

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ Ca – Sr

Поживатенко В.В., канд. фіз.-мат. наук
Миколаївський національний аграрний університет
<https://orcid.org/0000-0002-9256-721X>

Анотація: Досліджено можливість передбачати характеристики структурних фазових перетворень в твердих розчинах Ca – Sr при невеликих відхиленнях від чистих металів кальцію та стронцію.

Ключові слова: фазові перетворення, лужноземельні метали.

Дослідження як чистих металів так і сполук металів, а саме твердих розчинів є актуальною проблемою сучасного матеріалознавства. Велика роль обчислювальних методів полягає в тому, що практично відсутні результати експерименту для переважної більшості таких сполук. Основною проблемою залишається точність цих розрахунків. Сучасні методи квантової теорії твердого тіла мають досить високу точність в передбаченні структурних властивостей металів, але при знаходженні термодинамічних характеристик, що пов'язані з обчисленням повної енергії, відповідна точність вже не такого високого рівня, на що впливає як точність визначення заповнених енергетичних рівнів, так і проблеми, пов'язані з точним визначенням поверхні Фермі, що має велике значення саме в розрахунках металів та їхніх сполук. Тому проблеми розрахунку термодинамічних характеристик металічних сполук мають певні обмеження по точності і часто потребують використання підгонок після проведення першопринципних розрахунків.

Це дослідження присвячене можливості розрахунків сполуки $Ca_{1-x}Sr_x$ при значеннях x (вміст стронцію в сполуці) близьких до 0 або 1, тобто до чистих металів Ca і Sr. Тому в цих сполуках із достатньою точністю можна скористатись відповідними (і першопринципними, і підгоночними) результатами для чистих металів з деякими поправками. Зокрема, скористатись той самою процедурою переходу від першопринципних розрахунків до підгоночних.

Розрахункова схема першопринципного підходу базується на теорії функціоналу густини [1] з використанням псевдопотенціалу Вандербільта [2]. Для врахування обмінно-кореляційних ефектів в методі функціоналу густини використана схема PBE [3]. Розрахунки проводились за допомогою пакету QUANTUM ESPRESSO [4].

Для обчислення тисків фазових переходів треба знайти різницю ентальпій конкуруючих структур. Фазовий перехід в чистих металах кальцію і стронцію при низьких тисках відбувається з фази ГЦК у фазу ОЦК. При переході до твердих розчинів маємо ГЦК- та ОЦК-подібні структури, в яких змішуються атоми різних сортів на відповідних позиціях. В якості прикладу таких ґраток на рис. 1 наведені 8-атомні суперкомірки для сполуки $Ca_{0.125}Sr_{0.875}$. Для ентальпії однієї фази маємо

$$H = H_0(\sigma) + \alpha V,$$

де ентальпія першопринципного розрахунку:

$$H_0(\sigma) = E_0(\sigma) + pV.$$

$E_0(\sigma)$ – сума повної енергії, яка одержана в першопринципному розрахунку і додаткового внеску $-\sigma S$, пов'язаного з врахуванням розмиття енергетичних рівнів навколо енергії Фермі.

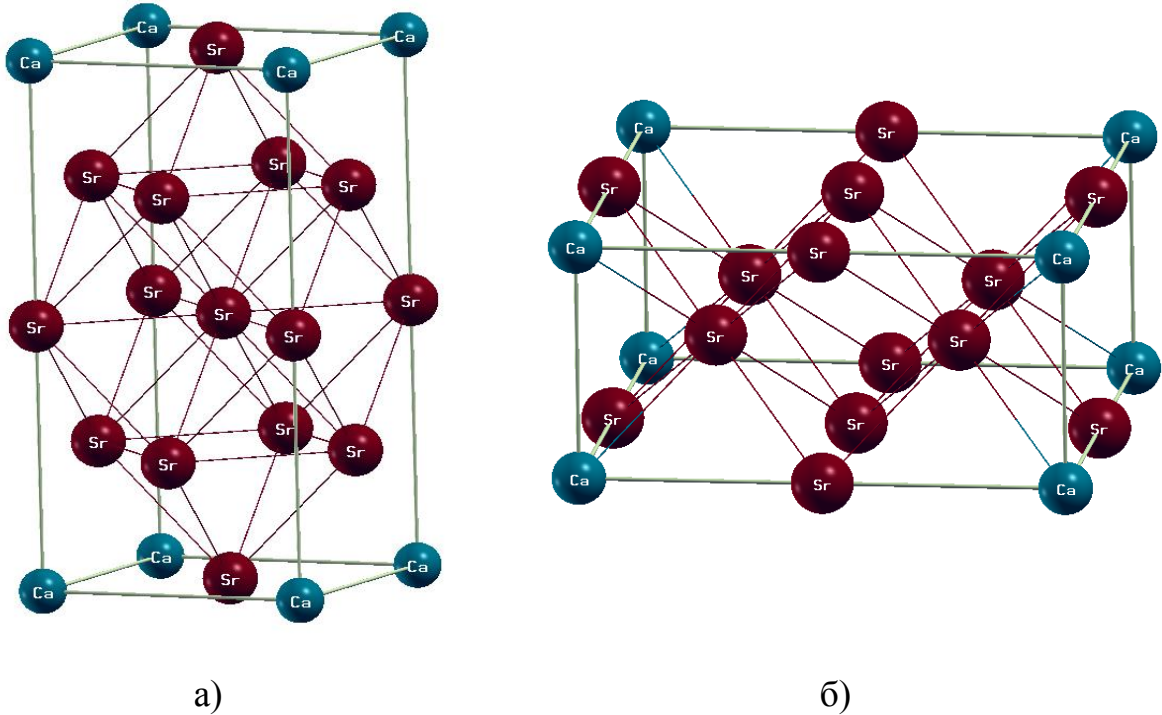


Рисунок 1 – Конкуруючі фази $\text{Ca}_{0.125}\text{Sr}_{0.875}$

а) ГЦК $1 \times 1 \times 2$ -суперкомірка, б) ОЦК $2 \times 2 \times 1$ -суперкомірка.

Для двох фаз маємо різницю ентальпій

$$\Delta H = \Delta H_0(\sigma) + (\alpha_1 - \alpha_2)V,$$

де

$$\Delta H_0(\sigma) = H_0^1(\sigma) - H_0^2(\sigma)$$

Параметри конкуруючих фаз (тут $i=1$ або 2 , для ГЦК і ОЦК, відповідно) знаходимо з умов рівності рівноважних об'ємів і тисків фазових перетворень до експериментальних значень в чистих металах. Тоді для сполук твердих розчинів використовуємо лінійну залежність

$$\alpha_i = (1 - x)\alpha_i^{\text{Ca}} + x\alpha_i^{\text{Sr}},$$

Результати розрахунків тисків фазових переходів відображено на рис. 2.

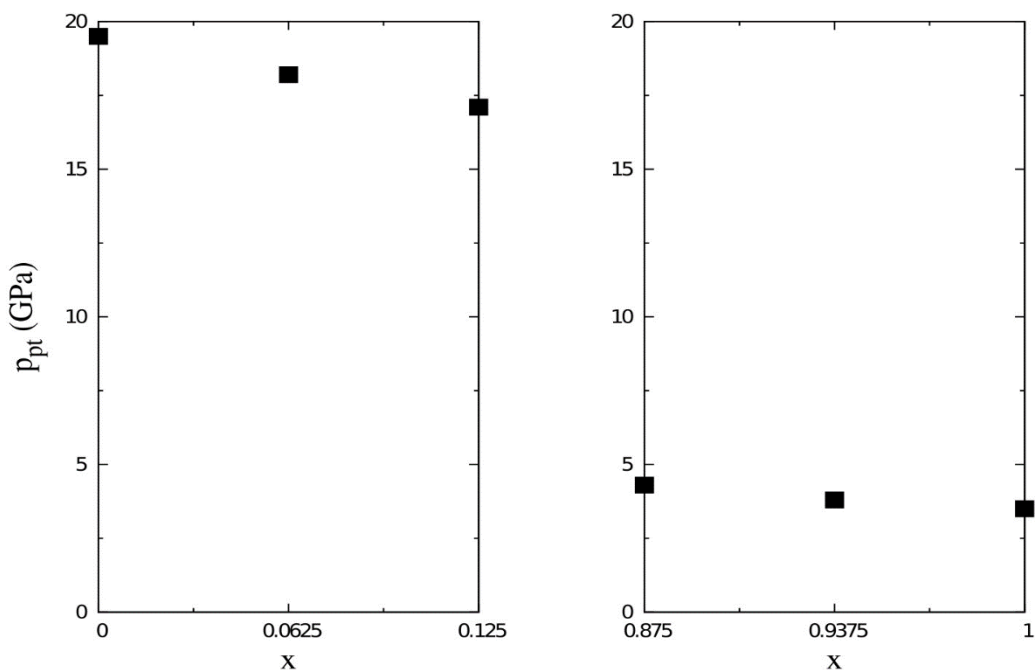


Рисунок 2 – Залежність тисків фазових переходів від вмісту стронцію

Список використаних джерел

1. Kohn, W., & Sham, L.J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140 (4A), 1133 – 1138. DOI: 10.1103/PhysRev. 140. A1133.
2. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41 (11), 7892 – 7895. DOI: 10.1103/PhysRevB. 41.7892.
3. Perdew, J.P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18), 3865 – 3868. DOI: 10.1103/ PhysRevLett.77.3865.
4. Giannozzi, P., Baroni, S., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., ..., Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21 (39), 395502. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.

Abstract: The possibility of predicting the characteristics of structural phase transformations in Ca – Sr solid solutions with small deviations from pure calcium and strontium metals was investigated.

Key words: phase transitions, alkaline earth metals.