

PACS numbers: 61.20.Gy, 61.25.Mv, 64.30.Ef, 64.70.Ja, 64.75.Bc, 65.20.-w, 71.15.Dx

Фазове розшарування рідких бінарних стопів перехідних та шляхетних металів

В. І. Лисов, В. В. Яриш

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
просп. Акад. Глушкова, 2,
03022 Київ, Україна*

Розраховано відносні інтегральні термодинамічні функції: ентальпію, ентропію, Гіббсову енергію стопів на основі $3d$ -перехідних і шляхетних металів у рідкій фазі. Електронами провідності вважаються лише s -електрони. Роль d -електронів частково заповненої d -оболонки зводиться до резонансного розсіяння s -електронів на d -станах. Взаємодія s -електронів з йонною підсистемою, яка не містить частково заповнених d -станів, описується нелокальним модельним псевдопотенціалом електрон-йонної взаємодії. Взаємодія s - і d -електронів описується потенціалом гібридизації s - і d -станів. Показано, що одержаний аналітичний вираз для відносної інтегральної Гіббсової енергії є функцією різниці величин однорідної частини електронної густини компонентів, величина якої є фактором, що визначає взаємну розчинність компонентів стопу.

The relative integral enthalpy, entropy, and Gibbs energy of liquid binary alloys of $3d$ -transition and noble metals are calculated. Only s -electrons are considered as conductivity electrons. The role of partially populated d -bands is reduced to resonance scattering of the s -electrons by d -states. The interaction of s -electrons with the ion subsystem, which does not possess the partially populated d -states, is described using the nonlocal model pseudopotential of electron-ion interaction. The interaction of the s - and d -electrons is described by the hybridization potential of s - and d -states. As shown, the obtained analytical expression for relative integral Gibbs energy is a function of difference between the uniform parts of electron densities of the alloy components, and this difference is a factor, which determines mutual solubility of alloy components.

Рассчитаны относительные интегральные термодинамические функции: энтальпия, энтропия, энергия Гиббса сплавов на основе $3d$ -переходных и благородных металлов в жидкой фазе. Электронами проводимости считаются только s -электроны. Роль d -электронов частично заполненной d -оболочки сводится к резонансному рассеянию s -электронов на d -состояниях. Взаимодействие s -электронов с ионной подсистемой, которая не имеет час-

точно заполненных d -состояний, описывается нелокальным модельным псевдопотенциалом электрон-ионного взаимодействия. Взаимодействие s - и d -электронов описывается потенциалом гибридизации s - и d -состояний. Показано, что полученное аналитическое выражение для относительной интегральной энергии Гиббса является функцией разности значений однородной части электронной плотности компонентов, величина которой является фактором, определяющим взаимную растворимость компонентов сплава.

Ключові слова: нельокальний модельний псевдопотенціал, рідкі перехідні метали, Гіббсова вільна енергія.

(Отримано 18 жовтня 2009 р.)

1. ВСТУП

Особливістю перехідних металів є наявність у них перекриття зон s - і d -електронів, яке призводить до сильного перемішування (гібридації) s - і d -станів і появи в енергетичному спектрі області резонансних енергій. Ці обставини, очевидно, були причиною того, що досягнення теорії в описі фізичних властивостей бінарних стопів перехідних металів є скромнішими, ніж для стопів простих металів. Шляхетні метали займають проміжне положення між простими і перехідними металами. Від простих металів вони відрізняються наявністю всередині зони провідності вузької повністю заповненої d -зони, яка знаходиться значно нижче Фермієвого рівня. Така електронна структура шляхетних металів призводить до часткової гібридації s - і d -зон.

2. ВІДНОСНІ ІНТЕГРАЛЬНІ ТЕРМОДИНАМІЧНІ ФУНКЦІЇ РІДКИХ БІНАРНИХ СТОПІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Повна внутрішня енергія рідкого металу і стопу розраховується в рамках дифракційного моделю як сума енергій прямої йон-йонної взаємодії, кінетичної енергії йонів та енергії підсистеми електронів провідності; остання обраховується у другому порядку теорії збурень по псевдопотенціалу і потенціалу гібридації.

Повна внутрішня енергія рідкого металу (в розрахунку на один йон) наводиться у вигляді [1]:

$$E = E^i + E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)}, \quad (1)$$

де

$$E^{(0)} = E_{\text{кін.}} + E_{\text{обм.-кор.}} = \frac{3}{5} Z \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - 0,458 \frac{Ze^2}{r_s} + \frac{Ze^2}{2a_0} \left[-0,115 + 0,031 \ln \frac{r_s}{a_0} \right]$$

— енергія взаємодіючого однорідного електронного газу ($E_{\text{кін.}}$ —

помножена на валентність середня кінетична енергія електронів провідності, $E_{\text{обм.-кор.}}$ — обмінно-кореляційна енергія; E^i — електростатична енергія позитивних точкових йонів в однорідному компенсуючому полі, яка згідно з [1] дорівнює $E^i = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{r_0} \alpha_M$, де α_M —

Маделунґова стала, яка має приблизно однакове значення для всіх рідких металів і в точці топлення дорівнює $\alpha_M = -1,735$.

Розрахована нами енергія $E^{(1)}$ (енергія взаємодіючого однорідного розподілу електронів провідності з йонним залишком з урахуванням гібридизації s - і d -зон) для перехідних металів має вигляд:

$$E^{(1)} = E_0^{(1)} + E^g = Z \lim_{q \rightarrow 0} \left[W^0(k, q) + \frac{4\pi Z e^2 N}{V q^2} \right] + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_d \frac{\langle \mathbf{k} | \Delta(\mathbf{r}) | d \rangle \langle d | \Delta(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle}{E_k - E_d} = \frac{2}{3} \pi e^2 k_F \lim_{q \rightarrow 0} f(k_F, q) + Z \frac{3\hbar^2 k_F^2}{2\pi m} \left(\frac{r_d}{r_0} \right)^3, \quad (2)$$

де $E_0^{(1)}$ — складова енергії $E^{(1)}$ без урахування гібридизації s - і d -зон; E^g — складова енергії $E^{(1)}$, зумовлена гібридизацією s - і d -зон;

$$f(k_F, q) = -\frac{A_0}{R_0 k_F^2 (1 - x_0^2)} + \frac{Z}{2} \ln \xi_0 + 3 \left(1 - 2 \left(\frac{q}{2k_F} \right) \right) \times \\ \times \left[-\frac{A_1}{R_1 k_F^2} \left(\frac{x_1}{1 - x_1^2} + \frac{1}{2} \ln \xi_1 \right) + Z \left(\frac{x_1}{2} \ln \xi_1 - 1 \right) \right] + \frac{5}{2} \left(3 \left[1 - 2 \left(\frac{q}{2k_F} \right) \right]^2 - 1 \right) \times \\ \times \left[-\frac{A_2}{R_2 k_F^2} \left(\frac{3}{2} x_2 \ln \xi_2 + \frac{1}{2} \frac{1 + x_2^2}{1 - x_2^2} - \frac{5}{2} \right) + Z \left(\frac{3}{4} (x_2^2 - 1) \ln \xi_2 - \frac{3}{2} x_2 \right) \right]$$

— розрахована нами у наближенні Фермієвої сфери нельокальна частина форм-фактора модельного псевдопотенціалу $W_0(k, q)$, у якості якого було обрано нельокальний модельний псевдопотенціал Дутчака–Якібчука–Жовтанецького [3, 4]:

$$W_0^{\text{ДЯЖК}}(r) = -\frac{Z e^2}{r} + \sum_{l=0}^{l_0} e^{-\frac{r}{R_l}} \left(A_l + \frac{Z e^2}{r} \right) P_l, \quad (3)$$

де $P_l = \sum_{m=-l}^l |Y_l^m\rangle \langle Y_l^m|$ — проєкційний оператор; A_l і R_l — параметри

МП; $\xi_l = \frac{x_l + 1}{x_l - 1}$; $x_l = 1 + \frac{1}{2R_l^2 k_F^2}$; $l = 0, 1, 2$ — значення орбітального

квантового числа, для яких існують зв'язані стани в йонному за-

лишку; $\sum_d \frac{\Delta(\mathbf{r})|d\rangle\langle d|\Delta(\mathbf{r})}{E_k - E_d}$ — гібридизаційний потенціал, який описує s - d -взаємодію; r_d — радіус d -стану, який є характеристикою атома [2].

Атомовий потенціал у металі відрізняється на деяку величину $\delta V(\mathbf{r})$ від потенціалу в ізолюваному атомі та існують відмінні від нуля матричні елементи $\langle \mathbf{k} | H | d \rangle = \langle \mathbf{k} | \delta V | d \rangle$, які гібридизують d -стани зі станами вільних електронів. Оператор $\Delta(\mathbf{r})$ визначається наступним чином: $\Delta(\mathbf{r}) = \delta V - \langle d | \delta V | d \rangle$.

Розрахована нами енергія зонної структури рідкого металу $E^{(2)}$ в наближенні Фермієвої сфери з використанням наведеного вище нельокального псевдопотенціалу ДЯЖ набуває наступного вигляду:

$$E^{(2)} = -\frac{Z^2 e^2}{\pi} \int_0^{2k_F} a(q) \left[1 - \frac{2}{Z} \left(\frac{q}{2k_F} \right)^2 f(k_F, q) \right]^2 \frac{1 - \varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)} dq, \quad (4)$$

де $\varepsilon(q)$ — діелектрична проникність в Гартрійовому наближенні; $\varepsilon^*(q)$ — діелектрична проникність, яка враховує обмінно-кореляційні ефекти. $a(q)$ — структурний фактор рідкого металу, який визначається в рамках моделю твердих сфер [5].

Енергія основного стану електронної густини $E^{(0)}$ і електростатична енергія рідкого бінарного стопу розраховуються за формулами, аналогічними тим, що стосуються чистих металів; параметер k_F для стопу має вигляд:

$$k_{Fcp} = \left(\frac{3\pi^2 Z_{cp} N}{V} \right)^{\frac{1}{3}};$$

$Z_{cp} = c_1 Z_1 + c_2 Z_2$ — середня валентність стопу.

Вираз для енергії $E^{(1)}$ рідкого бінарного стопу перехідних металів буде мати вигляд:

$$E_{cp}^{(1)} = \frac{2}{3} \pi e^2 k_{Fcp} \left[c_1 \lim_{q \rightarrow 0} f_1(k_F, q) + c_2 \lim_{q \rightarrow 0} f_2(k_F, q) \right] + \frac{3\hbar^2 k_{Fcp}^2}{2\pi m} \left[c_1 Z_1 \frac{r_{d1}^3}{r_{01}^3} + c_2 Z_2 \frac{r_{d2}^3}{r_{02}^3} \right], \quad (5)$$

де $f_1(k_F, q)$, $f_2(k_F, q)$ — матричні елементи нельокальної частини МП чистих компонентів у стопі відповідно.

Розрахунок енергії $E_{cp}^{(2)}$ зонної структури рідкого бінарного стопу дає:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cp}}^{(2)} = & -\frac{Z_{\text{cp}}^2 e^2}{\pi} \int_0^{2k_{\text{Fcp}}} \left[c_1 a_{11}(q) \left(1 - \frac{2}{Z_1} \left(\frac{q}{2k_{F1}} \right)^2 f_1(k_{F1}, q) \right)^2 + \right. \\
 & + 2\sqrt{c_1 c_2} a_{12}(q) \left(1 - \frac{2}{Z_1} \left(\frac{q}{2k_{F1}} \right)^2 f_1(k_{F1}, q) \right) \left(1 - \frac{2}{Z_2} \left(\frac{q}{2k_{F2}} \right)^2 f_2(k_{F2}, q) \right) + \\
 & \left. + c_2 a_{22}(q) \left(1 - \frac{2}{Z_2} \left(\frac{q}{2k_{F2}} \right)^2 f_2(k_{F2}, q) \right)^2 \right] \frac{1 - \varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)} dq. \quad (6)
 \end{aligned}$$

Використовуючи аналітичні вирази для внутрішньої енергії стопу і його компонентів, теплота утворення стопу ΔH обраховувалась нами за наступною формулою (з урахуванням малости члена $P\Delta V$ при атмосферному тиску):

$$\Delta H = \Delta E(V_0) + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{V_0} \Delta V. \quad (7)$$

Величину $\Delta E(V_0) = \Delta E^i + \Delta E^{(0)} + \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)}$ ми представили як функцію, пропорційну різниці однорідних частин електронної густини чистих компонентів eZ/V , які утворюють стоп:

$$\begin{aligned}
 \Delta E^i + \Delta E^{(0)} = & a c_1 c_2 \left(\frac{Z_2 - Z_1}{V_2 - V_1} \right)^2 \frac{V_1 V_2}{V_0} \left(\frac{V_1 + V_2}{Z_1 + Z_2} \right)^{\frac{1}{3}} \left[1 - \frac{Z_1 V_2^2 + Z_2 V_1^2}{6(Z_1 + Z_2) V_1 V_2} \right] + \\
 & + b c_1 c_2 \left(\frac{Z_2 - Z_1}{V_2 - V_1} \right)^2 \frac{V_1 V_2}{V_0} \left(\frac{V_1 + V_2}{Z_1 + Z_2} \right)^{\frac{2}{3}} \left[1 - \frac{Z_1 V_2^2 + Z_2 V_1^2}{3(Z_1 + Z_2) V_1 V_2} \right] + \frac{C c_1 c_2}{3V_0} \left(\frac{Z_2 - Z_1}{V_2 - V_1} \right) \times \\
 & \times \left(\frac{V_1 + V_2}{Z_1 + Z_2} \right)^{\frac{2}{3}} \left[\left(Z_1^{5/3} V_2 - Z_2^{5/3} V_1 \right) - \frac{1}{3} \left(\frac{Z_1 - Z_2}{V_1 - V_2} \right) \frac{\left(Z_1^{5/3} V_2^2 + Z_2^{5/3} V_1^2 \right)}{(Z_1 + Z_2)} \right]; \quad (8) \\
 \Delta E^{(1)} = & \frac{c_1 c_2}{V_0} \left\{ \frac{d}{3} \left(\frac{Z_2 - Z_1}{V_2 - V_1} \right) \left(\frac{V_1 + V_2}{Z_1 + Z_2} \right)^{\frac{2}{3}} \left[\left(f_1 V_2 - f_2 V_1 \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{Z_1 - Z_2}{V_1 - V_2} \right) \frac{\left(f_1 V_2^2 + f_2 V_1^2 \right)}{(Z_1 + Z_2)} \right] - \right. \\
 & \left. - \frac{10a}{3\pi} \left(\frac{Z_2 - Z_1}{V_2 - V_1} \right) \left(\frac{V_1 + V_2}{Z_1 + Z_2} \right)^{\frac{1}{3}} \left[Z_2 \left(\frac{r_{d2}}{r_{02}} \right)^3 V_1 - \frac{1}{6(Z_1 + Z_2)} \left(\frac{Z_1 - Z_2}{V_1 - V_2} \right) Z_2 \left(\frac{r_{d2}}{r_{02}} \right)^3 V_1^2 \right] \right\}; \quad (9)
 \end{aligned}$$

$$\Delta E^{(2)} = E_{\text{cp}}^{(2)} \left(\frac{Z_{\text{cp}}}{V_0} \right) - c_1 E_1^{(2)} \left(\frac{Z_1}{V_1} \right) - c_2 E_2^{(2)} \left(\frac{Z_2}{V_2} \right); \quad (10)$$

де

$$a = -\frac{1}{5}(3\pi^2)^{2/3}N^{5/3}\frac{\hbar^2}{m}, \quad b = \frac{0,916}{3}\left(\frac{\pi}{6}\right)^{2/3}e^2N^{4/3}, \quad C = -\frac{1,735}{4\pi}\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3}e^2N^{4/3},$$

$d = 2\pi(3\pi^2)^{-2/3}e^2N^{4/3}$, \hbar , m , e , N — світові константи.

Для розрахунку величини відносної інтегральної ентропії ΔS і зміни об'єму $\Delta V/V_0$ при утворенні стопу будемо використовувати вираз [1]:

$$\Delta S = -R[c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2] + R[1 + y(\eta_0)]\frac{\Delta V}{V_0}, \quad (11)$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = c_1 c_2 \frac{V_2 - V_1}{D_0 R} \left[\left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_T - \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_T \right] - \frac{V_0}{D_0 R T} \left[\frac{\partial \Delta E}{\partial V_0} + \frac{\partial \Delta E}{\partial V_1} + \frac{\partial \Delta E}{\partial V_2} \right], \quad (12)$$

де

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V_0} \right)_T = (1 + y(\eta_0)) \frac{R}{V_0}, \quad D_0 = \left[\frac{V_0^2}{RT} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V_0^2} \right)_T - \frac{V_0^2}{R} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V_0^2} \right)_T \right], \quad (13)$$

$y(\eta_0) = 9,7$ — параметер у моделю твердих сфер; η_0 — щільність пакування.

Наведені вище вирази для ΔE , ΔH , ΔS і ΔV дають можливість описати відносно інтегральну Гіббсову енергію $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

$$\Delta G = \Delta E(V_0) + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{V_0} \Delta V - RT \left[(1 + y(\eta_0)) \frac{\Delta V}{V_0} - c_1 \ln c_1 - c_2 \ln c_2 \right]. \quad (14)$$

У таблиці 1 наведені параметри модельного псевдопотенціалу ДЯЖ (в атомових одиницях), які використовувалися для розрахунку (формула (3)) термодинамічних характеристик стопів перехідних з шляхетними металами [3].

На рисунку 1 представлені концентраційні залежності відносної

ТАБЛИЦЯ 1.

	A_0	A_1	A_2	R_0	R_1	R_2
Cu	3,996	2,210	1,789	0,175	0,569	0,701
Ag	3,235	2,163	1,283	0,387	0,581	0,958
Au	3,347	2,176	1,401	0,249	0,578	0,885
Ni	4,860	7,265	2,716	0,505	0,345	0,859
Fe	4,473	6,454	2,426	0,517	0,387	0,957
Ti	3,504	4,358	1,172	0,695	0,567	1,075
Sc	3,200	4,067	1,013	0,751	0,623	1,112

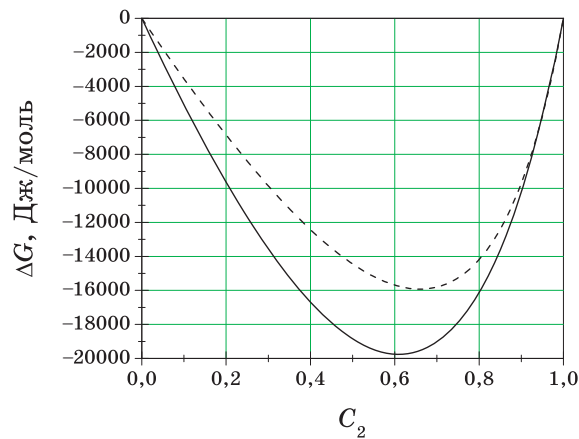


Рис. 1. Концентраційна залежність відносної інтегральної Гіббсової енергії $\Delta G(C_2)$ для стопів CuNi (суцільна лінія), AuNi (пунктиром).

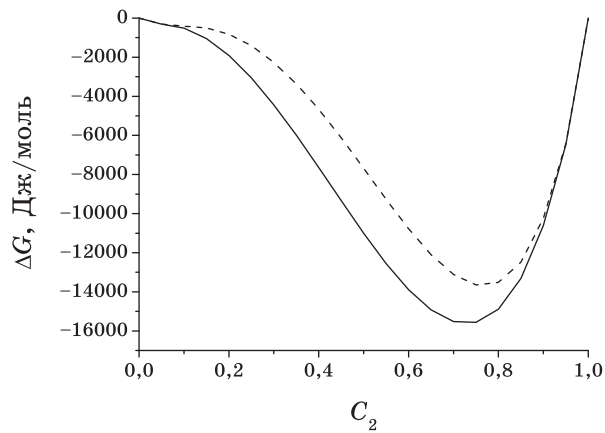


Рис. 2. Концентраційна залежність відносної інтегральної Гіббсової енергії $\Delta G(C_2)$ для стопів AgFe (суцільна лінія), AgNi (пунктиром).

інтегральної Гіббсової енергії $\Delta G(C_2)$ для стопів CuNi, AuNi при температурі $T = 1800$ К залежно від концентрації другого компоненту. Для стопів CuFe, AuFe концентраційні залежності $\Delta G(C_2)$ мають аналогічний вигляд. На рисунку 2 представлені концентраційні залежності $\Delta G(C_2)$ для стопів AgNi, AgFe. На рисунку 3 представлені концентраційні залежності $\Delta G(C_2)$ для стопів AgSc, AgTi.

Як видно із концентраційних залежностей відносної інтегральної Гіббсової енергії для розглянутих стопів перехідних металів із шляхетними в рідкій фазі S-подібну форму цих кривих мають стопи нікелю і заліза лише зі сріблом. Цей факт підтверджується діаграма-

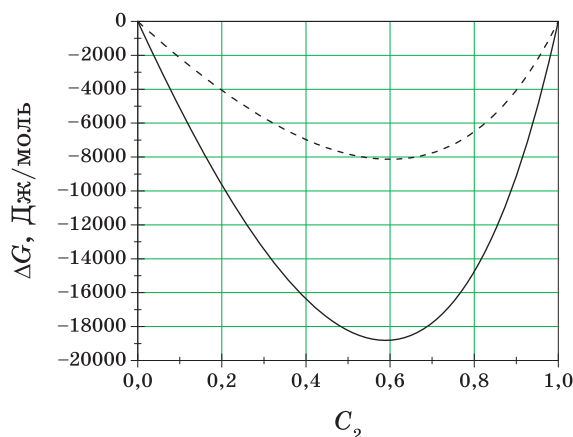


Рис. 3. Концентраційна залежність відносної інтегральної Гіббсової енергії $\Delta G(C_2)$ для сплавів AgTi (суцільна лінія), AgSc (пунктиром).

ми стану [5].

Основними факторами, які визначають концентраційну поведінку відносної інтегральної Гіббсової енергії ΔG (формула (14)), є значення $\Delta E(V_0)$, яке можна представити у вигляді суми двох конкуруючих по знаку груп доданків ($\Delta E^i + \Delta E^{(0)}$ не залежать від псевдопотенціалу і дають додатній вклад у $\Delta E(V_0)$ і залежних від псевдопотенціалу $\Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)}$, які дають від'ємний вклад у $\Delta E(V_0)$), а також члену $T\Delta S$, який має велике від'ємне значення (за рахунок великої температури топлення перехідних металів, порядку 1800 К). Так як $\Delta E(V_0)$ пропорційне різниці однорідних частин електронної густини чистих компонентів $\left(\frac{Z_2}{V_2} - \frac{Z_1}{V_1}\right)$ (формули (8)–(10)), то чим менша

буде ця різниця, тим більше буде переважати член $T\Delta S$, що сприяє розчиненню компонентів у стопі. Сказане вище ілюструється рис. 1–3, з яких видно, що розшарування спостерігається лише для сплавів нікелю і заліза зі сріблом, які характеризуються великою різницею

$\left(\frac{Z_2}{V_2} - \frac{Z_1}{V_1}\right)$, а вже для сплавів нікелю і заліза із золотом і міддю ця різниця є меншою настільки, що починає переважати ентропійний член

$T\Delta S$, що призводить до змішування компонентів у стопі. Розшарування, як для сплавів срібла з нікелем і залізом, вже не спостерігається для сплавів срібла із скандієм і титаном, які характеризуються значно меншим значенням Z/V , ніж нікель і залізо.

ТАБЛИЦЯ 2.

	Z	$V \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{МОЛЬ}$	$Z/V \cdot 10^{-6}, (\text{м}^3/\text{МОЛЬ})^{-1}$
Cu	1	8,31	0,120
Ag	1	12,28	0,081
Au	1	10,79	0,093
Ni	2	6,65	0,301
Fe	2	7,10	0,282
Ti	2	10,60	0,189
Sc	2	15,10	0,132

У таблиці 2 наведено значення молярних об'ємів рідких металів V і відношення валентности до молярного об'єму Z/V за температури $T = 1800 \text{ К}$. Із таблиці видно, що найбільше значення різниці відношень валентности до молярного об'єму мають стопи нікель (залізо)–срібло.

3. ВИСНОВКИ

Розраховані в рамках методи псевдопотенціалу з використанням першопринципного псевдопотенціалу основні термодинамічні функції бінарних стопів на основі шляхетних і $3d$ -перехідних металів ΔH , ΔS , ΔG , які дають можливість описати явище незмішування компонентів у рідкій фазі.

Показано, що одержаний аналітичний вираз для відносної інтегральної вільної Гіббсової енергії ΔG є функцією різниці величин однорідної частини електронної густини компонентів, які утворюють стоп, і виявлено, що чим більша ця різниця, тим більше стоп схильний до розшарування в рідкій фазі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. И. Лысов, *Структура и термодинамические свойства жидких непреходных металлов и бинарных сплавов* (Дисс. ... д-ра физ.-мат. н.) (Київ: 1985).
2. У. Харрисон, *Электронная структура и свойства твердых тел* (Москва: Мир: 1983), т. 2.
3. П. М. Якібчук, *Метод модельних потенціалів в теорії металів* (Дис. ... д-ра фіз.-мат. н.) (Львів: 1997).
4. И. Р. Юхновский, З. А. Гурский, *Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем* (Київ: Наукова думка: 1991).
5. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник* (Ред. Н. П. Лякишев) (Москва: Машиностроение: 1996).