

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА АЛЮМИНИЯ ПРИ МЕГАБАРНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

PHASE DIAGRAM OF ALUMINUM AT MEGABAR PRESSURES

О. М. Сурдин^{1,2}, Ю. Б. Кудасов^{1,2}, А. С. Коршунов², В. Н. Павлов²

O. M. Surdin^{1,2}, Yu. B. Kudasov^{1,2}, A. S. Korshunov², V. N. Pavlov²

¹ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» г. Саров Нижегородской обл.

²Саровский физико-технический институт НИЯУ МИФИ, г. Саров

¹Russian Federal Nuclear Center –All-Russia Scientific Research Institute of Experimental Physics

²SarFTI, National Research Nuclear University “MEPhI”, Sarov

Алюминий является одним из самых широко применяемых материалов в промышленности и экспериментальной технике. В частности, во ВНИИЭФ его используют в качестве эталонного материала при измерении сверхсильных давлений во взрывомагнитных МК генераторах. Поэтому необходимо тщательное исследование физических свойств алюминия при высоких степенях сжатия. Разработана методика расчета законов дисперсии фононов для ГЦК, ГПУ, ОЦК фаз алюминия. Построено уравнение состояния алюминия из первых принципов при мегабарных давлениях. Исследована граница между ГЦК-ГПУ-ОЦК фазами и построена полная фазовая диаграмма алюминия при высоких давлениях. Приводится сравнение с последними мировыми результатами экспериментальных и теоретических исследований фазовых границ алюминия.

Aluminum is one of the materials widely used in the industry and experimental technology. Particularly, it is used in VNIIEF as a reference material at the measurement of ultra-high pressures in magneto-cumulative generators (MCG). Thus, it is necessary to scrutinize physical properties of aluminum at high degrees of compression. The method of calculation of the phonon dispersion laws for FCC, BCC, HPC phases of aluminum was developed. The equation of aluminum state from the first principles at megabar pressures was created. The boundary between FCC-BCC- HPC phases was studied and a complete phase diagram of aluminum at high pressures was plotted. The comparison with the latest world results of experimental and theoretical investigations of phase boundaries of aluminum was provided.

Свойства веществ при высоких давлениях традиционно представляют значительный интерес для физики и техники ударных волн, гео- и астрофизики [1–3]. Алюминий занимает особое место в технике сверхсильных давлений, поскольку его часто используют в качестве эталона давления при динамическом сжатии [4–6]. При этом точность измерения давления в веществе напрямую зависит от точности уравнения состояния используемого эталона.

В данной работе представлены результаты первопринципных расчетов полной энергии кристалла полноэлектронным методом присоединенных плоских волн FP-LAPW+lo, реализованном в пакете программ WIEN2k [7] с учетом локальных орбиталей [8]. Обменно-корреляционный потенциал выбирался в форме GGA PBE [9]. Расчет

состояний электронов кора (ниже $6 R_{\text{y}}$ от уровня Ферми) был во всех случаях полностью релятивистским.

Вычисление энергии кристалла с неподвижными ядрами выполнялись в примитивных ячейках ГЦК, ОЦК и ГПУ решеток. Количество расчетных точек в полной зоне Бриллюэна выбиралось равным 50000 (1240, 1230 и 2496 в неприводимой ее части соответственно). Для ГПУ решетки проводилась оптимизация отношения параметров элементарной ячейки c/a .

Для расчета законов дисперсии фононов из первых принципов использовался метод малых смещений [10,11]. Суперячейки состояли из $2 \times 2 \times 2$ условных кубических ячеек для ГЦК и ОЦК решеток (по 32 и 16 атомов в суперячейке, соответственно) и $3 \times 3 \times 2$ примитивных ячеек в ГПУ решет-

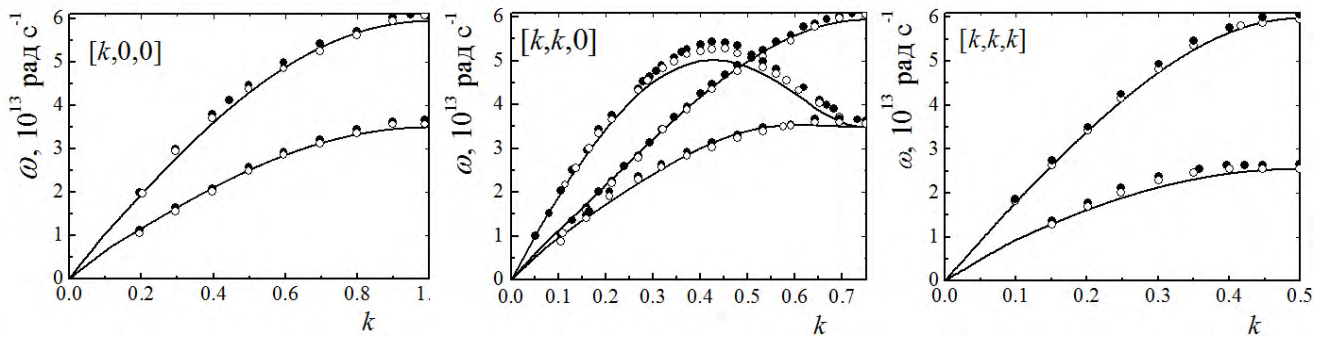


Рис. 1. Законы дисперсии фононов в алюминии при $P = 1$ бар: линии – расчет ($T = 300$ К), светлые и темные кружки – экспериментальные данные по неупругому рассеянию нейтронов при $T = 300$ К и $T = 80$ К, соответственно [14]

ке (36 атомов в суперячейке). Центральный атом немного смещался из положения равновесия. Величина смещения выбиралась, с одной стороны, не слишком большой, чтобы можно было пренебречь влиянием нелинейных составляющих силы, а с другой, не слишком малой, чтобы сохранить достаточную точность при расчете сил. Значения сил определялись согласно теореме Гелмана-Фейнмана. При этом характерные максимальные силы (на сдвинутом атоме) в суперячейке достигали до $50 \text{ mRy}/\text{\AA}$ (при критерии сходимости по силе $1 \text{ mRy}/\text{\AA}$).

Суперячейки, использованные для всех типов решеток, позволяли определять силы на соседях смещенного атома до 4-ого порядка. Характерной проблемой при вычислении законов дисперсии методом малых смещений является влияние конечности суперячейки и периодические граничные условия на ее границах, т. е. в действительности происходит смещение не одного атома, а подрешетки, образованной смещенным атомом и всеми отличающимися от него на вектора трансляции для суперячейки. Для частичного устранения этой проблемы проводилась коррекция сил на границах суперячейки [11].

При заданном смещении силы на окружающих атомах определялась силовая матрица, откуда преобразованием Фурье можно получить динамическую матрицу. Дисперсия фононов определялась решением характеристического уравнения [0] для нее. В результате расчета получались дисперсионные зависимости в виде $\omega_s(\mathbf{k})$, где s – номер фононной ветви. Всего 3 (акустические) ветви для ГЦК и ОЦК решеток и 6 ветвей для ГПУ решетки, поскольку в последнем случае примитивная ячейка содержит 2 атома. Полученные дисперсионные кривые позволяют найти фононный вклад (вклю-

чает энергию нулевых колебаний и тепловую часть) При расчете фононного вклада в термодинамические функции суммирование проводилось на сетке из примерно 2000 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна, построенной модифицированным методом тетраэдров [13]. Для построения границ между фазами осуществлялся переход от энергии Гельмгольца к энергии Гиббса.

На рис. 1 представлены расчетные законы дисперсии фононов вдоль трех направлений в зоне Бриллюэна и данные по неупругому рассеянию нейтронов [14]. Видно в целом хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных. Максимальное расхождение составляет примерно 6 % в точке $[[0.4, 0.4, 0]]$ для продольной моды. При вычислении термодинамических величин происходит усреднение по всей зоне Бриллюэна, поэтому погрешность их расчета оказывается значительно меньше этой величины.

Сравнение энергии Гиббса для ГЦК, ГПУ и ОЦК фаз позволяет построить фазовую диаграмму алюминия при мегабарных давлениях, которая представлена на рис. 2. Давления фазовых переходов в приближении неподвижных центров составляют 177 ГПа для перехода ГЦК-ГПУ и 381 ГПа для ГПУ-ОЦК. Учет нулевых колебаний сдвигает границы переходов при $T = 0$ К лишь незначительно (до 198 ГПа и 362 ГПа, соответственно). Практически во всем исследованном диапазоне влияние электронного вклада в тепловую часть свободной энергии Гельмгольца на смещение фазовых границ оказалось пренебрежимо малым, что связано с двумя факторами. Во-первых, само себе электронный вклад мал при температурах низких по сравнению с температурой Ферми, а во вторых плотности электронных состояний на уровне Ферми для различных фаз оказались очень близкими. Линия плавления оценивалась согласно

критерию Линдемана по методике, использованной в работе [0].

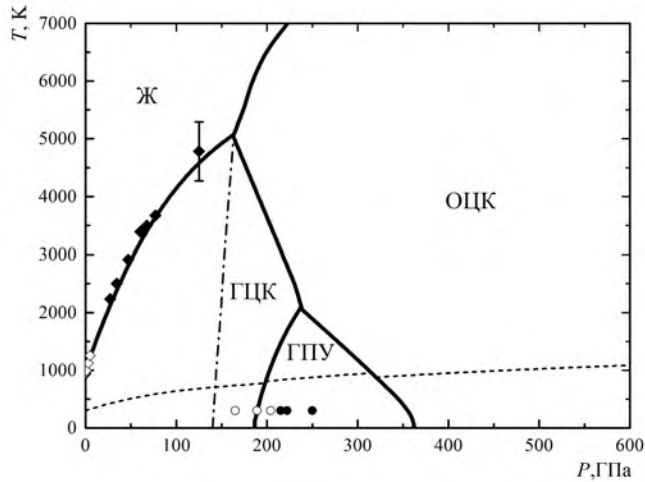


Рис. 2. Фазовая диаграмма алюминия: Ж – жидкая фаза. Нормальная изэнтропа показана пунктиром. Кружками показаны данные рентгеноструктурного анализа [16]: светлые кружки – присутствует только ГЦК фаза, темные кружки – имеется ГПУ фаза. Ромбами показаны экспериментальные данные по плавлению: светлые [17], темные [18]. Штрих-пунктирная кривая – расчетная граница устойчивости ОЦК фазы

В недавней статье D.N. Polzin и др. [19] представили результаты прецизионного экспериментального исследования уравнения состояния и фазовой диаграммы в области фаз высокого давления алюминия при помощи лазерной абляции. В частности, были определены границы фаз вдоль нормальной изэнтропы: гранецентрированная кубическая (ГЦК) – гексагональная плотноупакованная (ГПУ) при 215 ± 9 ГПа и ГПУ – объемцентрированная кубическая (ОЦК) при 321 ± 12 ГПа. Полученные экспериментальные результаты сравнивались с теоретическими зависимостями, полученными ранее: изэнтропа Kerley 3700 (феноменологическое описание) [20], и SESAME 3722 (расчет методами теории функционала плотности (ТФП)) [21].

Наши расчеты были выполнены методами теории функционала плотности аналогично работе [21]. На рис. 3 представлено сравнение экспериментальных результатов [19,22] с теоретическими мультифазными изэнтропами: черная линия – изэнтропа, рассчитанная в данной работе, серая линия – изэнтропа, рассчитанная в [21] с использованием псевдопотенциала. Видно, что диаграммы вдоль изэнтропы отличаются друг от друга незначительно (в пределах экспериментальной погрешности, а ниже 120 ГПа они совпадают

практически точно). В части границ фазовых переходов (рис. 4) расчетная изэнтропа SESAME 3722 [21] дает значения переходов ГЦК-ГПУ и ГПУ-ОЦК при 195 ГПа и 363 ГПа. Те же переходы оцениваются для полноэлектронного расчета, выполненного нами как 198 ГПа и 320 ГПа, что гораздо ближе к экспериментальным значениям.

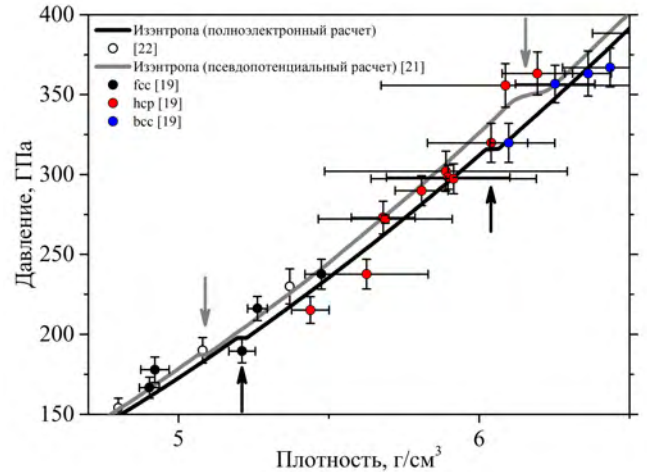


Рис. 3. Диаграммы давление-сжатие: черная линия – изэнтропа, рассчитанная в данной работе; серая линия – изэнтропа, рассчитанная в [21]; белые кружки – экспериментальные точки [22]; сплошные черные круги, квадраты, треугольники – экспериментальные точки [19]

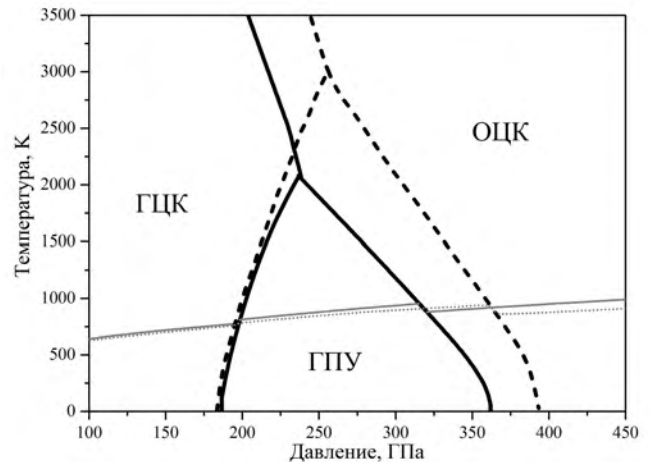


Рис. 4. Границы фазовых переходов: сплошная черная линия – фазовые границы, полученные в данной работе; пунктирная черная линия – фазовые границы, рассчитанные в [21]; сплошная серая линия – изэнтропа, полученная в данной работе; пунктирная серая линия – изэнтропа, рассчитанная в [21]

В дополнение к выше изложенному следует заметить, что в импульсном процессе сжатия незначительное «отставание» экспериментального

значения от теоретического может быть объяснено гистерезисом при фазовом переходе первого рода, поэтому различия между теоретическими и экспериментальными оценками перехода ГЦК-ГПУ не является принципиальным.

Расчеты в данной работе и в [21] выполнялись сходными методами, как для холодной части, так и для тепловой составляющей. Единственным существенным отличием было то, что в наших расчетах применялась полноэлектронная схема, а в [21] использовался псевдопотенциал. Для диаграммы давление-сжатие это не приводит к существенным различиям, как видно на рис. 3, но при малой разнице энергии фаз недооценка поляризации внутренних оболочек может привести к заметному сдвигу границы фаз (см. рис. 4).

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 18-32-00463.

Список литературы

1. Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968.
2. Фортон В. Е. // УФН, 2009. **179**, 653.
3. Терновой В. Я., Кивитов С. В., Пялинг А. А., и др. // Письма в ЖЭТФ, 2004. **79**, 8.
4. Трунин Р. Ф. УФН, 1994. **164**, 1215.
5. Boriskov G. V., Vukov A. I., Egorov N. I. et al. // J. Phys.: Conference Series 121 (2008)
6. Борисков Г. В., Белов С. И., Быков А. И. и др. // Тезисы докладов, Международная конференция «XIV Харитоновские чтения. Мощная электрофизика», РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, 2012. С. 99
7. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local

Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2 (WIEN)

8. Madsen G. K. H. et. al. // Phys.Rev. 2001. В 64 195134.

9. Perdew J .P., Burke S. and Ernzerhof M. // Phys. Rev. Let. 1996. 77. 3865 (GGA-PBE).

10. Ackland G. J., Warreny M. C., Clark S. J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. **9**, 7861.

11. Alfè D., Price G. D., Gillan M. J. // Phys. Rev. 2001. В **64**, 045123 ()

12. Ливанов Д. В. Физика металлов: Учебник для вузов. М.: МИСиС, 2006.

13. Blöchl P. E., Jepsen O., Andersen O. K. // Phys. Rev. 1994. В. **49**, 16223.

14. Stedman R., G.Nilsson // Phys. Rev. 1966. **145**, 492.

15. G.V.Sin'ko, N.A.Smirnov, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 6989 (2002)

16. Y. Akahama, M. Nishimura, K. Kinoshita et al., PRL **96**, 045505 (2006)

17. Физические величины: справочник // Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.

18. Boehler R., Ross M. // Earth Plan. Sci. Lett. 1997. **153**, 223.

19. D. N. Polsin, D. E. Fratanduono, J. R. Rygg, A. Lazicki, R. F. Smith, J. H. Eggert, M. C. Gregor, B. H. Henderson, J. A. Delettrez, R. G. Kraus, P. M. Celliers, F. Coppari, D. C. Swift, C. A. McCoy, C. T. Seagle, J.-P. Davis, S. J. Burns, G.W. Collins, T. R. Boehly, PRL 119, 175702 (2017)

20. Kerley G. I. Int. J. Impact Eng. 5, 441 (1987)

21. Sjostrom T., Crockett S., Rudin S. PRB 94, 144101 (2016)

22. Devis J.-P. // J. Appl. Phys. 2006. **99**, 103512.