



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
- GdLiF_4 и 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) :

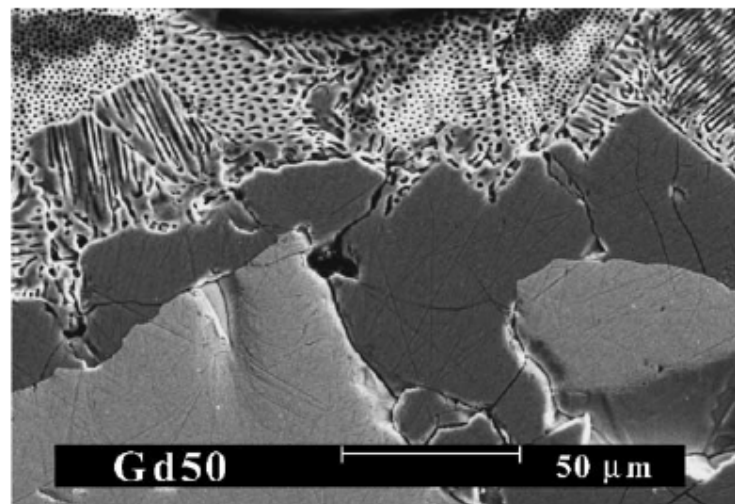
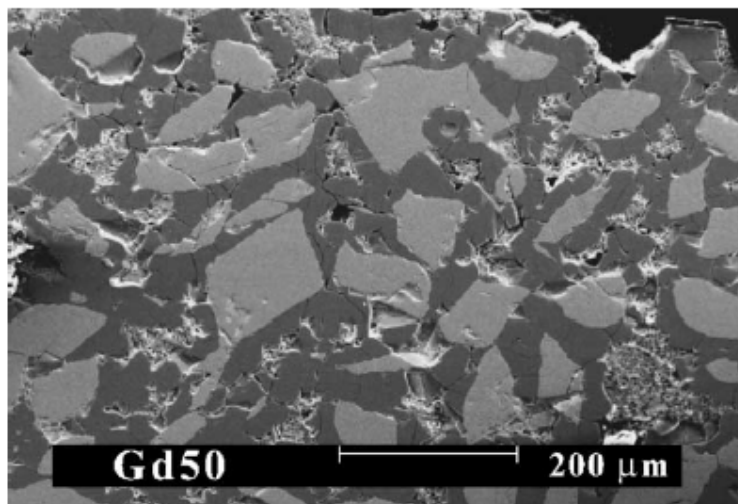
- **лазерные активные среды;**
- материал подложки для оптически активных редкоземельных ионов;
- сцинтилляторы;
- световые усилители;
- оптические преобразователи;

• **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;



GdLiF₄: результаты эксперимента



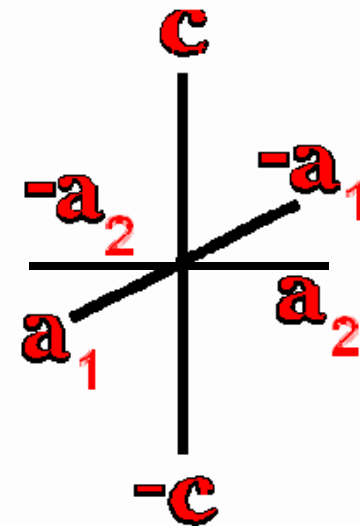
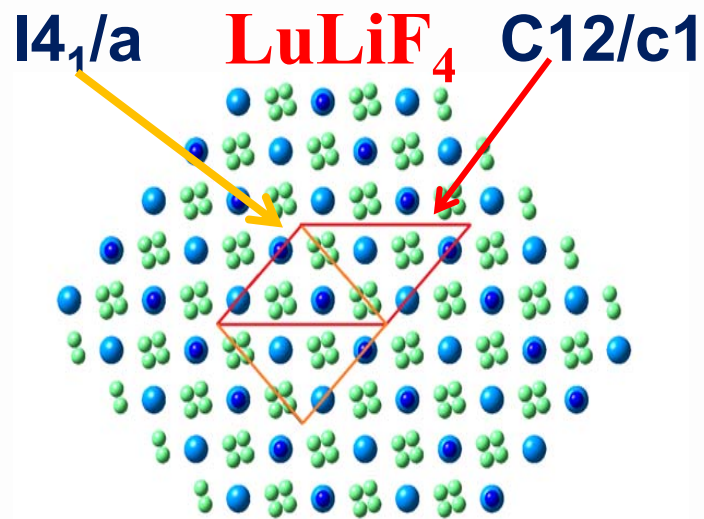
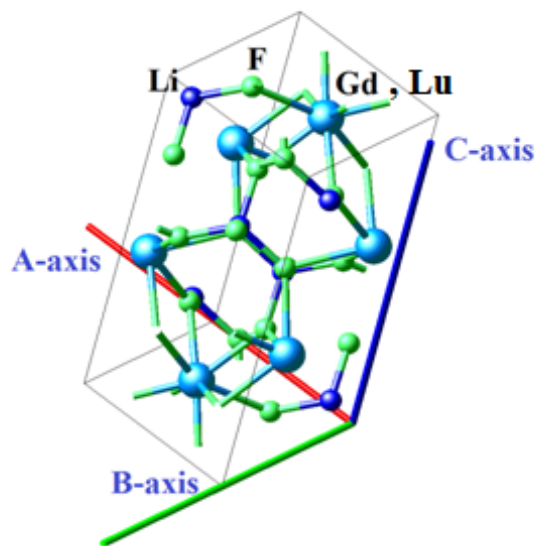
Фотографии Gd50, сделанные с помощью СЭМ, в двух различных областях образца: GdLiF₄ (темно-серые области), GdF₃ (серые области) и эвтектическая композиция (светло-серые области).

Распад GdLiF₄ (I4₁/a): Gd_{1-y}Li_yF_{3-2y} (P6₃/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*



LuLiF₄: 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

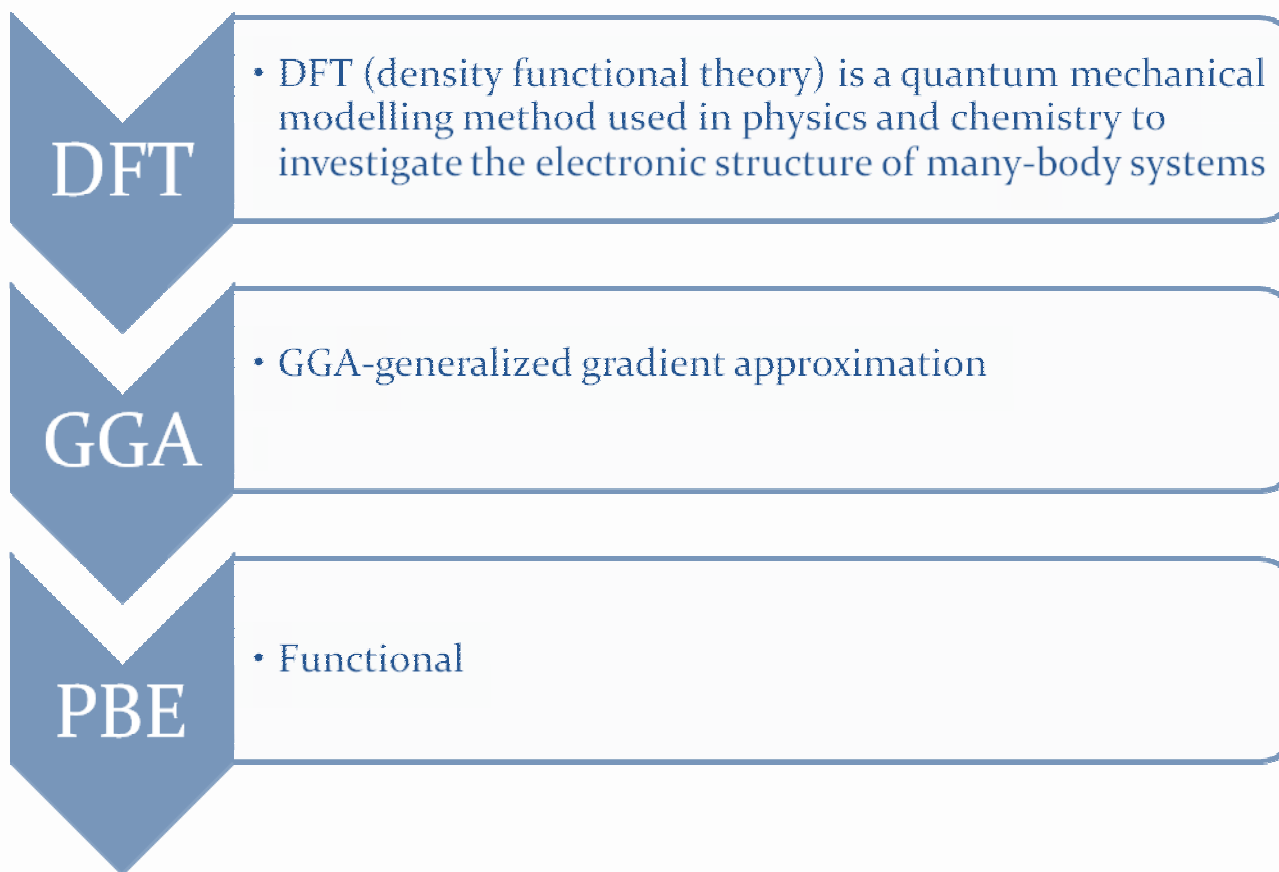
ферроэластичный фазовый переход



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



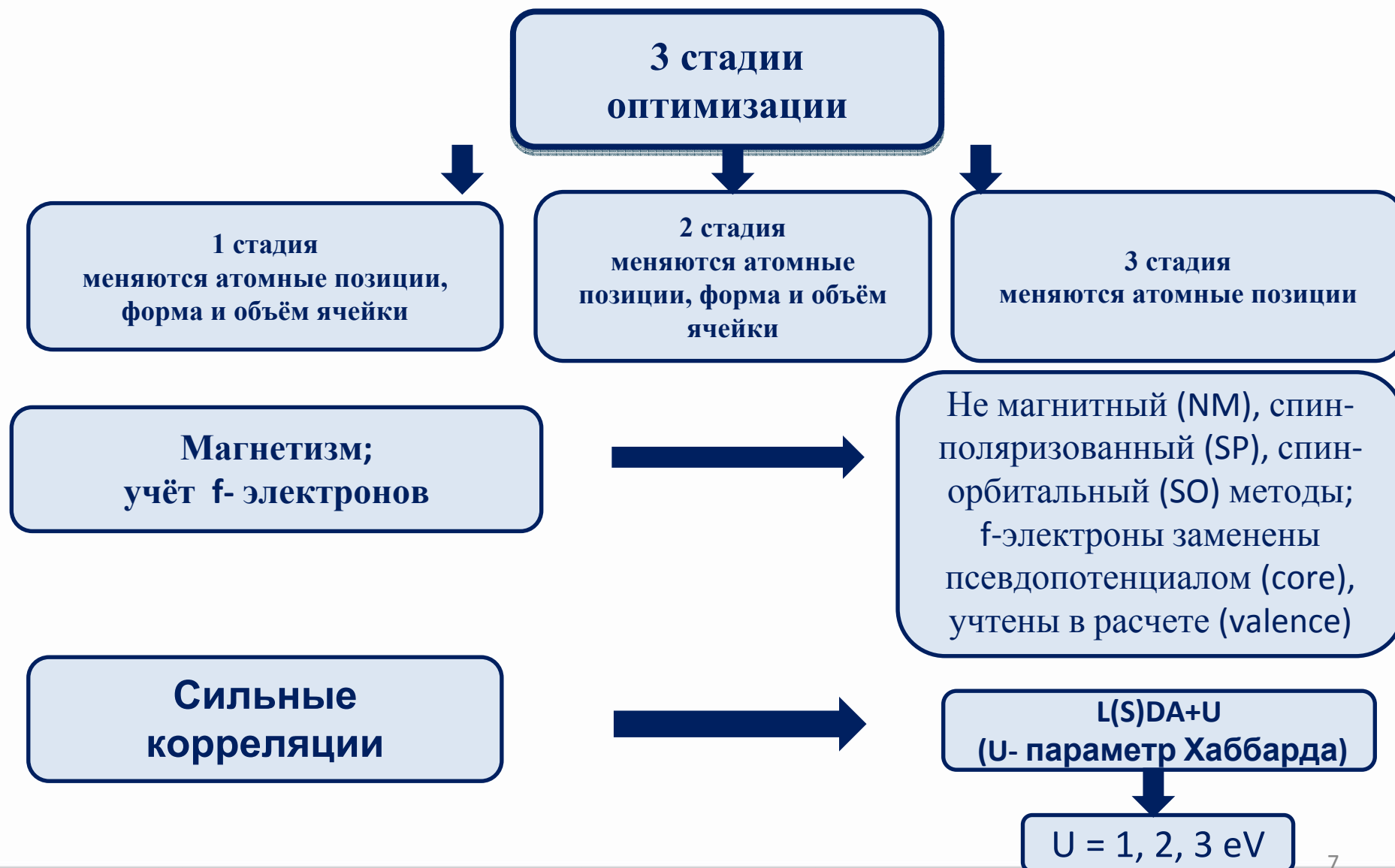
Методология



VASP 5.2+MedeA®

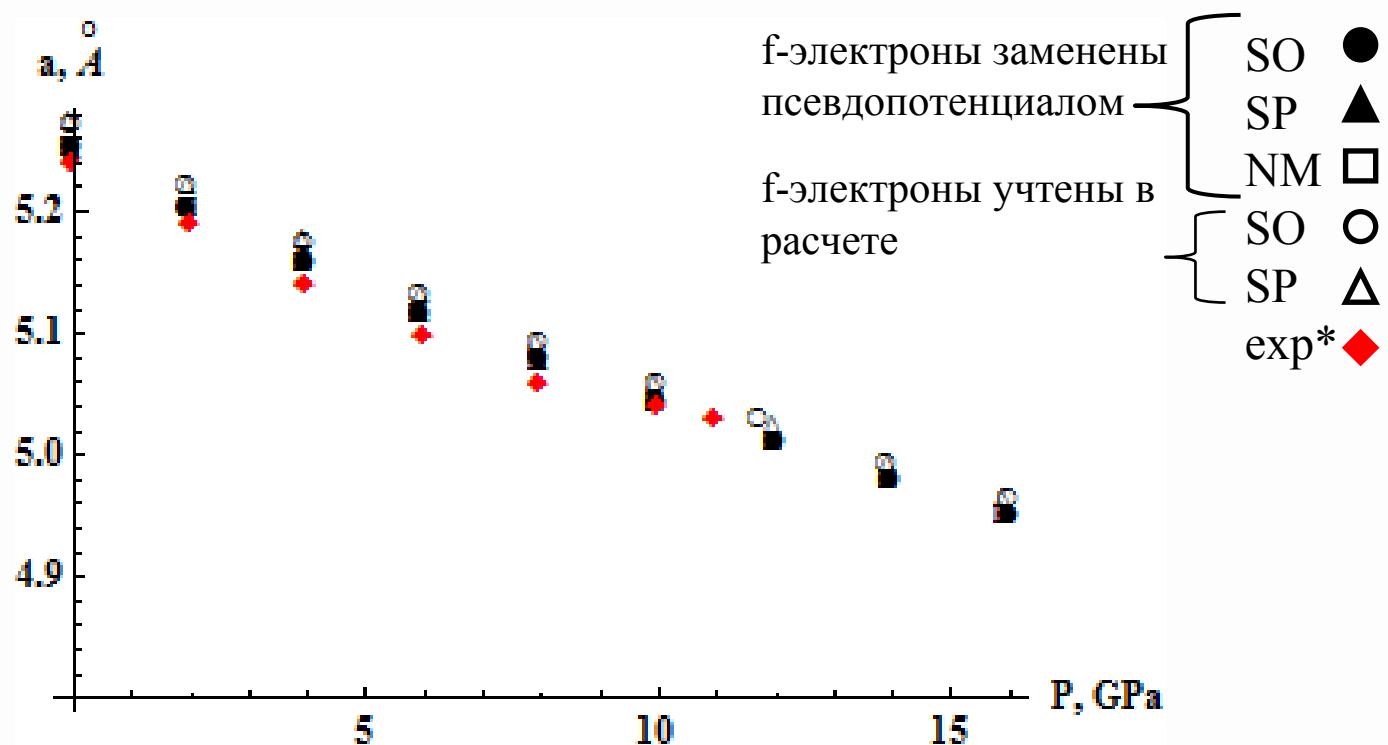


Методология





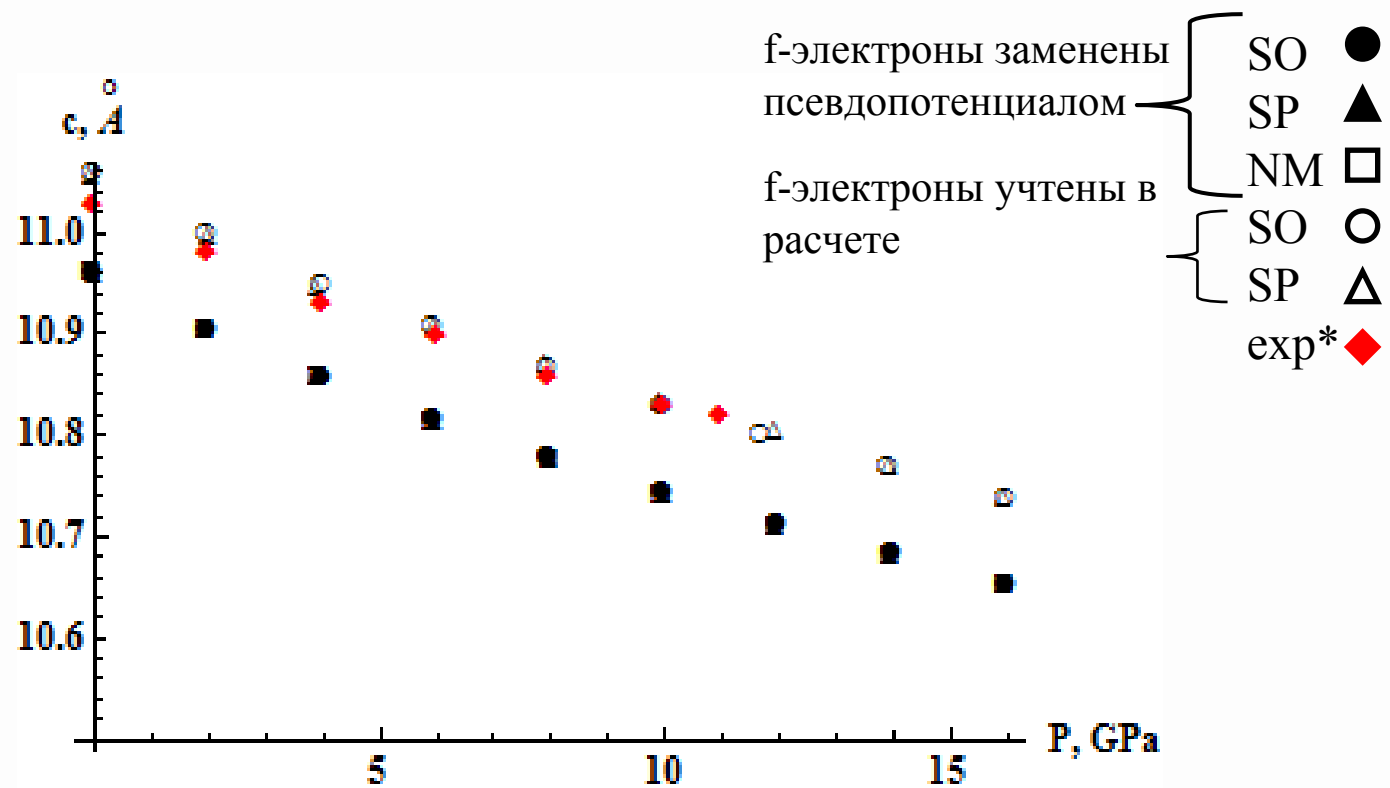
LiGdF₄: Изменение параметра решётки a



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



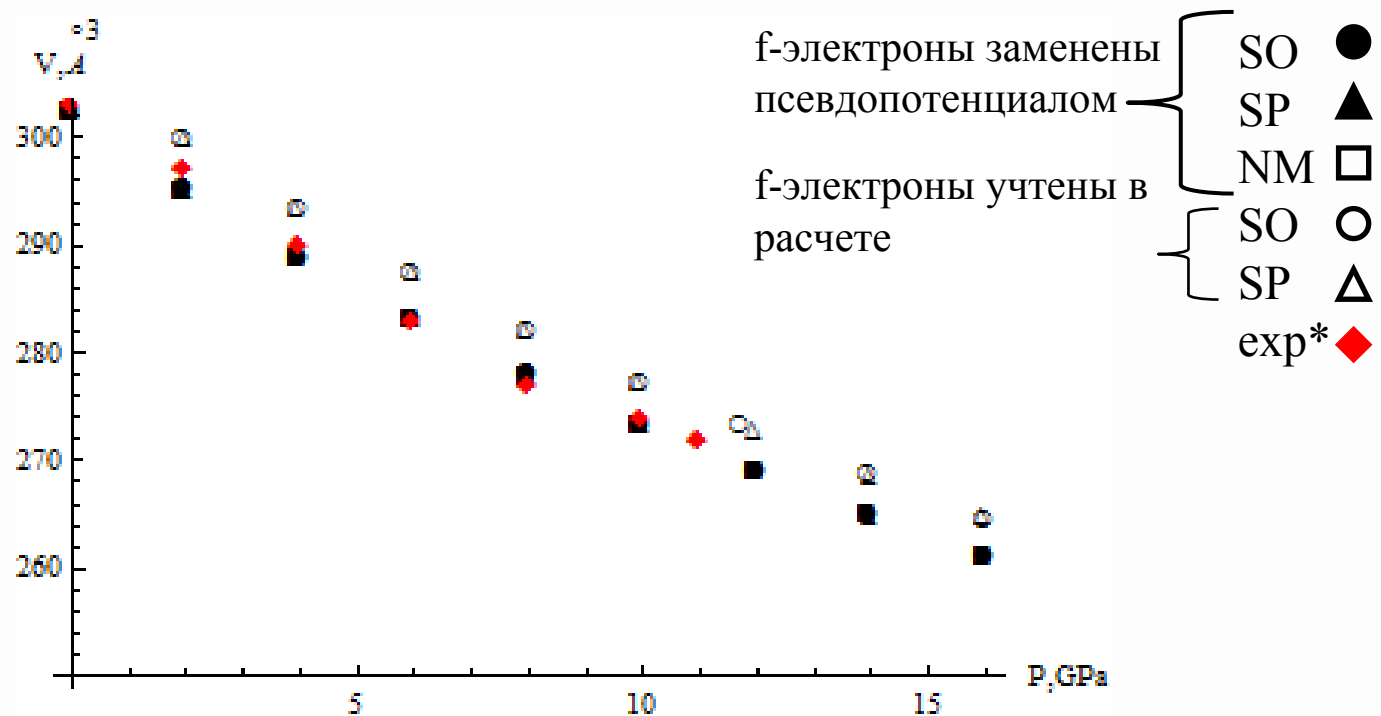
LiGdF₄: Изменение параметра решётки *c*



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



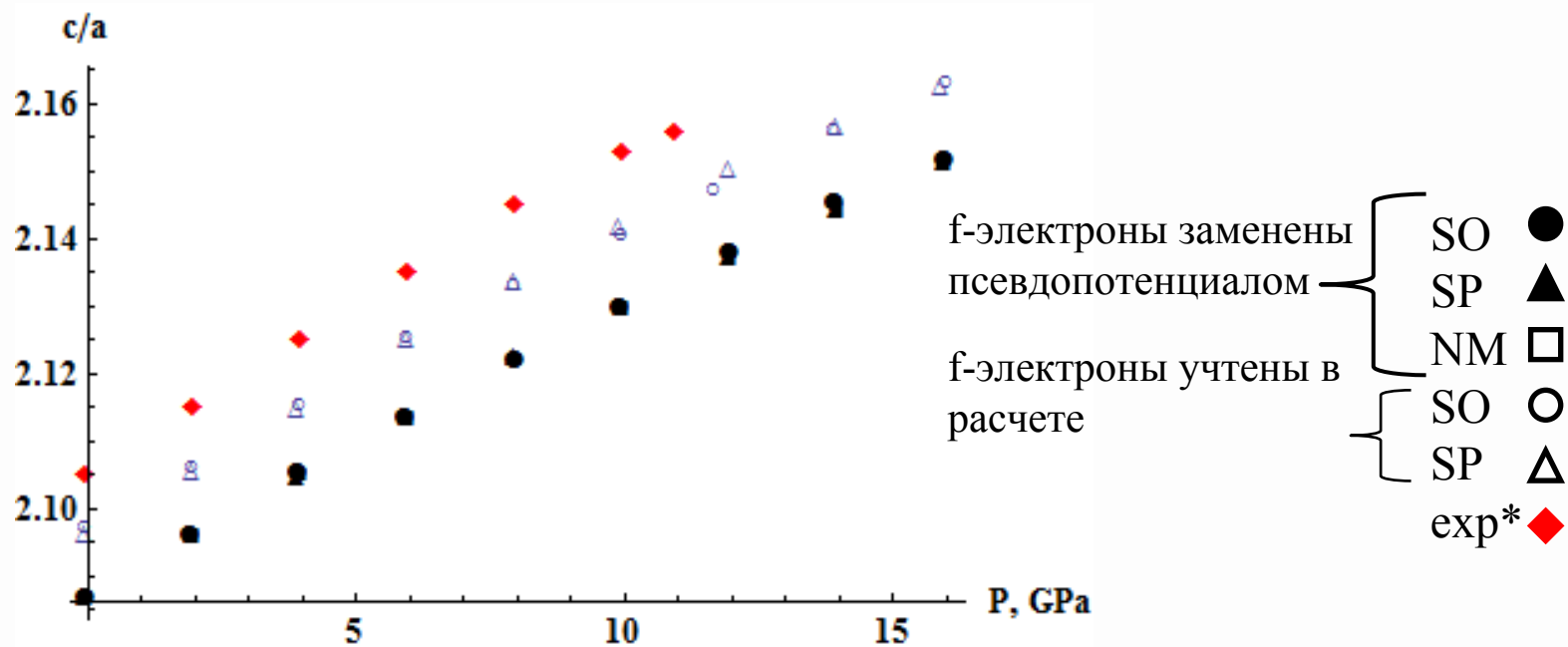
LiGdF₄: Изменение объема ячейки V



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



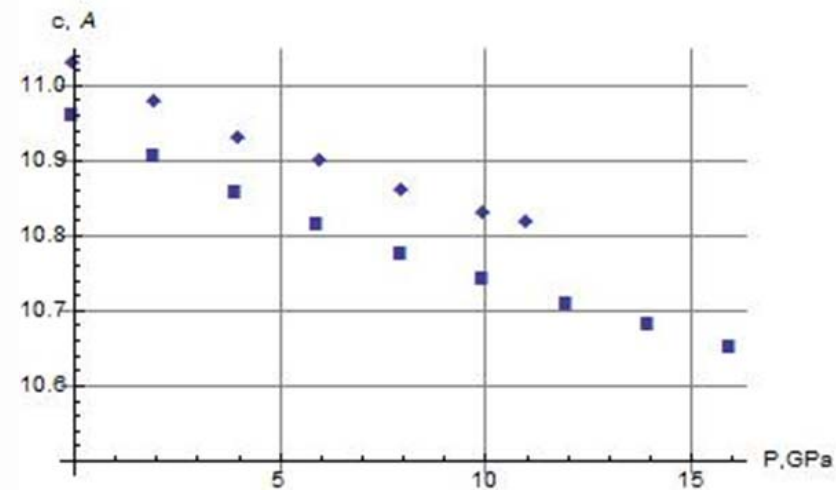
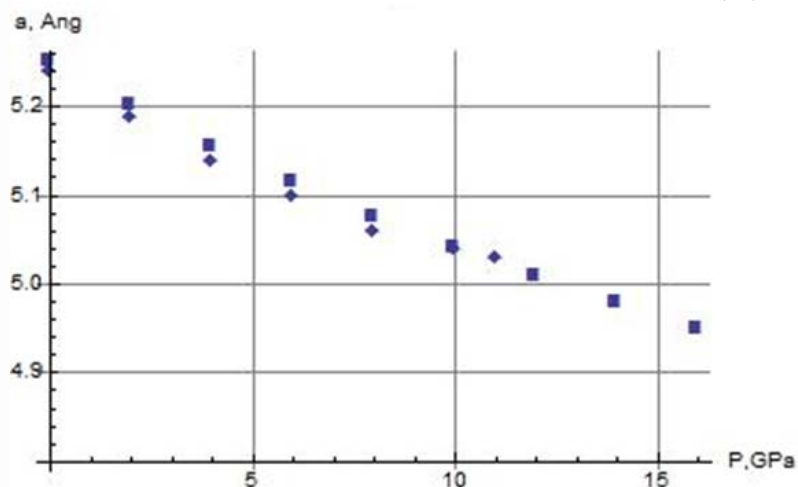
LiGdF₄:Изменение аксиального соотношения c/a



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



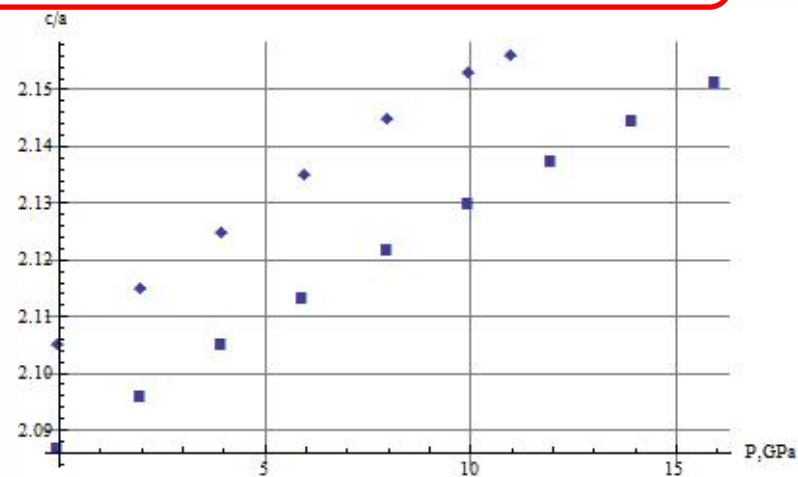
Зависимость структурных параметров $GdLiF_4$ от давления



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



LiGdF₄: Сравнение механических свойств, полученных с помощью аппроксимации Б-М и МТ модуля с экспериментальными результатами при 0

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

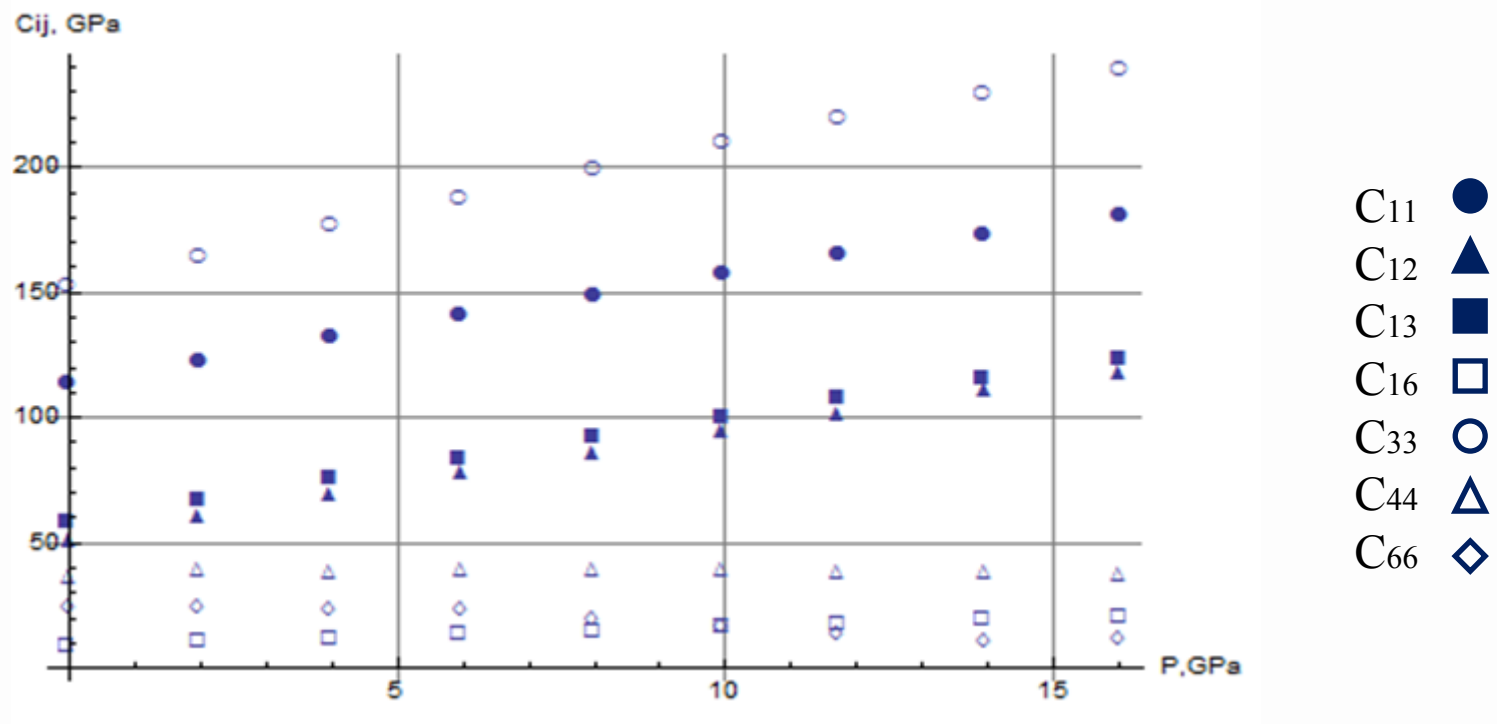
Метод	V, объём Å ³ (МТ)	V ₀ , объём, Å ³ (Б-М)	(V ₀ - V ₀ эксп)/V ₀ эксп, %	B ₀ , модуль сжатия, ГПа (Б-М)	B, модуль сжатия, ГПа(МТ)	(B ₀ - B ₀ эксп)/B ₀ эксп, %
NM core	302.42	302.38	-0.17	78.99	79.97	1.23

Экспериментальные данные: B₀ = 76 ± 4 ГПа и объём единичной ячейки при нулевом давлении V₀ = 302.9 ± 0.3 Å³

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



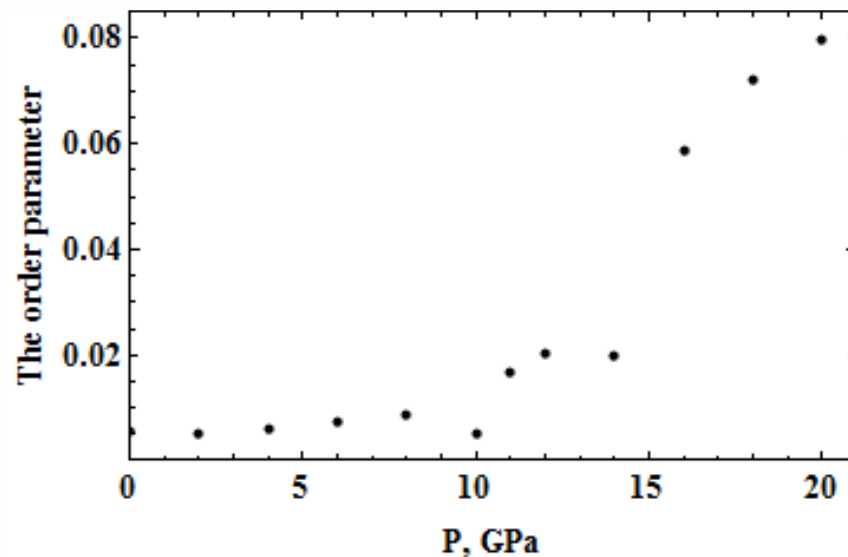
LiGdF₄ : Изменение констант упругости



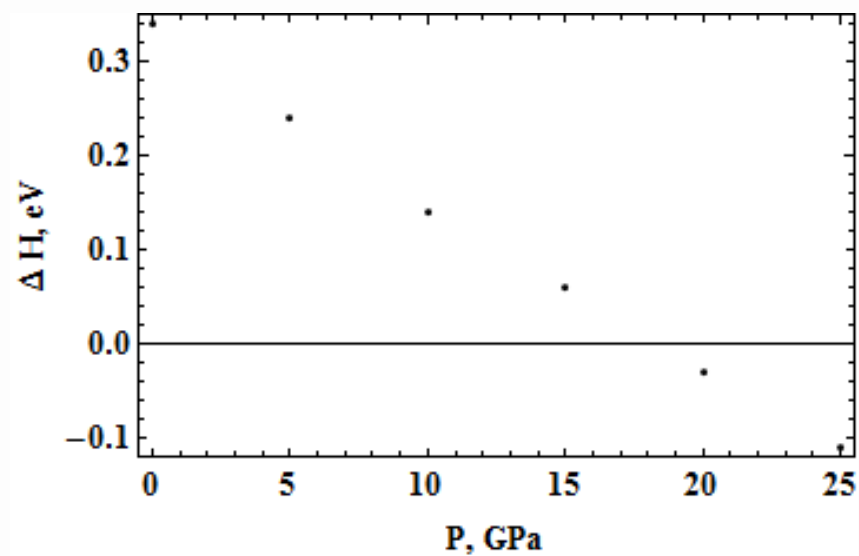


LiGdF₄: параметр порядка и энтальпия

GdLiF₄ (I4₁/a- → C12/c1)



GdLiF₄ (I4₁/a- → P12/c1)



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

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

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

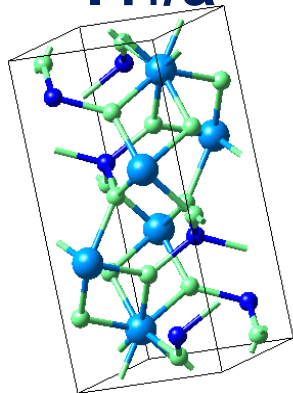
e_m - параметр порядка

$$H = E + pV$$



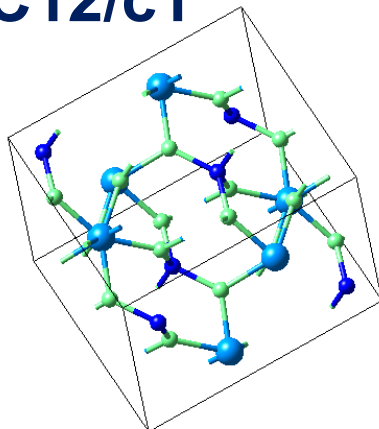
Симметрии фаз LuLiF_4

$I4_1/a$



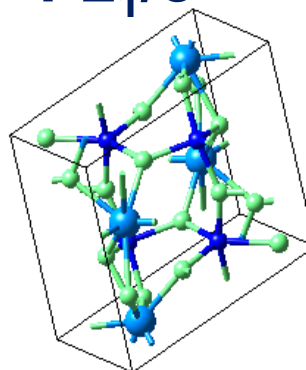
$a=b=5.172588 \text{ \AA}$,
 $c=10.586842 \text{ \AA}$
 $\beta=90^\circ$

$C12/c1$



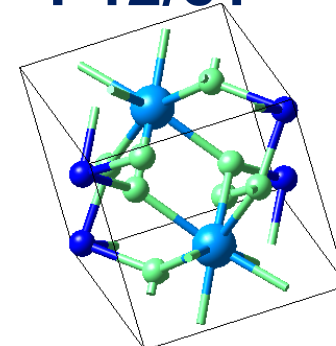
$a=7.32361 \text{ \AA}$,
 $b=10.578649 \text{ \AA}$,
 $c=5.165849 \text{ \AA}$
 $\beta \approx 135^\circ$

$P2_1/c$



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

$P12/c1$



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



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: Lu^{3+}	Lu^{3+}
L(S)DA: U=1 eV	U=1 eV

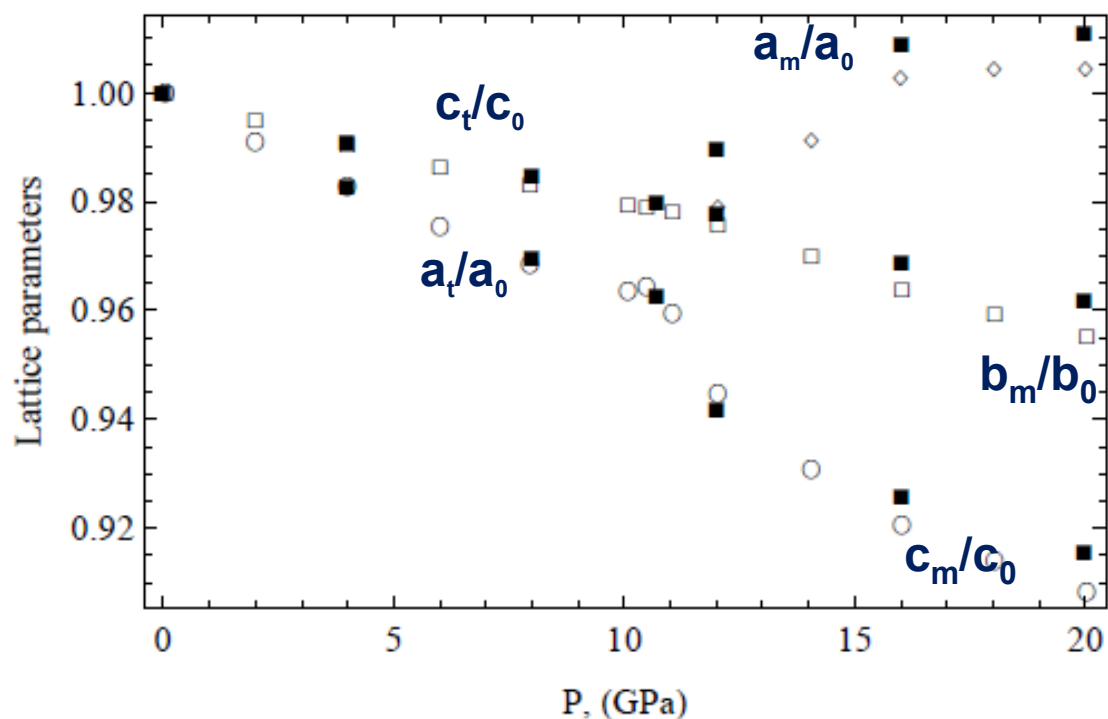
Автоматическая сходимость



Структурные параметры двух симметрий 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

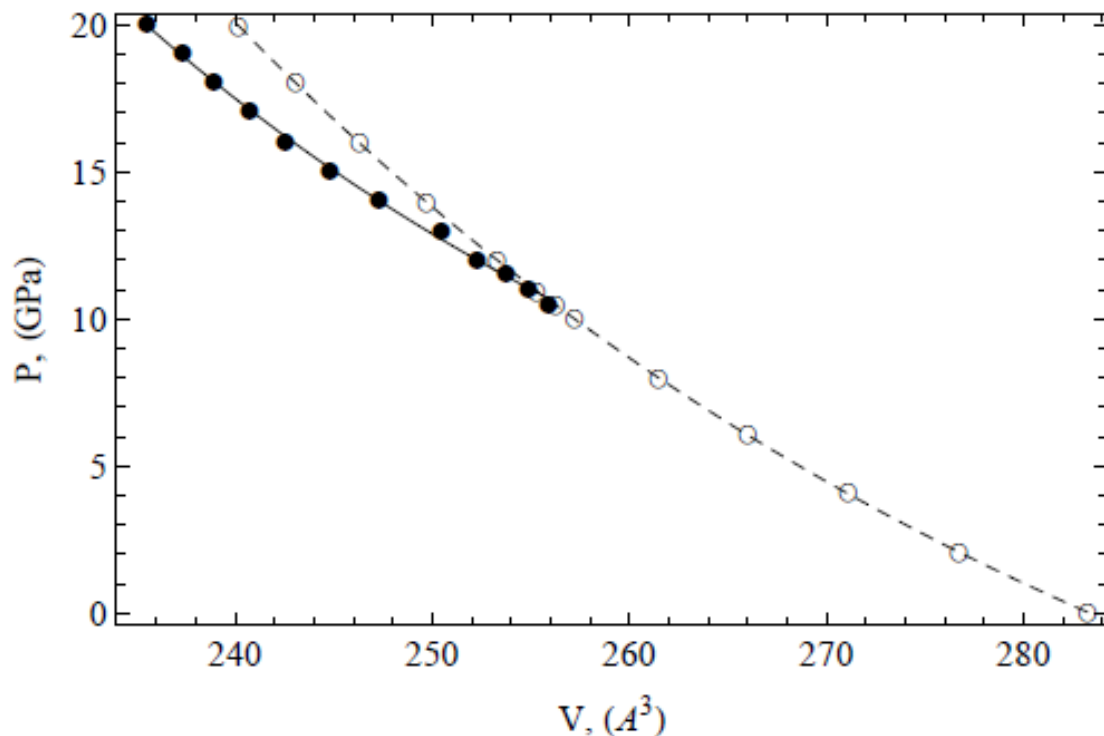


Закрашенные символы- экспериментальные данные*

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



LuLiF₄: Объём ячейки в зависимости от давления

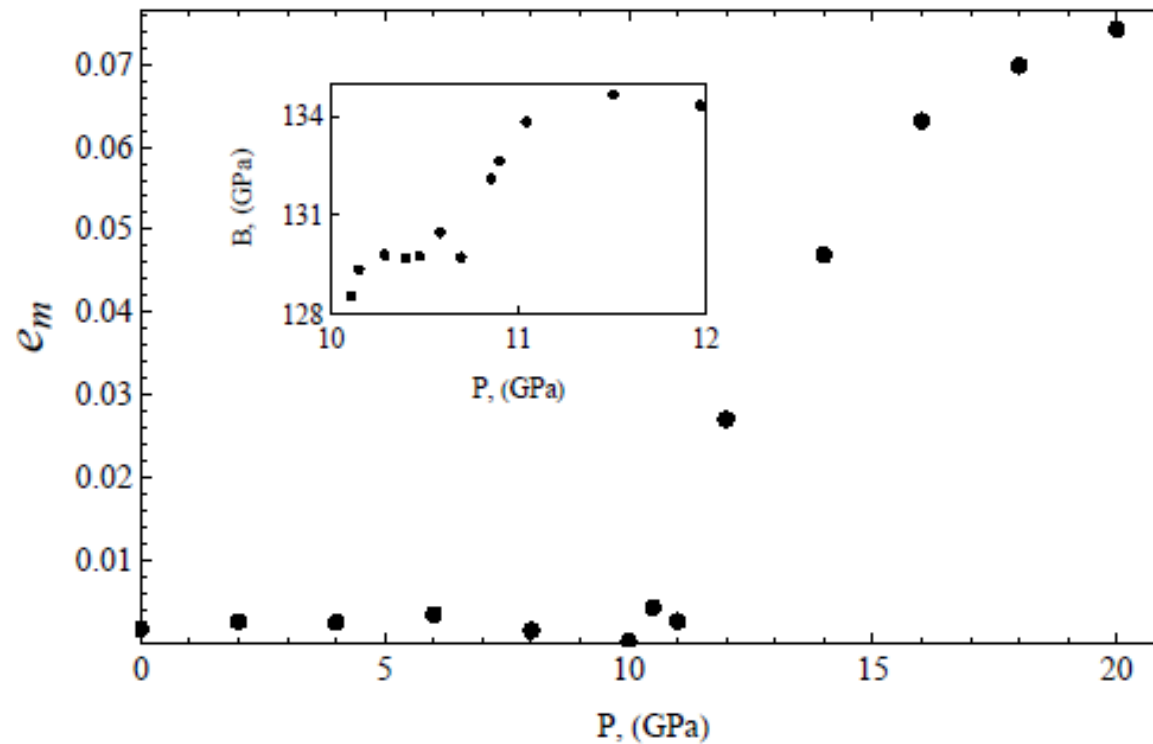


$I4_1/a$ ○
 $C12/c1$ ●
 $I4_1/a$ (Б-М) — —
 $C12/c1$ (Б-М) — —

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



LuLiF₄: 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



LuLiF₄: Сравнение механических параметров

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

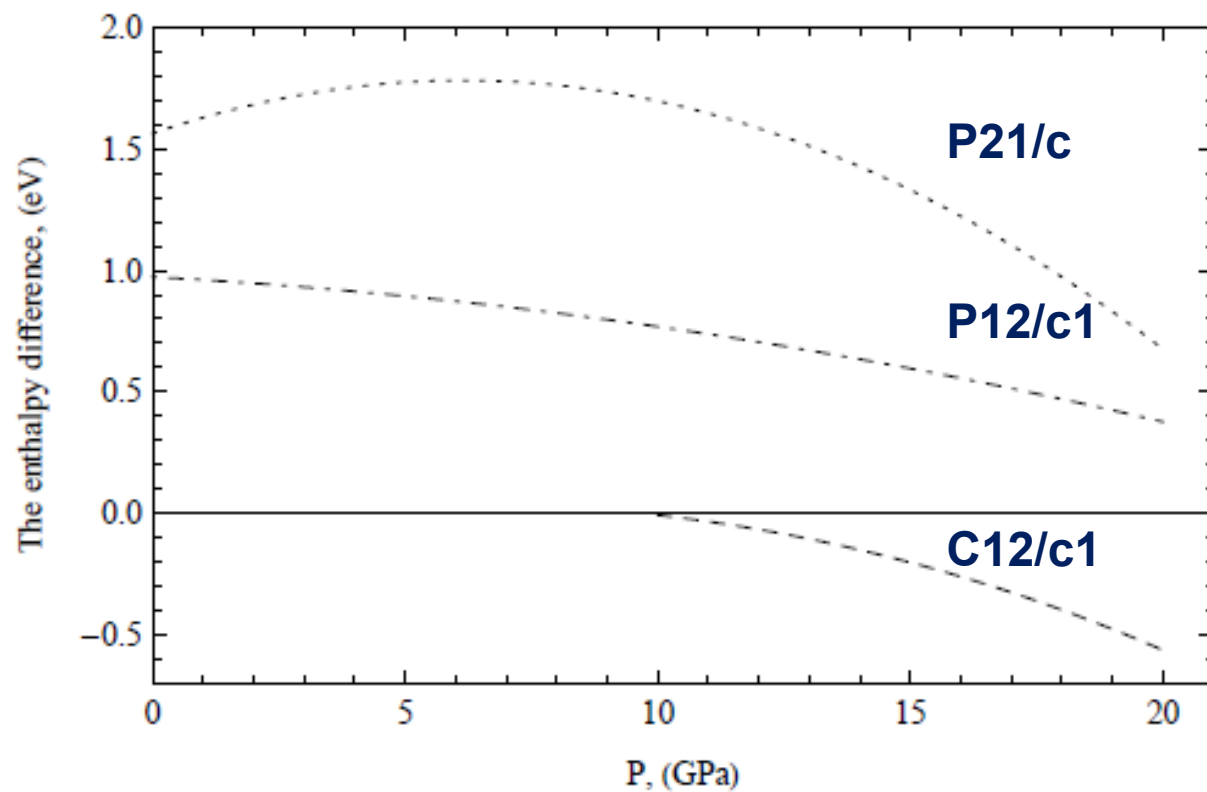
константы эластичности, ГПа	Данные из статьи **	МТ-вычисления
C ₁₁	131 (1.9)	128
C ₁₂	54 (1.9)	54
C ₁₃	62 (1.3)	59
C ₁₆	13 (1.6)	9
C ₃₃	168 (1.9)	165
C ₄₄	40 (2.7)	40
C ₆₆	29 (2.7)	24

* 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)



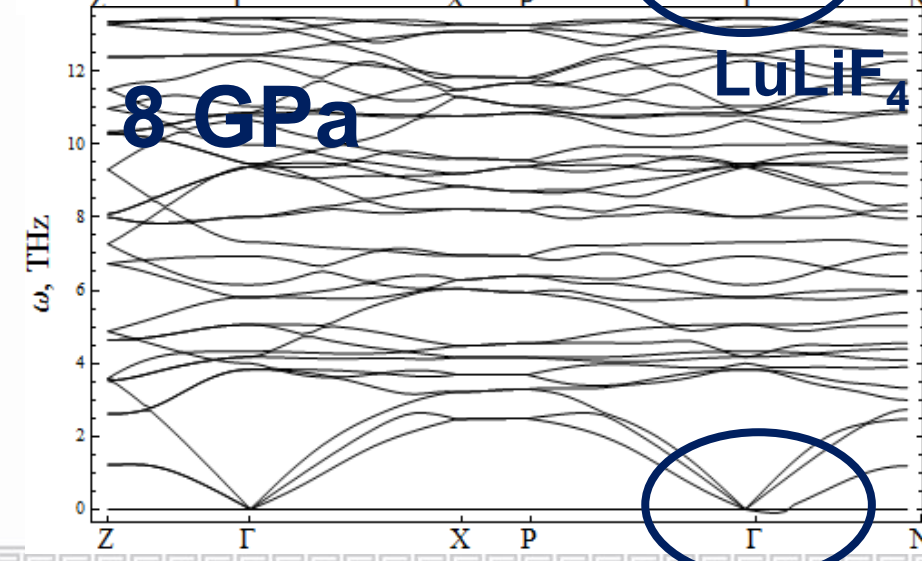
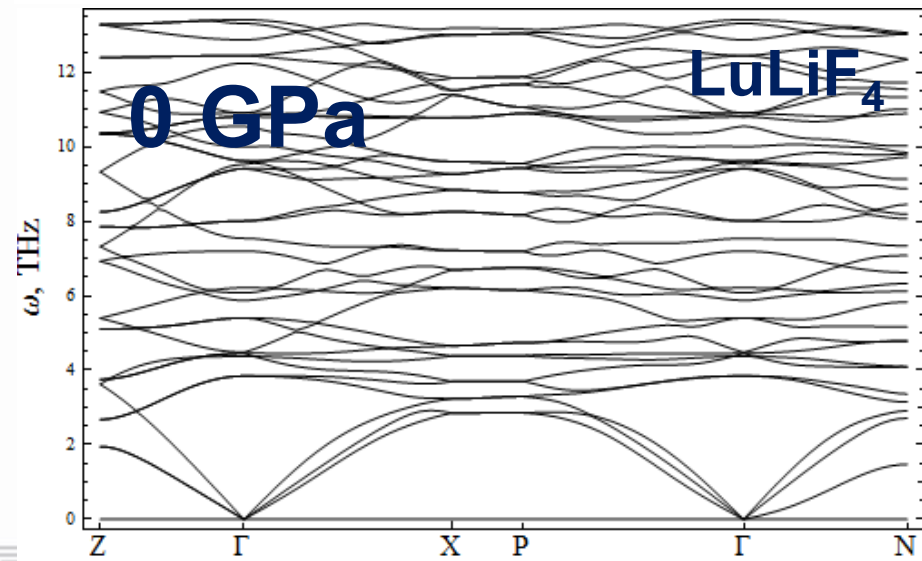
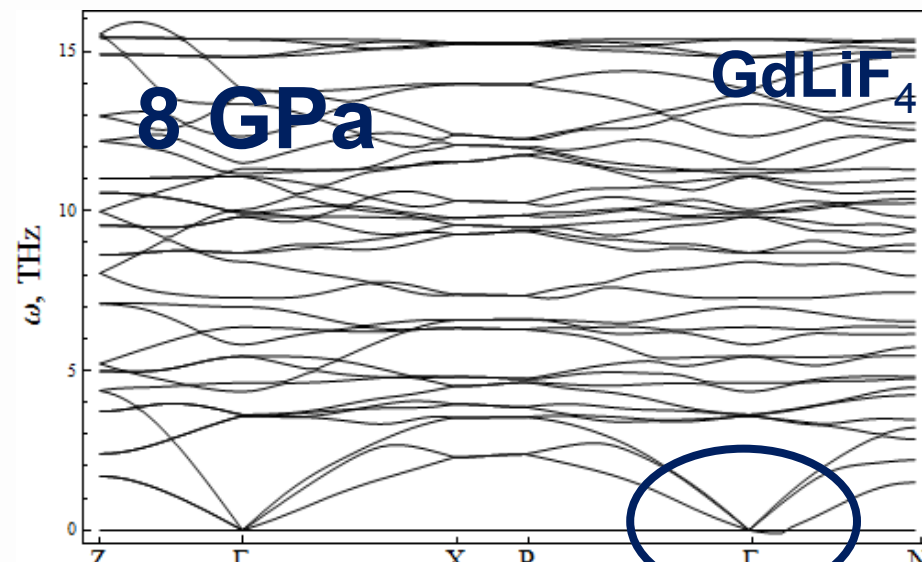
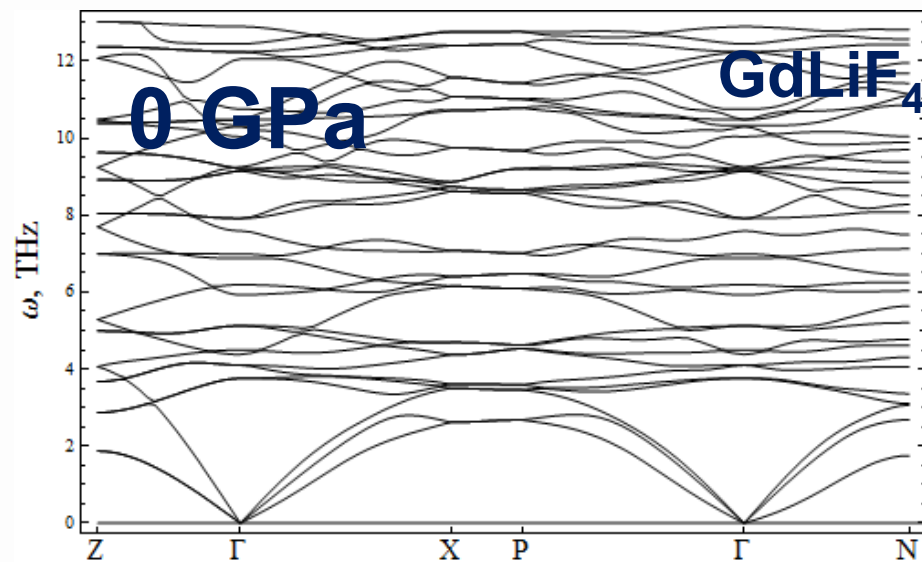
LuLiF₄:Энтальпия



Энтальпия различных фаз LuLiF₄ по отношению к энтальпии фазы шеелита I4₁/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 GdLiF_4 найдены два конкурирующих перехода в фазы с симметриями $C12/c1$ и $P12/c1$;
- В 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!