

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Проведены первопринципные расчеты в рамках теории функционала плотности стабильности боратов бария в тройной системы $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{BaF}_2$ при давлениях до 10 ГПа. Согласно проведенным расчетам, в подсистеме $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3$ фазы $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$, BaV_2O_4 и BaV_4O_7 предположительно являются стабильными во всем диапазоне давлений до 10 ГПа, тогда как другие известные при атмосферном давлении бораты $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_2\text{V}_6\text{O}_{11}$ и $\text{BaV}_8\text{O}_{13}$ распадаются при давлении выше 7.1, 0.6 и 2 ГПа соответственно. Предсказаны две новые полиморфные модификации соединения BaV_2O_4 при высоких давлениях, $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-Pna}2_1$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-P}a\bar{3}$, стабильные выше 1.0 и 6.1 ГПа соответственно. В подсистеме $\text{BaF}_2-\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$ твердый раствор $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-x}\text{F}_{2+3x}$ предполагается устойчивым в рассматриваемом диапазоне давлений, а $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ распадается на $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-x}\text{F}_{2+3x}$ при давлениях выше 3–5 ГПа. Показано, что энтальпия $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-x}\text{F}_{2+3x}$ сильно зависит от распределения в структуре групп $[(\text{VO}_3)_\text{F}]^{4-}$ и $[\text{F}_4]^{4-}$. Полученные результаты рассматриваем как необходимую основу для экспериментального исследования, направленного на получение боратов бария при давлениях до 10 ГПа и изучение их структуры и свойств.

2. Тема работы

Первопринципное исследование структурных превращений боратов бария под давлением в системе $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{BaF}_2$ в интервале давлений 0–10 ГПа.

3. Состав коллектива

1. Литасов Константин Дмитриевич; Новосибирский Государственный Университет, в.н.с.
2. Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, с.н.с.
3. Беккер Татьяна Борисовна; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; в.н.с.
4. Сагатов Нурсултан; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, н.с.
5. Бехтенова Алтына Ербаяновна; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; н.с.

6. Сагатова Динара; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; м.н.с.
7. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; студент

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Исследовать стабильность и фазовые переходы промежуточных соединений в системе BaO–B₂O₃–BaF₂ в интервале давлений 0–10 ГПа.

4.2. Современное состояние проблемы

В отличие от высокотемпературной кристаллохимии боратов, их кристаллохимия при высоких давлениях практически не изучена. В настоящее время систематическое экспериментальное исследование боратов, синтезированных при высоких давлениях и температурах, проведено австрийской группой под руководством Х. Хупперца с использованием многопуансонного аппарата при давлениях до 12.3 ГПа. Эта группа открыла более 30 новых борсодержащих соединений с принципиально новыми типами структур. Некоторые из синтезированных соединений и условия их синтеза следующие: β-BaB₄O₇, 7 GPa, 1100 °C (Knyrim et al., 2009); Cd(NH₃)₂[B₃O₅(NH₃)₂], 4.7 GPa, 800 °C (Sohr et al., 2015); γ-NiB₄O₇, 5 GPa, 900 °C (Schmitt et al., 2017a); (NH₄)YB₈O₁₄, 12.8 GPa, 1300 °C (Schmitt et al., 2017c); Mo₂B₄O₉, 12.3 GPa, 1300 °C (Schmitt et al., 2017b) M₅B₁₂O₂₅(OH) (M = In, Ga), 12 GPa, 1450 °C (Vitzthum et al., 2018); Pr₅(BO₄)_{3-x}(BO₃)_x(F,OH)_{2.67}O_{0.28} (x ≈ 1.6), 11.5 GPa, 1300 °C (Glätzle et al., 2019). Для ряда соединений экспериментально изучены спектры комбинационного рассеяния, инфракрасные и люминесцентные, фотокаталитическая активность. Известны также отдельные экспериментальные и теоретические работы по боратым фазам высокого давления (Dong et al., 2018; Lin et al., 1992; Lu et al., 1988).

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Все расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT), реализованной в программном пакете VASP. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента в виде функционала Пердью-Берка-Эрнзергофа (PBE) (Perdew et al., 1996). Электроны атомного остова были аппроксимированы с использованием псевдопотенциалов проектора дополненной волны (PAW), а валентные электроны были представлены с помощью базиса плоских волн с энергией отсечки 800 эВ. Валентные конфигурации были выбраны как Ba (5s²5p⁶6s²), B (2s²2p¹), O (2s²2p⁴) и F

($2s^22p^5$). Зона Бриллюэна была отобрана с помощью Γ -центрированной сетки Монкхорста-Пака (Monkhorst and Pack, 1976) с шагом k -точек 0.3 \AA^{-1} .

В случае системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ экспериментально известные структуры $\text{BaO}-Fm3m$ (Gerlach, 1922), $\text{BaO}-P6_3/mmc$ (Weir et al., 1986), $\text{B}_2\text{O}_3-P3_121$ (Effenberger et al., 2001), $\text{B}_2\text{O}_3-Cmc2_1$ (Prewitt, Shannon, 1968), $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6-Pbam$ (Bekker et al., 2018), $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}-P2_12_12_1$ (Furmanova et al., 2006), $\text{BaB}_2\text{O}_4-R-3c$ (α - BaB_2O_4) (Mighell et al., 1966), $\text{BaB}_2\text{O}_4-R3c$ (β - BaB_2O_4) (Pan et al., 2007), $\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11}-P2_1/c$ (Liu et al., 2015), $\text{BaB}_4\text{O}_7-P2_1/c$ (α - BaB_4O_7) (Block and Perloff, 1965), $\text{BaB}_4\text{O}_7-Pmnb$ (β - BaB_4O_7) (Knyrim et al., 2009), $\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}-P-1$ (Liu et al., 2014) и $\text{BaB}_8\text{O}_{13}-P4_122$ (Krogh-Moe, Ihara, 1969). Поскольку $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6-Pbam$ содержит неупорядоченные группы $[\text{BO}_3]^{3-}$ с частично занятыми позициями бора и кислорода, мы построили упорядоченную структурную модель $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6-Pbam$ для выполнения DFT расчетов. Кроме того, для стехиометрии $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$, BaB_2O_4 и BaB_4O_7 мы рассмотрели $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6-R-3c$ (Vegas et al., 1975), $\text{CaB}_2\text{O}_4-Pbcn$ (Zachariasen, 1931), $\text{CaB}_2\text{O}_4-Pna21$ (Marezio et al., 1969a), $\text{CaB}_2\text{O}_4-Pa-3$ (Marezio et al., 1969b) и $\text{CaB}_4\text{O}_7-Pmn2_1$ (Huppertz, 2003), в которых атомы кальция заменены атомами бария.

4.4. Полученные результаты

Система $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Построенные выпуклые оболочки при различных давлениях и диаграмма состав–давление системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ показаны на рис. 1. При 0 ГПа все рассмотренные соединения, кроме $\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$, стабильны. Это может быть связано с тем, что фаза $\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}-P-1$, описанная в работе (Liu et al., 2014) является стабильной только при высокой температуре. Низкотемпературной фазой, вероятно, является $\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$, о которой сообщается в работе (Stone-Sundberg et al., 2001), однако ее структурные данные отсутствуют. Рассчитанные параметры элементарной ячейки и равновесные объемы для рассмотренных структур находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными и теоретическими значениями.

Из полученных выпуклых оболочек видно, что $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$, BaB_2O_4 и BaB_4O_7 стабильны во всем диапазоне давлений, а $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ и $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$ при сжатии распадаются на два соседних соединения.

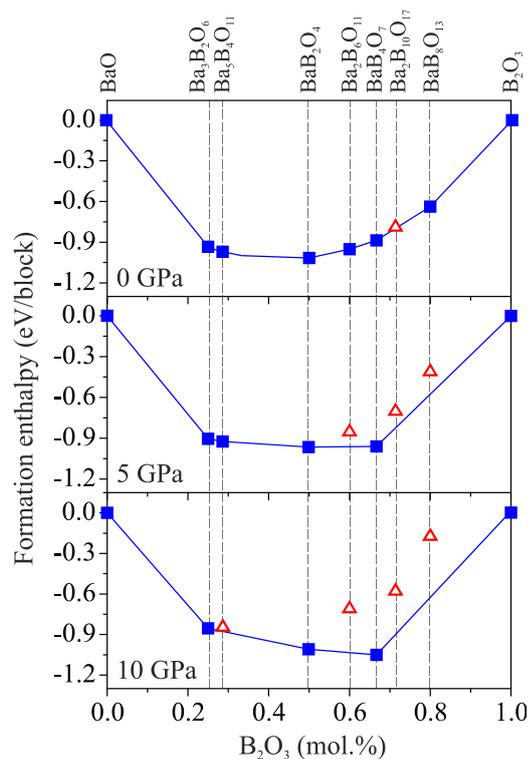


Рисунок 1. Выпуклые оболочки системы BaO-B₂O₃ в интервале давлений 0–10 ГПа и 0 К. Синие квадраты обозначают стабильные структуры, красные треугольники – метастабильные структуры.

Было обнаружено, что BaV₂O₄ претерпевает два фазовых перехода (рис. 2). При давлении выше 1 ГПа фаза атмосферного давления BaV₂O₄-R3c превращается в BaV₂O₄-Pna2₁, которая является стабильной до 6.1 ГПа. BaV₂O₄-Pna2₁ — это новая структура высокого давления, полученная путем оптимизации структуры CaV₂O₄-Pna2₁, в которой атомы Ca заменены атомами Ba. Хотя обе структуры, BaV₂O₄-Pna2₁ и CaV₂O₄-Pna2₁, имеют одну и ту же пространственную группу, они не изоструктурны. Обе структуры состоят из связанных VO₃-треугольников и VO₄-тетраэдров. Однако в BaV₂O₄-Pna2₁, в отличие от CaV₂O₄-Pna2₁, один из мостиковых кислорода между VO₃-треугольником и VO₄-тетраэдром становится концевым, что приводит к образованию двух отдельных VO₃-треугольников. При давлениях выше 6.1 ГПа BaV₂O₄-Pna2₁ переходит в кубическую фазу с пространственной группой Pa-3, которая изоструктурна фазе высокого давления CaV₂O₄-Pa-3 (Marezio et al., 1969b). Таким образом, в структуре BaV₂O₄ атмосферного давления основными структурными элементами являются изолированные метаборные кольца [B₃O₆], образованные тремя сцепленными треугольниками [BO₃]. Расчеты из первых принципов показывают, что при давлении выше 1 ГПа в структуре BaV₂O₄-Pna2₁ вместо изолированных колец [B₃O₆] возникают частично связанные треугольники [BO₃] и

тетраэдры $[VO_4]$. Фаза BaV_2O_4 - Pa -3 стабильна выше 6 ГПа и имеет каркасную структуру, состоящую только из связанных тетраэдров $[VO_4]$.

Для BaV_4O_7 существует два фазовых перехода: первый переход из фазы атмосферного давления BaV_4O_7 - $P2_1/c$ в фазу высокого давления BaV_4O_7 - $Pmnb$ происходит при 1.8 ГПа, а второй переход из BaV_4O_7 - $Pmnb$ во вторую фазу высокого давления BaV_4O_7 - $Pmn2_1$ происходит при 7.5 ГПа (рис. 2). Этот результат хорошо согласуется с предыдущими исследованиями BaV_4O_7 при высоких давлениях (Кнугим et al., 2009), где фазовые переходы $P2_1/c \rightarrow Pmnb$ и $Pmnb \rightarrow Pmn2_1$ были зафиксированы при 1.5 и 7.5 ГПа соответственно.

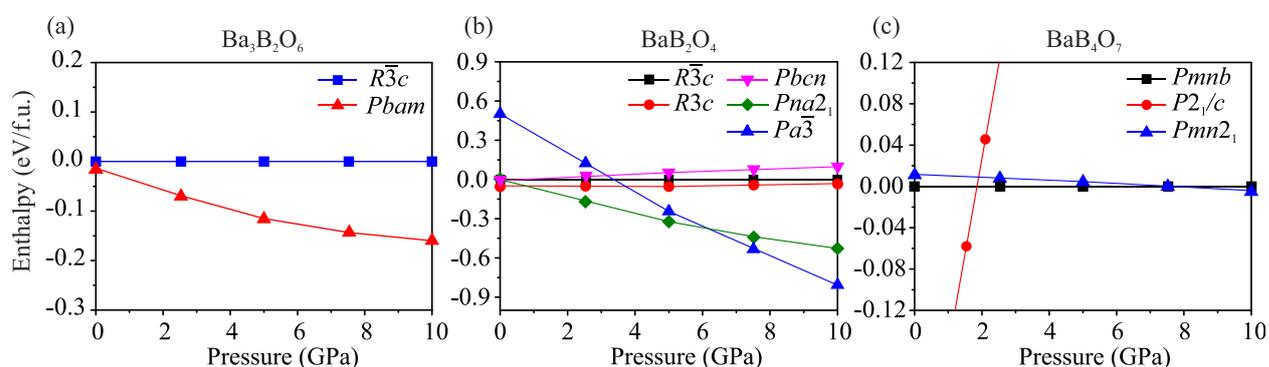


Рисунок 2. Зависимости энthalпии от давления структур (a) $Ba_3B_2O_6$, (b) BaB_2O_4 , and (c) BaV_4O_7 .

Фаза $Ba_5V_4O_{11}$ со структурой $P2_12_12_1$ стабильна ниже 7.1 ГПа. Выше этого давления энthalпия $Ba_5V_4O_{11}$ - $P2_12_12_1$ становится выше, чем у механической смеси $1.5Ba_3B_2O_6 + 0.5BaB_2O_4$. Это означает, что выше 7.1 ГПа $Ba_5V_4O_{11}$ - $P2_12_12_1$ распадается на $1.5Ba_3B_2O_6 + 0.5BaB_2O_4$ (рис. 3). Фаза атмосферного давления $Ba_2V_6O_{11}$ - $P2_1/c$ стабильна до 0.9 ГПа, а выше этого давления распадается на $BaB_2O_4 + BaV_4O_7$ (рис. 3). BaB_8O_{13} в виде структуры $P4_122$ стабилен до 2 ГПа, а выше этого давления распадается на $BaV_4O_7 + 2B_2O_3$ (рис. 3).

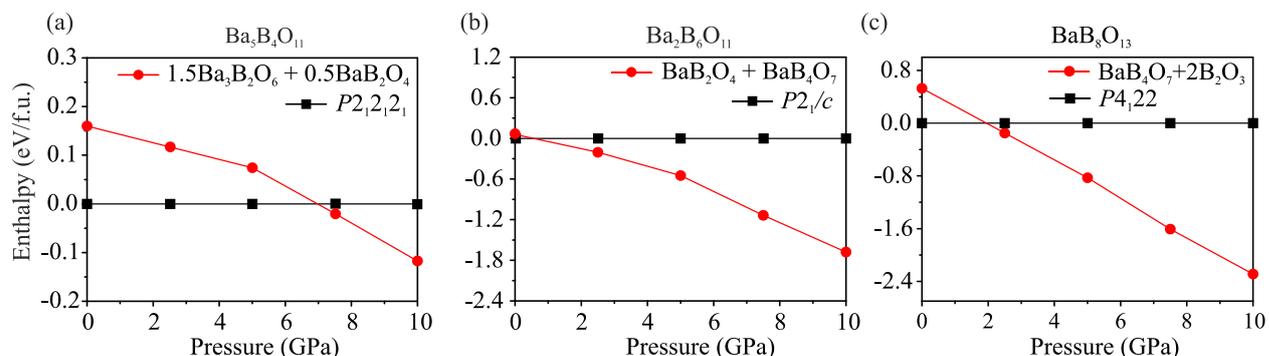


Рисунок 3. Зависимости энthalпий структур (a) $Ba_5V_4O_{11}$, (b) $Ba_2V_6O_{11}$, и (c) BaB_8O_{13} относительно механической смеси.

Обобщая вышеизложенные результаты, мы получили фазовую диаграмму состав–давление системы BaO–V₂O₃ при давлениях до 10 ГПа (рис. 4).

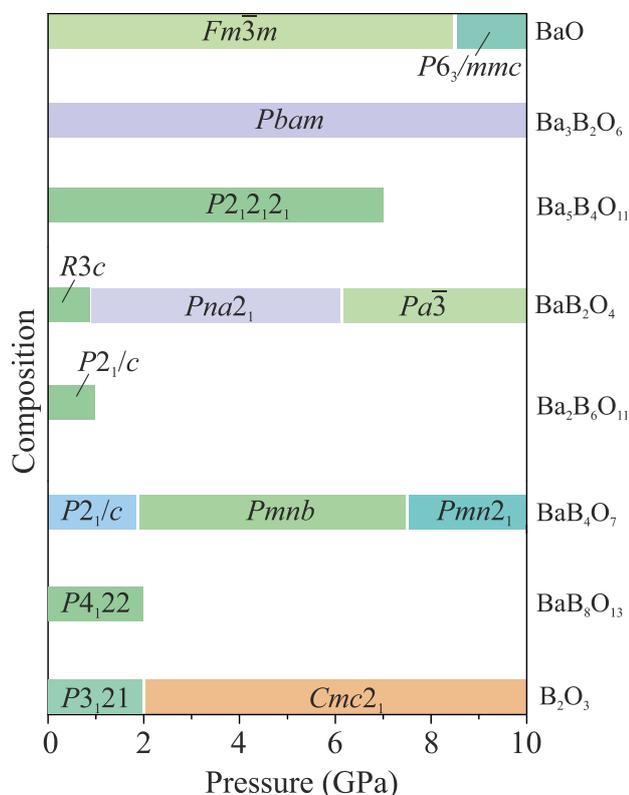


Рисунок 4. Предсказанная диаграмма состав–давление для системы BaO–V₂O₃.

Система BaF₂–Ba₃(VO₃)₂

Согласно полученным результатам, при 0 ГПа фаза Ba₅(VO₃)₃F является стабильной, а твердый раствор Ba₇(VO₃)_{4-x}F_{2+3x} (x = 0, 0.25, 0.5, 1) – метастабильным (рис. 5). Метастабильность фазы Ba₇(VO₃)_{4-x}F_{2+3x} при 0 ГПа противоречит экспериментальным результатам и может быть связана с распределением тетраэдрических групп [(VO₃)F]⁴⁻ и [F₄]⁴⁻ в моделируемой структуре. Установлено, что энтальпия рассматриваемых структур Ba₇(VO₃)_{4-x}F_{2+3x} сильно зависит от распределения групп [(VO₃)F]⁴⁻ и [F₄]⁴⁻. Например, разница энтальпий между двумя модельными структурами фазы Ba₂VO₃F (x = 0.5) с различным распределением [(VO₃)F]⁴⁻ и [F₄]⁴⁻ составляет около ~0.3 эВ/ф.ед. В наших расчетах мы были ограничены размером ячейки и периодическими граничными условиями, поэтому считаем, что рассмотренное распределение групп [(VO₃)F]⁴⁻ и [F₄]⁴⁻ недостаточно для корректного моделирования реальной структуры. Более крупная ячейка и, соответственно, больше возможностей для распределения [(VO₃)F]⁴⁻ и [F₄]⁴⁻ могут потребоваться для построения корректной структуры для дальнейших вычислений.

Несмотря на это, из полученных результатов можно сделать вывод, что давление благоприятно влияет на стабильность твердого раствора $Ba_7(BO_3)_{4-x}F_{2+3x}$ по отношению к механической смеси соединений BaF_2 и $Ba_5(BO_3)_3F$ (рис. 5). Учитывая, что реальная энтальпия $Ba_7(BO_3)_{4-x}F_{2+3x}$ должна быть ниже расчетной, $Ba_7(BO_3)_{4-x}F_{2+3x}$ предполагается стабильным в диапазоне давлений 0–10 ГПа, предполагается, что $Ba_5(BO_3)_3F$ распадается на BaF_2 и $Ba_7(BO_3)_{4-x}F_{2+3x}$ при давлениях выше 3–5 ГПа.

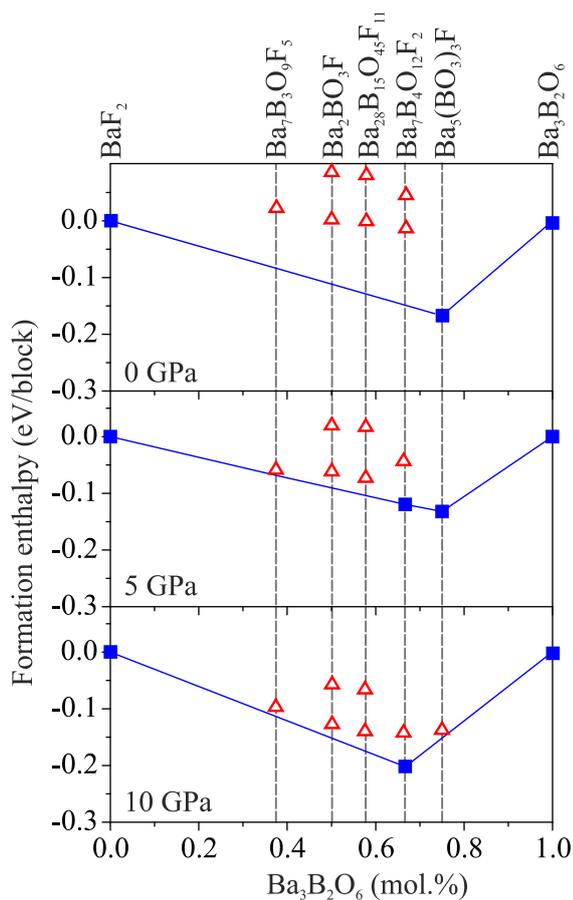


Рисунок 5. Выпуклые оболочки системы BaF_2 – $Ba_3(BO_3)_2$ в диапазоне давлений 0–10 ГПа и 0 К. Синие квадраты обозначают стабильные структуры, красные треугольники – метастабильные структуры.

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.

6. Перечень публикаций

1. Sagatov N. E., Bekker T. B., Podborodnikov I. V., Litasov K. D. (2021). First-Principles investigation of Pressure-Induced structural transformations of barium borates in the BaO-B₂O₃-BaF₂ system in the range of 0–10 GPa. *Computational Materials Science*, 199, 110735.