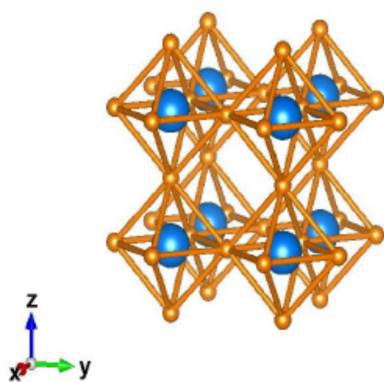


ScF₃ negatīvās termiskās izplešanās pētīšana izmantojot molekulāro dinamiku no pirmajiem principiem

Dmitrijs Bočarovs

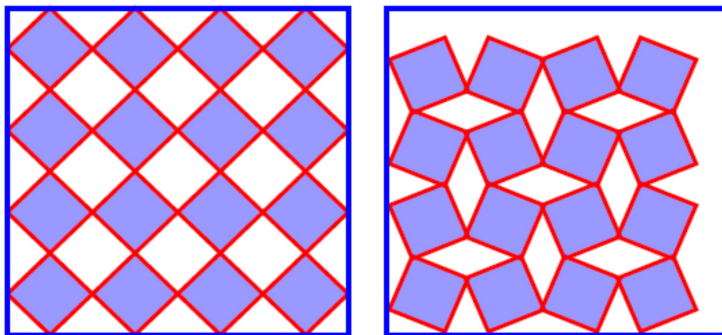
Materiāli ar negatīvo termiskās izplešanās (Negative thermal expansion, NTE) koeficientu bija zināmi jau no divdesmitā gadsimta sākuma, bet īpašo pētnieku uzmanību tie piesaista tikai pēdējās dekādēs. Materiālu termiskās izplešanās kontrole ir ārkārtīgi svarīga tādās jomās, kur ir vajadzīga ierīču sastāvdaļu tilpuma kontrole ar augstu precizitāti, vai arī materiāla tilpuma nemainība, mainoties temperatūrai, kas ir iegūstams, piemēram, kombinējot materiālus ar pozitīvo un negatīvo termiskās izplešanās koeficientu. Kā iespējamās pielietojamības jomas var minēt elektroniku, optisko šķiedru veidošanu, astronomiskas un optikas ierīces, zobu protezēšanu u.c.

ScF₃ ir trīsvērtais metāla fluorīds. Skandija atomi atrodas fluora atomu oktaedra centrā, savukārt šie oktaedri ir savienoti savā starpā virsotnēs, kuras veido fluora atomi. Skandija trifluorīds (ScF₃) ir viens no materiāliem, kuriem piemīt NTE zem temperatūras līdz pat 1100 K, kas ir visnozīmīgākā starp visiem zināmajiem materiāliem ar NTE. Neskatoties uz to, ScF₃ bieži piemin, skaidrojot, kā NTE efekts var rasties kristāla cieto strukturālo elementu rotācijas dēļ, tas nenozīmē, ka –ScF₆-oktaedri ir nedeformējami. RUM mehānisms varētu būt papildināts ar fluora atomu anizotropiskajām vibrācijām, kurām ir liela un izteikti atkarīga no temperatūras šķērsvirziena pārvietošanās sastāvdaļa, kas sarežģīja NTE efektu aprakstu šajā sistēmā. Dotajā brīdī pilna izpratne par mehānismiem, kuri noved pie NTE, joprojām nav iegūta, tāpēc ScF₃ materiālam pievērš savu interesi vairākas zinātniskās grupas.

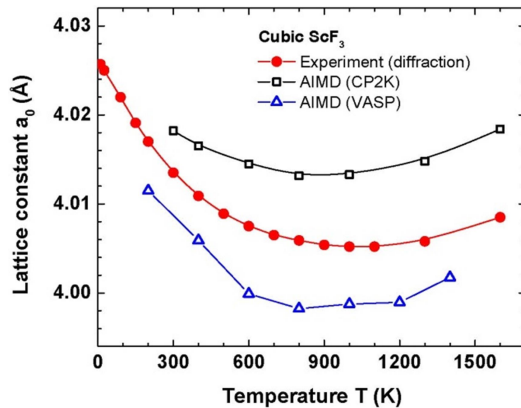


Attēls: Nelokāmo fragmentu modu modeļa (RUM) divdimensionāla ilustrācija. Oktaedru rotācija samazina kopējo laukumu, ko tie ieņem

Attēls: Shematiski parādīts ScF₃ kristāls ar apzīmētiem fluora oktaedriem. Lielas zilas sfēras atbilst Sc atomam, mazas oranžas sfēras atbilst F atomiem.

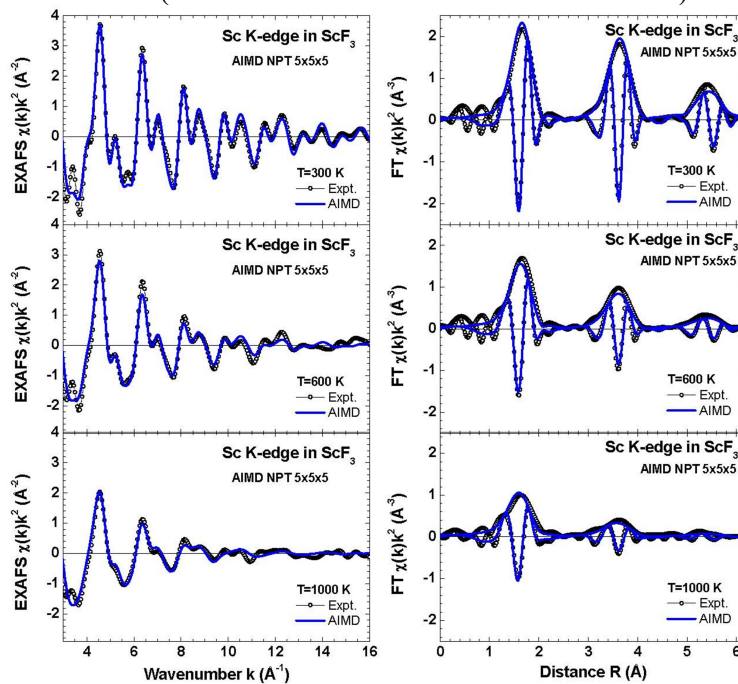


Šajā pētījumā tika veikti molekulārās dinamikas aprēķini no pirmajiem principiem (ab initio molecular dynamics jeb AIMD) ScF₃ materiālam temperatūru intervālā no 300 K līdz 1600 K, kā arī ScF₃ elektroniskas struktūras aprēķini. Veiktie aprēķini parādīja, ka AIMD aprēķini NpT ansablī ļauj aprakstīt režģa parametra eksperimentālo uzvedību, t.i. negatīvas termiskās izplešanas efektu. Šis rezultāts sakrīt ar nesen iegūto rezultātu VASP datoru programmas grupai (P. Lazar, T. Bucko, and J. Hafner, Phys. Rev. B 92, 224302, decembris, 2015). Tika arī parādīts, ka AIMD metode kombinācijā ar MD-EXAFS pieeju dod iespēju aprakstīt strukturālas īpašības ScF₃ savienojumam un eksperimentālus EXAFS spektrus.



Attēls: Ar AIMD iegūtas vidējās rēžģa parametru vērtības a (Å) atkarībā no temperatūras. Superšūnas izmērs ir vienāds ar $5 \times 5 \times 5$ (CP2K aprēķins). Ar sarkāno līniju ir parādīti eksperimentālie dati, ar zilo līniju dati, iegūti ar teoretiskajiem VASP aprēķiniem.

Tika konstatēts, ka mazo izmēru superšūnu izmantošana ($2 \times 2 \times 2$ un $3 \times 3 \times 3$) izteikti ietekmē iegūtos rezultātus, izraisot izteikto enerģijas dreifu laikā, kā arī būtiski paaugstina standartnovirzi vidējām temperatūrām, tāpēc ir rekomendējams izmantot vismaz $4 \times 4 \times 4$ un lielākās superšūnas. Tika veikts rezultātu salīdzinājums AIMD un apgrieztai Monte-Karlo teorētiskām metodēm, kurā strukturālas parametrus iegūt no EXAFS spektra analizēs (šo analīzi veica I. Jonane un J. Timošenko).



Attēls: Spektrs, iegūts no aprēķiniem AIMD datiem, izmantojot MD-EXAFS metodi [A. Kuzmin, R. A. Evarestov, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 055401] un šī spektra salīdzinājums ar eksperimentālo EXAFS spektru [J. Purans, S. Piskunov, D. Bocharov, A. Kalinko, A. Kuzmin, S.E. Ali, and F. Rocca, J. Phys. Conf. Ser., 2016, 712, 012013].

Pētījuma rezultāti tika prezentēti 2 starptautiskajās konferencēs un LU CFI ikgadēja konferencē, kā arī tika nopublicētas 4 zinātniskajos rakstos. Vēl 2 raksti ir sagatavošanas stadijā.