

Глухов Кирилл Ильич\*,

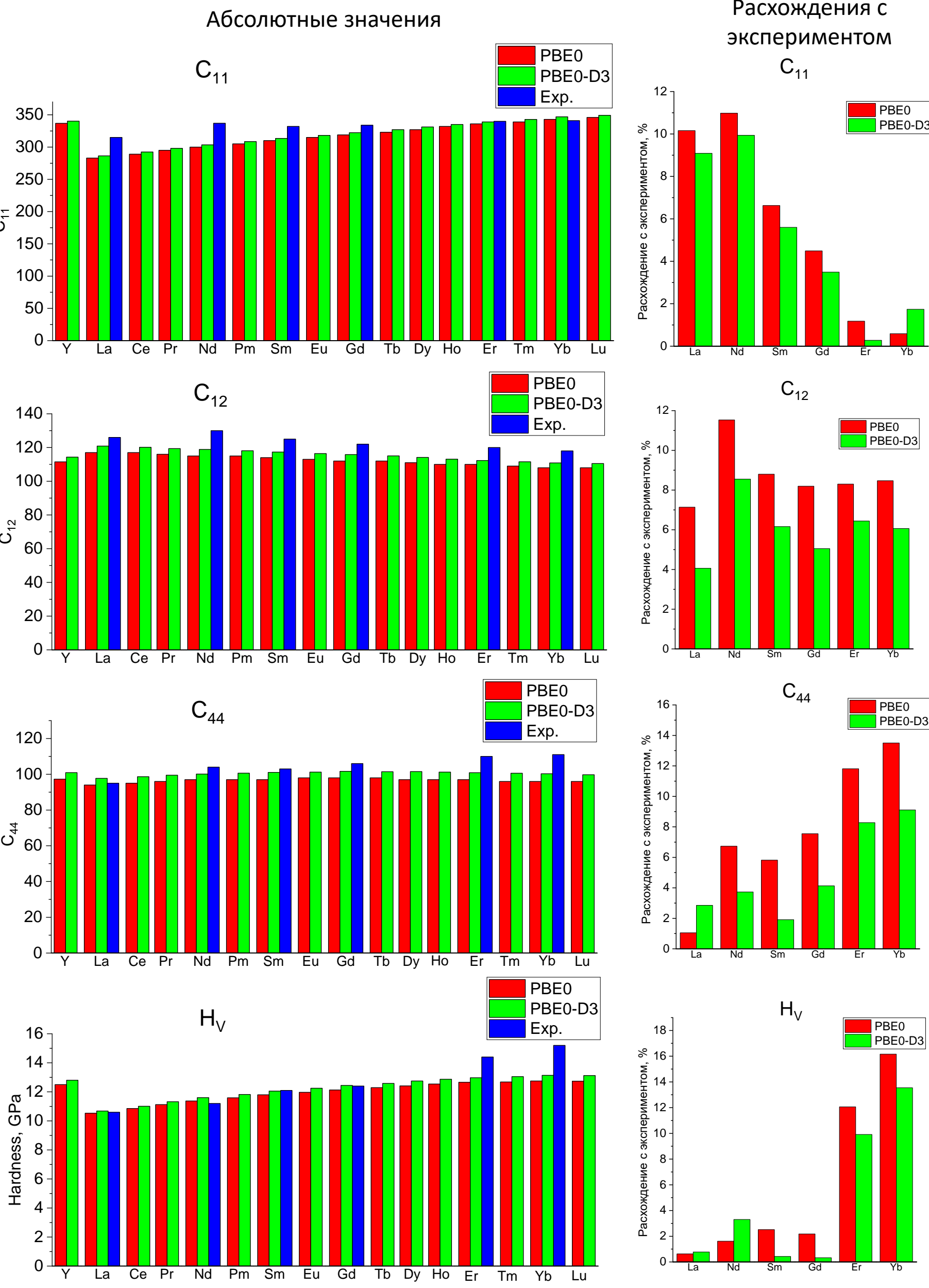
Чернышев Владимир Артурович, Никулин Константин Георгиевич

\*glukhovk172@yandex.ru

Кристаллы со структурой пирохлора  $R_2B_2O_7$  (R – редкоземельный ион, B – Ti, Ge, Zr, Sn, Mo), в том числе станнаты и цирконаты, привлекают внимание благодаря многообразию свойств и потенциальному применению в качестве люминофоров [1-4].

Редкоземельные станнаты и цирконаты  $R_2B_2O_7$  (R=La-Lu, Y; B=Sn,Zr) имеют структуру пирохлора, пространственная группа (по. 227). Ионы находятся в позициях: Sn – 16c (0,0,0), Y (R) – 16d (1/2,1/2,1/2). Кислород находится в двух симметрично неэквивалентных позициях: O1 – 48f (x, 1/8, 1/8), O2 – 8b (3/8, 3/8, 3/8).

Диаграммы сравнения абсолютных значений и расхождения с экспериментом упругих постоянных и твердости по Виккерсу (ГПа)  $R_2Sn_2O_7$  для функционалов PBE0 и PBE0-D3



Универсальный индекс анизотропии  $A^u$  станнатов  $R_2Sn_2O_7$

| R     | La    | Ce    | Pr    | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb    | Dy    | Ho    | Er    | Tm    | Yb    | Lu    |
|-------|-------|-------|-------|----|----|----|----|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $A^u$ | 0,022 | 0,011 | 0,005 | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0,010 | 0,015 | 0,020 | 0,024 | 0,039 | 0,048 | 0,058 |

Упругие постоянные, объемный модуль и твердость по Виккерсу (ГПа) для  $Gd_2Sn_2O_7$

|          | 4f-оболочка учтена явно |           |       | 4f-оболочка заменена на псевдопотенциал |       | Эксперимент [13] | Расхождение расчета с экспериментом, % |           |       |   |       |
|----------|-------------------------|-----------|-------|---|-------|------------------|--|-----------|-------|---|-------|
|          | (PBE0)                  | (PBE0-D3) | (MO5) | (PBE0)                                  | (PBE) |                  | 4f-оболочка учтена явно                |           |       | 4f-оболочка заменена на псевдопотенциал |       |
|          |                         |           |       |   |       |                  | (PBE0)                                 | (PBE0-D3) | (MO5) | (PBE0)                                  | (PBE) |
| $C_{11}$ | 332                     | 341       | 336   | 313                                     | 276   | 334              | -0.5                                   | 2.1       | 0.6   | -6.2                                    | -17.4 |
| $C_{12}$ | 110                     | 116       | 112   | 110                                     | 93    | 122              | -9.7                                   | -4.9      | -8.2  | -10.2                                   | -23.8 |
| $C_{44}$ | 103                     | 107       | 104   | 98                                      | 84    | 106              | -2.4                                   | 0.9       | -1.9  | -7.9                                    | -20.8 |
| B        | 184                     | 191       | 187   | 177                                     | 154   | 193              | -4.6                                   | -1.0      | -3.1  | -8.1                                    | -20.2 |
| $H_V$    | 13.4                    | 13.0      | 12.9  | 12.3                                    | 11.3  | 12.4             | 8.3                                    | 4.8       | 4.0   | -0.7                                    | -8.9  |

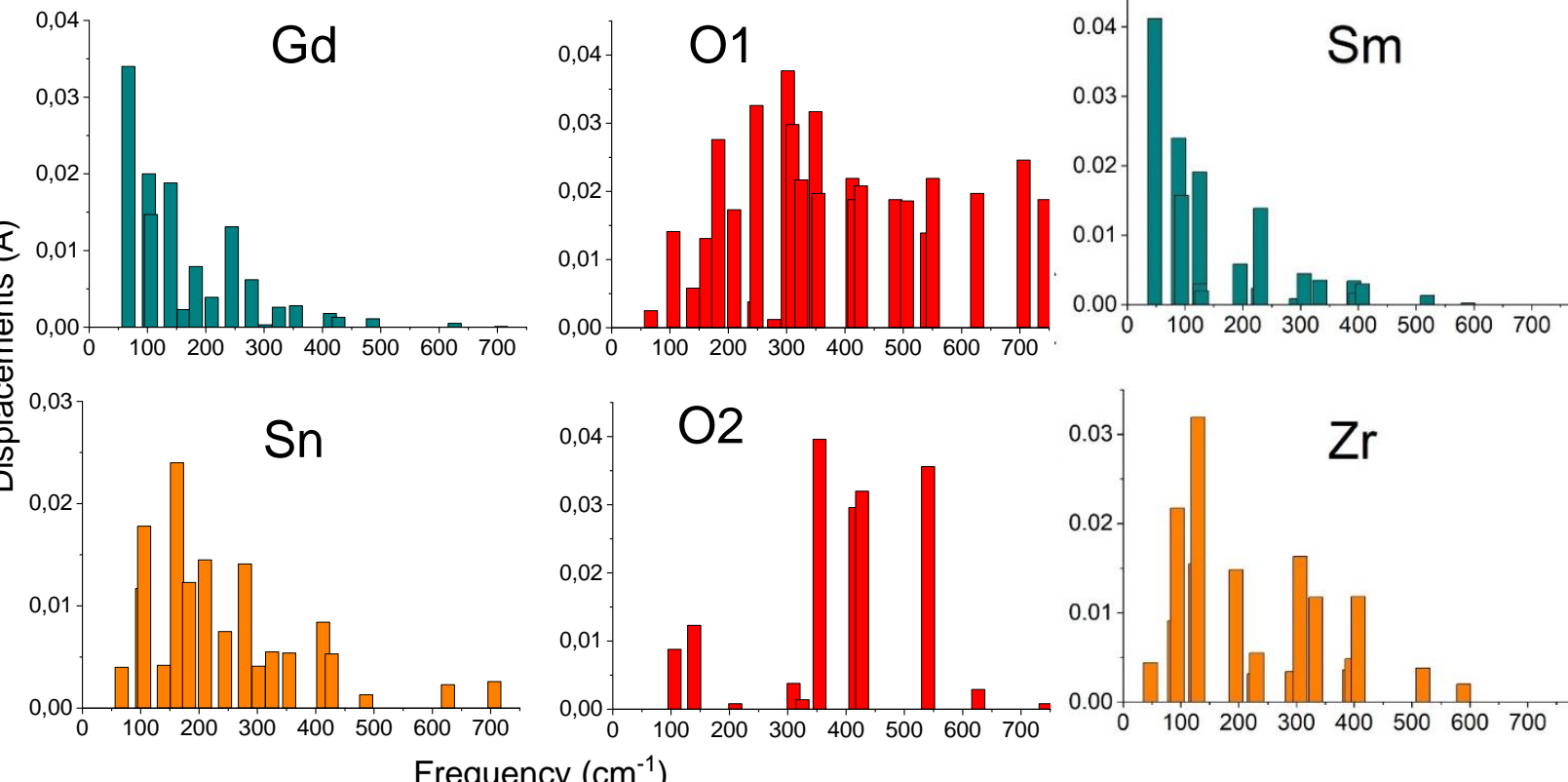
Упругие постоянные  $Gd_2Sn_2O_7$  при гидростатическом сжатии

| $C_{ij}$ , GPa               | 0 GPa | 3 GPa | 6 GPa | 9 GPa | 12 GPa |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $C_{11}$                     | 319   | 334   | 348   | 362   | 375    |
| $C_{12}$                     | 112   | 122   | 131   | 139   | 148    |
| $C_{44}$                     | 98    | 103   | 108   | 112   | 116    |
| Объемный модуль, B           | 181   | 192   | 203   | 214   | 224    |
| Модуль сдвига, G             | 100   | 104   | 108   | 112   | 115    |
| Модуль Юнга, E               | 253   | 264   | 275   | 285   | 294    |
| Твердость по Виккерсу, $H_V$ | 12.2  | 12.3  | 12.4  | 12.4  | 12.4   |
| G/B (хрупкость [16])         | 0.552 | 0.542 | 0.532 | 0.523 | 0.513  |

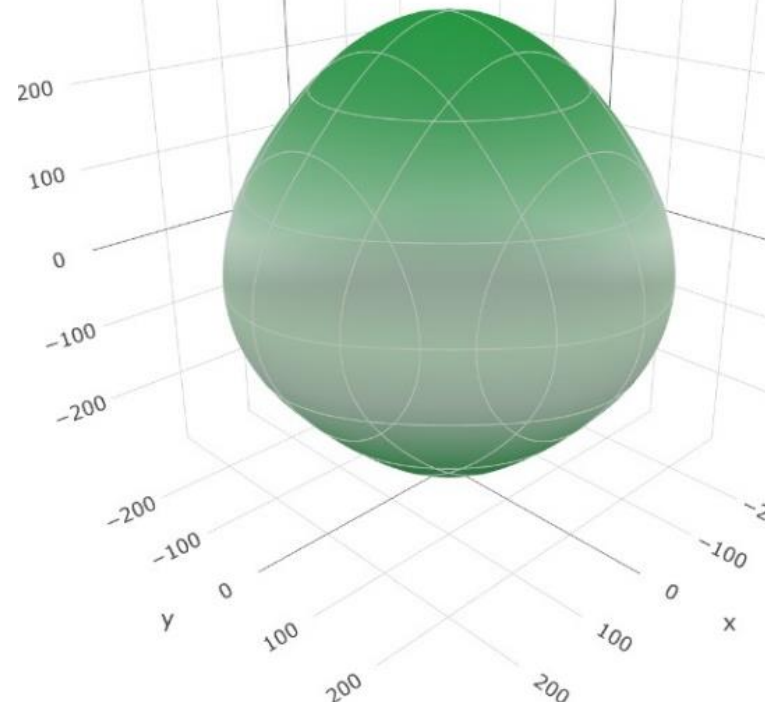
Упругие постоянные  $Y_2Sn_2O_7$  при гидростатическом сжатии

| $C_{ij}$ , GPa               | 0 GPa | 2 GPa | 4 GPa | 6 GPa | 8 GPa | 10 GPa | 12 GPa | 14 GPa | 16 GPa |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| $C_{11}$                     | 337   | 347   | 356   | 366   | 375   | 384    | 394    | 402    | 411    |
| $C_{12}$                     | 112   | 117   | 123   | 129   | 134   | 140    | 145    | 151    | 156    |
| $C_{44}$                     | 97    | 101   | 104   | 107   | 110   | 113    | 115    | 118    | 120    |
| Объемный модуль, B           | 187   | 194   | 201   | 208   | 215   | 221    | 228    | 235    | 241    |
| Модуль сдвига, G             | 103   | 106   | 109   | 112   | 114   | 116    | 119    | 121    | 123    |
| Твердость по Виккерсу, $H_V$ | 12.5  | 12.6  | 12.7  | 12.8  | 12.9  | 12.9   | 12.9   | 12.9   | 12.9   |
| G/B (хрупкость [16])         | 0.553 | 0.547 | 0.543 | 0.537 | 0.532 | 0.526  | 0.521  | 0.515  | 0.509  |

Смещения ионов в фоновых модах  $Gd_2Sn_2O_7$  и  $Sm_2Zr_2O_7$



Зависимость модуля Юнга (ГПа) от направления в кристалле  $Y_2Sn_2O_7$



ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ (DFT)

$$E^{DFT}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$$

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалами, учитывающим вклад нелокального обмена в формализме Хартри-Фока.

Расчеты были проведены в программе CRYSTAL17 [5], предназначенной для моделирования периодических структур в рамках МО ЛКАО подхода.

Постоянная решетка и ширина запрещенной щели  $Gd_2Sn_2O_7$

| Параметр                    | 4f-оболочка учтена явно |           | 4f-оболочка заменена на псевдопотенциал | эксп. [10] |
|-----------------------------|-------------------------|-----------|---|------------|
|                             | (PBE0)                  | (PBE0-D3) | (PBE0)                                  |            |
| Постоянная решетки, Å       | 10.478                  | 10.454    | 10.519                                  | 10.460     |
| Ширина запрещенной щели, эВ | 5.4702                  | 5.5507    | 5.3855                                  | -          |

Результаты расчета упругих постоянных и упругих модулей (ГПа) кристаллов  $R_2Zr_2O_7$ (R=La-Lu), а также твердость и отношение Пуассона

| R  | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{44}$ | B   | G       | E            | $H_V$          | $\nu$       |
|----|----------|----------|----------|-----|---------|--------------|----------------|-------------|
| La | 269      | 106      | 89       | 160 | 86      | 218 (175±11) | 10.6 (9.9±0.4) | 0.27        |
| Ce | 273      | 105      | 89       | 161 | 87      | 220          | 10.8           | 0.27        |
| Pr | 276      | 104      | 88       | 161 | 87      | 222          | 10.8           | 0.27        |
| Nd | 279      | 104      | 88       | 162 | 88 (86) | 223 (219)    | 10.9 (10)      | 0.27 (0.27) |
| Pm | 282      | 103      | 88       | 162 | 88      | 224          | 10.9           | 0.27        |
| Sm | 284      | 102      | 87       | 163 | 89 (90) | 225 (231)    | 11.1 (11)      | 0.27 (0.28) |
| Eu | 287      | 102      | 87       | 163 | 89      | 226          | 11.1           | 0.27        |
| Gd | 289      | 101      | 86       | 164 | 89 (80) | 226 (205)    | 11.0 (10)      | 0.27 (0.28) |
| Tb | 292      | 100      | 85       | 164 | 89      | 227          | 11.0           | 0.27        |
| Dy | 294      | 100      | 85       | 165 | 89      | 227          | 10.9           | 0.27        |
| Ho | 296      | 99       | 84       | 165 | 89      | 227          | 10.9           | 0.27        |
| Er | 299      | 98       | 83       | 165 | 89      | 227          | 10.9           | 0.27        |
| Tm | 301      | 98       | 82       | 165 | 89      | 227          | 10.9           | 0.27        |
| Yb | 303      | 97       | 81       | 166 | 89      | 226          | 10.9           | 0.27        |
| Lu | 304      | 98       | 80       | 166 | 89      | 226          | 10.9           | 0.27        |

В скобках приведен эксперимент [17]

Упругие постоянные, модули сдвига и объемного сжатия, твердость (ГПа), универсальный индекс анизотропии  $A^u$  станнатов иттрия  $Y_2Sn_2O_7$

|         | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{44}$ | $B_V$ | $G_V$ | $B_R$ | $G_R$ | $H_V$ | $A^u$ |
|---------|----------|----------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PBE0    | 336.9    | 111.5    | 97.3     | 186.6 | 103.4 | 186.6 | 102.9 | 12.5  | 0.026 |
| PBE0-D3 | 346.4    | 117.4    | 100.9    | 193.8 | 106.4 | 193.8 | 105.9 | 12.5  | 0.019 |

Уравнение состояния Берча-Мурнагана 3-го порядка:

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left( v^{-7/3} - v^{-5/3} \right) \left( 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) (v^{-2/3} - 1) \right), \text{ где } v = V/V_0$$

Твердость по Виккерсу [7]:  $H_V = 0.92k^{1.137} G_H^{0.708}$ , где  $k = (G_H/B_H)$

Универсальный индекс анизотропии [14]:  $A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6$

Условия механической стабильности [15]:

$$\begin{cases} C_{11} + 2C_{12} + P > 0 \\ C_{11} - C_{12} - 2P > 0 \\ C_{44} - P > 0 \end{cases}$$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что ab initio подход, расчеты в рамках DFT позволяют успешно воспроизводить упругие постоянные, упругие модули, а также твердость цирконатов и станнатов с редкоземельной подрешеткой. Расхождение результатов расчета с экспериментом менее 10%, исходя из экспериментальных данных, имеющихся для некоторых представителей ряда. Упругие постоянные станнатов и цирконатов в ряду La-Lu изменяются поразному:  $C_{11}$  – увеличивается, а  $C_{12}$  и  $C_{44}$  – уменьшаются. Показано увеличение упругих модулей и анизотропии упругих свойств в ряду La-Lu.

Исследовано влияние гидростатического сжатия на структуру, упругие постоянные и упругие модули станнатов гадолиния и иттрия. Расчет предсказывает увеличение упругих постоянных и упругих модулей при гидростатическом сжатии. Показано, что зависимость объема ячейки от давления хорошо описывается уравнением состояния Берча-Мурнагана 3-го порядка. Также были проверены условия механической стабильности станнатов гадолиния и иттрия при гидростатическом сжатии. Показано, что при гидростатическом сжатии твердость по Виккерсу и пластичность увеличиваются незначительно.

Показана возможность заменять на псевдопотенциал внутренние оболочки редкоземельных ионов по 4f включительно. Показано, что для описания упругих свойств станнатов необходимо использовать гибридные функционалы и что учет поправки Гримме незначительно влияет на результаты расчета упругих свойств станнатов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hatnean M.C., Decorse C., Lees M.R., Petrenko O. A., Balakrishnan G. // Crystals. 2016. Vol. 6. № 7. P. 79. doi 10.3390/cryst6070079
- Cao R., Quan G., Shi Z., Chen T., Luo Z., Zheng G., Hu, Z. // J. of Phys. and Chem. of Solids. 2018. Vol. 118. P. 109. doi 10.1016/j.jpcs.2018.03.002
- Lian J., Chen J., Wang L. M., Ewing R. C., Farmer J. M., Boatner L.A., Helean K. B. // Phys. Rev. B. 2003, Vol. 68, №13. Art. no. 134107. doi 10.1103/PhysRevB.68.134107
- Srivastava A. M. // Optical Materials. 2009. Vol. 31. №6. P. 881. doi 10.1016/j.optmat.2008.10.021. https://www.crystal.unito.it/index.php
- J.T. Денисова, Ю.Ф. Каргин, В.М. Денисов. Неорган. материалы 53, 9, 975 (2017).
- Tian Y., Xu B., Zhao Z. // Int. J. Refractory Metals and Hard Materials. 2012. V. 33. P. 93. doi 10.1016/j.jmhm.2012.02.021
- K.M. Turner, C.L. Tracy, W.L. Mao, R.C. Ewing. J. Phys.: Condens. Matter., 29, 504005 (2017)
- J. Feng, B. Xiao, Z.X. Qu, R. Zhou, W. Pan. Appl. Phys. Lett. 99, 20, 201909 (2011).
- Feng J., Xiao B., Qu Z. X., Zhou R., Pan W. // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 99. Art. no. 201909. doi 10.1063/1.3659482
- M.T. Vandenberg, E. Husson, J.P. Chatry, D. Michel. J. Raman Spectrosc. 14, 2, 63 (1983)
- K. M Turner, C. L. Tracy, W. L. Mao, R. C. Ewing. J. Phys.: Condens. Matter., 29, 504005 (2017).
- J. Feng, B. Xiao, Z.X. Qu, R. Zhou, W. Pan. Appl. Phys. Lett. 99, 20, 201909 (2011).
- S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski. Phys. Rev. Lett., 101, 055504 (2008).
- Веклюв Ю.Х., Красильников О.М. // УФН. 2009. Т. 179. № 8. С. 883. doi 10.3367/UFN.0179.200908.0883; Veklov Yu. Kh., Krasilnikov O.M. // UFN. 2009. N 8. P. 883.
- S.F. Pugh. Phil. Mag. 45, 823 (1954)
- Vassen R., Cao X., Tietz F., Basu D., Stover D. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 2023.