



КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Ab- initio исследование индуцированных  
давлением структурных фазовых переходов  
в двойных фторидах редких земель  
 $GdLiF_4$ ,  $LuLiF_4$**

Петрова Анастасия  
научный руководитель д. ф.-м. н.,  
профессор  
Дмитрий Альбертович Таюрский

Лаборатория компьютерного дизайна  
новых материалов  
Институт физики  
Сочи-2015



# Содержание

- Актуальность задачи
- $\text{GdLiF}_4$  и  $\text{LuLiF}_4$ , экспериментальные данные
- Методология и параметры вычислений
- Результаты и выводы



# Актуальность

• **Применение** двойных фторидов редкоземельных элементов  $M\text{LiF}_4$  ( $M$ - элемент, принадлежащий группе лантаноидов) :

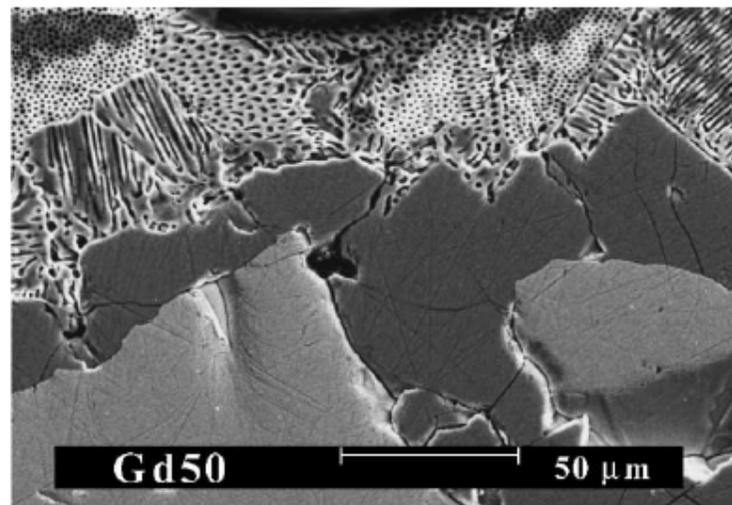
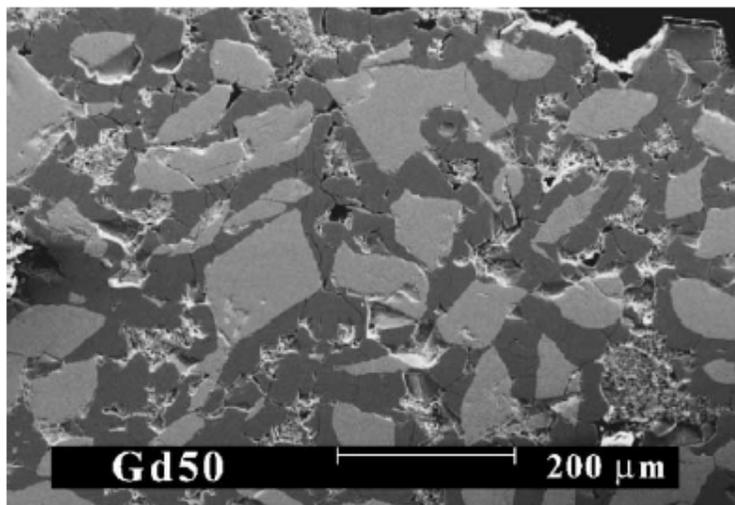
- **лазерные активные среды;**
- материал подложки для оптически активных редкоземельных ионов;
- сцинтилляторы;
- световые усилители;
- оптические преобразователи;

• **Требования**, предъявляемые к кристаллам, которые используются как **активные лазерные среды:**

- наличие ионов-активаторов, обладающих необходимой для генерации света системой энергетических уровней;
- прозрачность кристаллической матрицы в области длин волн накачки и излучения лазера;
- высокая механическая прочность кристалла;



# GdLiF<sub>4</sub>: результаты эксперимента



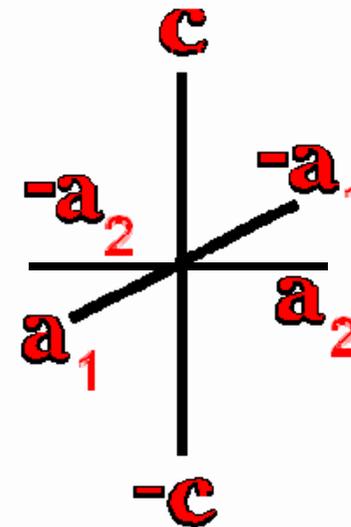
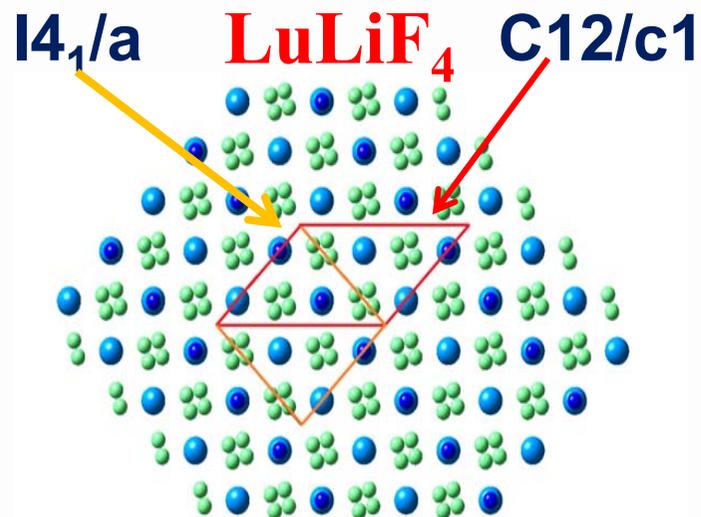
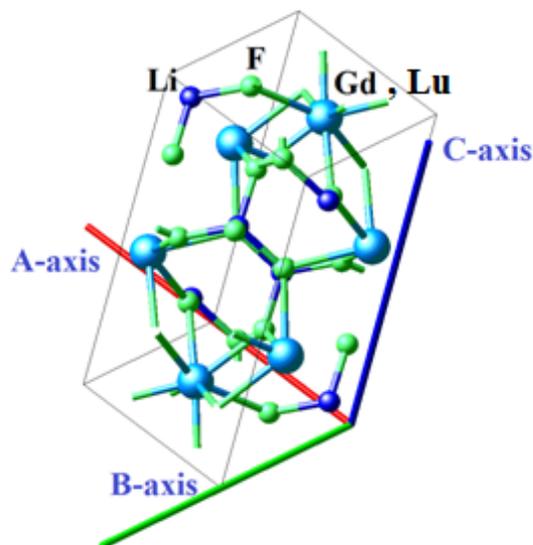
Фотографии Gd50, сделанные с помощью СЭМ, в двух различных областях образца: GdLiF<sub>4</sub> (темно-серые области), GdF<sub>3</sub> (серые области) и эвтектическая композиция (светло-серые области).

**Распад GdLiF<sub>4</sub> (I4<sub>1</sub>/a): Gd<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>F<sub>3-2y</sub> (P6<sub>3</sub>/mmc) и LiF при 13.1 ГПа**

*\*I.M. Ranierii, A.H.A. Bressiani, S.P. Morato, S.L. Baldochi Journal of Alloys and Compounds 379 (2004) 95–98*



# LuLiF<sub>4</sub>: результаты эксперимента



$$a_m \approx \sqrt{2}a_t, b_m \approx c_t, c_m \approx a_t, \beta \approx 135^\circ$$

*m*-моноклинная, *t*-тетрагональная симметрии

ферроэластичный фазовый переход



\*A. Grzechnik, K. Friese, V. Dmitriev, H.-P. Weber, J.-Y. Gesland and W. A. Crichton *J. of physics: Cond. Matt.* 17 (2005)



# Методология



DFT

- DFT (density functional theory) is a quantum mechanical modelling method used in physics and chemistry to investigate the electronic structure of many-body systems

GGA

- GGA-generalized gradient approximation

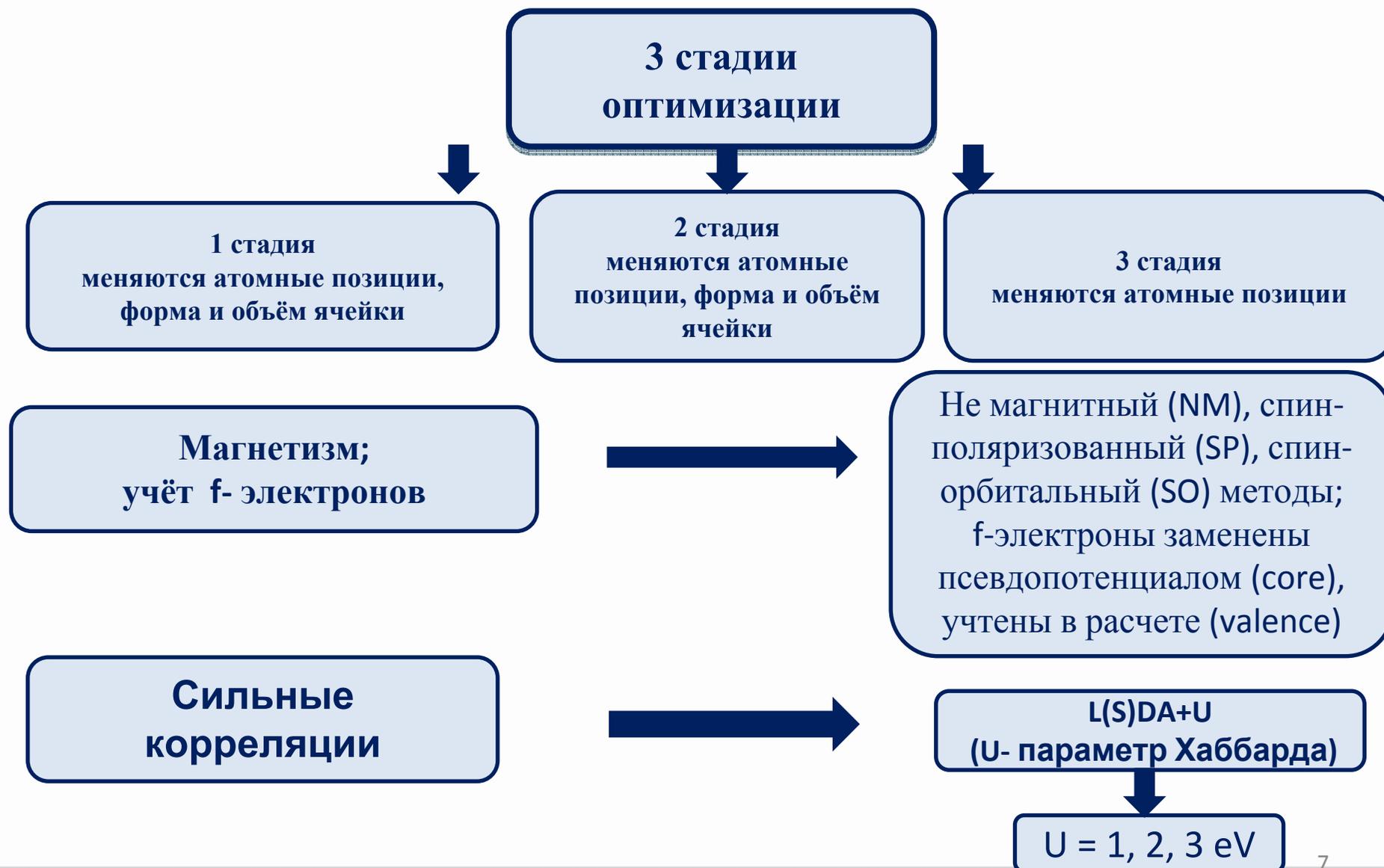
PBE

- Functional

**VASP 5.2+MedeA®**

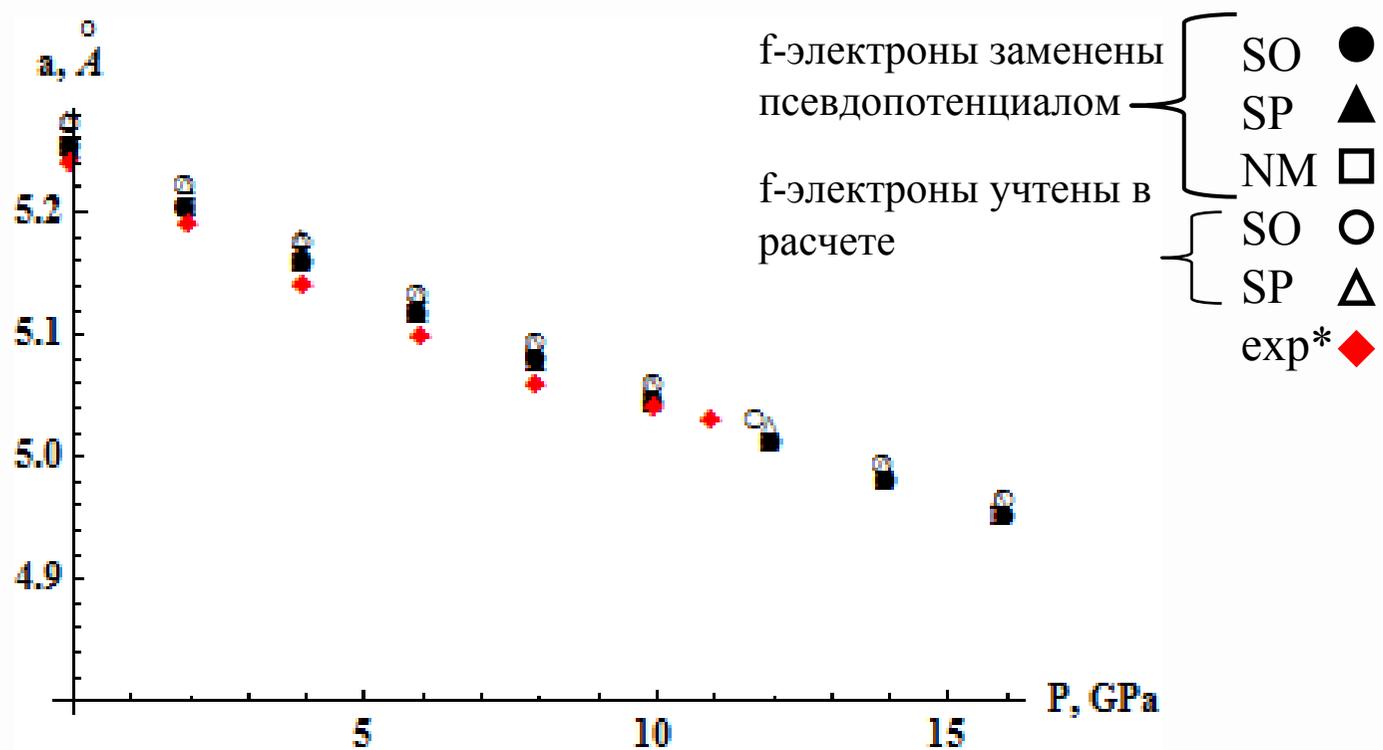


# Методология





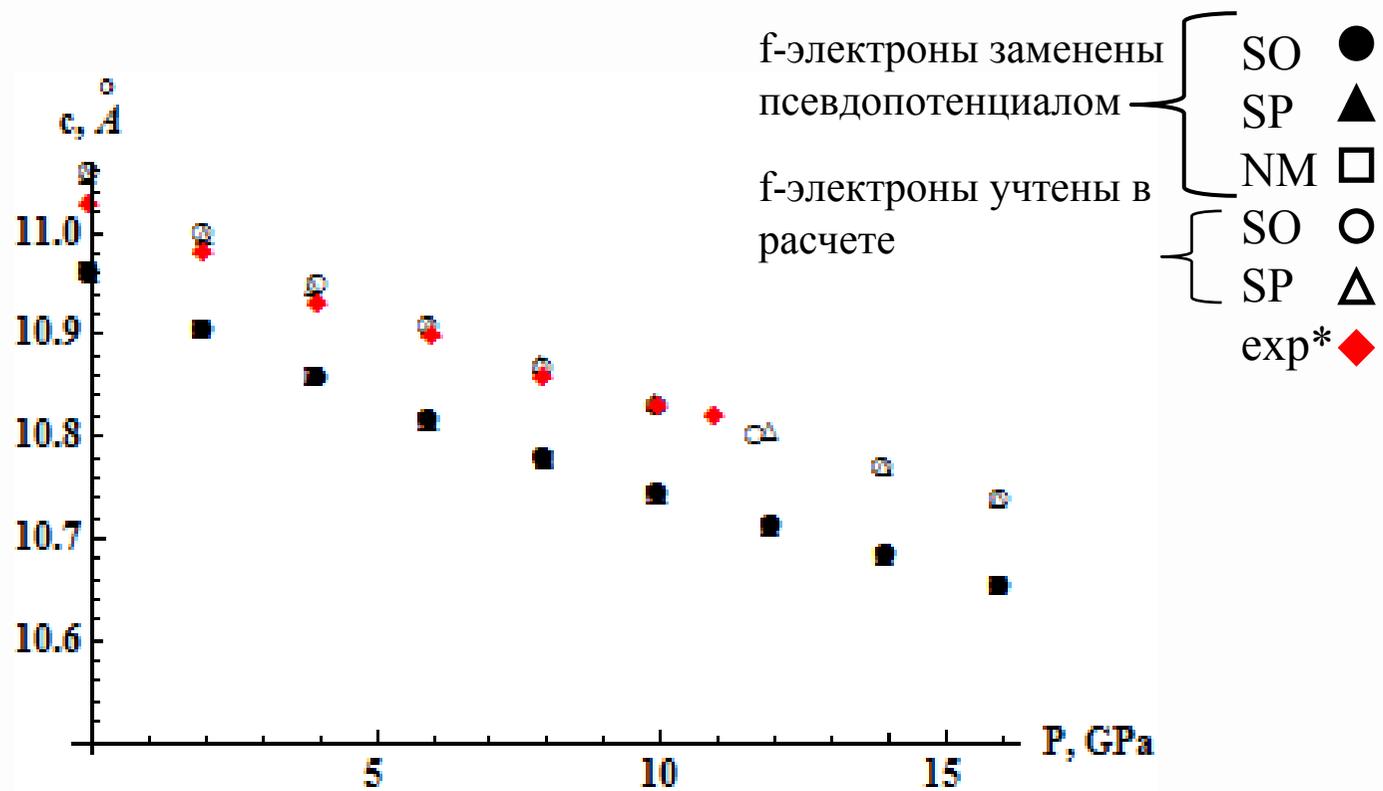
# LiGdF<sub>4</sub>: Изменение параметра решётки $a$



\*Grzechnik A, Crichton WA, Bouvier P, Dmitriev V, Weber HP, Gesland JY. *J PhysCondens Matter* **16** (2004), 7779



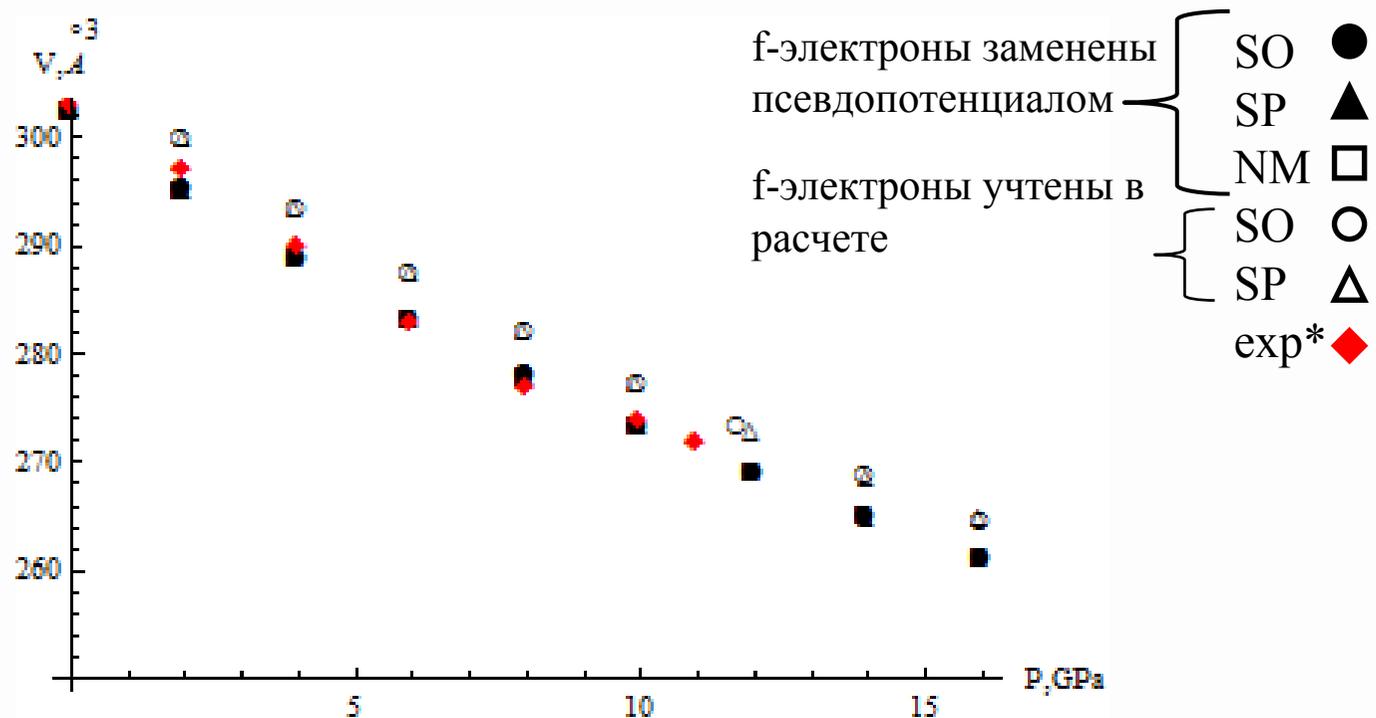
# LiGdF<sub>4</sub>: Изменение параметра решётки $c$



\*Grzechnik A, Crichton WA, Bouvier P, Dmitriev V, Weber HP, Gesland JY. *J PhysCondens Matter* **16** (2004), 7779



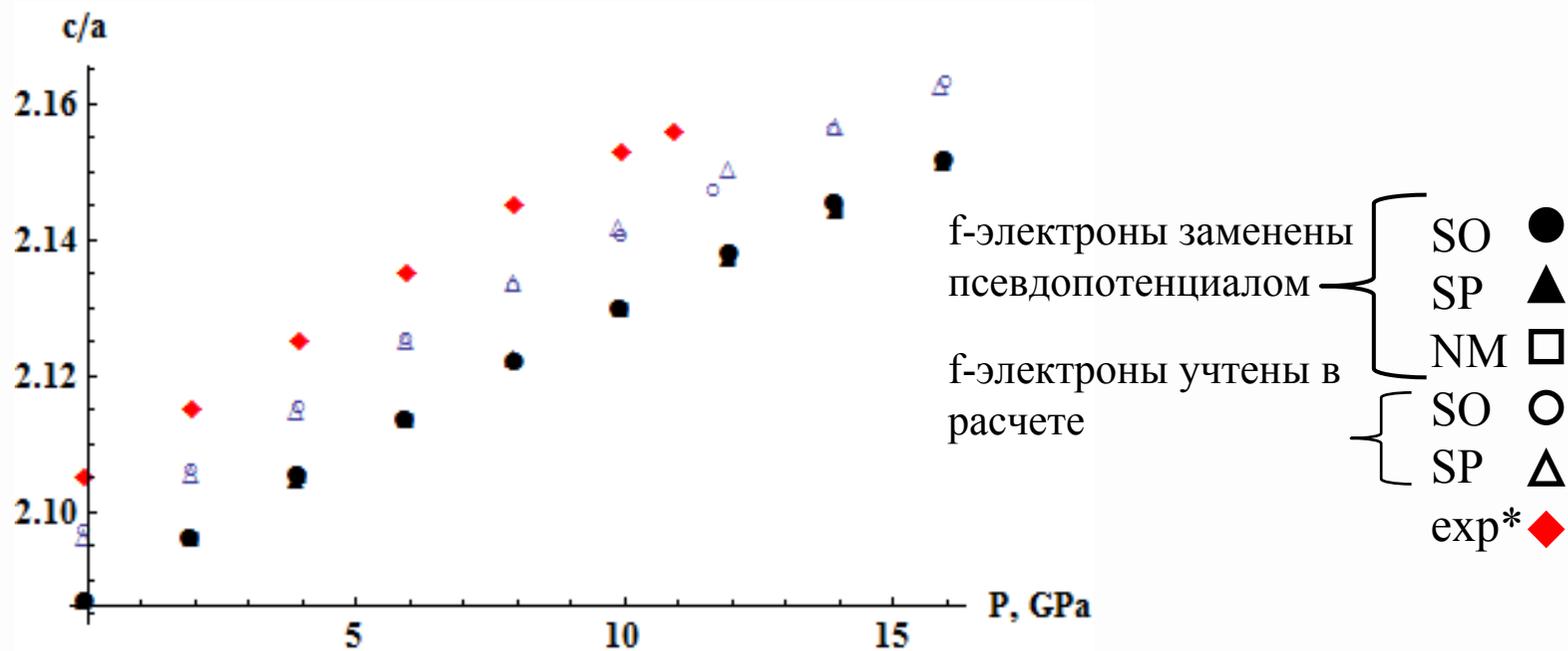
# LiGdF<sub>4</sub>: Изменение объема ячейки $V$



\*Grzechnik A, Crichton WA, Bouvier P, Dmitriev V, Weber HP, Gesland JY. *J Phys Condens Matter* **16** (2004), 7779



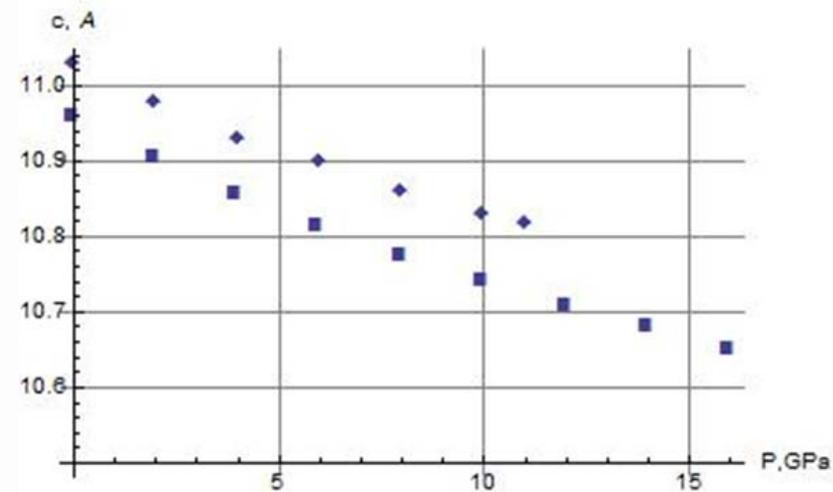
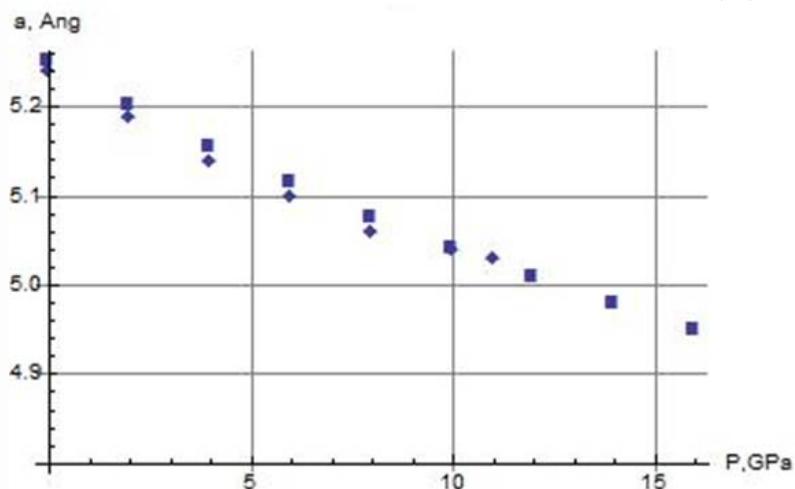
# LiGdF<sub>4</sub>:Изменение аксиального соотношения $c/a$



\*Grzechnik A, Crichton WA, Bouvier P, Dmitriev V, Weber HP, Gesland JY. *J PhysCondens Matter* **16** (2004), 7779



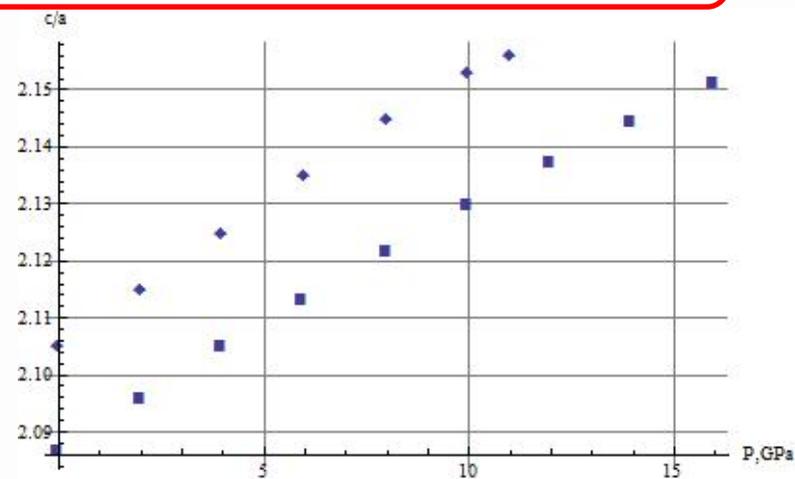
## Зависимость структурных параметров $GdLiF_4$ от давления



эксп. данные\*



не магнитный метод, f-электроны заменены псевдопотенциалом



\*Grzechnik A, Crichton WA, Bouvier P, Dmitriev V, Weber HP, Gesland JY. *J Phys Condens Matter* **16** (2004), 7779



## LiGdF<sub>4</sub>: Сравнение механических свойств, полученных с помощью аппроксимации Б-М и МТ модуля с экспериментальными результатами при 0

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}.$$

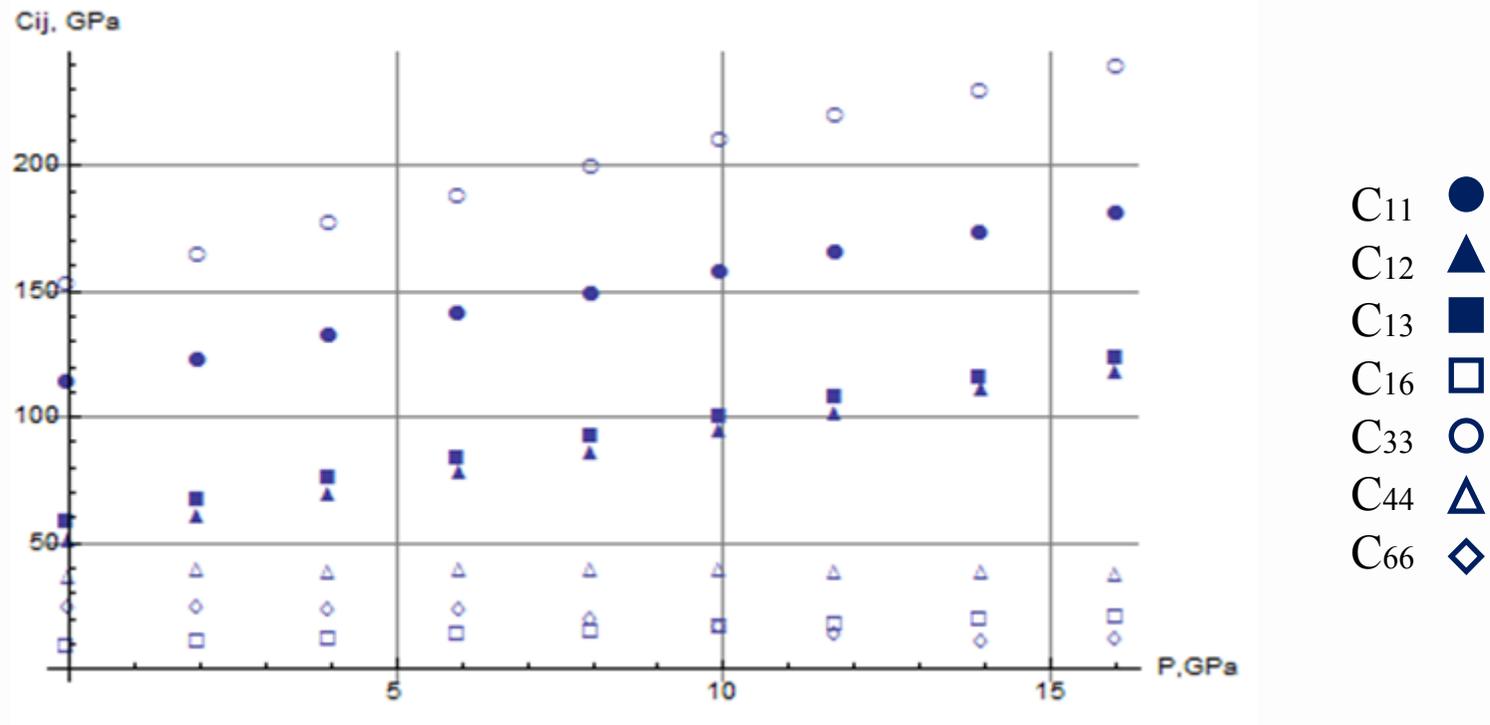
Метод	V, объём Å <sup>3</sup> (МТ)	V <sub>0</sub> , объём, Å <sup>3</sup> (Б-М)	(V <sub>0</sub> - V <sub>0</sub> эксп)/V <sub>0</sub> эксп, %	B <sub>0</sub> , модуль сжатия, ГПа (Б-М)	B, модуль сжатия, ГПа(МТ)	(B <sub>0</sub> - B <sub>0</sub> эксп)/B <sub>0</sub> эксп, %
NM core	302.42	302.38	-0.17	78.99	79.97	1.23

Экспериментальные данные:  $B_0 = 76 \pm 4$  ГПа и объём единичной ячейки при нулевом давлении  $V_0 = 302.9 \pm 0.3$  Å<sup>3</sup>

*\*Grzechnik A, Crichton WA, Bouvier P, Dmitriev V, Weber HP, Gesland JY. J Phys Condens Matter 16 (2004), 7779*



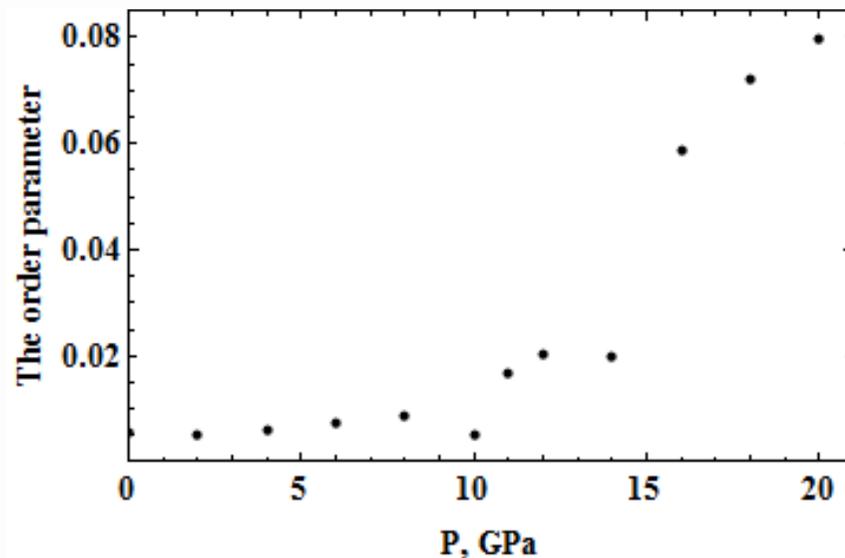
# LiGdF<sub>4</sub> : Изменение констант упругости



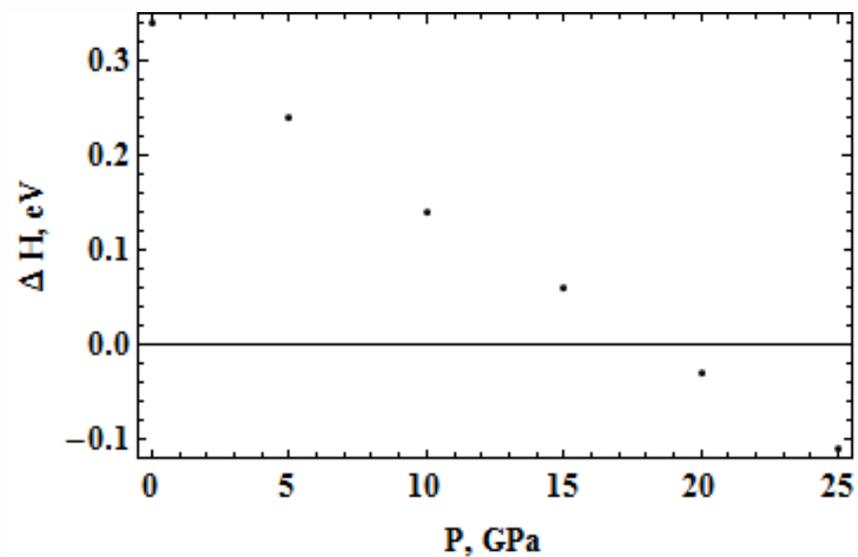


# LiGdF<sub>4</sub>: параметр порядка и энтальпия

GdLiF<sub>4</sub> (I4<sub>1</sub>/a- > C12/c1)



GdLiF<sub>4</sub> (I4<sub>1</sub>/a- > P12/c1)



$$e_{xx} = (c_{C12/c1} - a_{I4_1/a}) / a_{I4_1/a}$$

$$e_{yy} = (a_{C12/c1} / \sqrt{2} - a_{I4_1/a}) / a_{I4_1/a}$$

$$e_m = \frac{1}{\sqrt{2}} (e_{xx} - e_{yy})$$

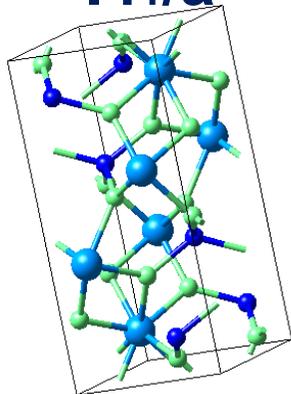
$e_m$ - параметр порядка

$$H = E + pV$$



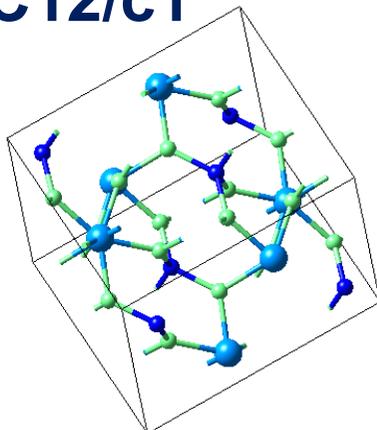
# Симметрии фаз $\text{LuLiF}_4$

**$I4_1/a$**



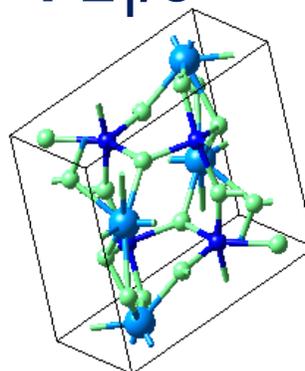
$a=b=5.172588 \text{ \AA}$ ,  
 $c=10.586842 \text{ \AA}$   
 $\beta=90^\circ$

**$C12/c1$**



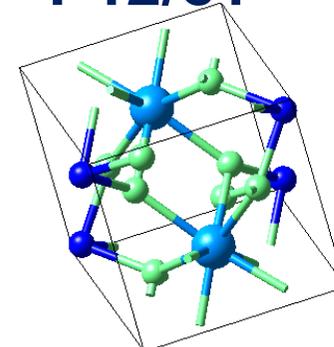
$a=7.32361 \text{ \AA}$ ,  
 $b=10.578649 \text{ \AA}$ ,  
 $c=5.165849 \text{ \AA}$   
 $\beta \approx 135^\circ$

**$P2_1/c$**



$a=8.072336 \text{ \AA}$ ,  
 $b=5.393765 \text{ \AA}$ ,  
 $c=7.022196 \text{ \AA}$   
 $\beta \approx 95^\circ$

**$P12/c1$**



$a=5.077383 \text{ \AA}$ ,  
 $b=5.237221 \text{ \AA}$ ,  
 $c=5.237368 \text{ \AA}$   
 $\beta \approx 90^\circ$



# Параметры вычислений

$(\text{LiLuF}_4)_2$ $I4_1/a$	$(\text{LiLuF}_4)_2$ $C12/c1$
magnetism: NM (non magnetic)	NM
k-mesh:9*9*9	7*7*9
MP (Methfelson-Paxton) 0.12 eV	MP 0.17 eV
Accuracy: Accurate	Accurate
Cut-off:796 eV	576 eV
SCF: $10^{-6}$ eV	$10^{-6}$ eV
F max: 0.005 eV/Ang	0.005 eV/Ang
Core electrons: $\text{Lu}^{3+}$	$\text{Lu}^{3+}$
L(S)DA: U=1 eV	U=1 eV

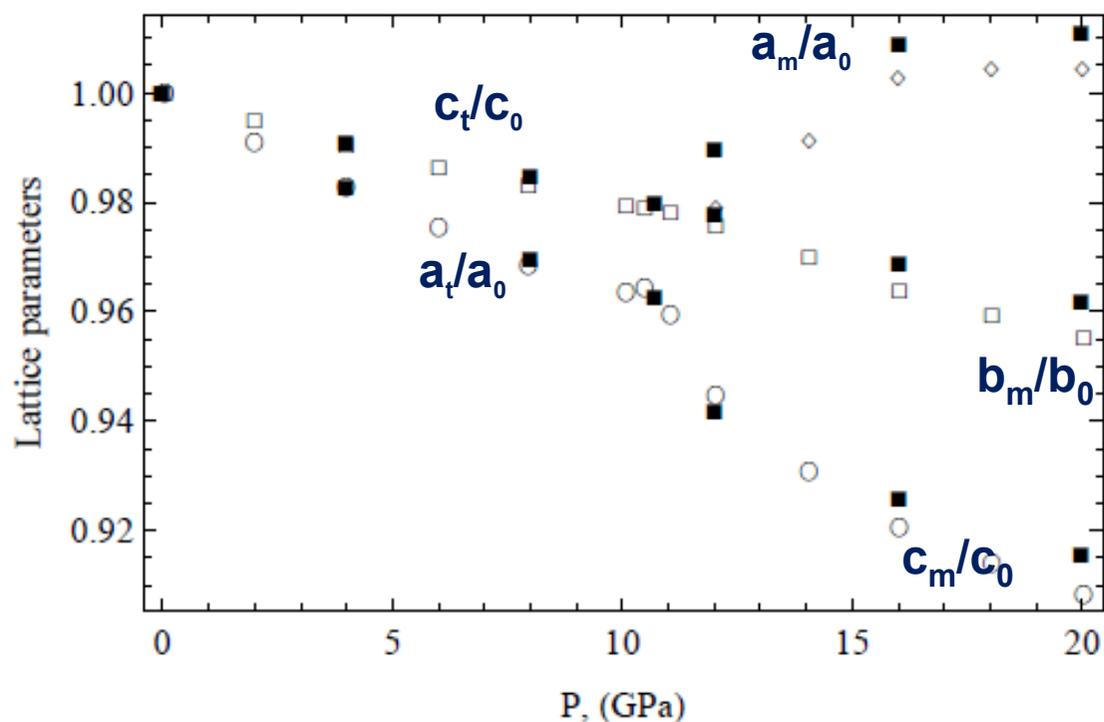
Автоматическая сходимость



## Структурные параметры двух симметрий $\text{LuLiF}_4$ $C12/c1$ и $I4_1/a$ в зависимости от давления

$$a_m \approx \sqrt{2}a_t, b_m \approx c_t, c_m \approx a_t, \beta \approx 135^\circ$$

m-моноклинная симметрия  
t-тетрагональная симметрия

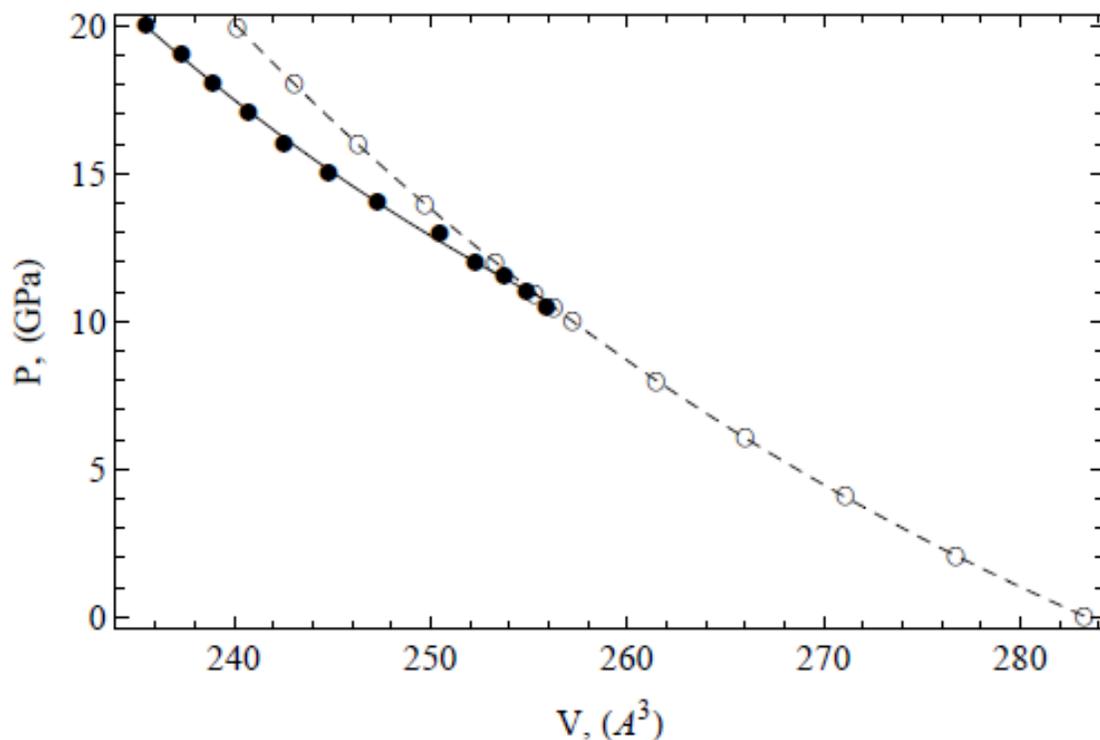


Закрашенные символы- экспериментальные данные\*

\*A. Grzechnik, K. Friese, V. Dmitriev, H.-P. Weber, J.-Y. Gesland and W. A. Crichton *J. of physics: Cond. Matt.* **17** 763 (2005)



# LuLiF<sub>4</sub>: Объём ячейки в зависимости от давления

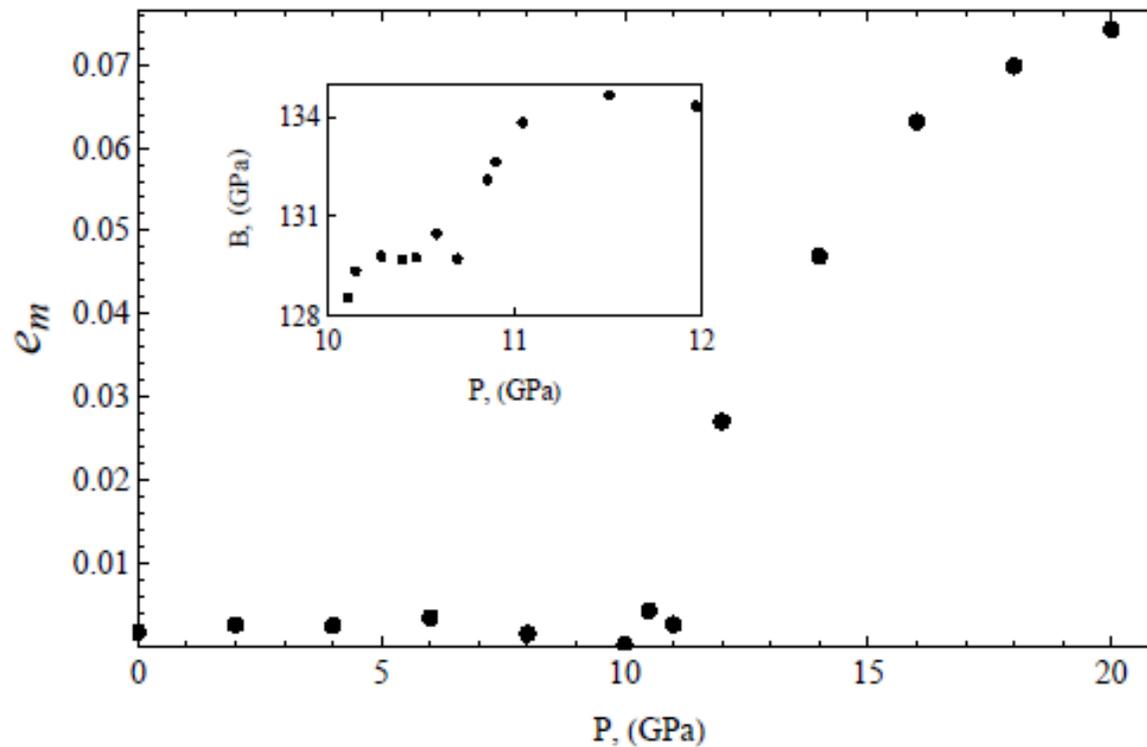


I4<sub>1</sub>/a ○  
C12/c1 ●  
I4<sub>1</sub>/a (Б-М) — —  
C12/c1 (Б-М) — —

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}.$$



# LuLiF<sub>4</sub>: Параметр порядка



$$e_{xx} = (c_{C12/c1} - a_{I4_1/a}) / a_{I4_1/a} \quad e_{yy} = (a_{C12/c1} / \sqrt{2} - a_{I4_1/a}) / a_{I4_1/a}$$

$$e_m = \frac{1}{\sqrt{2}} (e_{xx} - e_{yy})$$

$e_m$ - параметр порядка  
B- модуль сжатия



# LuLiF<sub>4</sub>: Сравнение механических параметров

Метод (симметрия)	V <sub>0</sub> , объём, Å <sup>3</sup>	B <sub>0</sub> , модуль сжатия, ГПа	B <sub>0</sub> ', первая производная модуля сжатия по давлению
Б-М (I4 <sub>1</sub> /a)	283.4	83	4.5
МТ	283.3	85	-
Б-М эксперимент*	280.7±0.2	85±3	5.59±0.55

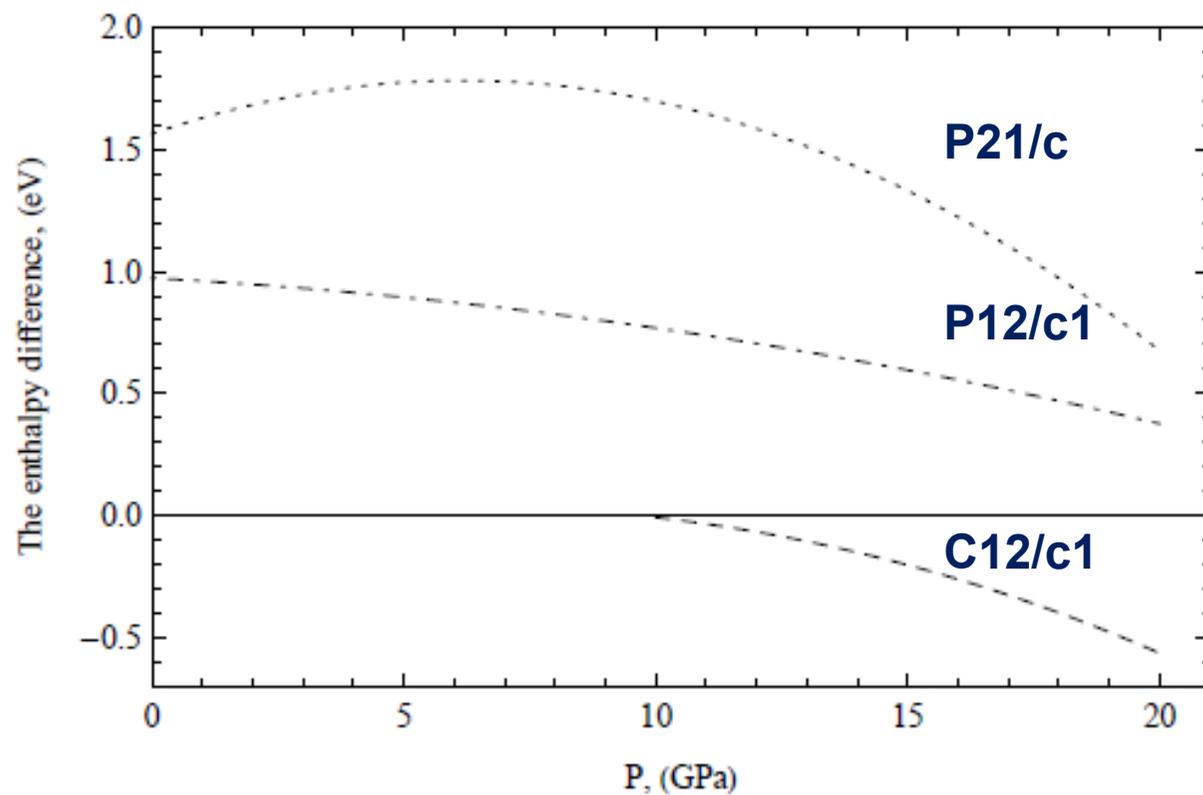
константы эластичности, ГПа	Данные из статьи **	МТ-вычисления
C <sub>11</sub>	131 (1.9)	128
C <sub>12</sub>	54 (1.9)	54
C <sub>13</sub>	62 (1.3)	59
C <sub>16</sub>	13 (1.6)	9
C <sub>33</sub>	168 (1.9)	165
C <sub>44</sub>	40 (2.7)	40
C <sub>66</sub>	29 (2.7)	24

\* A. Grzechnik, K. Friese, V. Dmitriev, H.P. Weber, J.Y. Gesland, W.A. Crichton, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 763 (2005)

\*\*B. Minisini, P. Bonnaud, O. A. Wang and F. Tsobnang. Computational Materials Science **42**, 156–160 (2008)



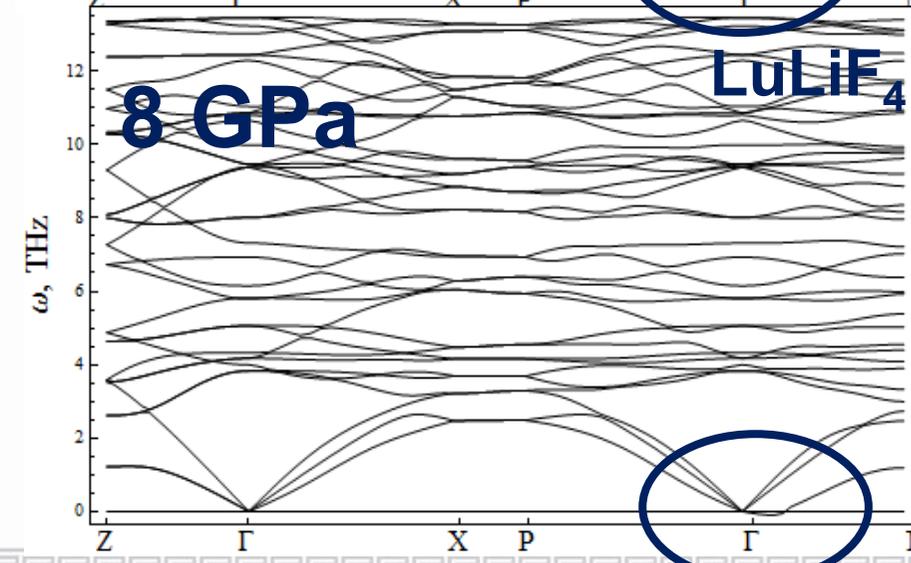
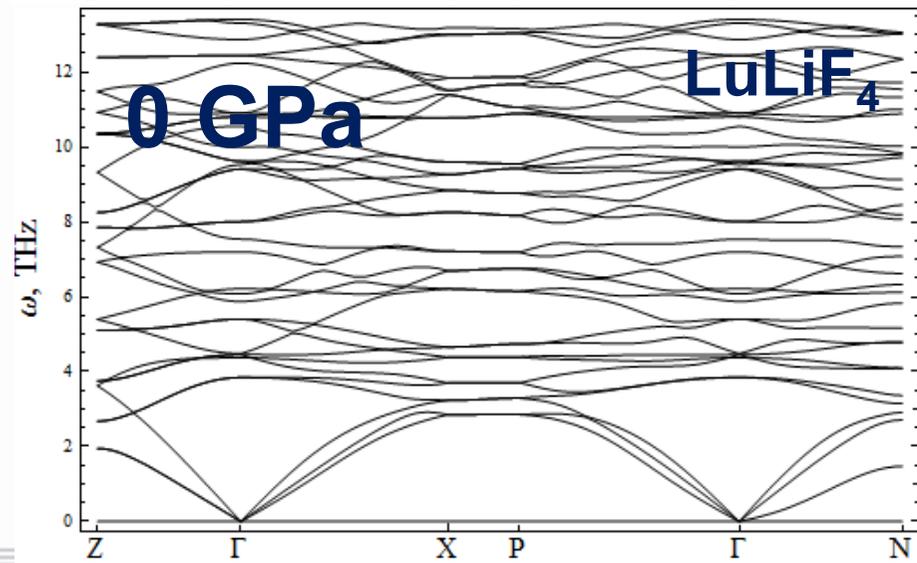
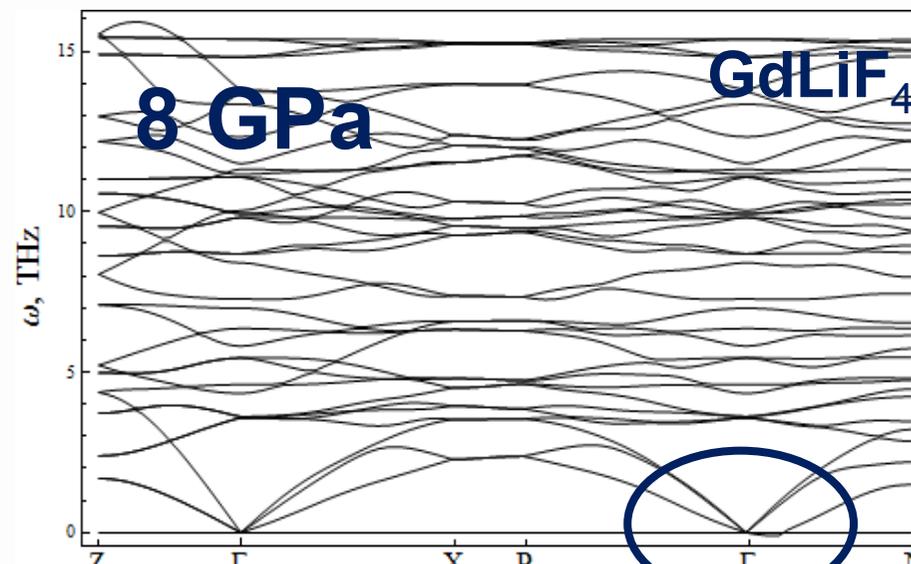
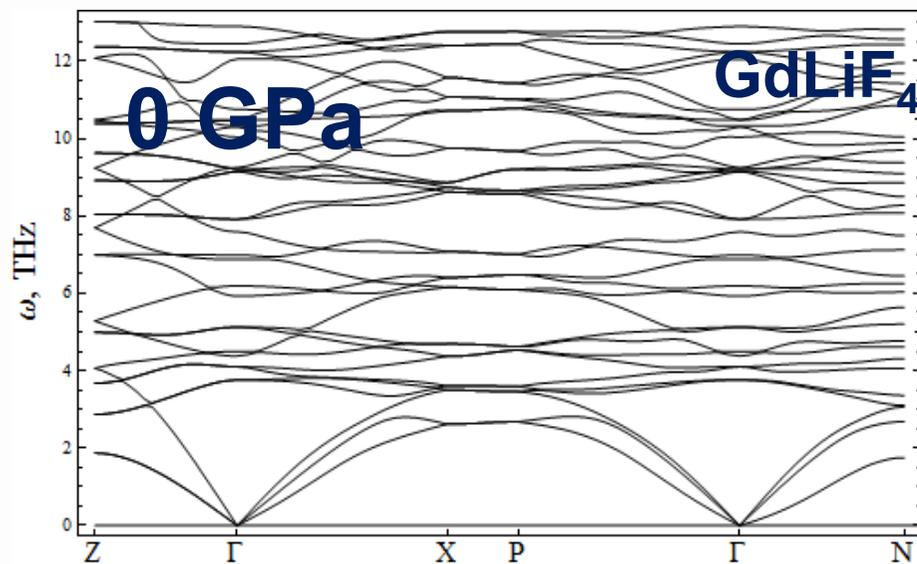
# LuLiF<sub>4</sub>:Энтальпия



Энтальпия различных фаз LuLiF<sub>4</sub> по отношению к энтальпии фазы шеелита I4<sub>1</sub>/a в зависимости от давления



# Фононные спектры





# Выводы

Для двух соединений были получены:

- оптимальные параметры для моделирования двойных фторидов ( $M\text{LiF}_4$ );
- значения структурных параметров решётки ( $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ ,  $V$ ) в широком диапазоне давлений;
- константы упругости и исследовано их поведение в зависимости от давления;
- уравнения состояния твёрдого тела в аппроксимации Birch-Murnaghan;

*Имеющиеся экспериментальные данные согласуются с полученными значениями.*

- В соединении  $\text{GdLiF}_4$  найдены два конкурирующих перехода в фазы с симметриями  $C12/c1$  и  $P12/c1$ ;
- В  $\text{LuLiF}_4$  фазовый переход был найден при 10.5 ГПа (экспериментальное значение 10.7 ГПа);
- Было показано, что данный переход является переходом второго рода;
- На основании расчета энтальпии доказано отсутствие фазовых переходов в структуры с симметриями  $P2_1/c$  и  $P12/c1$



**Спасибо за внимание!**