

СПЕКТРИНА 2016

«Исследование структурной
неустойчивости GdV_6 , TbV_6 и DyV_6 с
помощью модели суператома»

*Авторы работы:
Д.А. Серебrenников,
Е.С. Клементьев,
П.А. Алексеев*



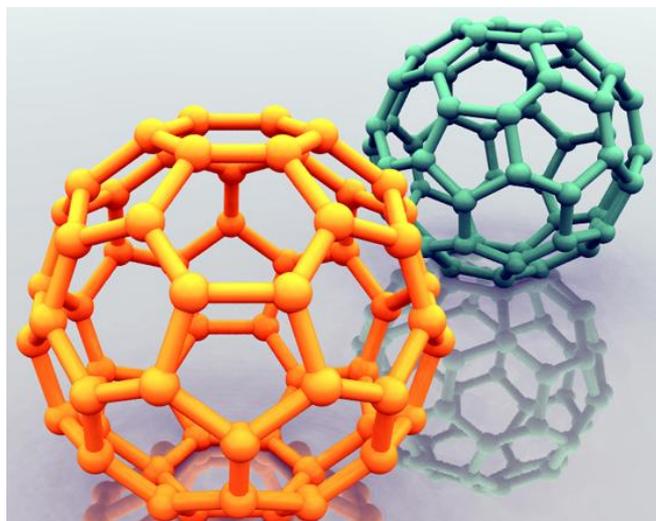
Immanuel Kant
Baltic Federal
University

Functional
Nanomaterials
RESEARCH AND EDUCATION CENTER

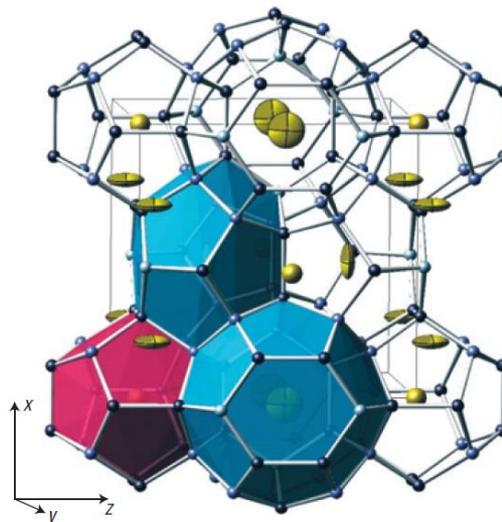


Каркасно-кластерные системы. Примеры.

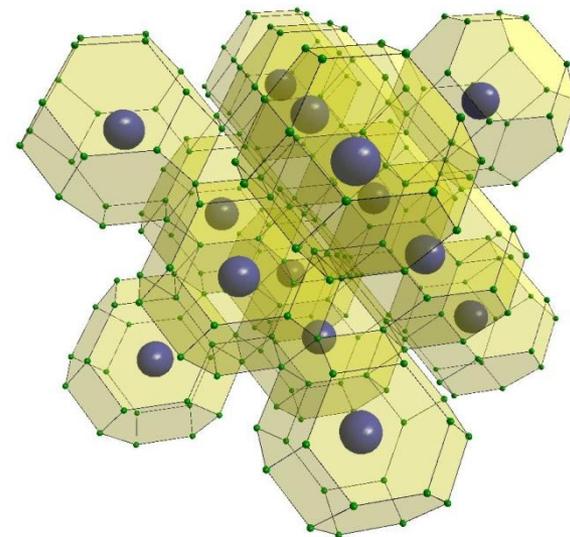
Фуллерен



Клатраты



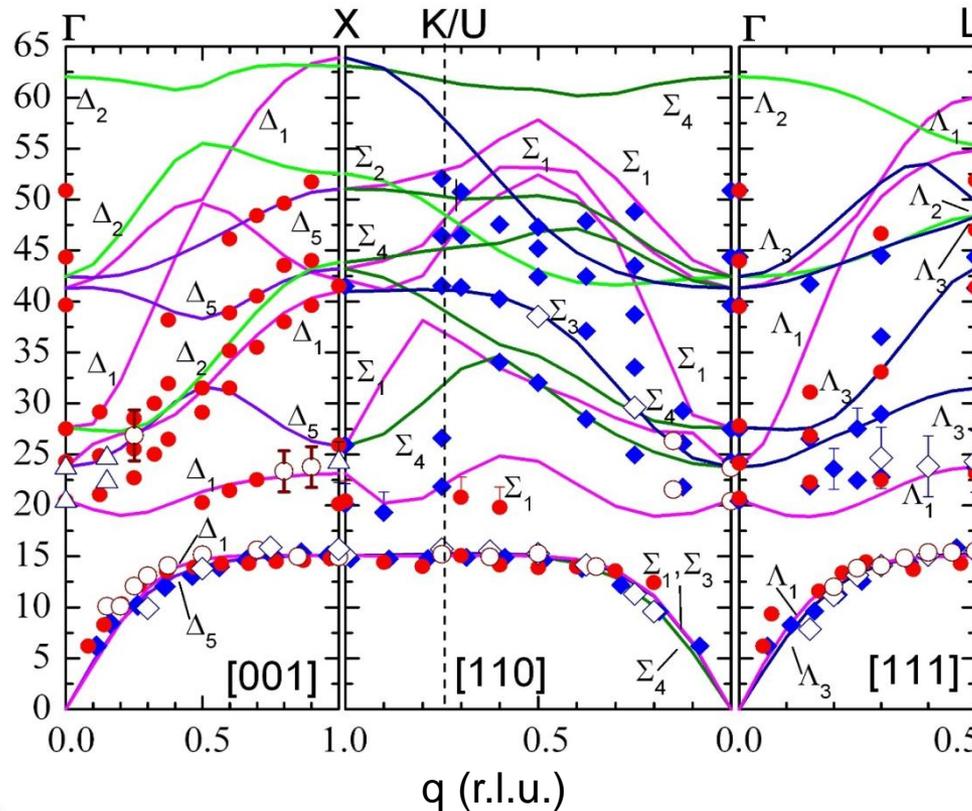
Бориды



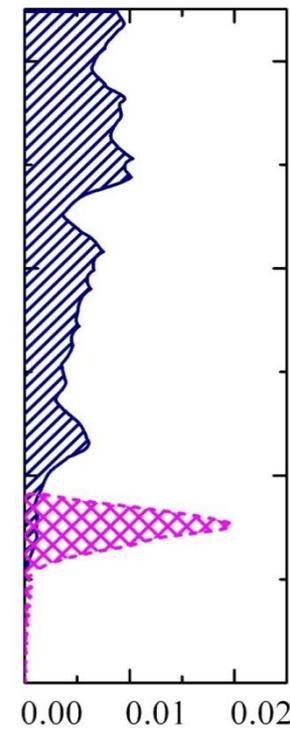
К образованию каркасно-кластерных систем склонны соединения на основе ковалентных связей

Особенности каркасно-кластерных систем

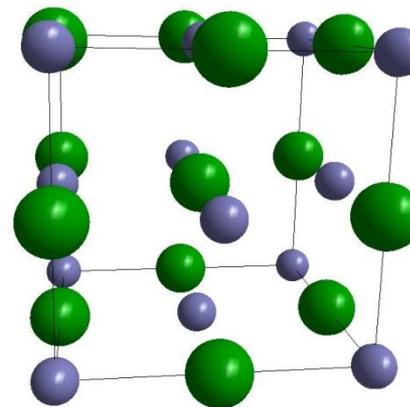
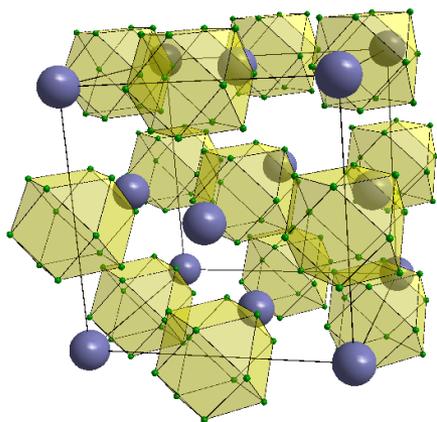
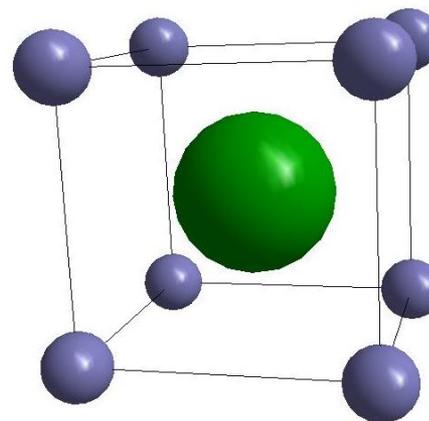
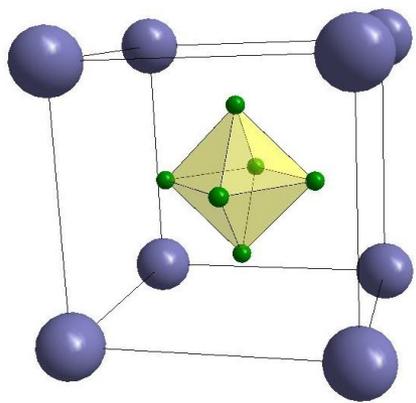
Phonon dispersion curves along main symmetry directions



PhDOS (meV⁻¹)

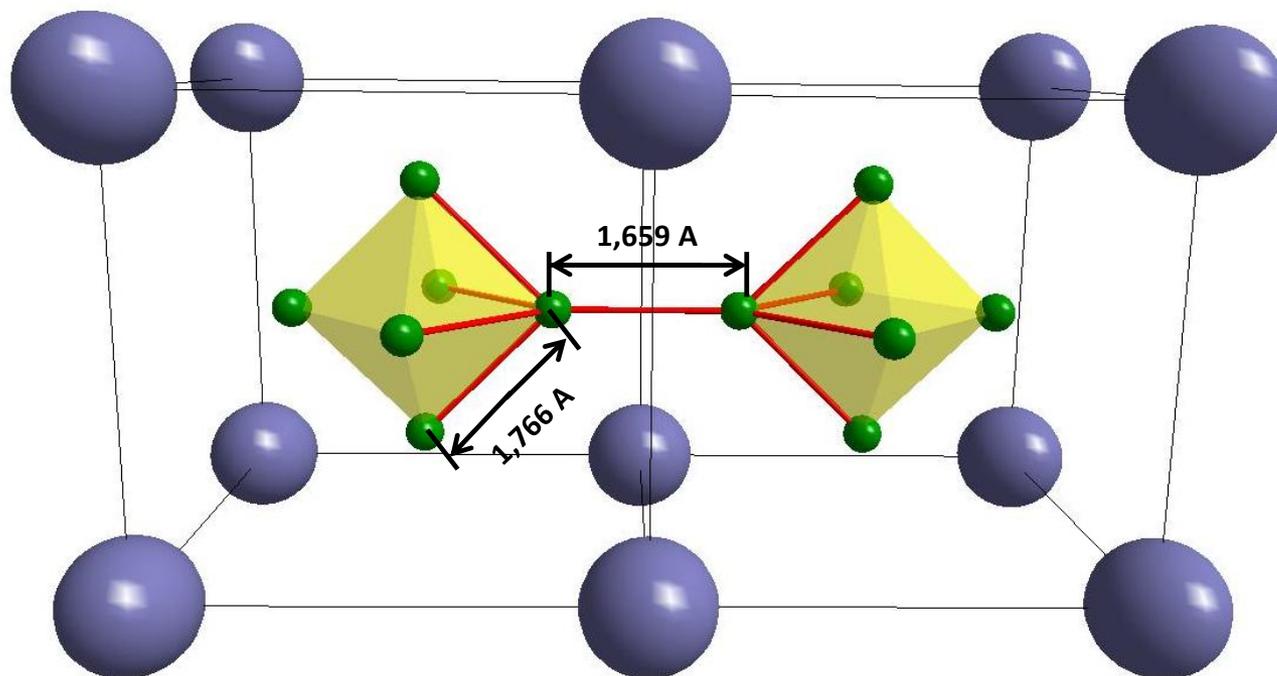


Модель суператома



На каком основании мы выделяем кластеры?

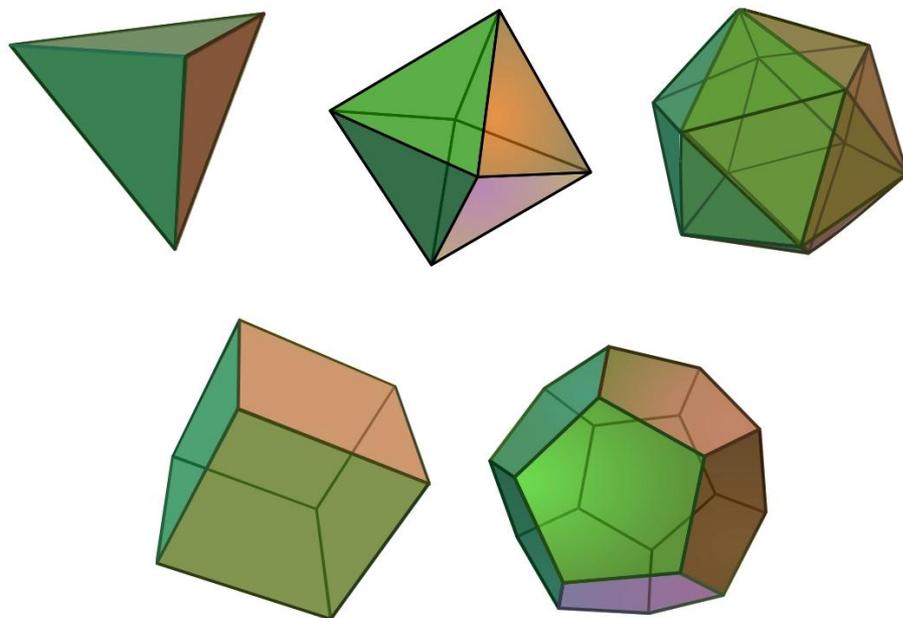
- 1) Структурный аспект - расстояния и число связей
- 2) Физический аспект – иерархия взаимодействий



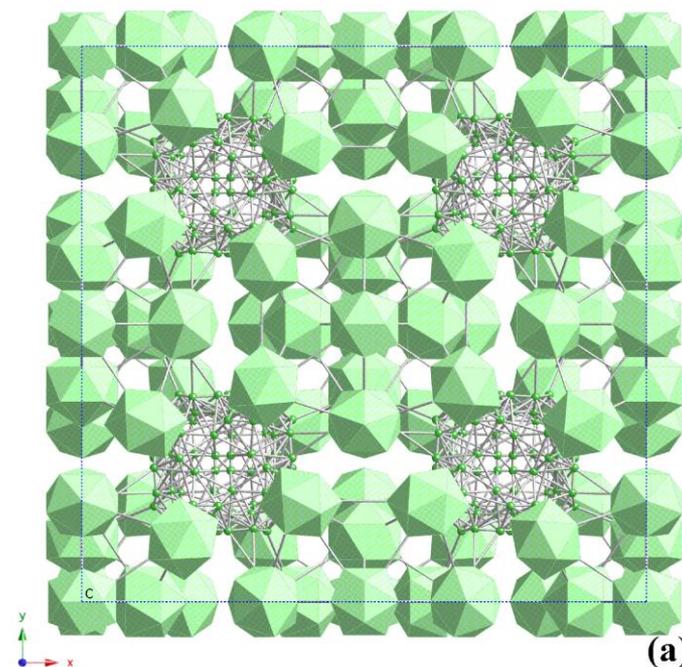
Борид	$(d_{in}-d_{out}) / d_{out}, \times 100\%$
CaB ₆	4,3 %
SrB ₆	3,3 %
BaB ₆	2 %
YB ₆	6,6 %
LaB ₆	6,1 %

Кластер – это структурный мотив или физический объект?

Платоновы тела



YB66



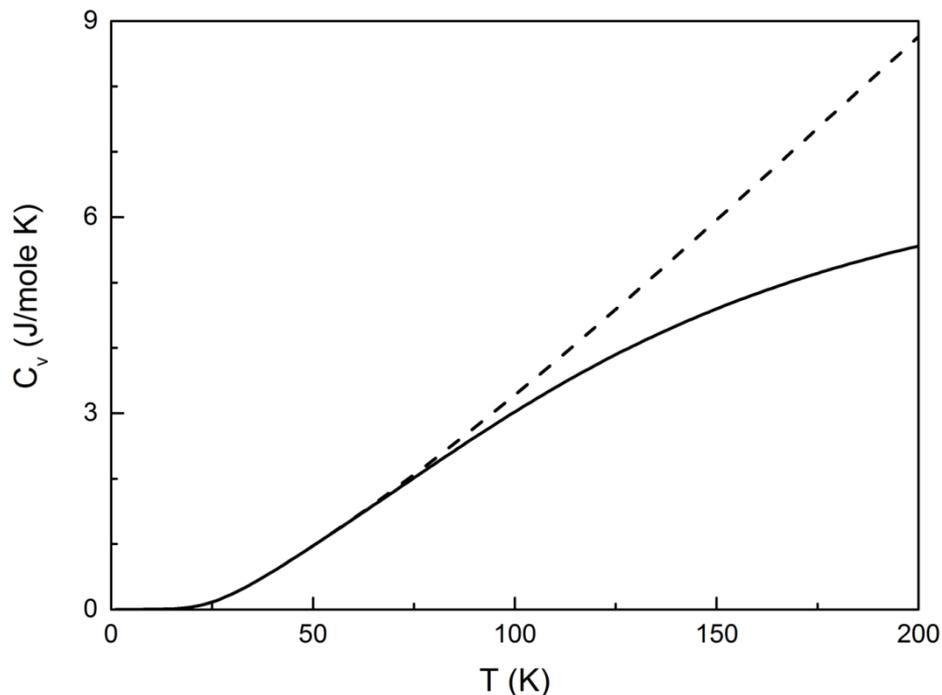
Что дает нам модель суператома?

- Значительная упрощается кристаллическая структура вещества. В случае гексаборидов структурный тип CaB_6 упрощается до структуры CsCl .
- Пространственная группа остается неизменной. $221 (\text{Pm}\bar{3}\text{m}) - \text{CaB}_6, \text{CsCl}$. Предполагая, что борный кластер является структурно устойчивой единицей, модель позволяет количественно оценить иерархию межатомного взаимодействия, за исключением взаимодействий атомов бора внутри октаэдра.
- Значительно сокращается число верхних оптических фононных ветвей. В случае, когда они не представляют интереса, это значительно упрощает задачу.

Что дает нам модель суператома?

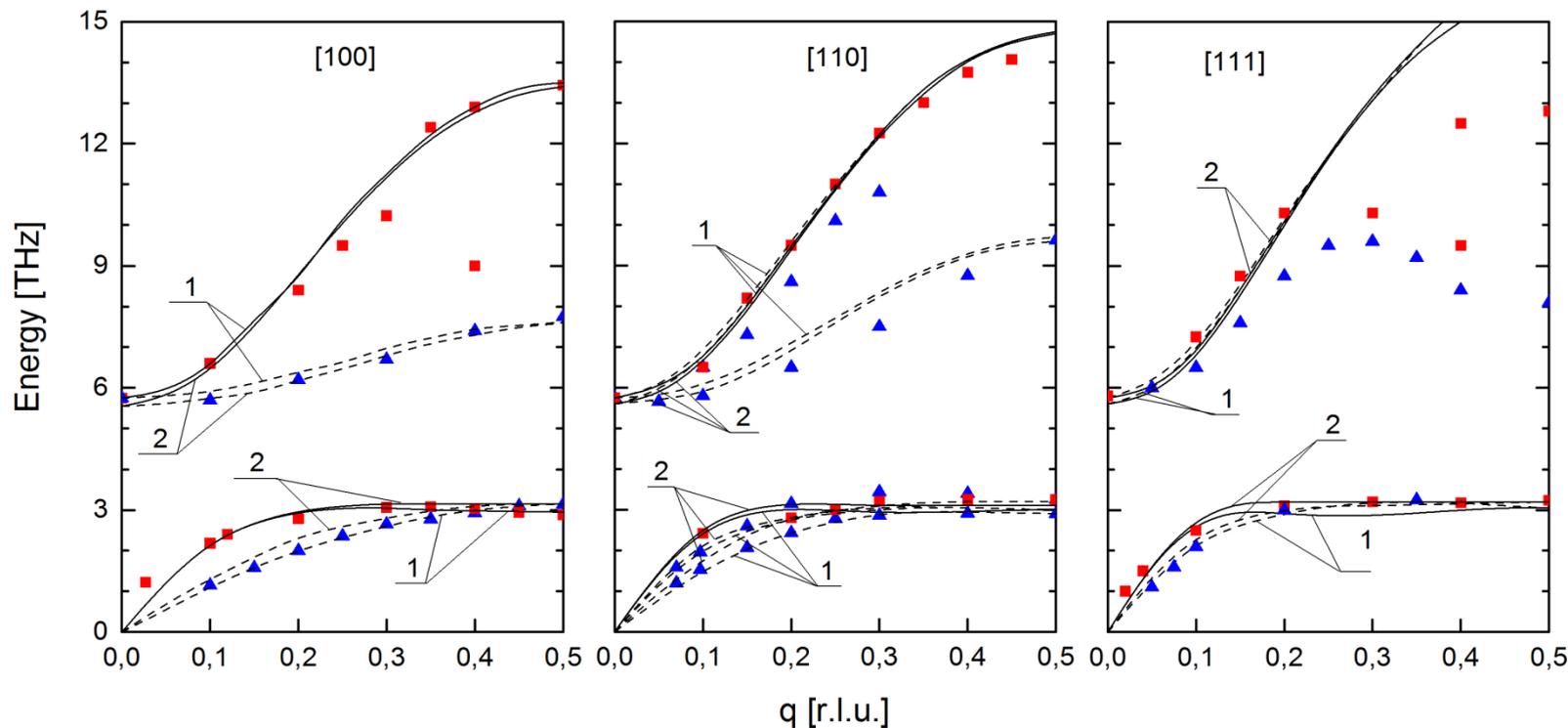
Очевидно, модель значительно сокращает число степеней свободы в системе. Однако стоит отметить, что высокоэнергетические оптические моды слабо влияют на низкоэнергетическую динамику решетки и, как следствие, свойства системы при низких температурах.

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \coth^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega$$



Теплоемкость системы $\text{Yb}(\text{Lu})\text{B}_{12}$. Штриховая линия описывает теплоемкость, рассчитанную с использованием полной плотности фононных состояний. Сплошная линия описывает теплоемкость, рассчитанную с использованием той же ПФС, однако ограниченной 45 мэВ.

Моделирование. LaV_6

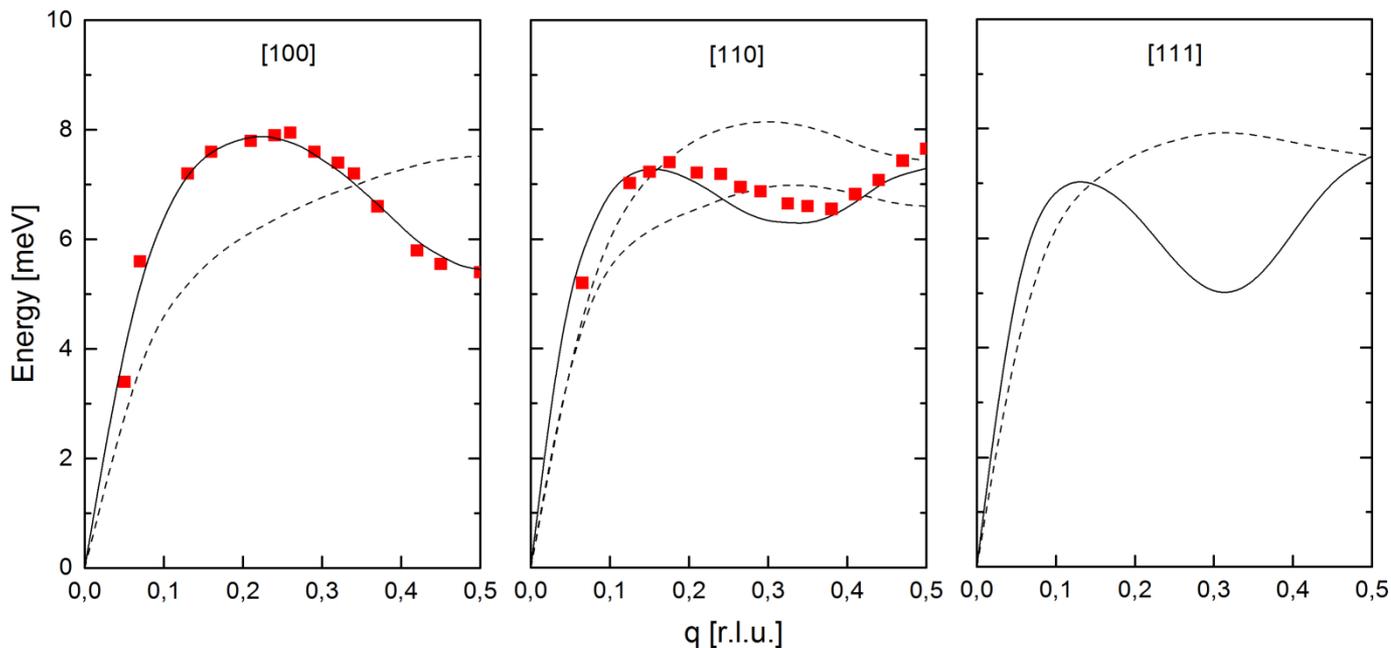


Сплошными линиями обозначены продольные моды, пунктирными линиями – поперечные моды. Символами обозначены экспериментальные значения энергии продольных мод (квадраты) и поперечных мод (треугольники). Цифрами обозначены две различных модели.

Моделирование. LaV₆

Пространственная группа	№221 Pm3m					
Параметр решетки	4.1485 Å [7]					
Типы позиций и координаты атомов	La – 6f - (0; 0; 0) B* – 1a - (0.5; 0.5; 0.5)					
Силловые константы						
Взаимодействующие атомы	Расстояние между атомами, Å	Номер координационной сферы	Продольная константа, Н/м		Поперечная константа, Н/м	
			Модель №1	Модель №2	Модель №1	Модель №2
La - La	4.15	1	0.1	0.1	0.1	0.1
	5.87	2	-2.1	0.0	0.5	0.0
	7.19	3	0.0	0.0	0.0	0.0
La – B*	3.60	1	29.0	25.0	2.0	0.0
	6.89	2	3.0	3.0	-1.0	0.0
B* – B*	4.15	1	170.0	170.0	38.0	38.0

Моделирование. DyV₆



Сплошными линиями обозначены продольные моды, пунктирными линиями – поперечные моды. Красными символами обозначены экспериментальные значения энергии продольных акустических ветвей

Моделирование. DyV₆

Пространственная группа	№221 Pm3m			
Параметр решетки	4.097 Å			
Типы позиций и координаты атомов	Dy – 6f - (0; 0; 0) V* – 1a - (0.5; 0.5; 0.5)			
Силловые константы				
Взаимодействующие атомы	Расстояние между атомами, Å	Номер координационной сферы	Продольная константа, Н/м	Поперечная константа, Н/м
Dy - Dy	4.10	1	0.1	0.1
	5.79	2	-2.1	1.0
	7.10	3	0.0	0.0
Dy– V*	3.55	1	0.5	0.5
	6.79	2	3.0	0.0
V* - V*	4.10	1	30.0	30.0
	5.79	2	40.0	0.0

Моделирование.

Какие же именно константы силового взаимодействия приводят к аномальному смягчению акустических продольных мод?

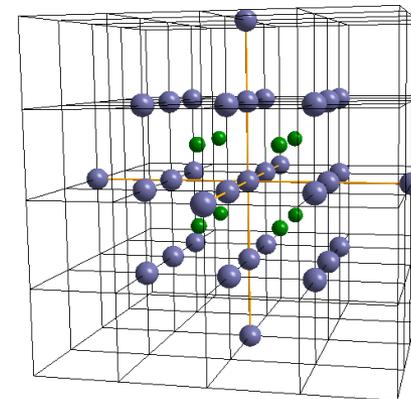
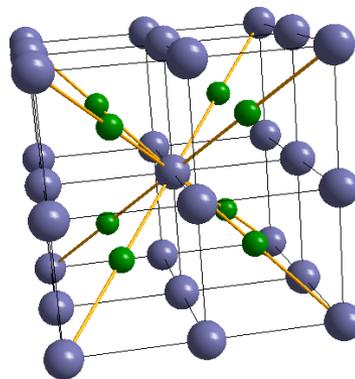
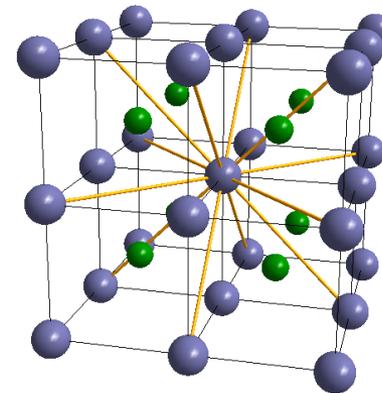
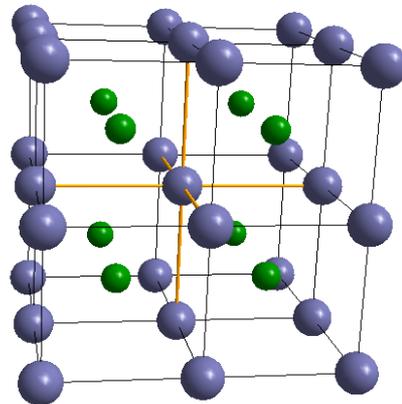
С этой целью в исходной модели DyV_6 поочередно менялось значение каждой константы межатомного взаимодействия и анализировалось влияние данного изменения на дисперсионные кривые.

В результате моделирования оказалось:

- 1) Создать эффект смягчения за счет взаимодействий $Dy - V^*$ оказалось невозможным. Данный тип взаимодействия уменьшает или увеличивает среднюю энергию системы, а также изменяет величину щели между акустикой и оптикой.
- 2) Взаимодействия $V^* - V^*$ также не оказывают влияния на величину смягчения акустических фононных мод.
- 3) Эффект смягчения в исследуемых направлениях может быть достигнут за счет введения отрицательных констант взаимодействия во 2й или 3й координационных сферах по редкоземельным ионам

Обсуждение результатов.

При кубической симметрии координационные сферы в значительной степени привязаны к кристаллографическим направлениям. Как видно из рисунка, 2ая координационная сфера тесно связано с семейством направлений $\{110\}$, 3я – с семейством направлений $\{111\}$. Взаимодействия именно в этих направлениях следует считать источником нестабильности кристаллической решетки.

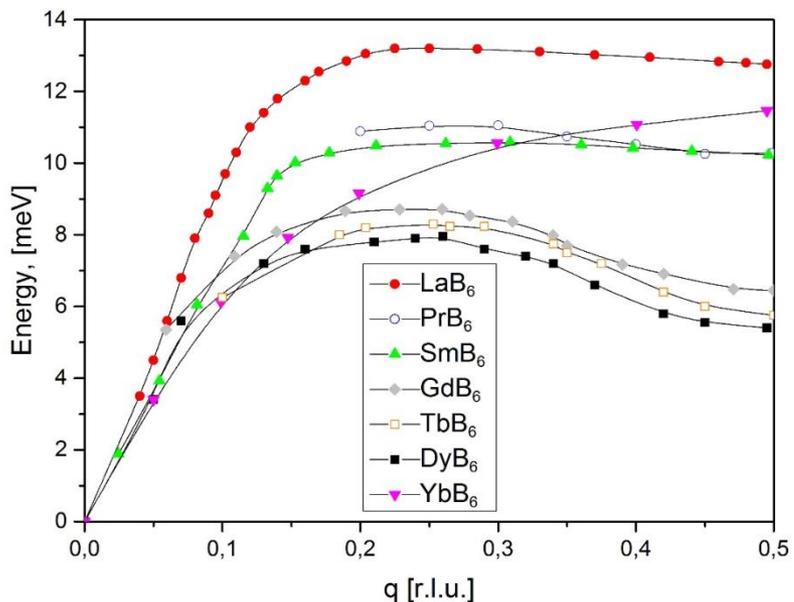


Обсуждение результатов.

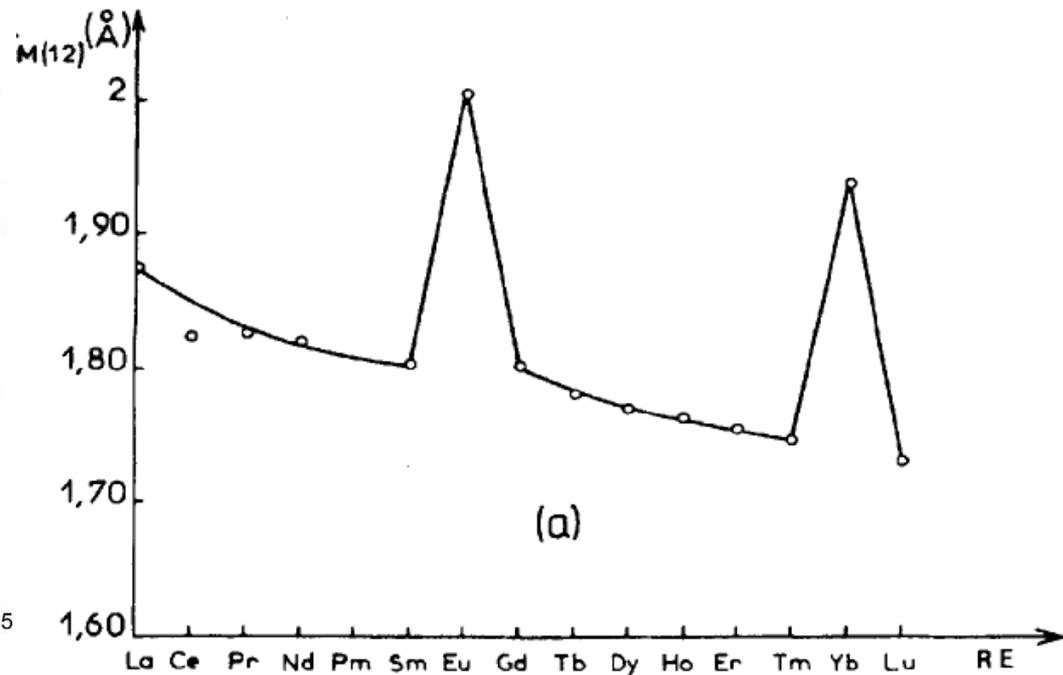
Силовые константы				
Взаимодействующие атомы	Расстояние между атомами, Å	Номер координационной сферы	Продольная константа, Н/м	Поперечная константа, Н/м
			Модель №1 (LaB6)	
La - La	5.87	2	-2.1	0.5
Dy - Dy	5.79	2	-2.1	1.0
La - B*	3.60	1	29.0	2.0
Dy - B*	3.55	1	0.5	0.5

Обсуждение результатов.

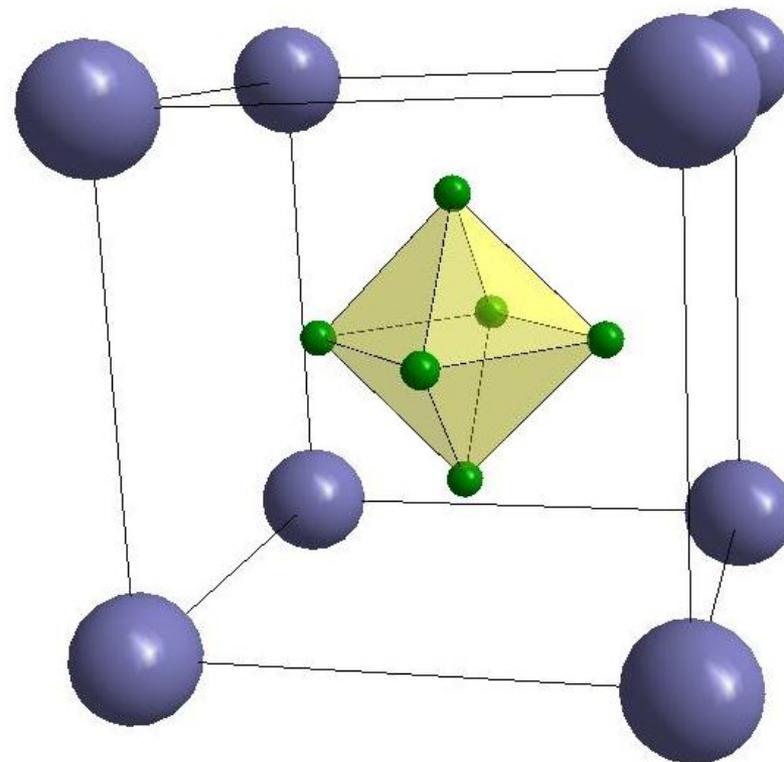
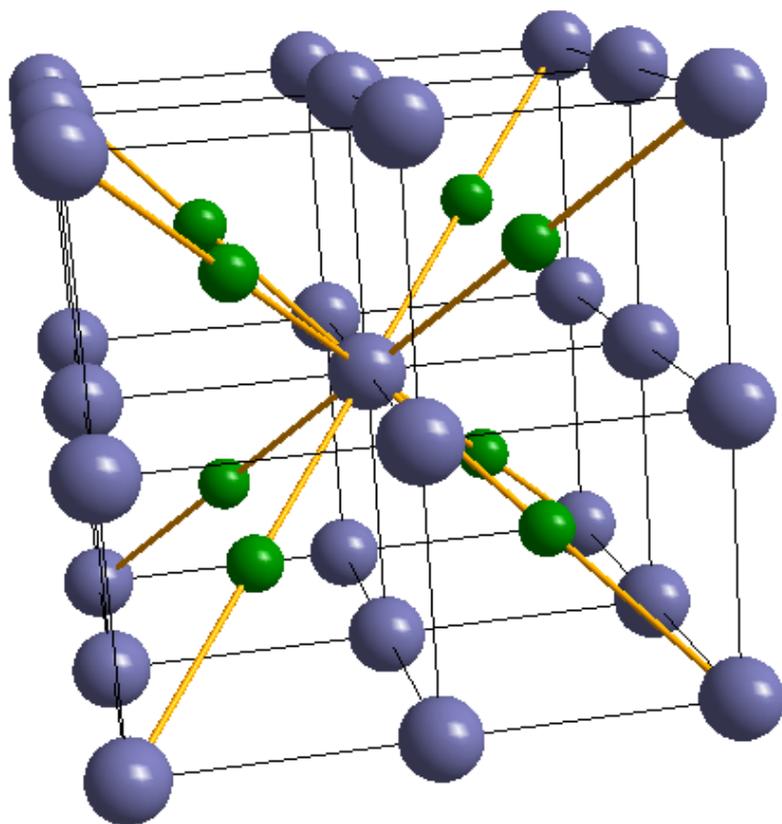
Phonon dispersion curves along [100] direction



Metallic radii of rare-earth metals



Обсуждение результатов.



Выводы

- 1) Модель суператома позволяет корректно описывать низкоэнергетическую динамику решетки. В частности, модель успешно применена для гексаборидов редкоземельных металлов.
- 2) Модель позволяет качественно и количественно описывать термодинамические свойства в низкотемпературном диапазоне.
- 3) Аномальный эффект смягчения продольных фононных мод в GdB_6 , TbB_6 , DyB_6 достигается за счет введения отрицательных констант взаимодействия редкоземельных атомов 2й и 3й координационных сфер.
- 4) В силу высокой симметрии кубической решетки, делается вывод о нестабильности колебаний редкоземельных атомов в семействе направлений $\{110\}$ и $\{111\}$.
- 5) Отмечается значительная роль валентности и числа f-электронов на внутренней оболочке атома. на эффект аномального смягчения продольных акустических фононов. Так, увеличение числа f-электронов частично изменяет степень экранировки заряда ядра для внешних электронных оболочек, что, согласно результатам моделирования, приводит к ослабеванию взаимодействий борной и редкоземельной подрешеток и проявлению (усилению) эффекта смягчения.



Immanuel Kant
Baltic Federal
University



Спасибо за
внимание!



**Immanuel Kant
Baltic Federal
University**

**Functional
Nanomaterials**
RESEARCH AND EDUCATION CENTER

