

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

В данной работе на основе первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности и алгоритмов предсказания структур определены PT -поля стабильности фаз в системах LiXSe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$). Показано, что при низких давлениях устойчивы структуры с тетраэдрическим окружением катионов: при низких температурах - $I\bar{4}2d$, при высоких - $Pna2_1$, а при повышении давления происходит переход к структуре с октаэдрической координацией ($R\bar{3}m$). Также показано, что температура фазового перехода от структуры $I\bar{4}2d$ к структуре $Pna2_1$ для LiGaSe_2 близка к температуре плавления, что свидетельствует о том, что кристаллизация фазы $Pna2_1$, представляющей коммерческий интерес, может сопровождаться кристаллизацией фазы $I\bar{4}2d$.

2. Тема работы

Фазовые переходы в системах LiXSe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) по экспериментальным и теоретическим данным

3. Состав коллектива

1. Берников Илья Павлович; Новосибирский Государственный Университет; студент.
2. Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, в.н.с
3. Сагатов Нурсултан; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, м.н.с.
4. Сагатова Динара; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; м.н.с.
5. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант.
6. Коржнева Ксения Евгеньевна; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; м.н.с.
7. Мезенцева Анастасия Владимировна; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант.

4. Научное содержание работы

4.1 Постановка задачи

Проведение первопринципных расчетов по предсказанию кристаллической структуры и построение фазовых PT диаграмм для систем LiXSe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$).

4.2 Современное состояние проблемы

Кристаллы AgGaS_2 (AGS) и AgGaSe_2 (AGSe) обладают высокой нелинейной восприимчивостью и широкой прозрачностью в среднем и дальнем ИК-диапазонах (до 10–13 мкм) и применяются в газоанализаторах и фотокатализаторах как материалы с нелинейно-оптическими свойствами в инфракрасном диапазоне. К недостаткам данных материалов можно отнести низкую теплопроводность, что приводит к перегреву и образованию дефектов при высоких мощностях излучения и эффекты двухфотонного поглощения.

В последние годы значительное внимание привлекает изовалентное замещение серебра на литий, приводящее к образованию нового класса соединений LiXY_2 . Данная замена приводит к увеличению ширины запрещенной зоны на 0.5-1.2 эВ по сравнению с Ag- и Cu-содержащими аналогами. Также минимизируется нежелательная гибридизация катионных d- и анионных p-орбиталей, что способствует снижению паразитного поглощения в видимой и ближней ИК-областях спектра. Меньший размер иона Li^+ по сравнению с Ag^+ (0.76 Å для Li^+ против 1.15 Å для Ag^+) приводит к повышению частот фононных мод на 15-30%, что сопровождается увеличением температуры Дебая на 50-100 К. Эти изменения структурной динамики положительно сказываются на теплопроводности кристаллов, что приводит к повышению порога лазерного повреждения в 2-3 раза (Li et al., 2008).

В соединениях, подобных AgGaSe_2 , при атмосферном давлении известны две полиморфные модификации: атомы халькогена образуют в одном случае плотнейшую кубическую, а в другом случае гексагональную упаковку, а атомы металлов располагаются в тетраэдрических пустотах. Мотивы заполнения пустот соответствуют хорошо известным структурам CuFeS_2 (Пространственная группа симметрии - $I\bar{4}2d$) и $\beta\text{-NaFeO}_2$ (Пространственная группа симметрии - $Pna2_1$) соответственно. При этом нелинейно-оптическими свойствами обладает лишь модификация $I\bar{4}2d$.

Для соединений LiXSe_2 при атмосферном давлении долгое время была известна лишь одна модификация ($Pna2_1$), а при давлении в 2022 для LiGaSe_2 была получена вторая модификация, при этом построение PT -полей стабильности не проводилось. Для LiInSe_2 также известна высокобарическая модификация с октаэдрической координацией катионов $R\bar{3}m$, структурный тип $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (Beister et al., 1991).

4.3 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

С помощью эволюционных алгоритмов, реализованных в программном пакете USPEX, был проведен поиск стабильных структур в системах LiXSe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) при 0 и 10 ГПа. Расчеты полных энергий и сил выполнены в рамках теории функционала плотности с

использованием метода присоединенных плоских волн (PAW), в качестве программного пакета использовался VASP (Kresse and Furthmüller, 1996). Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме Пердью-Бюрке-Эрнцера (PBE) (Perdew et al., 1996). Параметры оптимизации были следующими: энергия обрезания плоских волн – 800 эВ, сетка Монкхорста-Пака с плотностью сетки k-точек – 0.2 \AA^{-1} (Monkhorst et al., 1976), электронное размытие – по схеме Гаусса с параметром 0.05 эВ. Используемые псевдопотенциалы включали следующие валентные электронные конфигурации: $1s^2 2s^1$ для лития, $3s^2 3p^1$ для алюминия, $3d^{10} 4s^2 4p^1$ для галлия, $4d^{10} 5s^2 5p^1$ для индия и $4s^2 4p^4$ для селена. Для расчета фононных дисперсионных кривых был использован программный код PHONOPY (Togo et al., 2015). Использовались следующие суперячейки: $2 \times 2 \times 2$ для $Pna2_1$; $2 \times 2 \times 1$ для $I\bar{4}2d$; $3 \times 3 \times 1$ для $R\bar{3}m$.

4.4 Полученные результаты

В результате предсказаний для всех трёх соединений в интервале от 0 до 10 ГПа в качестве наиболее энергетически выгодных структур были обнаружены три следующих: $Pna2_1$, $I\bar{4}2d$, $R\bar{3}m$ (Рисунок 1).

Для состава LiAlSe_2 при 0 К до 0.25 ГПа самой низкой энтальпией структура типа $\beta\text{-NaFeO}_2$, от 0.25 до 2.8 ГПа – $I\bar{4}2d$, свыше 2.8 ГПа до как минимум 10 ГПа. Поле стабильности тетрагональной фазы начинается с давления 0.25 ГПа. Температура перехода тетрагональной фазы в ромбическую увеличивается с давлением и достигает значения 490 К при 2.5 ГПа. Также был проведён расчёт зависимости разницы энергий Гиббса тетрагональной и ромбической фазы от давления и температуры (Рисунок 2). Полученные результаты свидетельствует, что по мере удаления от моноваринатной фазовой границы разница энергий Гиббса увеличивается крайне медленно и при температуре плавления (при атмосферном давлении) достигает примерно 0.01 эВ/ф.е., что примерно соответствует численной погрешности метода. Таким образом, нельзя исключать появление примеси тетрагональной фазы в экспериментах при атмосферном давлении по выращиванию кристаллов LiAlSe_2 .

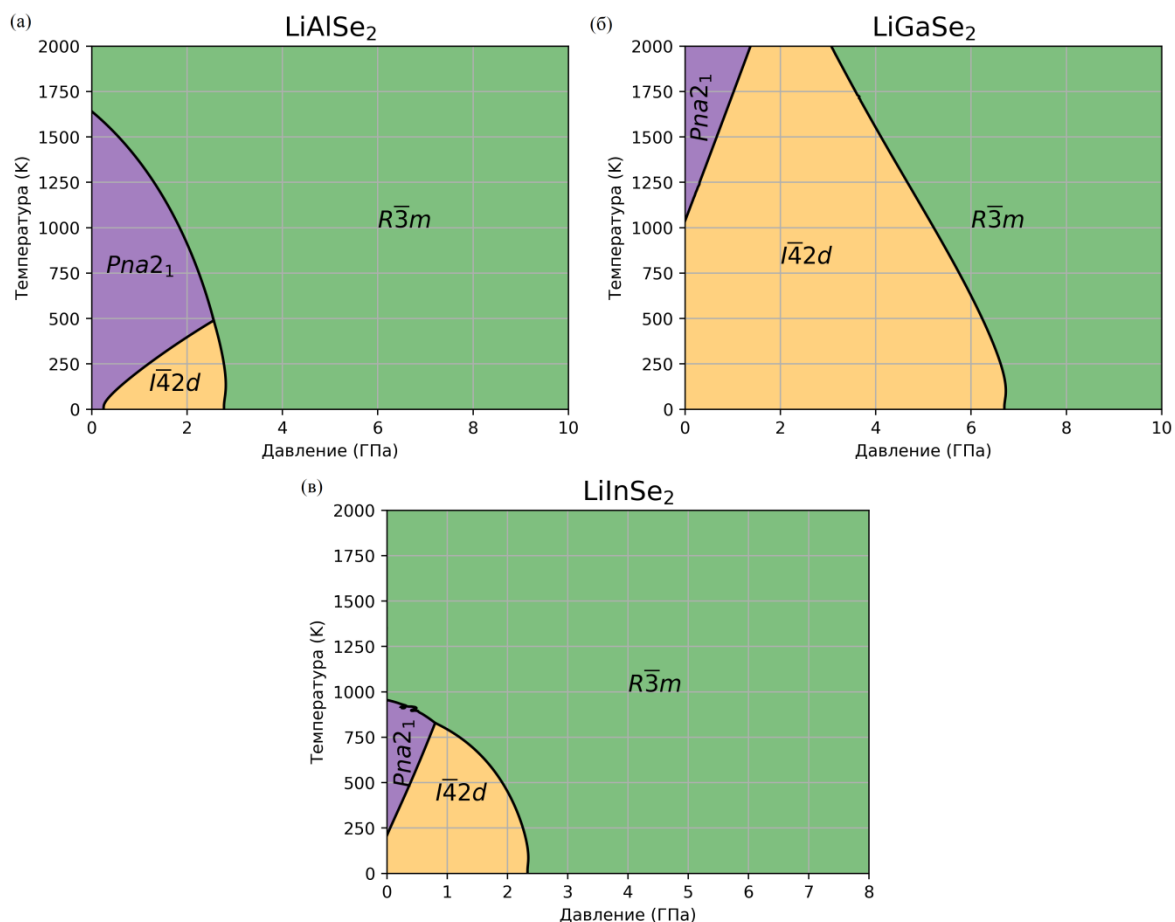


Рисунок 1. *PT*-диаграммы стабильности LiAlSe₂ (а), LiGaSe₂ (б), LiInSe₂ (в), кривые плавления не приведены.

Для LiGaSe₂ расчёт зависимостей энтальпии от давления свидетельствует, что при 0 К от 0 до 6.6 ГПа стабильна фаза *I42d*, при повышении давления стабильна фаза *R3m*. В приближении статических атомов фаза *Pna2₁* поля стабильности не имеет. Однако, расчёт энергий Гиббса показывает, что при атмосферном давлении и температуре 1050 К тетрагональная фаза будет переходить в ромбическую, что в целом соответствует результатом экспериментов, в которых при подобных температурах могут быть получены обе этих фазы. Граница между фазами *I42d* и *Pna2₁* также как и для состава LiAlSe₂ имеет положительный наклон в *P-T* координатах, а граница *I42d* и *R3m* отрицательный. Также как и для LiAlSe₂ был проведен расчёт зависимости разницы энергий Гиббса тетрагональной и ромбической фазы от давления и температуры. Разница энергий Гиббса также увеличивается крайне медленно и при температуре плавления (при атмосферном давлении) достигает

значения 0.002 эВ/ф.е. (Рисунок 2), что находится в пределах численной погрешности метода. Сама точка плавления лежит незначительно выше границы фазового перехода. Таким образом, в экспериментах по синтезу LiGaSe_2 при высоких температурах возможно образование обеих фаз.

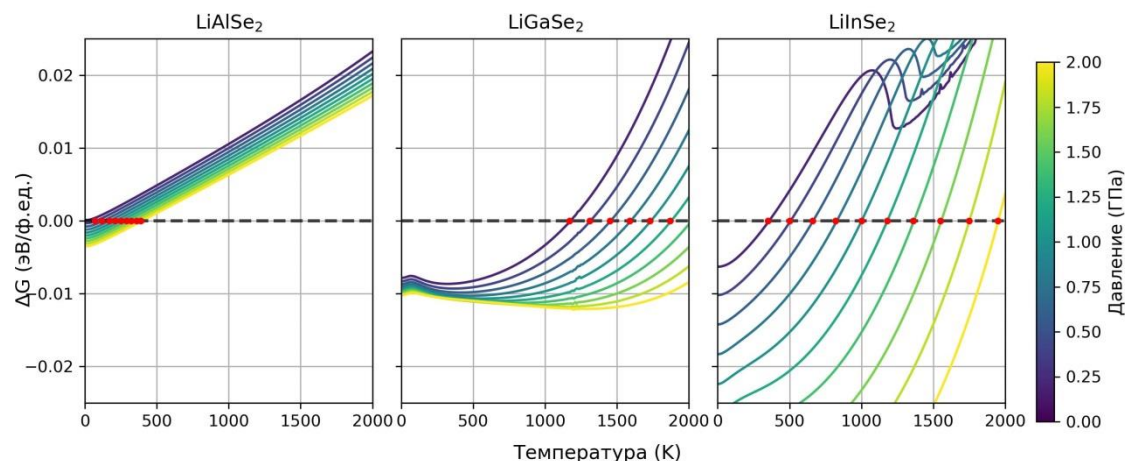


Рисунок 2. Разница энергий между фазами $I\bar{4}2d$ и $Pna2_1$ в зависимости от температуры и давления

Для соединения LiInSe_2 при 0 K наиболее энергетически выгодной является фаза $I\bar{4}2d$, которая при давлениях выше 2.3 ГПа уступает по энергии фазе $R\bar{3}m$. Фаза $Pna2_1$ не имеет интервал энергетической стабильности по давлению. Расчет энергии Гиббса показал, что при температуре 240 K должен происходить фазовый переход от $I\bar{4}2d$ к $Pna2_1$. С увеличением давления температура перехода возрастает, достигая примерно 1000 K при 1.1 ГПа в моновариантной точке равновесия фаз $Pna2_1$, $I\bar{4}2d$, $R\bar{3}m$. При атмосферном давлении фаза $Pna2_1$ устойчива в широком диапазоне температур, в том числе вблизи и выше температуры плавления 1172 K.

5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Кластер ИВЦ НГУ является основным кластером нашей группы, без использования ресурсов кластера достижение большинства результатов было бы технически невозможным.