

Природа изоструктурного спинодального распада в системе Al–Zn

© П.А. Коржавый, Е.А. Смирнова, И.А. Эйбельман, И.А. Абрикосов, А.В. Рубан, Ю.Х. Векилов

Московский государственный институт стали и сплавов,
117936 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 21 октября 1996 г.)

Электронная структура и термодинамические свойства неупорядоченных сплавов Al–Zn исследованы в приближении когерентного потенциала в рамках метода ККР–ПАС. Анализ плотности электронных состояний и поверхностей Ферми неупорядоченных сплавов показал наличие восьми электронных топологических переходов в интервале концентраций 0–70 at % Zn. Показано, что прохождение уровнем Ферми двух минимумов плотности состояний, связанных с наложением электронных топологических переходов разных типов, приводит к появлению особенностей на концентрационной зависимости второй производной термодинамического потенциала в точках, соответствующих границам области изоструктурного распада высокотемпературного твердого раствора, в соответствии с фазовой диаграммой системы Al–Zn.

Система Al–Zn имеет весьма необычную фазовую диаграмму [1]. В ней отсутствуют упорядоченные интерметаллические соединения; неупорядоченный ГЦК-твердый раствор замещения Zn в Al стабилен до 70 at % Zn при высоких температурах. При понижении температуры этот твердый раствор спинодально распадается на два неупорядоченных ГЦК-твердых раствора, α_1 и α_2 с концентрациями 16 и 58 at % Zn соответственно. При температурах ниже 275 °C α_2 -раствор становится нестабильным, растворимость Zn в α_1 -фазе уменьшается и появляется широкая двухфазная область между α_1 -фазой и гексагональным раствором на основе Zn.

Изоструктурный распад на два ГЦК-твердых раствора, которые отличаются только концентрациями, очень интересен с теоретической точки зрения. Атомные радиусы Al (1.43 Å) и Zn (1.37 Å) очень близки, так же как и значения электроотрицательностей этих элементов (1.5 и 1.6 соответственно) и даже их объемные модули (72.2 и 59.8 GPa). Таким образом, только различие в электронной концентрации (числе электронов на атом) может объяснить расслоение твердого раствора, наблюдаемое в системе Al–Zn (атом Al имеет три валентных электрона, тогда как атом Zn — только два). Принимая во внимание сложность поверхности Ферми чистого Al, можно ожидать, что в данной системе с изменением состава сплава будут происходить электронные топологические переходы (ЭТП) при изменении заполнения зон и соответствующих изменениях топологии поверхности Ферми. Теоретически и экспериментально было показано, что такие переходы влияют на кинетические и термодинамические свойства сплавов, такие как термоэдс, коэффициент теплового расширения, модули упругости и другие [2–7].

В настоящей работе исследуются ЭТП в сплавах системы Al–Zn. Показано, что эти переходы влияют на фазовое равновесие и могут объяснить изоструктурный распад твердого раствора в этой системе.

1. Детали расчета

В рамках метода Корринги–Кона–Ростокера в приближениях атомной сферы и когерентного потенциала (ККР–ПАС–ПКП) [8,9] была проведена серия скалярно-

релятивистских, спин-ограниченных расчетов электронной структуры и полной энергии неупорядоченных ГЦК-сплавов Al–Zn во всем концентрационном интервале существования высокотемпературного твердого раствора. Размерность задачи по орбитальному квантовому числу была ограничена $l_{\max} = 2$; таким образом, s -, p - и d -валентные электроны рассчитывались самосогласованно в приближении локальной плотности. Для расчета обменно-корреляционного потенциала и энергии была использована параметризация результатов многочастичных расчетов Сеперли и Элдера [10], предложенная Педью и Цунгером [11].

Электронные состояния заполненной $3d$ -зоны Zn были включены в процедуру самосогласования как валентные, поскольку они лежали выше дна валентной зоны сплава. Основные состояния Al и Zn были заморожены после начального атомного расчета и далее исключались из процедуры самосогласования.

Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось методом спецточек по 916 специальным k -точкам в $1/48$ неприводимой части зоны Бриллюэна для ГЦК-решетки. Моменты плотности электронных состояний рассчитывались интегрированием диагональных компонент функции Грина по комплексному энергетическому контуру, включавшему шестнадцать энергетических точек, распределенных по гауссовой (логарифмической) шкале.

Потенциал Маделунга и энергия сплава определялись в модели экранированной примеси [7,12] с идеальным префактором для ГЦК-сплавов $\beta = 0.65735$. Атомные сферы компонентов сплава были выбраны равными среднему радиусу Вигнера–Зейтца сплава.

Равновесный параметр решетки и соответствующие свойства основного состояния рассчитывались на основе семи самосогласованных расчетов в окрестности минимума полной энергии сплава. Результаты расчетов полной энергии аппроксимировались полиномом четвертой степени, который давал наиболее стабильные результаты подгонки.

Поверхности Ферми сплавов были построены с использованием результатов расчетов блоховской спектральной плотности (БСП) $A(\mathbf{k}, E_F)$ [13]. Поверхность Ферми была ассоциирована с положением пиков БСП при энергии Ферми E_F . Было обнаружено, что эти

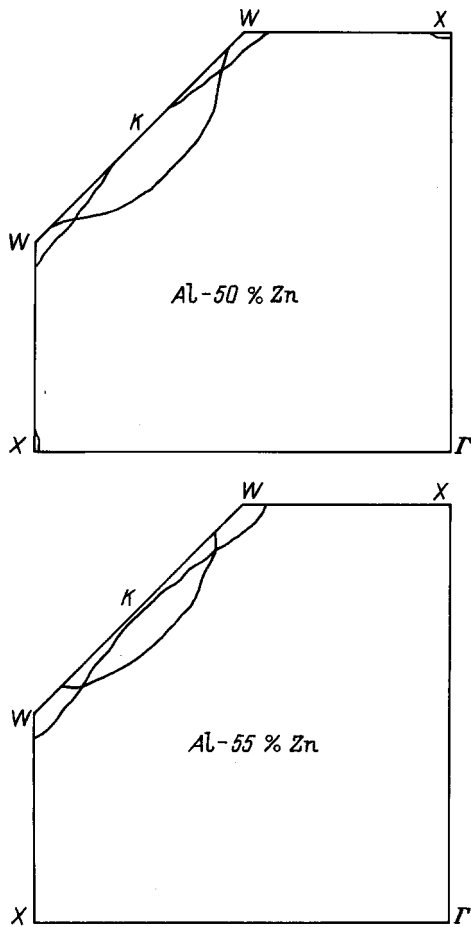


Рис. 1. Сечения поверхности Ферми сплавов $Al_{60}Zn_{50}$ и $Al_{45}Zn_{55}$, иллюстрирующие исчезновение электронных областей второй зоны в точке X и образование перемычки в точке K между дырочными полостями в первой зоне.

пики являются очень резкими даже для сплавов, состав которых близок к эквиатому. Следовательно, время жизни фермиевских электронов является достаточно большим даже для концентрированных сплавов; таким образом, поверхность Ферми в сплавах Al-Zn хорошо определена.

2. Поверхность Ферми

В настоящей работе обнаружено восемь ЭТП в сплавах системы Al-Zn в концентрационном интервале от 0 до 70 at.% Zn. Концентрации, приводимые ниже в круглых скобках, соответствуют паре ближайших к точке перехода составов исследованных сплавов (справа и слева от нее).

1-3. Первые три перехода заключаются в исчезновении маленьких электронных областей третьей зоны около точек K (2.5-5 at.% Zn), U (2.5-5 at.% Zn) и на линии W-X (0-2.5 at.% Zn).

4. Одновременно между дырочными полостями второй зоны появляется перемычка в точке общего положения на линии W-X (0-2.5 at.% Zn). Четыре таких

перемычки появляются на каждой квадратной грани зоны Бриллюэна.

5. Перемычки продолжают расти в направлении друг к другу и наконец соединяются в точке общего положения на линии U-X (25-27.5 at.% Zn). Это означает, что электронные области второй зоны вокруг точек X (центры квадратных граней) больше не соединяются с электронными областями второй зоны, лежащими около шестиугольных граней зоны Бриллюэна.

6. Маленькие дырочные области (полости) в первой зоне появляются в точке W (35-40 at.% Zn). Эти полости растут в направлении к точке K.

7. Электронные состояния второй зоны на квадратной грани исчезают в точке X (50-55 at.% Zn).

8. Появляется перемычка между дырочными полостями первой зоны вдоль линии W-K-W в точке K (50-55 at.% Zn).

Следует особо отметить два случая наложения топологических переходов разных типов, имеющие место в интервалах 0-5 и 50-55 at.% Zn, когда исчезновение электронных областей сопровождается образованием перемычек между дырочными полостями. Ситуация, имеющая место в интервале 50-55 at.% Zn, проиллюстрирована на рис. 1. Наложение ЭТП разных типов

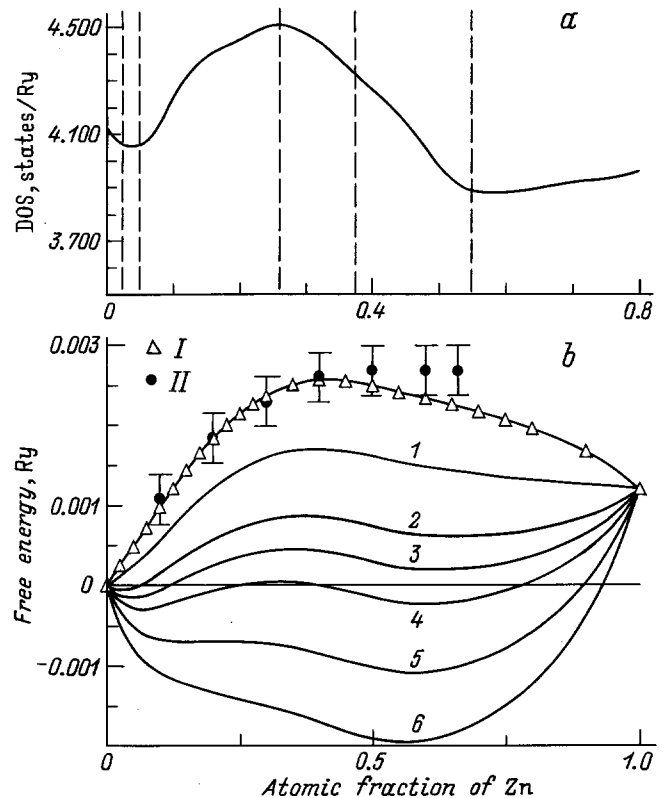


Рис. 2. а) Плотность электронных состояний на уровне Ферми как функция концентрации Zn. Вертикальными штриховыми линиями показаны концентрации, соответствующие серединам топологических переходов. б) Рассчитанные (I) и экспериментальные (II) энтальпии образования Al-Zn сплавов. Сплошными линиями (1-6) показаны свободные энергии образования сплавов, рассчитанные для температур, равных 200 (1), 400 (2), 500 (3), 600 (4), 800 (5) и 1000 К (6).

в сплавах Al-Zn приводит к образованию двух резких V-образных минимумов в плотности электронных состояний (рис. 2, a).

3. Термодинамические свойства

Рассчитанные энтальпии образования сплавов показаны на рис. 2, b. Заметим, что при построении графика была учтена разница энергий между ГЦК- и гексагональной структурами чистого Zn, составляющая 1.2 mRy [14]. Экспериментальные данные по энтальпии образования [15] также показаны на рис. 2, b. Можно видеть, что экспериментальная погрешность превосходит разницу между расчетом и экспериментом.

Полученная в расчете концентрационная зависимость энтальпии образования имеет скрытые особенности. Чтобы сделать их видимыми, мы рассчитали концентрационную зависимость энергии смешения

$$E_{\text{mix}}(c) = \frac{H(c)}{c(1-c)}. \quad (1)$$

Хотя энергия смешения слабо зависит от концентрации, она имеет два характерных минимума (при 5 и 58 at.% Zn) (рис. 3, a). Эти минимумы соотносятся с теми концентрациями, при которых уровень Ферми попадает в резкие минимумы плотности электронных состояний, обусловленные наложением ЭТП разных типов. Согласно критерию Юм-Розери, можно ожидать повышенной стабильности тех сплавов, в которых уровень Ферми попадает в минимум плотности состояний. Концентрационная зависимость энергии смешения показывает, что сплавы системы Al-Zn подчиняются этому критерию.

Согласно теории ЭТП в сплавах, должны существовать особенности в тех свойствах сплавов, которые являются производными высокого порядка от термодинамических потенциалов по параметру близости к критической точке. Например, вторая производная термодинамического потенциала должна иметь особенность того же типа, что и особенность в плотности состояний. В термодинамике сплавов вторая производная термодинамического потенциала по концентрации играет важнейшую роль, поскольку она определяет устойчивость сплава по отношению к спинодальному распаду, тип ближнего порядка и другие свойства. Вторая производная энтальпии образования d^2H/dc^2 показана на рис. 3, b. Она имеет максимумы в точках, соответствующих минимумам плотности состояний, и минимум в точке локального максимума плотности состояний.

Можно показать, что наличие особенности в плотности электронных состояний должно приводить к появлению особенности того же вида, но противоположного знака в концентрационной зависимости второй производной энергии образования сплава по концентрации, d^2H/dc^2 .

Для качественного описания этого эффекта из всех составляющих полной энергии бинарного сплава $A_{1-c}B_c$ рассмотрим только вклад одноэлектронной энергии, который зависит от плотности состояний $n(\epsilon)$ явным образом.

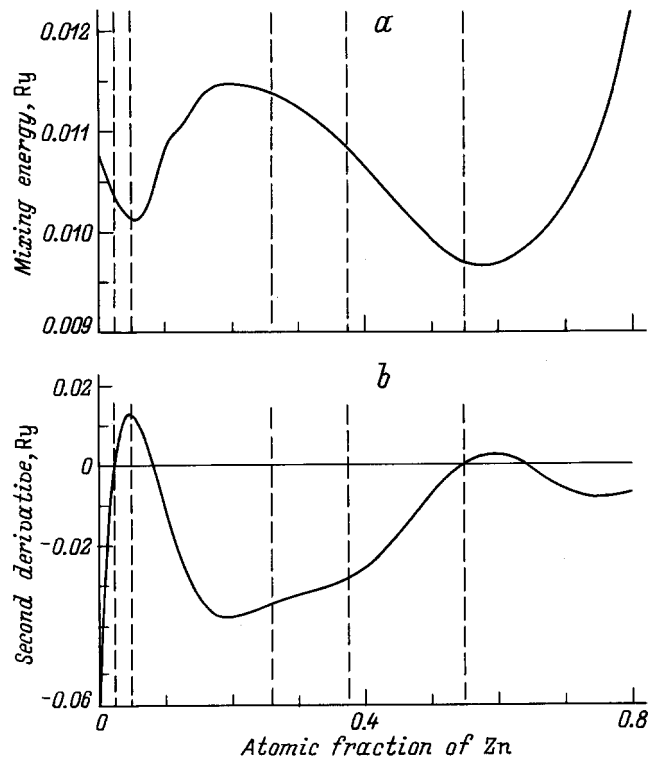


Рис. 3. Концентрационная зависимость энергии смешения (a) и вторая производная энтальпии образования сплавов по концентрации (b). Вертикальными штриховыми линиями показаны концентрации, соответствующие серединам топологических переходов.

Предположим, что плотность состояний вблизи точки перехода состоит из двух частей, регулярной и сингулярной,

$$n(\epsilon) = n^{\text{reg}}(\epsilon) + n^{\text{sing}}(\epsilon) = n_0 + \begin{cases} \alpha(\epsilon - \epsilon^*)^\gamma, & \epsilon > \epsilon^* \\ 0, & \epsilon < \epsilon^*. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь ϵ^* — точка перехода, а показатель степени $\gamma > 0$. Удобно положить $\epsilon^* \equiv 0$, т.е. выбрать критическую точку за начало отсчета энергий.

Запишем среднее число N валентных электронов в сплаве с уровнем Ферми ϵ и одноэлектронную энергию сплава E с учетом регулярной и сингулярной частей плотности состояний

$$N = N_0 + n_0\epsilon + \frac{\alpha}{\gamma + 1}\epsilon^{\gamma+1}, \quad (3)$$

$$E = E_0 + \frac{n_0}{2}\epsilon^2 + \frac{\alpha}{\gamma + 2}\epsilon^{\gamma+2}. \quad (4)$$

Вычисляя вторую производную энергии по c , получаем

$$\left(\frac{d^2E}{dc^2}\right)_{\text{reg}} = \frac{\Delta^2}{n_0}, \quad (5)$$

$$\left(\frac{d^2E}{dc^2}\right)_{\text{sing}} \approx -\alpha \left(\frac{\Delta}{n_0}\right)^{2+\gamma} (c - c^*)^\gamma. \quad (6)$$

Здесь $\Delta = Z_A - Z_B$, где Z_A и Z_B — валентности компонент сплава, а c^* — критическая концентрация, соответствующая энергии Ферми $\varepsilon = 0$.

Можно видеть, что для произвольного $\gamma > 0$ сингулярная часть второй производной энтальпии образования сплава должна иметь тот же показатель степени, что и сингулярная часть плотности состояний.

Показатель γ равен 1/2 в случае сингулярности Ван-Хова в плотности состояний чистого металла. В неупорядоченных сплавах сингулярности в плотности состояний сглаживаются из-за конечного времени жизни электрона. Однако в случае неупорядоченного металлического сплава плотность состояний может быть представлена в виде степенного ряда ($\gamma = 1, 2, \dots$) в окрестности любой энергии. Полученный нами результат остается справедливым и для этого случая и объясняет тот факт, почему концентрационная зависимость второй производной d^2H/dc^2 (рис. 3, *b*) выглядит как "перевернутая" концентрационная зависимость плотности состояний на уровне Ферми (рис. 2, *a*).

Заслуживает внимания тот факт, что существуют два концентрационных интервала, в которых вторая производная энтальпии образования сплавов Al–Zn становится положительной: 5–10 и 55–60 at.% Zn (рис. 3, *b*). Положительный знак второй производной свидетельствует о том, что данные сплавы являются метастабильными (необходима некоторая энергия активации для начала процесса распада сплава, связанная с образованием критического зародыша). Сплавы в концентрационном интервале 10–55 at.% Zn, где вторая производная энтальпии образования отрицательна, являются абсолютно неустойчивыми относительно спиноподобного распада.

Вернемся к рис. 2, *b*, на котором показана эволюция фазовых равновесий при конечных температурах. Кривые свободной энергии были рассчитаны путем добавления энтропийного вклада — TS_{conf} к энтальпии. При этом учитывались только конфигурационная энтропия полностью неупорядоченного сплава $S = -k_B[c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c)]$. Можно видеть, что свободная энергия, которая положительна при низких температурах, постепенно меняет знак при повышении температуры. Приблизительно при 570 К α_2 -фаза с концентрацией около 60 at.% Zn становится стабильной (экспериментальная температура монотектоидного превращения в системе Al–Zn равна 548 К). При температурах выше 570 К две ГЦК-фазы, α_1 и α_2 , находятся в равновесии. В промежутке между ними вторая производная свободной энергии по концентрации отрицательна, и поэтому неупорядоченные сплавы в данной области неустойчивы и должны распадаться по спиноподобному механизму.

Наши расчеты показали, что купол спиноподобного распада закрывается выше температуры плавления, что не согласуется с экспериментальной диаграммой состояния. Можно указать две причины такого несоответствия между нашими расчетами и экспериментом. Во-первых, нами не учитывались эффекты ближнего порядка, которые присутствуют в системе Al–Zn. Во-вторых, эффект размытия функции Ферми с температурой также не был учтен в наших расчетах. Последний эффект может

быть важен, поскольку он должен приводить к размытию особенностей в плотности состояний и соответственно во второй производной свободной энергии сплава по концентрации.

Таким образом, нами были исследованы ЭТП в сплавах системы Al–Zn и найдены концентрации сплавов, при которых эти переходы происходят. Рассчитаны термодинамические свойства сплавов системы Al–Zn. Показано, что энергия смешения и вторая производная энтальпии образования сплавов имеют экстремумы при тех концентрациях, при которых уровень Ферми пересекает максимум или минимум плотности состояний. Воспроизведены главные точки фазовой диаграммы Al–Zn с помощью построения концентрационных зависимостей свободной энергии при разных температурах. Закрытие монотектоидного купола ниже температуры плавления, однако, не было воспроизведено. Это расхождение между расчетом и экспериментом заслуживает отдельного исследования.

Список литературы

- [1] Б.Г. Лившиц. Металлография. Металлургия, М. (1971).
- [2] И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **38**, 5, 1569 (1960).
- [3] В.С. Егоров, А.Н. Федоров. ЖЭТФ **85**, 5, 1647 (1983).
- [4] А.А. Варламов, А.В. Панцулая. ЖЭТФ **89**, 6, 2188 (1985).
- [5] V.G. Vaks, A.V. Trefilov. J. Phys. F: Metal Phys. **18**, 2, 213 (1988).
- [6] Ya.M. Blanter, M.I. Kaganov, A.V. Pantsulaya, A.A. Varlamov. Phys. Rep. **245**, 4, 159 (1994).
- [7] I.A. Abrikosov, Yu.Kh. Vekilov, P.A. Korzhavyi, A.V. Ruban, L.E. Shilkrot. Solid State Commun. **83**, 11, 867 (1992).
- [8] I.A. Abrikosov, Yu.Kh. Vekilov, A.V. Ruban. Phys. Lett. **154**, 7–8, 407 (1991).
- [9] I.A. Abrikosov, H.L. Skriver. Phys. Rev. **B47**, 24, 16532 (1993).
- [10] D.M. Ceperley, B.J. Alder. Phys. Rev. Lett. **45**, 7, 566 (1980).
- [11] J. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. **B23**, 10, 5048 (1981).
- [12] P.A. Korzhavyi, A.V. Ruban, I.A. Abrikosov, H.L. Skriver. Phys. Rev. **B51**, 9, 5773 (1995).
- [13] B.E.A. Gordon, W.E. Temmerman, B.L. Gyorffy. J. Phys. **F11**, 4, 821 (1981).
- [14] D. Singh, D.A. Papaconstantopoulos. Phys. Rev. **B42**, 14, 8885 (1990).
- [15] R. Hultgren, P. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley. Selected. Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys. American Society for Metals. Metals Park, OH (1979).