

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



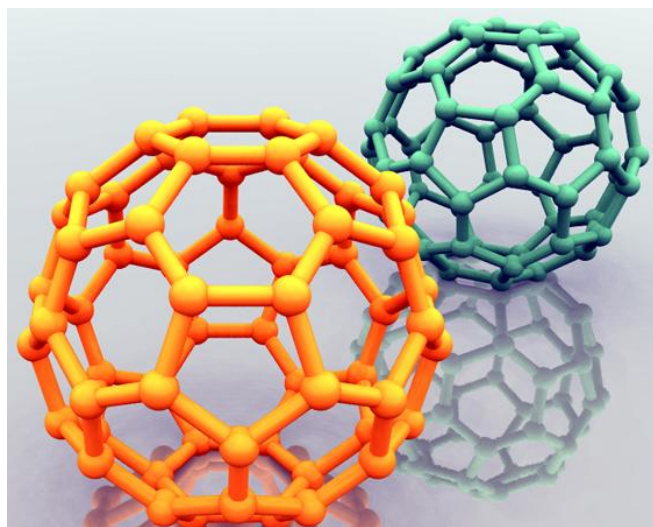
Immanuel Kant
Baltic Federal
University

Functional
Nanomaterials
RESEARCH AND EDUCATION CENTER

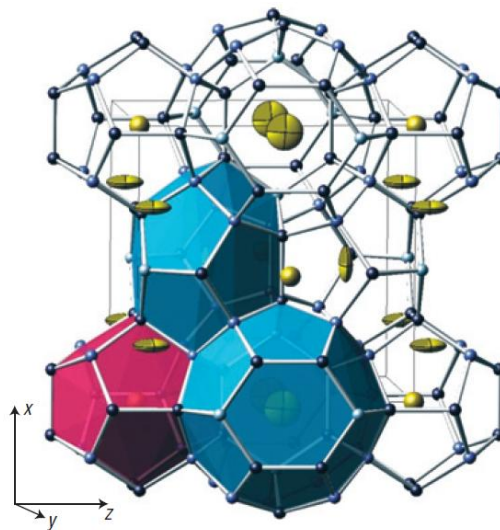


Каркасно-кластерные системы. Примеры.

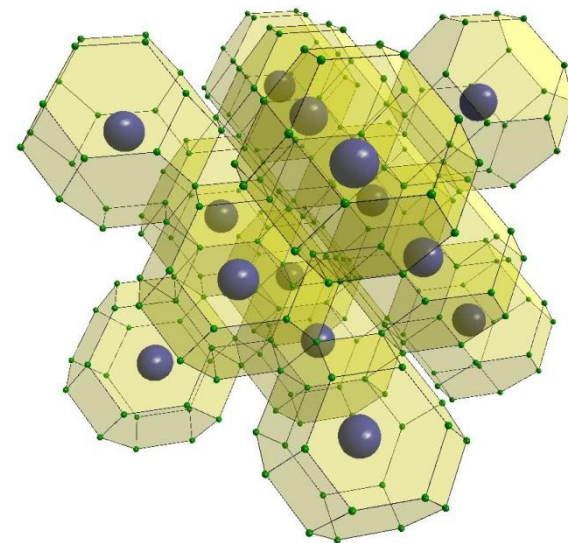
Фуллерен



Клатраты



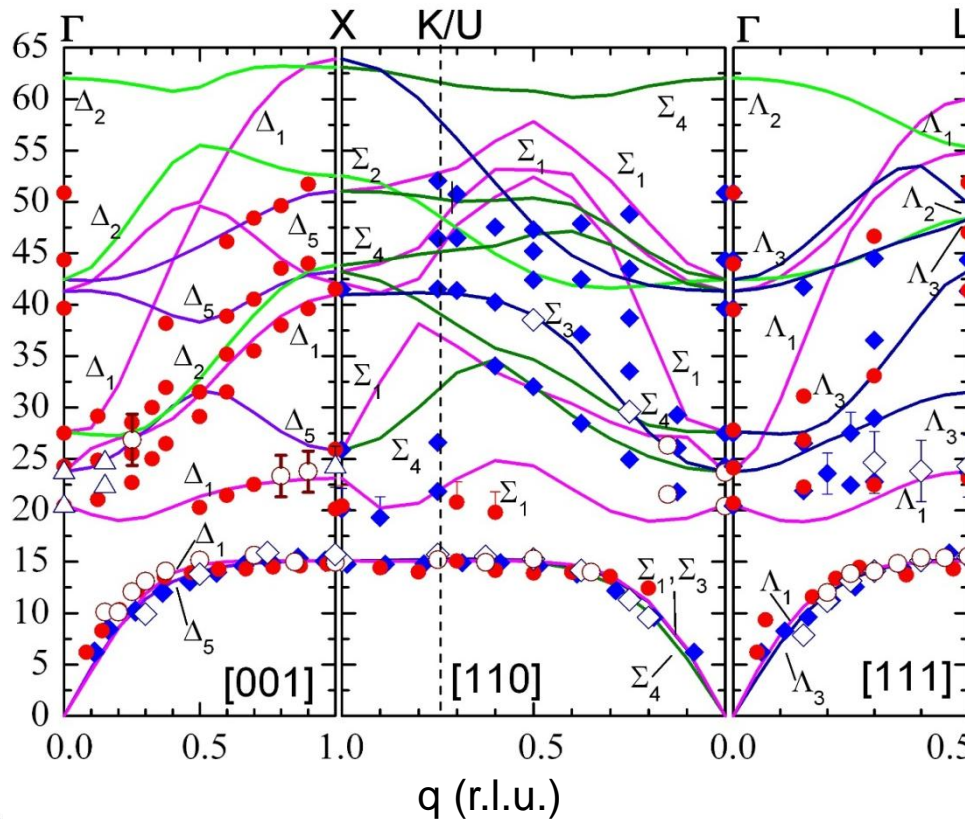
Бориды



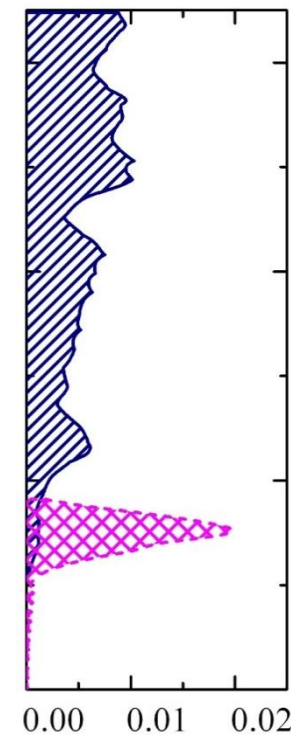
К образованию каркасно-кластерных систем склонны соединения на основе ковалентных связей

Особенности каркасно-кластерных систем

Phonon dispersion curves along main symmetry directions

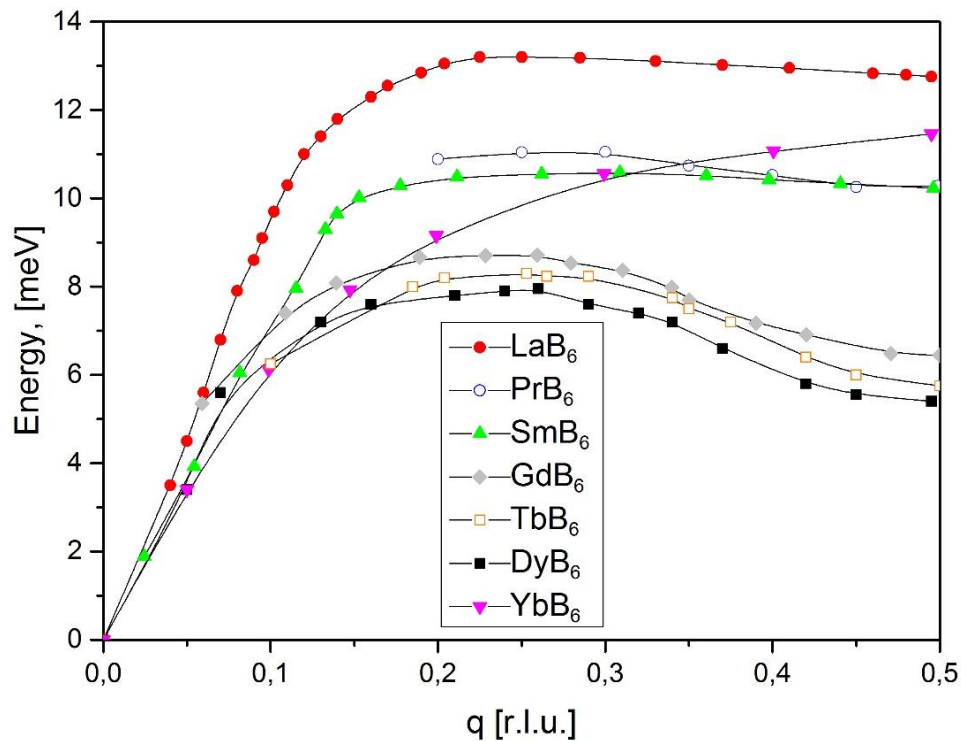


PhDOS (meV⁻¹)

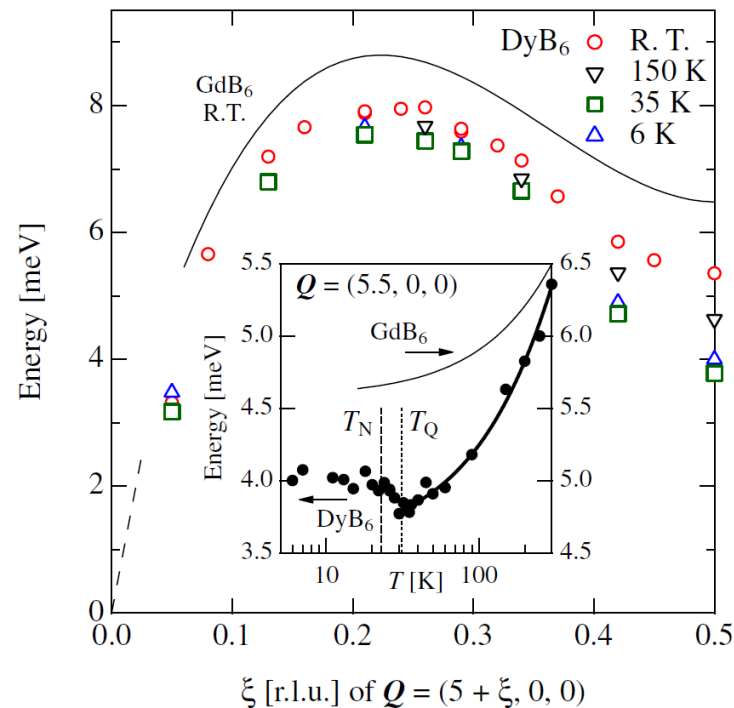


Актуальность проблемы

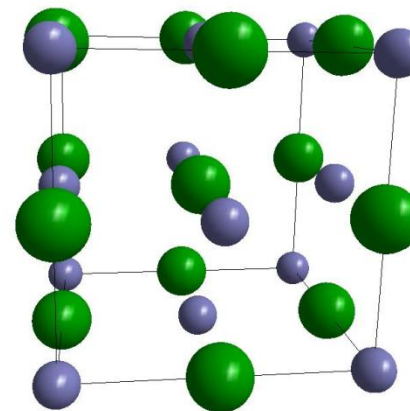
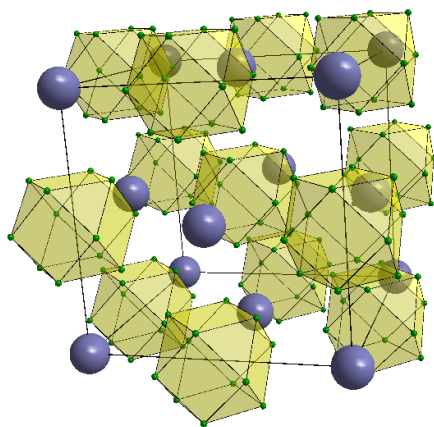
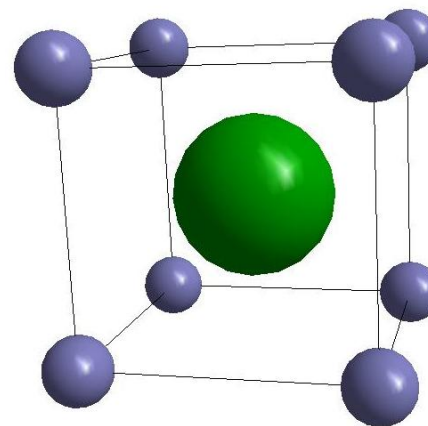
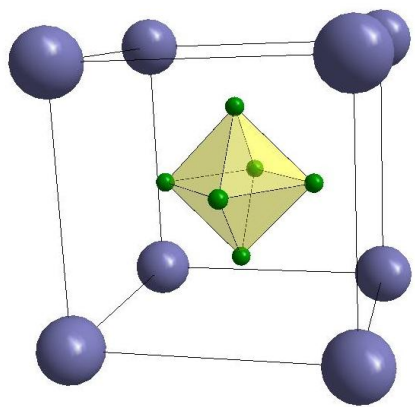
Phonon dispersion curves along [100] direction



Temperature dependence of phonon dispersion curves along [100] direction

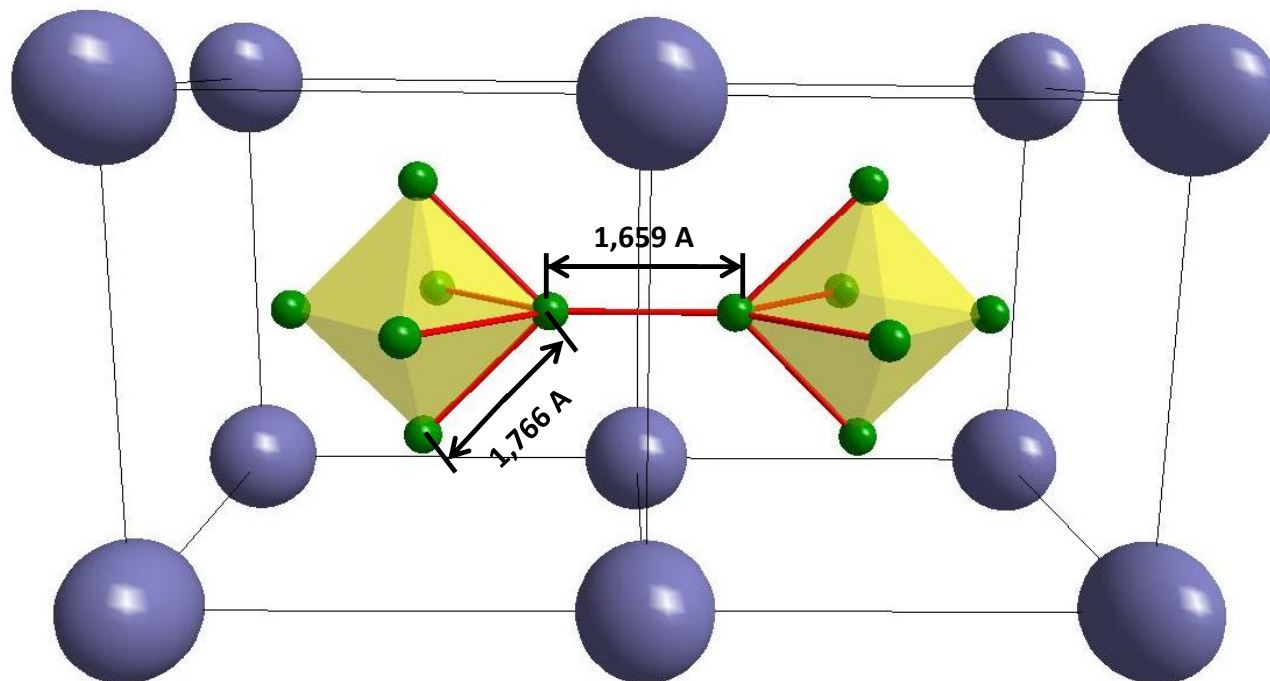


Модель суператома



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 %
------------------	-------

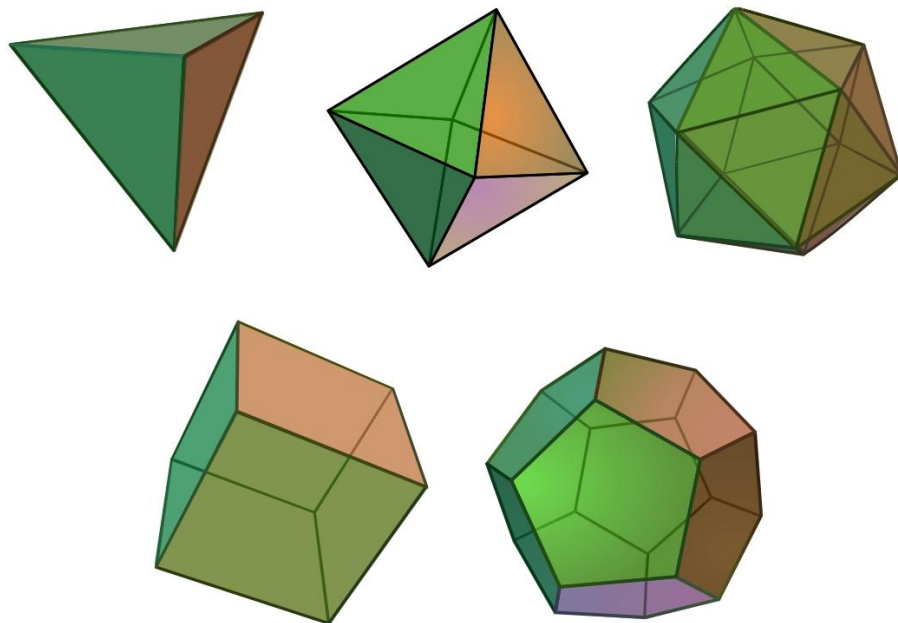
BaB ₆	2 %
------------------	-----

YB ₆	6,6 %
-----------------	-------

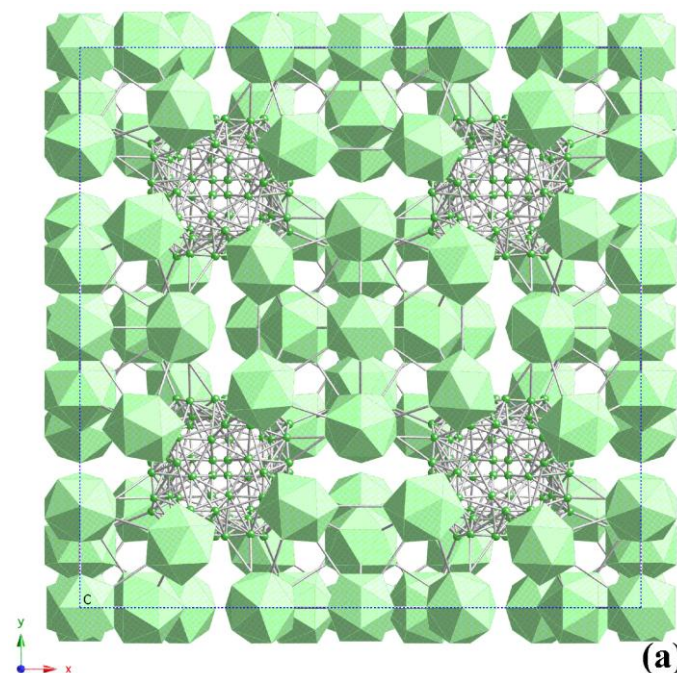
LaB ₆	6,1 %
------------------	-------

Кластер – это структурный мотив или физический объект?

Платоновы тела



YB66



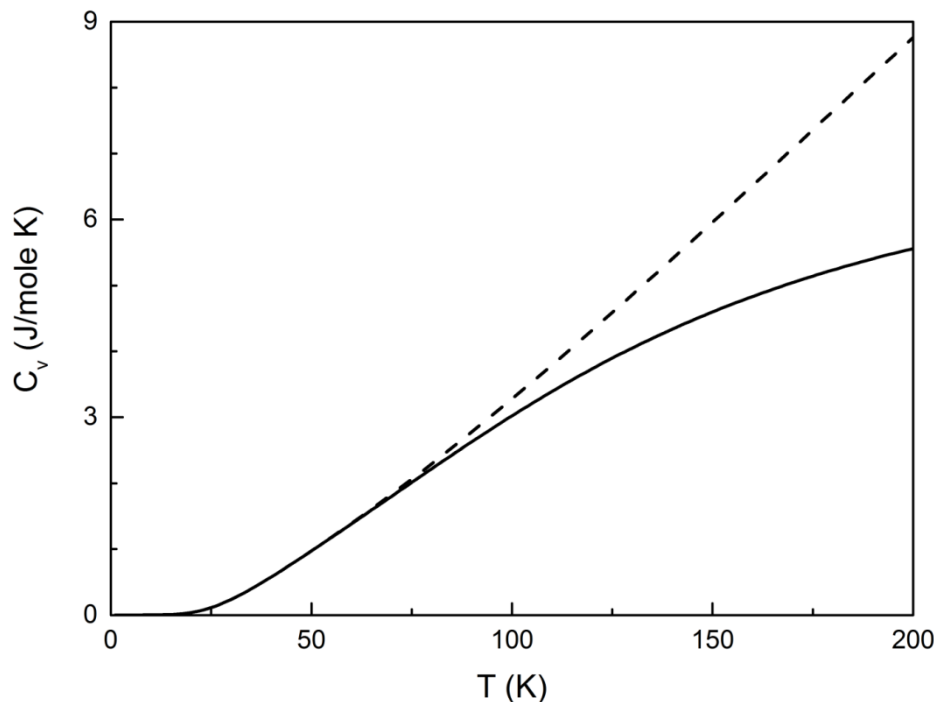
Что дает нам модель суператома?

- 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?

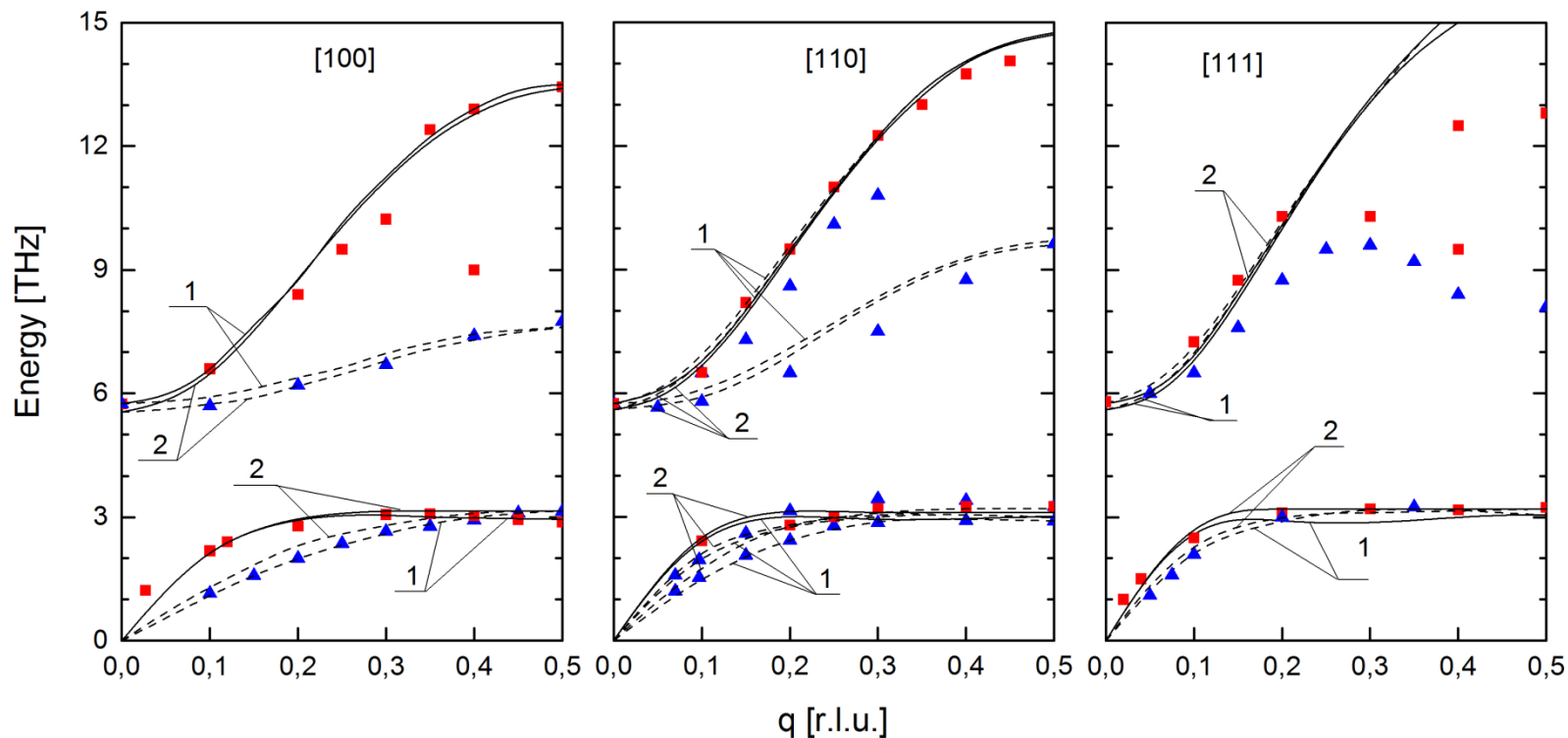
Очевидно, модель значительно сокращает число степеней свободы в системе. Однако стоит отметить, что высокоэнергетические оптические моды слабо влияют на низкоэнергетическую динамику решетки и, как следствие, свойства системы при низких температурах.

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



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

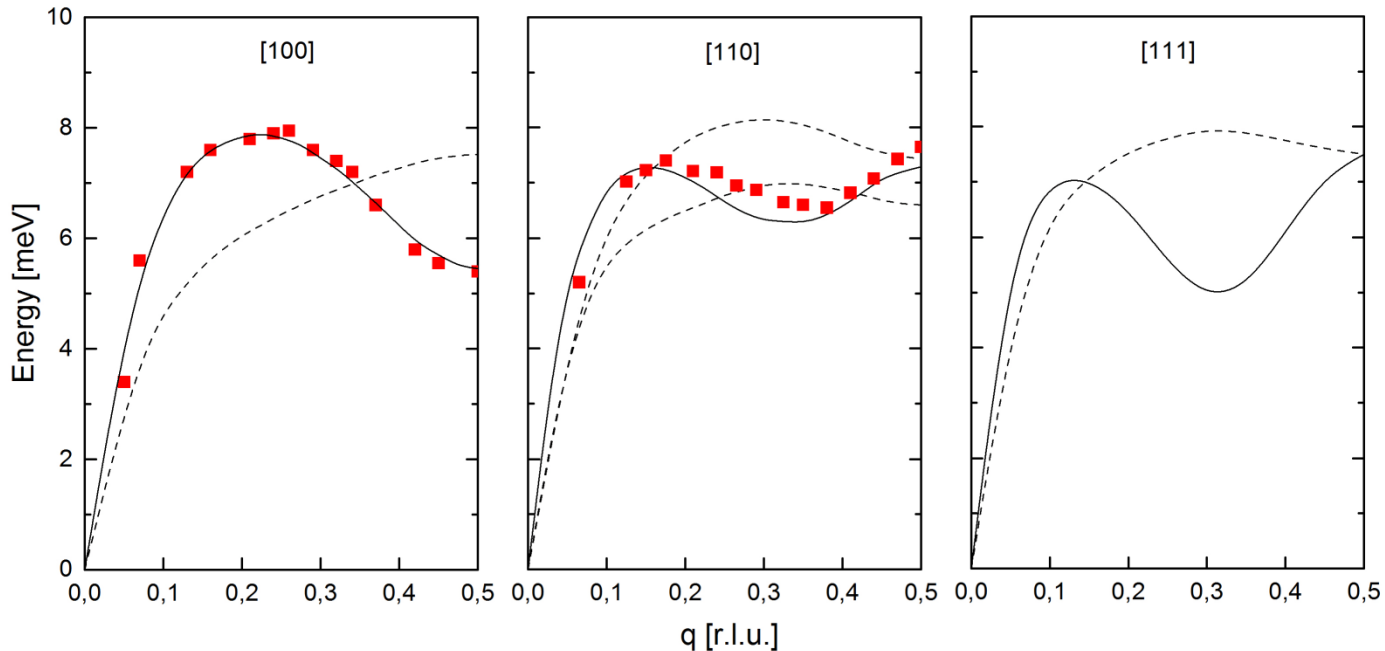


Сплошными линиями обозначены продольные моды, пунктирными линиями – поперечные моды. Символами обозначены экспериментальные значения энергии продольных мод (квадраты) и поперечных мод (треугольники). Цифрами обозначены две различных модели.

Моделирование. LaV_6

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)					
Силовые 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

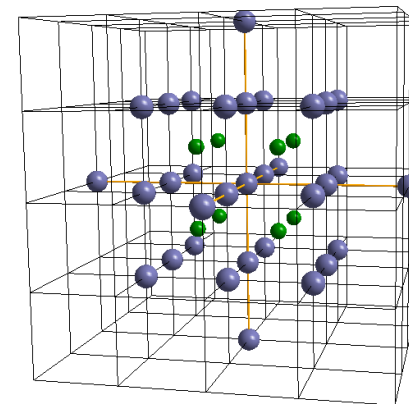
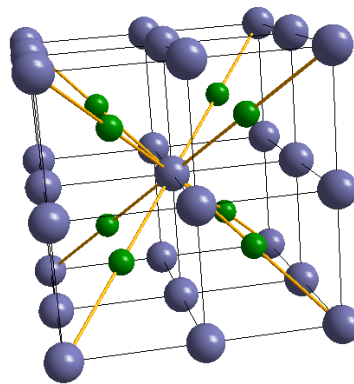
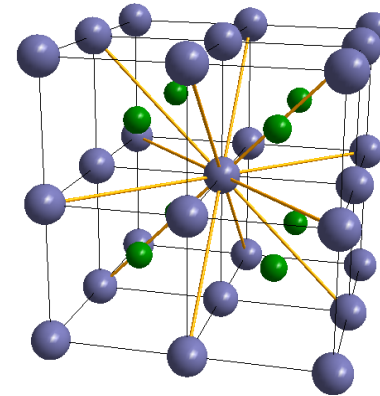
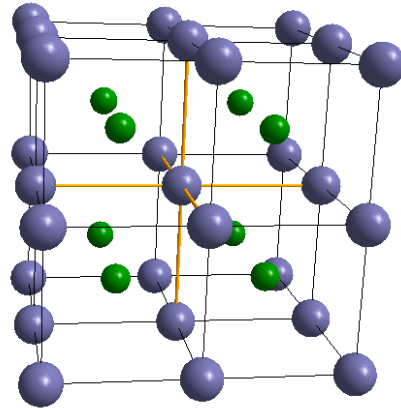


Immanuel Kant
Baltic Federal
University

Functional
Nanomaterials
RESEARCH AND EDUCATION CENTER

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.

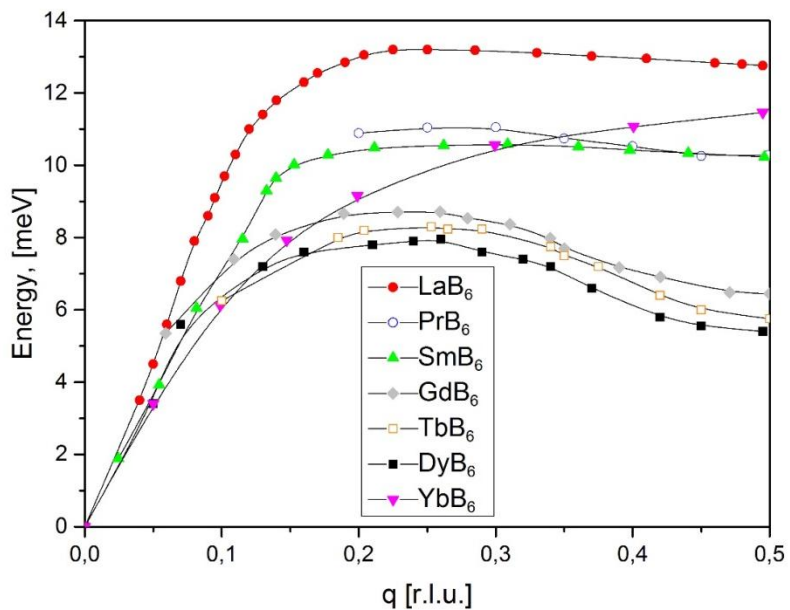


Обсуждение результатов.

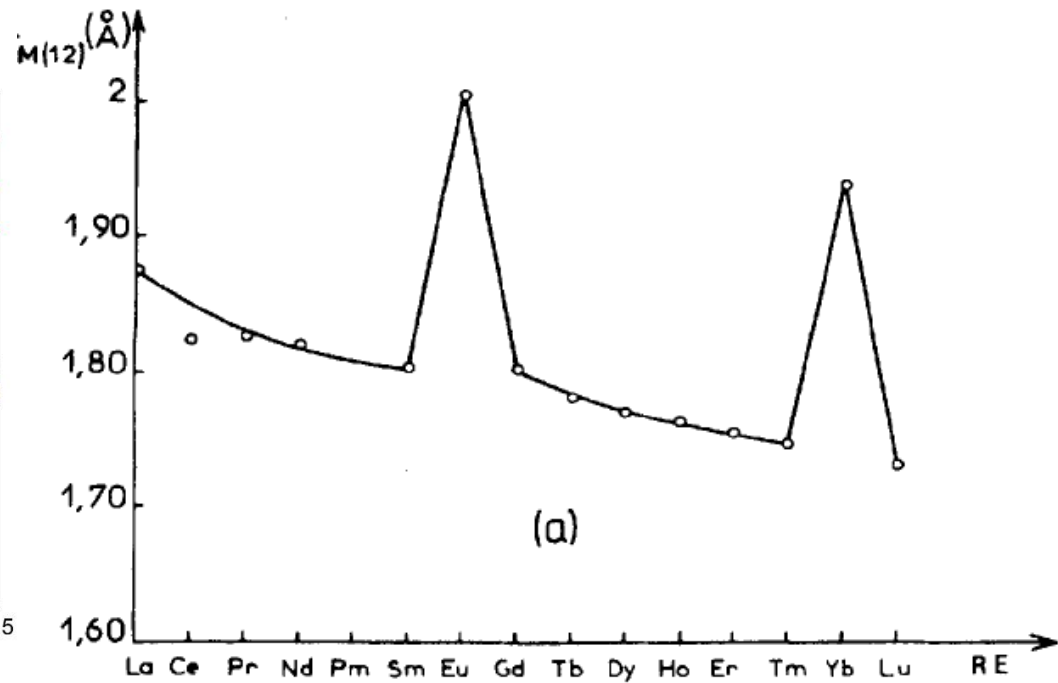
Силовые константы				
Взаимодействующие атомы	Расстояние между атомами, Å	Номер координационной сферы	Продольная константа, Н/м	Поперечная константа, Н/м
			Модель №1 (LaB6)	
La - La	5.87	2	-2.1	0.5
Dy - Dy	5.79	2	-2.1	1.0
La - B*	3.60	1	29.0	2.0
Dy - B*	3.55	1	0.5	0.5

Обсуждение результатов.

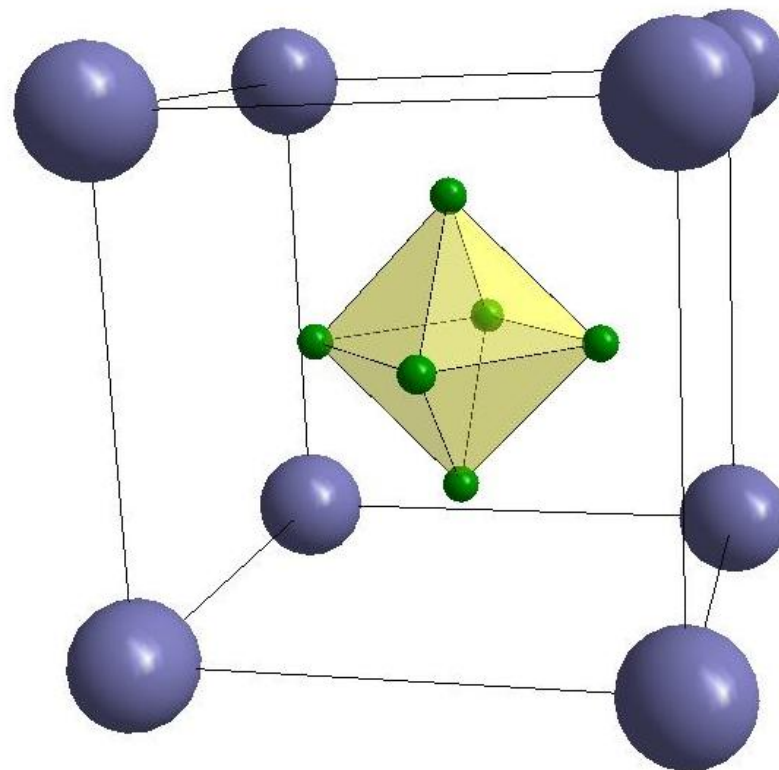
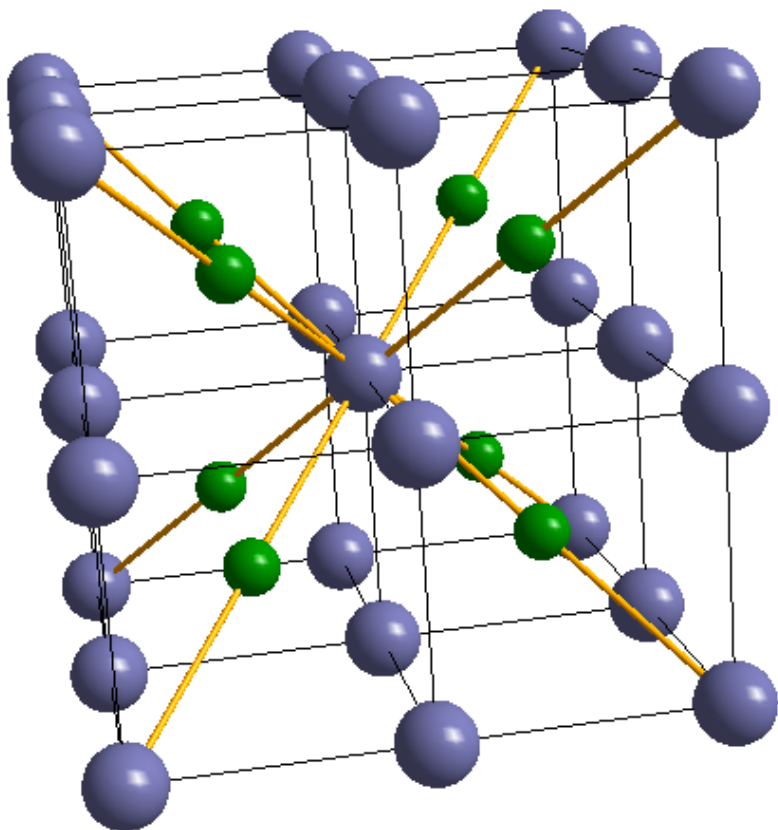
Phonon dispersion curves along [100] direction



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

