функционалом WC1LYP. Для описания ионов  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$  были использованы полноэлектронные базисы гауссова типа [20]. Редкоземельный ион  $\text{Lu}^{3+}$  описывался псевдопотенциалом, доступным на электронном ресурсе [21]. В данном псевдопотенциале в ядро включены внутренние электронные оболочки вплоть до  $4f$ , что позволило значительно сократить затраты вычислительных ресурсов.

Спектр фундаментальных колебаний в центре первой зоны Бриллюэна пиросиликата лютеция имеет следующий набор мод:

$$\Gamma = (8A_g + 7B_g)^{\text{KPC}} + (6A_u + 9B_u)^{\text{ИК}} + (A_u + 2B_u)^{\text{Акуст}} \quad (1)$$



В спектре 33 колебательные моды, из которых 3 акустические, 15 активны в спектре КРС и характеризуются четными неприводимыми представлениями  $A_g$  и  $B_g$ , а оставшиеся 15 мод, соответствующие нечетным представлениям  $A_u$  и  $B_u$ , активны в ИК спектре. В настоящей работе получен полный набор колебательных мод, их частоты и интенсивности в спектре комбинационного рассеяния света  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [A1]. Результаты расчета частот приведены в таблице 1. Также определены участвующие в колебаниях ионы по рассчитанным собственным векторам колебаний и методом изотопического замещения.

Полученные значения частот хорошо согласуются с данными эксперимента, проведенного при  $T = 20$  К [9], максимальное отклонение составляет 5% в области низкочастотных и меньше 2% в области высокочастотных колебаний. Интенсивности линий рассчитаны для длины волны излучения источника возбуждения 488.0 нм и  $T = 20$  К, что соответствует эксперименту.

На рисунке 1 изображены экспериментальные и рассчитанные спектры КРС в двух поляризациях –  $xu$  и  $yu$ . Сложной задачей, с экспериментальной точки зрения, являлось различить близко лежащие моды (дублеты) № 6, 7 и № 14, 15. Расчеты осуществляются для идеального кристалла, рамановский тензор

рассчитывается без влияния условий эксперимента и эффекта двулучепреломления, который затрудняет разделение  $A_g$  и  $B_g$  колебаний на экспериментальном спектре. Кроме того, трудно идентифицировать линии, обладающие слабой интенсивностью. Авторам работы [9] удалось различить моду № 3, которая отсутствует в [18], согласно расчету она имеет в 300 раз меньшую интенсивность, чем наиболее интенсивная мода № 8. Также в работах [9] и [18] различаются предложенные идентификации линий в высокочастотной области. Результаты расчета, полученные в настоящей работе, согласуются с уточнениями, сделанными авторами работы [9].

Таблица 1 – Частоты фононных мод, активных в спектре КРС  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и участвующие в колебаниях ионы. (в скобках приведены экспериментальные данные [9])

№	Неприводимое представление	Частота, $\text{см}^{-1}$	Участвующие ионы
1	$B_g$	95(95)	Lu
2	$A_g$	157(150)	Lu
3	$B_g$	171(163)	Lu
4	$B_g$	207(204)	O3
5	$A_g$	285(285)	O2, O3
6	$B_g$	367(373)	O2
7	$A_g$	376(376)	O2
8	$B_g$	428(422)	O3
9	$A_g$	444(441)	O3
10	$A_g$	493(490)	Si, O3
11	$B_g$	528(527)	O2
12	$A_g$	675(672)	Si
13	$A_g$	931(927)	Si, O1, O3
14	$A_g$	963(955)	Si, O2
15	$B_g$	941(959)	Si, O3

Методом изотопического замещения определены участвующие в колебаниях ионы. Рассчитаны пять новых спектров, с заменой каждого иона симметрично неэквивалентной позиции на изотоп с большей массой на ~10%. Результаты расчета не сравниваются с реальными экспериментами по изотопическому замещению, целью данной процедуры является качественное определение степени участия в колебаниях ионов каждой неэквивалентной позиции. Ион  $^{175}\text{Lu}$  заменялся на  $^{185}\text{Lu}$ ,  $^{28}\text{Si}$  – на  $^{31}\text{Si}$  и каждый из симметрично неэквивалентных кислородов  $^{16}\text{O}$  – на  $^{18}\text{O}$ . Согласно полученным данным, кислород O1, образующий мостиковую связь Si-O-Si в пироанионе  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ , задействован только в одном высокочастотном колебании  $A_g = 927 \text{ см}^{-1}$ , при том, что его смещения в этом колебании малы по сравнению с другими участниками колебания Si и O3. Низкочастотным модам с частотами меньше  $163 \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебания тяжелых ионов Lu, а ионы Si имеют наибольшую активность преимущественно в высокочастотных модах больше  $490 \text{ см}^{-1}$ .

Проведены расчеты значений модулей упругости пиросиликата лутеция  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . В работе [11] представлен первопринципный расчет упругих постоянных  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , авторы использовали программный пакет CASTEP, работающий в базе плоских волн и приближении локальной плотности. Экспериментальных данных по измерению упругих постоянных  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  в литературе не найдено, но присутствуют измерения величин, таких как модуль Юнга, модули сдвига и всестороннего сжатия, коэффициент Пуассона, которые можно рассчитать через упругие постоянные.

Таким образом, можно провести сравнение результатов двух первопринципных расчетов в различных моделях (Таблица 2), а также сравнить рассчитанные характеристики упругих свойств кристалла с измеренными экспериментально. В целом, результаты расчетов настоящей работы и проведенных авторами [11] хорошо согласуются, различие присутствует в предсказании знака константы  $C_{35}$ .

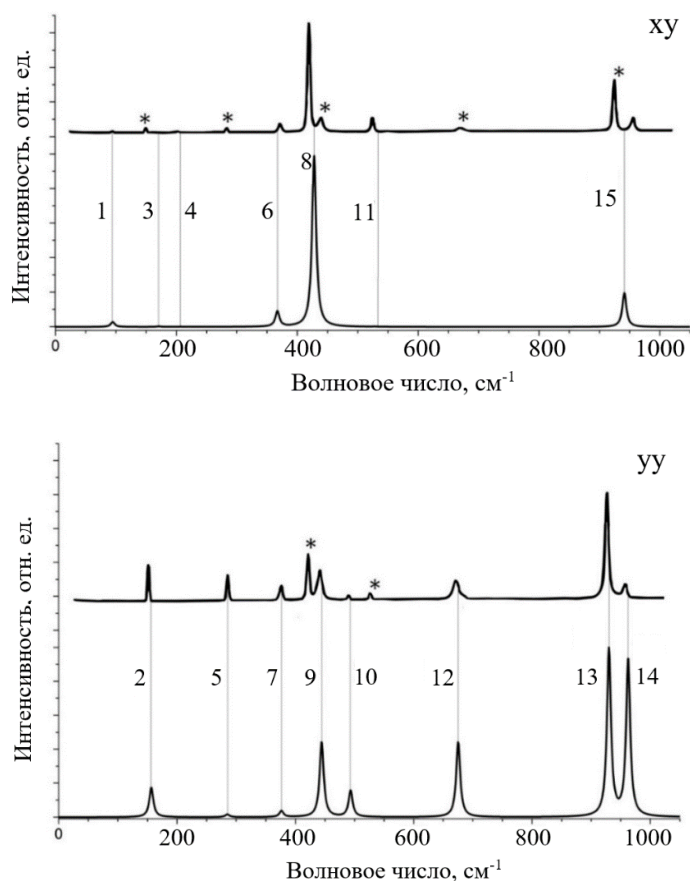


Рисунок 1 – Сравнение экспериментальных [9] (верхние) и рассчитанных в настоящей работе (нижние) спектров КРС, в поляризации ху и уу. Звездочками обозначены запрещенные в данной геометрии наблюдения линии.

Таблица 2 – Рассчитанные значения упругих постоянных $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , полученные в данной работе и рассчитанные авторами [11], ГПа.													
	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{15}$	$C_{23}$	$C_{25}$	$C_{35}$	$C_{46}$
Данная работа	327	227	223	88	98	87	96	116	-20	132	30	16	13
Расчет [11]	298	215	210	77	107	74	119	135	-24	118	42	-9	28

По методике усреднения Фойгта–Реусса–Хилла, для пиросиликата лютеция были рассчитаны параметры упругости, а также построена зависимость величины модуля Юнга от направления (Рисунок 2).

Экспериментальное значение модуля Юнга  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , измеренное при комнатной температуре, равно 178 ГПа [11], результат расчета настоящей работы 170 ГПа хорошо согласуется с данным значением. Также в хорошем согласии находятся значения модуля всестороннего сжатия 154 (153) ГПа, модуля сдвига 65 (68) ГПа и коэффициента Пуассона 0.316 (0.306). Параметры анизотропии всестороннего сжатия и сдвига  $A_B$ ,  $A_G$  для  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , рассчитанные в настоящей работе, равны 0.02 и 0.12, соответственно, а величина индекса упругой анизотропии  $A_U = 1.38$ . Таким образом, пиросиликат лютеция имеет значительную анизотропию упругих свойств, при этом определяющей является сдвиговая анизотропия  $A_G$ . Это также видно по зависимости модуля Юнга от направления (Рисунок 2). Для изотропного материала данное распределение имеет форму сферы. Отношение модуля сдвига к модулю всестороннего сжатия  $G/B$  для пиросиликата лютеция равно 0.42, что говорит о пластичности данного материала ( $G/B < 0.57$  [22, 23]). На пластичность  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  также указывает значение коэффициента Пуассона  $\mu = 0.32 > 0.26$ .

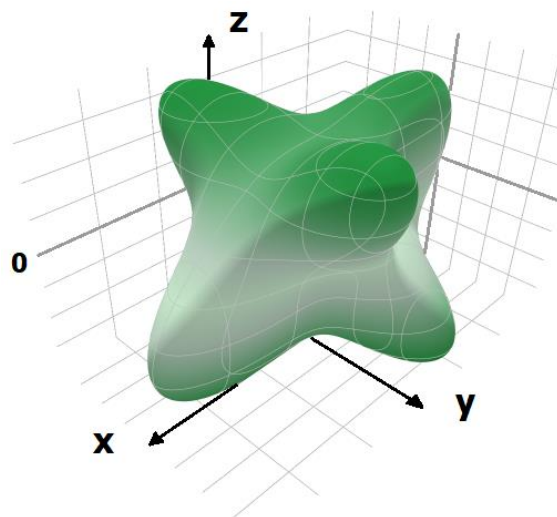


Рисунок 2 – Зависимость модуля Юнга от направления в кристалле  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , построенное по рассчитанным в данной работе значениям упругих модулей.

Рассчитанное значение твердости по Виккерсу равно  $H = 6.5$  ГПа и находится в хорошем согласии с экспериментом ( $7.0 \pm 0.3$  ГПа [11]). По полученным значениям модулей рассчитаны такие акустические характеристики, как продольная, поперечная и средняя скорости звука  $v_L$ ,  $v_T$ ,  $\langle v \rangle$ , а также рассчитана температура Дебая  $\theta_D$  и предсказана высокотемпературная (минимальная) теплопроводность  $k$  (Таблица 3).

Таблица 3 – Рассчитанные значения скоростей звука $v_L$ , $v_T$ , $\langle v \rangle$ в м/с, температуры Дебая $\theta_D$ в К (в скобках приведено экспериментальное значение [11]), коэффициента теплопроводности $k$ в Вт/м·К для $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Также приведена плотность кристалла $\rho$ в г/см <sup>3</sup>			
$v_L$	3270	$\rho$	6.041 (6.25)
$v_T$	6311	$\theta_D$	464 (470)
$\langle v \rangle$	3661	$k$	0.91

**Третья** глава посвящена исследованию структурных, колебательных и упругих свойств оксиортосиликатов. Монокристаллы оксиортосиликатов  $R_2\text{SiO}_5$ , где  $R$  – редкоземельный ион, активно исследуются в настоящее время как оптические матрицы и перспективные лазерные материалы. Допированные редкоземельными ионами, данные кристаллы используются в качестве детекторов гамма-лучей [5], а также в позитронно-эмиссионной томографии [4]. Ярким примером является оксиортосиликат лютеция  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ . Одной из отличительных особенностей кристаллов  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  является низкая теплопроводность. Множество работ посвящено исследованию  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , допированного церием ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ), который используется в различных целях, в том числе, в условиях космоса [7]. Так как структура оксиортосиликатов относится к моноклинной сингонии, исследование их оптических спектров является сложной задачей с экспериментальной точки зрения. Авторы работы [10] провели детальное экспериментальное исследование спектра комбинационного рассеяния света оксиортосиликата  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  в широком диапазоне температур 300–2300 К и предложили идентификацию спектра, в результате авторам удалось различить 42 из 48 линий в спектре кристалла  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ . Эти данные были получены впервые и имеют важность как для исследования оксиортосиликатов, так и для других силикатов, содержащих комплексы  $\text{SiO}_4$ . Кристаллы оксиортосиликатов также привлекли внимание исследователей как материалы, обладающие подходящими характеристиками для использования в качестве термобарьерных покрытий. Поиск керамик с низкой теплопроводностью является основной задачей для улучшения характеристик теплоизоляционных материалов. Основными признаками при качественном выявлении кандидатов на низкую теплопроводность являются разупорядоченная кристаллическая структура, неоднородная атомная связь и большой средний атомный вес [24]. Из редкоземельных силикатов изучены соединения  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ,  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и  $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , которые имеют высокую фазовую стабильность, низкий коэффициент теплового расширения и низкую теплопроводность [11, 25, 26, 27]. В недавней работе теоретически и экспериментально исследован  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , проведены измерения внутренней теплопроводности решетки и показано, что данный кристалл обладает очень низкой теплопроводностью [6].

Таким образом, целью данной главы является провести первопринципное исследование кристаллической структуры, спектра КРС и упругих свойств ряда оксиортосиликатов  $R_2\text{SiO}_5$  ( $R$  – редкоземельный ион), провести сравнение полученной идентификации спектра  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  с экспериментальными данными и для ряда оксиортосиликатов исследовать особенности кристаллической структуры, упругих свойств и изучить влияние редкоземельного иона на данные свойства.

Для исследования оксиортосиликатов был использован метод, показавший комплексное согласие с экспериментальными данными на схожем по структуре, хи-

мическому составу и типу связи монокристалле пиросиликата лютеция, описанный в главе 1. Были использованы те же полноэлектронные базисы и псевдопотенциал для описания ионов Si, O и Lu, которые указаны в главе 2. Были выбраны такие же параметры точности расчета интегралов.

Оксиортосиликаты кристаллизуются в два различных типа структуры, в зависимости от редкоземельного иона. Кристаллы с  $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$  имеют моноклинную структуру пространственной группы  $P2_1/c (C_{2h}^5)$  с  $Z = 4$  (структура А-типа). Вторая половина ряда  $R_2\text{SiO}_5$  ( $R = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$ ) имеет структуру -типа, пространственная группа  $C2/c$  № 15,  $Z = 4$ . В отличие от пиросиликата лютеция, в кристалле  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  тетраэдрические комплексы  $\text{SiO}_4$  являются изолированными. Кроме того, данный кристалл имеет «не связанные с кремнием» («non-silicon-bonded») свободные кислороды в позиции O5. Рассчитанные и экспериментальные [28] (в скобках) значения для параметров решетки  $a, b$  и  $c$  равны 14.246 (14.277), 6.704 (6.640), 10.320 (10.246) Å, соответственно, угол  $\beta = 121.74^\circ$  ( $122.224^\circ$ ) при этом максимальное различие составило 0.074 Å или менее 1% [A4].

Оксиортосиликат лютеция содержит четыре формульных единицы на ячейку, что равно 32 ионам. Таким образом, всего 96 фундаментальных колебаний. В центре первой зоны Бриллюэна спектр выглядит следующим образом [10]:

$$\Gamma = (24A_g + 24B_g)^{\text{КРС}} + (23A_u + 22B_u)^{\text{ИК}} + (A_u + 2B_u)^{\text{Акуст}} \quad (2)$$

Среди 48 нечетных мод три акустические,  $23A_u$  и  $22B_u$  являются ИК-активными. Спектр КРС состоит из 48 мод:  $24A_g$  и  $24B_g$ . В таблице 4 приведены результаты расчета частот мод, активных в спектре КРС, проведенного в настоящей работе, и сравнение с экспериментом. Спектр КРС для неполяризованного случая (Рисунок 3), рассчитанный с использованием подхода, описанного в главе 1, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Функционал WC1LYP, с помощью которого были получены основные результаты работы, имеет долю ХФ-обмена 16%. Были проведены расчеты другими известными гибридными функционалами B3LYP [16] и PBE0 [29], которые отличаются формой гамильтониана и долей обмена Хартри-Фока, равной 20% и 25%, соответственно. Показано, что расчет в различных гибридных функционалах приводит к незначительным изменениям и общему сдвигу частот в спектре. На рисунке 4 приведены частоты мод, которые соответствуют неприводимым представлениям  $A_g$  (a) и  $B_g$ , (b) и рассчитанные, используя различные функционалы. Так как на эксперименте были обнаружены все  $24A_g$  линии, возможно провести полное сравнение рассчитанных частот с экспериментальными.

Использованная первопринципная модель дает хорошее описание спектра комбинационного рассеяния света  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  [A4]. Расчет в различных гибридных функционалах приводит к незначительным изменениям и общему сдвигу частот в

спектре. Лучшее согласие с экспериментом как для параметров кристаллической структуры (максимальное отклонение меньше 2%), так и для колебательного спектра достигается при использовании функционала WC1LYP, который показал хорошие результаты и для пиросиликата лютеция (глава 2). Результаты расчета зонной структуры также показали хорошее согласие с экспериментом по величине запрещенной щели: расчетное значение 6.43 эВ, а полученное экспериментально 6.40 эВ [30]. Таким образом, можно говорить, что исследуемые свойства данного кристалла хорошо описываются использованной моделью. При более детальном рассмотрении, обнаружены различия с экспериментальными данными для мод, соответствующих неприводимому представлению  $A_g$ . Для анализа использованы данные, полученные методом изотопического замещения, а также рассчитанные собственные вектора колебаний.

Таблица 4 – Рассчитанные в данной работе и экспериментально полученные [10] частоты (в  $cm^{-1}$ ) КР-активных мод для  $Lu_2SiO_5$ .

Данная работа		Эксперимент		Данная работа		Эксперимент	
$A_g$	$B_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$	$B_g$
	74		74		352		363
80		80		372		379	
85		91		375		382	
	91	95	95	398			
	110	119			408		407
122		124		412		412	
	124			425		423	
133		138			449	432	440
142		144			520		
	145			530		522	
	151		152	545		547	
159		157			559		562
	169		177	566			
192		194			580		566
	193				593		593
	212		216	626		624	
215		220			885		883
223		233		894		893	
267		267			917		
	269		270	918		917	
	313			965		968	956
315		328		972			984
	337		345		998	1004	
350					1010		1007

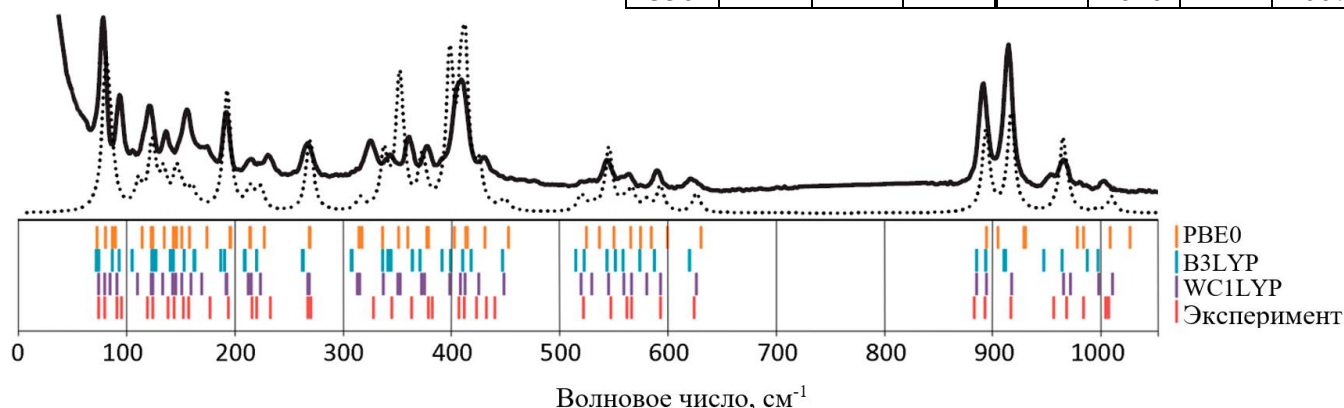


Рисунок 3 – Сравнение экспериментального и рассчитанного спектра КРС поликристалла  $Lu_2SiO_5$ . Спектр рассчитан используя различные гибридные функционалы (PBE0, B3LYP, WC1LYP). Сплошной линией показан экспериментальный спектр [10], измеренный при 300 К, а прерывистая линия — это рассчитанные интенсивности линий спектра КРС в функционале WC1LYP.



Для более детального рассмотрения результатов разделим спектр на четыре области (Рисунок 4).

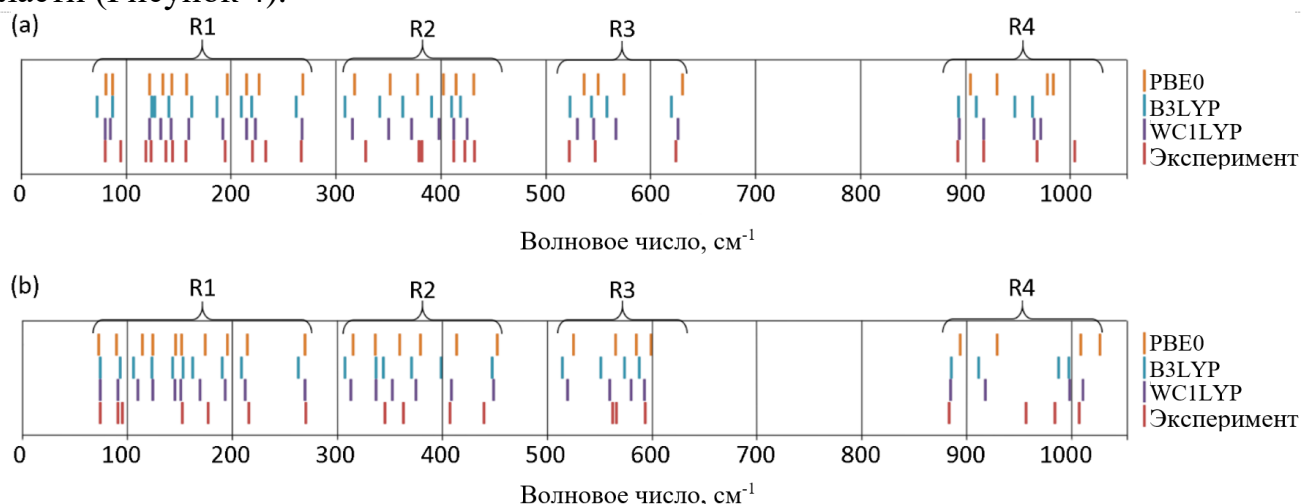


Рисунок 4 – Сравнение экспериментальных [10] и рассчитанных КРС-активных  $A_g$  (a) и  $B_g$  (b) мод  $Lu_2SiO_5$ . Представлены результаты расчетов различными функционалами. Спектр разделен на четыре области (с R1 по R4).

Низкочастотная область частот R1 (с 74 по 270  $cm^{-1}$ ) содержит моды, соответствующие колебаниям тетраэдров  $SiO_4$  (как целого), вращательного и трансляционного типа. В колебаниях в данной области задействованы тяжелые редкоземельные ионы, ион Lu1 оказывает основное влияние на моды с частотами до 200  $cm^{-1}$ , а Lu2 – вплоть до 270  $cm^{-1}$ . Свободный кислород O5 не вовлечен в колебания с частотами ниже 200  $cm^{-1}$  и имеет нулевой изотопический сдвиг. На экспериментальном спектре в данной области обнаружены 11  $A_g$  мод. В соответствии с расчетами настоящей работы, только 10  $A_g$  мод присутствует в данном диапазоне. Сопоставление мод показало, что обнаруженная на эксперименте мода  $A_g$  с частотой 119  $cm^{-1}$  выпадает из общей тенденции, при этом остальные частоты хорошо сопоставляются с расчетными.

Область частот R2 (с 313 по 449  $cm^{-1}$ ) также содержит преимущественно внешние колебания  $SiO_4$ , но можно видеть влияние свободного кислорода O5. Моды с более высокими частотами в данной области соответствуют внутренним колебаниям  $SiO_4$ . При сравнении с экспериментом можно видеть небольшие отклонения и занижение расчетных частот относительно экспериментальных значений.

В области средних частот R3 (с 519 по 626  $cm^{-1}$ ) содержатся моды, соответствующие внутренним колебаниям  $SiO_4$  ножничного и веерного типа. В данной области, как и в предыдущей, высока степень участия «не связанного с кремнием» кислорода O5. При сравнении с экспериментальным спектром видно хорошее согласие, но сравнение  $A_g$  мод показало, что в экспериментальном спектре отсутствует мода с частотой около 566  $cm^{-1}$  и всего три линии обнаружено на экспериментальном спектре против четырех, предсказанных в расчете.

В высокочастотной области R4 лежит 8 мод (с 884 по 1010  $\text{см}^{-1}$ ), которые соответствуют симметричным и антисимметричным валентным колебаниям комплексов  $\text{SiO}_4$ . Редкоземельные ионы и кислород O5 не оказывают влияния на моды в данной области и имеют нулевой изотопический сдвиг.

Для оксиортосиликата лютеция также рассчитаны упругие постоянные и модули, параметры анизотропии, коэффициент Пуассона и твердость. Проведена оценка скоростей звука, температуры Дебая, коэффициента теплопроводности и параметра Грюнайзена. Теми же авторами, которые провели исследования упругих свойств  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , были измерены некоторые параметры упругости и теплопроводность для  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , а также вычислены упругие постоянные в приближении LDA [6]. В таблице 5 приведено сравнение рассчитанных значений упругих постоянных в настоящей работе и рассчитанных в другой модели авторами [6].

Таблица 5 – Рассчитанные значения упругих постоянных $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ полученные в данной работе и рассчитанные авторами [6], ГПа.													
	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{15}$	$C_{23}$	$C_{25}$	$C_{35}$	$C_{46}$
Данная работа	247	260	159	81	81	55	97	104	-12	60	-2	22	8
Расчет [6]	232	191	214	47	91	65	53	98	13	46	-17	-20	10

Несмотря на различия в значениях некоторых упругих постоянных, рассчитанные характеристики упругих свойств находятся в хорошем согласии с экспериментом [6] (в скобках): модуль Юнга 167 (172) ГПа, модуль всестороннего сжатия 124 (113) ГПа, модуль сдвига 65 (71) ГПа, температура Дебая 422 (423) К, а также минимальный коэффициент теплопроводности 0.83 (0.84) Вт/м · К. Рассчитанное значение коэффициента Пуассона равно 0.276 (0.250). Кроме того, рассчитанные в настоящей работе значения скоростей звука, температуры Дебая совпадают с рассчитанными в работе [6] в пределах 3%.

Рассчитанные параметры анизотропии всестороннего сжатия  $A_B$  и анизотропии сдвига  $A_G$  для  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  равны 0.05 и 0.07, соответственно, а универсальный параметр анизотропии  $A_U = 0.83$ . Таким образом, по сравнению с пиросиликатом, оксиортосиликат лютеция имеет меньшую анизотропию сжатия и сдвига, при этом сдвиговая анизотропия имеет сравнимое значение с анизотропией всестороннего сжатия.

По зависимости модуля Юнга от направления в кристалле (Рисунок 5) также видно, что  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  имеют различные направления,

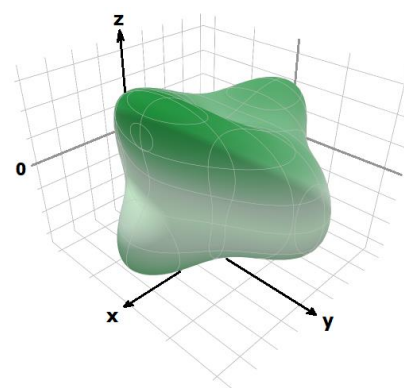


Рисунок 5 – Зависимость модуля Юнга от направления в кристалле  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , построенное по рассчитанным в данной работе значениям упругих модулей.



вдоль которых модуль Юнга принимает максимальное значение. В то же время, средние значения модуля Юнга у кристаллов  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  различаются незначительно (170 ГПа и 167 ГПа), также, как и модуль сдвига (65.4 ГПа и 64.6 ГПа, соответственно), а рассчитанное значение модуля всестороннего сжатия у  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  больше на 24%, чем у  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Соотношение модуля сдвига к модулю всестороннего сжатия  $G/B = 0.52$  у  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  близко к границе критерия пластичности ( $G/B < 0.57$ ). Коэффициент Пуассона  $\mu \sim 0.26$  также принимает значение, близкое к граничному по критерию пластичности. В сравнении с пироксиликатом, оксиортосиликат имеет большую твердость (8.5 ГПа против 6.5 ГПа), рассчитанное значение также хорошо согласуется с экспериментом ( $8.9 \pm 0.2$  ГПа [6]).

Таким образом, по сравнению с  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  является менее пластичным, но имеет большую твердость. Оба кристалла имеют примерно одинаковые средние значения модуля Юнга,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  обладает меньшей анизотропией сжатия и сдвига. Важно отметить, что теплопроводность  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  меньше на  $\sim 10\%$ , чем у  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , что делает его более привлекательным материалом для использования в качестве термобарьерного покрытия.

Рассчитаны параметры структуры ряда оксиортосиликатов  $R_2\text{SiO}_5$  ( $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ). Данные кристаллы кристаллизуются в два типа структуры, в зависимости от редкоземельного иона в кристаллической решетке. Оксиортосиликаты с ионами из первой половины лантаноидов  $R_2\text{SiO}_5$ , где  $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$ , кристаллизуются в моноклинную структуру пространственной группы  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^5$ ) (структура А-типа) с  $Z = 4$ , а кристаллы с ионами из второй половины  $R = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$  и  $\text{Y}$  имеют также моноклинную структуру, но характеризующуюся другой пространственной группой  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ ) с  $Z = 8$  (структура В-типа). По значениям постоянных решетки, результаты расчета структуры описывают уменьшение объема ячейки, соответствующее лантаноидному сжатию  $\text{La} - \text{Lu}$  при уменьшении ионного радиуса лантаноида. По результатам расчетов, одно из различий двух типов структур в том, что все значения длин связей  $R-O$  у кристаллов со структурой В-типа меньше, чем у кристаллов со структурой А-типа. Важно отметить, что длины связей  $\text{Si}-O$  в тетраэдре  $\text{SiO}_4$  практически не меняются по всему ряду соединений, изменения остаются в пределах сотых ангстрема, а для  $R_2\text{SiO}_5$  со структурой В-типа значения меняются в пределах тысячных ангстрема. Для пироксиликата лютеция  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , который имеет другую кристаллическую структуру, рассчитанные значения длин связей  $\text{Si}-O$  в пироанионе  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  также находятся в пределах 1.63–1.65 Å. Таким образом, можно говорить о слабом влиянии редкоземельной подрешетки на кремний-кислородные комплексы в структуре данных силикатов и сильной ковалентной связи между ионами  $\text{Si}$  и  $\text{O}$ .

Впервые рассчитаны частоты колебаний, активных в спектре КР для ряда оксиортосиликатов  $R_2SiO_5$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ ). В области низких частот до  $350\text{ см}^{-1}$ , где в колебаниях задействован редкоземельный ион, изменение частоты по ряду находится в пределах 5–10%, как для структуры А-типа, так и для В-типа. Но в данном диапазоне присутствуют моды, частота которых, согласно расчетам, практически не изменяется по ряду соединений. Для структуры В-типа в пределах нескольких обратных сантиметров меняется мода  $A_g \sim 194\text{ см}^{-1}$  и три моды  $B_g \sim 147, \sim 151$  и  $\sim 176\text{ см}^{-1}$ . Для структуры А-типа незначительно меняется частота только одной моды  $A_g \sim 176\text{ см}^{-1}$ .

Впервые рассчитаны упругие постоянные для ряда оксиортосиликатов  $R_2SiO_5$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ). Для всех соединений была использована одна первопринципная модель с одинаковыми значениями параметров сходимости. Для редкоземельных ионов были использованы псевдопотенциалы одного типа [21]. Ионы  $Si^{4+}$  и  $O^{2-}$  описывались полноэлектронными базисами, оптимизированными для  $Lu_2SiO_5$ .

Оценены значения модулей всестороннего сжатия, сдвига, модуля Юнга, а также коэффициента Пуассона и твердости по Виккерсу. По результатам расчетов, из оксиортосиликатов со структурой В-типа выделяются  $La_2SiO_5$  и  $Pr_2SiO_5$ , которые имеют значительно меньшие значения как модулей всестороннего сжатия и сдвига, так и модуля Юнга, по сравнению с  $Lu_2SiO_5$ . В среднем, значения всех модулей увеличиваются с ростом атомного номера редкоземельного иона. Расчеты показывают, что все соединения со структурой В-типа имеют примерно одинаковое значение коэффициента Пуассона и соотношения  $G/B$ , что говорит о одинаковой пластичности данных материалов.

Для оксиортосиликатов со структурой В-типа вычисленные значения модулей возрастают с ростом атомного номера редкоземельного иона. Отношение модуля сдвига к модулю всестороннего сжатия  $G/B$  находится в диапазоне 0.53–0.57, а значение коэффициента Пуассона варьируется в пределах 0.26–0.28. Таким образом, соединения со структурой В-типа должны иметь меньшую пластичность, чем у А-типа. Рассчитанные значения твердости соединений А-типа меньше на ~20–30%, чем у соединений В-типа.

Рассчитанные значения упругих модулей позволили получить среднее значение скорости звука, далее температуру Дебая и, таким образом, оценить коэффициент минимальной теплопроводности. Полученные в настоящей работе значения коэффициента теплопроводности для ряда  $R_2SiO_5$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) представлены на рисунке 6.

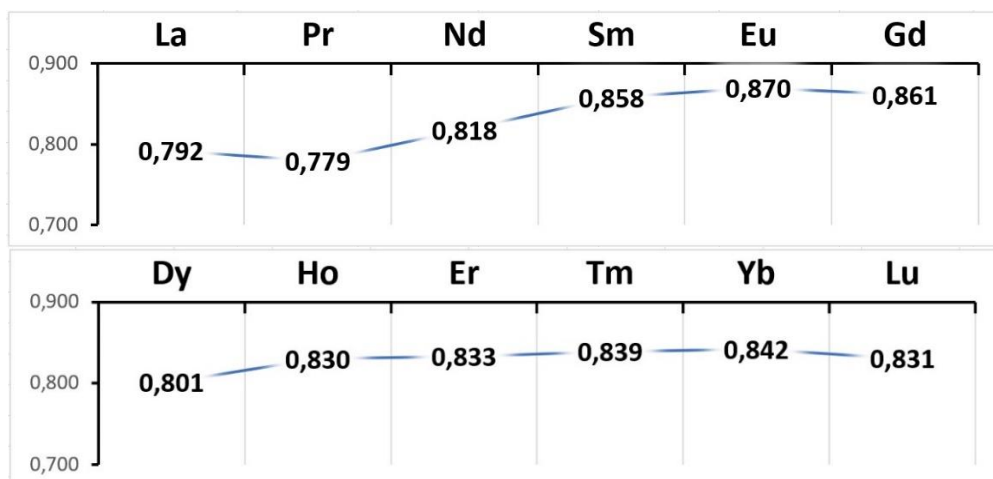


Рисунок 6 – Изменение рассчитанного коэффициента теплопроводности  $k$  в Вт/м · К по ряду  $R_2SiO_5$  для структуры -типа (верхний) и для структуры B-типа (нижний).

Как можно видеть, коэффициент теплопроводности практически не изменяется для соединений со структурой -типа, за исключением  $Dy_2SiO_5$ . Среди соединений со структурой A-типа наименьший коэффициент имеет  $Pr_2SiO_5$ , на 7% ниже от значения  $Lu_2SiO_5$ . Также выделяется  $La_2SiO_5$  с коэффициентом  $k = 0.792$  Вт/м · К, что на ~5% меньше значения для  $Lu_2SiO_5$ . Экспериментальные данные найдены только для  $Lu_2SiO_5$   $k = 0.840$  Вт/м · К [6], рассчитанное значение в настоящей работе  $k = 0.831$  Вт/м · К находится в хорошем согласии. Таким образом, данные результаты могут мотивировать к проведению новых экспериментальных исследований и помочь в поиске соединений с хорошими характеристиками для использования в качестве термобарьерных покрытий.

**Четвертая** глава диссертации посвящена исследованию монокристалла  $ViMnO_3$ . Кристаллические соединения с химической формулой  $ViMO_3$  (где M – ион переходного металла или Al, Ga, In) привлекают интерес исследователей в связи с наличием множества физических свойств, которые могут быть использованы в электронике [31]. Ян-теллеровский кристалл  $ViMnO_3$  имеет искаженную структуру перовскита, как и  $ViFeO_3$ . Трехвалентный ион висмута имеет поляризацию, что связывают с наличием так называемой «изолированной пары»  $6s^2$  электронов [32]. Ионы переходных металлов в данных кристаллах ( $Mn^{3+}$  или  $Fe^{3+}$ ) являются магнитными. Дипольные моменты подрешетки  $Vi^{3+}$  и магнитные моменты подрешетки переходных металлов упорядочиваются при низких температурах [33]. Это совпадение привело к возникновению активных дискуссий о том, являются ли данные кристаллы мультиферроиками [31, 32, 33]. Ниже температуры Кюри кристалл  $ViMnO_3$  претерпевает структурный переход в низкосимметричную моноклинную фазу. Среди исследователей возникли разногласия при определении пространственной группы, к которой относится кристаллическая структура  $ViMnO_3$  [12, 13, 34] и, что важнее, присутствует ли центр инверсии в данном соединении. Наличие инверсионной симметрии приводит к невозможности ферроэлектрического упорядочения в кристалле. В работе [34]

экспериментально была предсказана группа симметрии  $C2$ , но на данный момент установлено, что  $\text{ViMnO}_3$  имеет кристаллическую структуру пространственной группы  $C2/c$  [12] с центром инверсии. Эксперименты по комбинационному рассеянию света и измерения инфракрасного спектра подтверждают данные выводы [13]. Тем не менее, все еще не проведено детального исследования колебательных спектров в связи с проблемами, относящимися к низкой симметрии кристалла в магнитоупорядоченной фазе.

Данная глава посвящена исследованию кристаллической структуры и колебательного спектра  $\text{ViMnO}_3$  в первопринципном подходе, использованном в предыдущих главах для расчета свойств силикатов. Целью данной главы является уточнение экспериментальных данных, сравнение, а также проверка применимости использованного первопринципного подхода к другим низкосимметричным кристаллам с похожим типом химической связи.

Как показали исследования, наилучшее согласие с экспериментом по параметрам кристаллической структуры, а также по спектрам ИК и КРС достигается при расчете с функционалом WC1LYP так же, как и для силикатов. Для описания ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  были использованы полноэлектронные базисные наборы. Ион  $\text{Vi}^{3+}$  описывался псевдопотенциалом [21]. Внешние  $6s^2$  орбитали иона  $\text{Vi}^{3+}$  играют важную роль в формировании искажения кристаллической решетки [31], поэтому данные орбитали учитывались напрямую и не были включены в ядро псевдопотенциала. Ион  $\text{Mn}^{3+}$  является магнитным и находится в высокоспиновом состоянии [35], поэтому расчеты проводились в спин-поляризованном режиме при  $S = 2$  для  $\text{Mn}^{3+}$ . Параметры точности были взяты такие же, как и при расчетах силикатов.

Расчеты параметров кристаллической структуры  $\text{ViMnO}_3$  проведены для моноклинной centrosymmetric фазы (пространственная группа  $C2/c$ ) при ферромагнитном упорядочении спинов [A3]. В соответствии с экспериментом по дифракции рентгеновских лучей для монокристалла  $\text{ViMnO}_3$  в магнитоупорядоченной фазе, при температурах ниже точки Кюри реализуется centrosymmetric моноклинная структура  $C2/c$  [12], вместо  $C2$ , как предполагалось ранее [34]. Результаты расчетов настоящей работы находятся в хорошем согласии с данными полученными в [12] (в скобках), 9.484 (9.569), 5.589 (5.602), 9.799 (9.879) Å для постоянных решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  соответственно и для угла  $\beta = 110.96^\circ$  ( $111.02^\circ$ ). При этом максимальное различие составило меньше 1% для постоянных решетки.

Набор фундаментальных колебаний  $\text{ViMnO}_3$  в -точке в моноклинной фазе  $C2/c$  выглядит следующим образом:

$$\Gamma = (13A_g + 14B_g)^{\text{KPC}} + (14A_u + 16B_u)^{\text{ИК}} + (A_u + 2B_u)^{\text{Акуст}} \quad (3)$$

Среди 60 мод 27 четных мод активны в спектре КРС, 30 нечетных активны в ИК спектре и 3 нечетных моды являются акустическими. В настоящей работе проведены расчеты в первопринципном подходе и предсказан полный набор мод, их частоты и неприводимые представления, проведено сравнение с экспериментом [13].

Сопоставление экспериментальных данных с расчетными усложнено тем, что не все линии были идентифицированы на экспериментальном спектре и невозможно провести полное сравнение. На эксперименте было обнаружено 25 мод в инфракрасном спектре при  $T = 10$  К, и 15 мод в спектре КРС, измеренном при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния [13]. Оба экспериментальных спектра были сняты в неполяризованной конфигурации, поэтому сравнение проводится с расчетами для порошкового образца (рисунок 7). Также стоит отметить, что многие отсутствующие на экспериментальном спектре линии – это низкоинтенсивные моды или близлежащие дублеты.

Используя данные первопринципного расчета, возможно построить карту зарядовой плотности в заданной плоскости. На рисунке 8 представлена карта плотности заряда вокруг ионов  $\text{Vi}^{3+}$  в манганите  $\text{ViMnO}_3$ . Можно видеть локализацию отрицательного заряда около ионов  $\text{Vi}^{3+}$  и формирование дипольного момента. Монокристаллы  $\text{ViFeO}_3$  являются сегнетоэлектриками и обладают ненулевой суммарной электрической поляризацией, за счет возникновения дипольного момента на ионах  $\text{Vi}^{3+}$ , в формировании которого важную роль играют изолированные  $6s^2$  орбитали [36]. В объемных кристаллах  $\text{ViMnO}_3$  сегнетоэлектрический эффект не обнаружен, но, согласно результатам расчетов, проведенных в настоящей работе, дипольные моменты присутствуют в данном соединении и упорядочены антисегнетоэлектрическим образом.

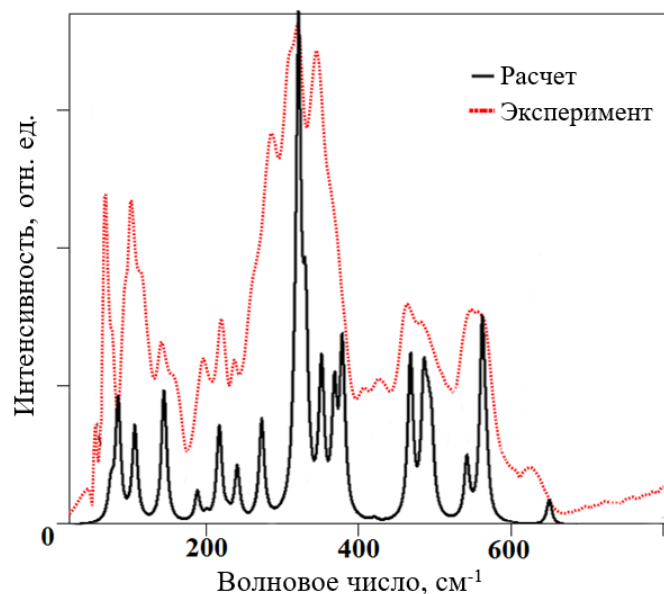


Рисунок 7 – Рассчитанный и экспериментальный [13] ( $T = 10$  К) инфракрасные спектры поглощения.

Для получения величины магнитного момента иона  $Mn^{3+}$  была проведена серия расчетов основного состояния  $BiMnO_3$  в оптимизированной структуре при различных значениях параметров, задающих спиновое состояние системы. Задавалось количество циклов самосогласованного поля, на протяжении которых суммарный спин, приходящийся на ячейку, должен быть равен определенному значению. В ячейке  $BiMnO_3$  всего четыре иона  $Mn^{3+}$ , каждый имеет по 4 электрона на внешнем  $3d^4$  уровне, которые могут иметь суммарный спин от  $-2$  до  $2$ . Были рассчитаны четыре состояния: парамагнитное, при котором суммарное значение спина не фиксировалось; низкоспиновое или антиферромагнитное, при котором значение спина  $S = 0$  было зафиксировано на протяжении всех циклов сходимости. В данном состоянии полученное значение магнитного момента  $3.71 \mu_B$ , при этом два иона марганца имели положительный спин, два других отрицательный; состояние с  $S = 1$  на один ион марганца дало значение магнитного момента  $1.93 \mu_B$  (среднеспиновое состояние); наименьшую энергию на ячейку, по результатам расчетов, имеет высокоспиновое состояние с  $S = 2$  на ион  $Mn^{3+}$ , с величиной магнитного момента  $3.81 \mu_B$ , что согласуется с экспериментальными данными по измерению магнитного момента в магнитном поле  $3.92 \mu_B$  [35]. Важно отметить, что при расчете высокоспинового состояния суммарный спин был зафиксирован только на двух первых циклах самосогласованного поля, после чего ограничения снимались. После достижения сходимости спин, приходящийся на ион, был также равен  $S = 2$ , то есть системе было энергетически выгодно оставаться в высокоспиновом состоянии.

В **Заключении** приведены основные результаты и выводы диссертационной работы. В единой первопринципной модели проведены расчеты кристаллической структуры, динамики решетки и упругих свойств низкосимметричных кристаллов силикатов  $R_2Si_2O_7$ ,  $R_2SiO_5$  ( $R$  – редкоземельный ион) и  $BiMnO_3$  и сделаны следующие выводы:

- Впервые из первых принципов рассчитан спектр КРС кристалла пиросиликата лютеция  $Lu_2Si_2O_7$ , рассчитаны частоты мод и их интенсивность в спектре. Подтверждена идентификация спектра, предложенная авторами экспериментальной работы [9]. Различие полученных результатов с экспериментом по параметрам структуры менее 1%, по частотам КР-активных колебаний  $\sim 1-5\%$  и  $\sim 2-5\%$  по рассчитанным параметрам упругих свойств. Таким образом, на примере пиросиликата лютеция

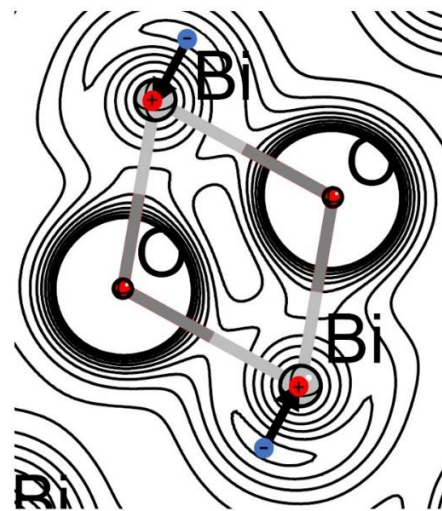


Рисунок 8 – Карта зарядовой плотности, построенная в плоскости двух ионов  $Bi^{3+}$  в  $BiMnO_3$ . Сгущение изолиний демонстрирует локализацию электронного заряда.

показана возможность в единой модели из первых принципов рассчитать параметры кристаллической структуры, колебательные и упругие свойства низкосимметричных кристаллов с редкоземельной подрешеткой в хорошем согласии с экспериментом.

- Впервые из первых принципов рассчитан спектр КРС кристалла оксиортосиликата лютеция  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  и предложена возможность новой идентификации экспериментального спектра. При общем согласии с экспериментом по рассчитанным параметрам структуры, ширины запрещенной щели 6.43 (6.40) эВ и параметрам упругих свойств, присутствуют различия в количестве линий в некоторых областях КР-спектра, а также различия, которые могут быть объяснены неоднозначностью интерпретации экспериментального спектра, связанной с сложностью изучения монокристаллов с низкой симметрией. По данным собственных векторов смещений проведена классификация КР-активных колебаний по типам.

- В единой первопринципной модели впервые рассчитаны параметры кристаллической структуры, спектры КРС и упругие свойства ряда редкоземельных оксиортосиликатов  $R_2\text{SiO}_5$  ( $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ). Согласно результатам расчета кристаллической структуры, длины связей Si–O практически не меняются по ряду и близки по величине к длинам связей Si–O в структуре пиросиликата  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Проведена оценка анизотропии упругих свойств, и показано, что оксиортосиликаты со структурой -типа имеют меньшую анизотропию упругих свойств, чем со структурой А-типа. Предсказаны значения коэффициента минимальной теплопроводности. Показано, что из всего ряда минимальной теплопроводностью могут обладать соединения  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Pr}_2\text{SiO}_5$ . Для  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  полученное значение находится в хорошем согласии с экспериментальным 0.83 (0.84) Вт/м·К. При этом, у оксиортосиликатов со структурой В-типа теплопроводность незначительно меняется по ряду  $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$  и, соответственно, равна  $\sim 0.83$  Вт/м·К.

- При исследовании магнитоупорядоченной  $C2/c$  фазы монокристалла  $\text{ViMnO}_3$  впервые в единой первопринципной модели предложена идентификация ИК и КР спектров, воспроизведено наличие дипольного момента в подрешетке ионов висмута и получена величина магнитного момента  $3.81 \mu_B$  (экспериментальное значение –  $3.92 \mu_B$ ).

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** В перспективе представляется актуальным провести аналогичные исследования динамики решетки и упругих свойств ряда пиросиликатов  $R_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $R$  – редкоземельный ион), чтобы установить влияние редкоземельной подрешетки на свойства кристалла в структуре пиросиликата. Дополнить результаты по ряду оксиортосиликатов расчетами кристаллов  $R_2\text{SiO}_5$  ( $R = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Sc}$ ).

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:**

A1. Назипов Д.В. Структура и динамика решетки  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ : *ab initio* расчет / **Д.В. Назипов**, А.Е. Никифоров // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, № 1. – С. 121–125. (Web of Science, Scopus) (0.312 п.л. / 0.2 п.л.)

A2. Nazipov D.V. First principle calculation of structure and lattice dynamics of  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  / **D.V. Nazipov**, А.Е. Nikiforov // EPJ Web of Conf. – 2017. – V. 132. – P. 03036. (Web of Science, Scopus) (0.125 п.л. / 0.08 п.л.)

A3. Nazipov D.V. Structure and lattice dynamics of Jahn-Teller crystal  $\text{BiMnO}_3$ : *ab initio* calculation / **D.V. Nazipov**, А.Е. Nikiforov, L.E. Gonchar // J. Phys. Conf. Series. – 2017. – V. 833. – P. 012006. (Web of Science, Scopus) (0.375 п.л. / 0.25 п.л.)

A4. Nazipov D.V. Raman spectrum of oxyorthosilicate  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ : Ab initio calculation / **D.V. Nazipov**, А.Е. Nikiforov // J. Raman Spec. – 2018. – V. 49. – P. 872–877. (Web of Science, Scopus) (0.375 п.л. / 0.3 п.л.)

### **Тезисы докладов:**

A5. Назипов Д.В. Первопринципное исследование структуры и динамики решетки  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  / **Д.В. Назипов**, А.Е. Никифоров // Book of abstracts: Международный симпозиум «Магнитный резонанс: от фундаментальных исследований к практическим приложениям». – Казань. 2016. – С. 158.

A6. Nazipov D.V. Structure and lattice dynamics of Jahn-Teller crystal  $\text{BiMnO}_3$ : *ab initio* calculation / **D.V. Nazipov**, А.Е. Nikiforov, L.E. Gonchar // Abstract book: XXIII International Symposium on the Jahn-Teller Effect. – Tartu. Estonia. 2016.

A7. Назипов Д.В. Структура и динамика решетки  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ : *ab initio* расчет / **Д.В. Назипов**, А.Е. Никифоров // Abstract book: XXV Съезд по спектроскопии. – Троицк. 2016.

A8. Nazipov D.V. Ab initio study of single-crystalline  $\text{BiMnO}_3$  / **D.V. Nazipov**, А.Е. Nikiforov, L.E. Gonchar // Abstract book: XVI International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application”. – Kazan. 2016.

A9. Назипов Д.В. Кристаллическая и магнитная структура  $\text{BiMnO}_3$ : *ab initio* расчет / **Д.В. Назипов**, А.Е. Никифоров, Л. Э. Гончарь // Тезисы докладов: V Школа по физике поляризованных нейтронов. – Санкт-Петербург. 2016.

A10. Назипов Д.В. Спектр комбинационного рассеяния света оксиортосиликата  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ : *ab initio* расчет / **Д.В. Назипов**, А.Е. Никифоров // Тезисы докладов: XIII Российская конференция по физике полупроводников. – Екатеринбург. 2017. – С. 57.

A11. Nazipov D.V. Raman spectrum of  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ : *ab initio* calculation / **D.V. Nazipov**, А.Е. Nikiforov // Program and abstracts: 7th International Workshop on Photoluminescence in Rare Earth: Photonic materials and devices. – Rome. Italy. – 2017. – P. 65.

A12. Назипов Д.В. Рамановский спектр оксиортосиликата  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ : *ab initio* расчет / **Д.В. Назипов**, А.Е. Никифоров // Тезисы докладов: XXII Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников. – Екатеринбург. 2018. – С. 192.



A13. Nazipov D.V. Raman spectrum and elastic properties of rare-earth oxyorthosilicates  $R_2SiO_5$ : *ab initio* calculation / **D.V. Nazipov**, A.E. Nikiforov // Book of abstracts: XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions. – Ekaterinburg. – 2018. – P. 200.

#### Цитируемая литература:

- 1 Лазарев, А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов / А.Н. Лазарев. – Наука. Л. 1968. – 347 с.
- 2 Лазарев, А.Н. Колебательные спектры сложных окислов / А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.С. Игнатъев. – Наука. Л. 1975. – 296 с.
- 3 Pauwels, D. A Novel Inorganic Scintillator:  $Lu_2Si_2O_7:Ce^{3+}$  (LPS) / D. Pauwels, N.L. Masson, B. Viana, A. Kahn-Harari, E.V.D. van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk // IEEE Trans. Nucl. Science – 2000. – V. 47. – N. 6. – P. 1787–1790.
- 4 van Eijk, C.W.E. Inorganic scintillators in medical imaging / C. W. E. van Eijk // Phys. Med. Biol. – 2002. – V. 47. – P. R85–R106.
- 5 Melcher, C.L. Cerium-doped Lutetium Oxyorthosilicate: A Fast, Efficient New Scintillator / C. L. Melcher, J. S. Schweitzer // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1992. – V. 39. – P. 502–505.
- 6 Tian, Z. Theoretical prediction and experimental determination of the low lattice thermal conductivity of  $Lu_2SiO_5$  / Z. Tian, L. Sun, J. Wang, J. Wang // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V. 35. – P. 1923–1932.
- 7 Elfmann, R. Characterization of an LSO scintillator for space applications / R. Elfmann, J. Tammen, S.R. Kulkarni, C. Martin, S. Bottcher, R. Wimmer-Schweingruber // J. Phys. Conf. Series. – 2015. – V. 632. – P. 012006.
- 8 Lee, K. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and  $Si_3N_4$  ceramics / K. N. Lee, D. S. Fox, N.P. Bansal // J. Eur. Ceram. Soc. – 2005. – V. 25. – P. 1705–1715.
- 9 Воронько, Ю.К. Комбинационное рассеяние света в монокристаллах  $Lu_2Si_2O_7$  в интервале температур 20–2173 К / Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, В.Е. Шукшин, Я.В. Герасимов // ФТТ – 2015. – Т. 57, № 7. – С. 1398–1404.
- 10 Voronko, Y. K. Spontaneous Raman spectra of the crystalline, molten and vitreous rare-earth oxyorthosilicates / Y. K. Voronko, A. A. Sobol, V. E. Shukshin, A. I. Zagumennyi, Y. D. Zavartsev, S. A. Koutovoi // Opt. Mater. – 2011. – V. 33. – P. 1331–1337.
- 11 Tian, Z. Synthesis, mechanical and thermal properties of a damage tolerant ceramic:  $\beta$ - $Lu_2Si_2O_7$  / Z. Tian, L. Zheng, J. Wang // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V. 35. – P. 3641–3650.
- 12 Toulemonde, P. Single-crystalline  $BiMnO_3$  studied by temperature-dependent x-ray diffraction and Raman spectroscopy / P. Toulemonde, P. Bordet, P. Bouvier, J. Kreisel // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 89. – P. 224107.
- 13 Mohamed, W.S. Optical study of the vibrational and dielectric properties of  $BiMnO_3$  / W.S. Mohamed, A. Nucara, G. Calestani, F. Mezzadri, E. Gilioli, F. Capitani, P. Postorino, P. Calvani // Phys Rev. B. – 2015. – V. 92. – P. 054306.
- 14 Burke, K. Perspective on density functional theory / K. Burke // J. Chem. Phys. – 2012. – V. 136. – N. 15. – P. 150901.
- 15 Cortona, P. Theoretical mixing coefficients for hybrid functionals / P. Cortona // J. Chem. Phys. – 2012. – V. 136. – P. 086101.
- 16 Dovesi, R. CRYSTAL14: A program for the *ab initio* investigation of crystalline solids / 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. – 2014. – V. 114. – P. 1287.
- 17 Dolg, M. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements / M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss // Theor. Chim. Acta – 1989. – V. 75. – P. 173–194.
- 18 Bretheau-Raynal, F. Raman Spectroscopic Study of Thortveitite Structure Silicates / F. Bretheau-Raynal, J.P. Dalbiez, M. Drifford, B. Blanzat. // J. Raman Spectr. – 1979. – V. 8. – P. 39–42.

- 19 Soetebier, F. Crystal structure of lutetium disilicate.  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  / F. Soetebier, W. Urland. // *Z. Kristallogr.* – 2002. – V. 217. – P. 22.
- 20 CRYSTAL basis set repository [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://www.crystal.unito.it> свободный. – Загл. с экрана.
- 21 Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne Group [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html> свободный. – Загл. с экрана.
- 22 Pugh, S.F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals / S.F. Pugh // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.* – 1954. – V. 45. – N. 367. – P. 823–843.
- 23 Mattesini, M. Elastic properties and electrostructural correlations in ternary scandium-based cubic inverse perovskites: A first-principles study / M. Mattesini // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 125122.
- 24 Clarke, D. Thermal barrier coating materials / D. R. Clarke, S. R. Phillpot // *Mater Today.* – 2005. – V. 8. – P. 22–29.
- 25 Sun, Z. Q. Thermal properties of single-phase  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  / Z. Q. Sun, M. S. Li, Y. C. Zhou // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 29. – P. 551–557.
- 26 Sun, Z. Q. Thermal properties and thermal shock resistance of  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  / Z. Q. Sun, Y. C. Zhou, J. Y. Wang, M. S. Li // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91. – PP. 2623–2629.
- 27 Zhou, Y. C. Theoretical Prediction and Experimental Investigation on the Thermal and Mechanical Properties of Bulk  $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  / Y. C. Zhou, C. Zhao, F. Wang, Y. J. Sun, L. Y. Zheng, X. H. Wang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 96. – PP. 3891–3900.
- 28 Gustafsson, T.  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  by single-crystal X-ray and neutron diffraction / T. Gustafsson, M. Klintonberg, S. E. Derenzo, M. J. Weber, J. O. Thomas // *Acta Crystallogr. C.* – 2001. – V. 57. – P. 668–669.
- 29 Adamo, C. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model / C. Adamo, V. Barone // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 6158–6170.
- 30 Kobayashi, M. Radiation damage of a cerium-doped lutetium oxyorthosilicate single crystal / M. Kobayashi, M. Ishii, C.L. Melcher // *Nucl. Instrum. Methods A* – 1993. – V. 335. – P. 509–512.
- 31 Khomskii, D. Multiferroics: Different Ways to Combine Magnetism and Ferroelectricity / D. I. Khomskii // *J. Magn. Magn. Mat.* – 2006. – V. 306 – P. 1–14.
- 32 Kozlenko, D. Competition between ferromagnetic and antiferromagnetic ground states in multiferroic  $\text{BiMnO}_3$  at high pressures / D. Kozlenko, A. Belik, S. Kichanov, I. Mirebeau, D. Sheptyakov, Th. Strassle, O. Makarova, A. Belushkin, B. Savenko, E. Takayama-Muromachi // *Phys. Rev B.* – 2010. – V. 82. – P. 014401–6.
- 33 Moreira dos Santos, A. Orbital ordering as the determinant for ferromagnetism in biferroic  $\text{BiMnO}_3$  / A. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham, T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba, C. N. R. Rao // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 064425.
- 34 Moreira dos Santos, A. Evidence for the likely occurrence of magnetoferroelectricity in the simple perovskite.  $\text{BiMnO}_3$  / A. Moreira dos Santos, S. Parashar, A. Raju, Y. Zhao, A. Cheetham, C. Rao // *Solid State Commun.* – 2002. – V. 122. – P. 49–52.
- 35 Kimura T. Magnetocapacitance effect in multiferroic  $\text{BiMnO}_3$  / T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67. – P. 180401.
- 36 Ravindran, P. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in  $\text{BiFeO}_3$  / P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – P. 0224412.