

PACS numbers: 61.50.Ks, 61.66.Bi, 64.70.Kd, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.Dg

Сравнение характеристик структурных фазовых переходов под давлением в барии и радии

В. В. Поживатенко

*Николаевский национальный университет имени В. А. Сухомлинского,
ул. Никольская, 24,
54001 Николаев, Украина*

Проведены первопринципные расчёты термодинамических и структурных свойств бария и радия при умеренных давлениях. Исследована возможность существования в них структурных фазовых переходов ГЦК–ОЦК и ОЦК–ГПУ. Результаты расчётов свидетельствуют о большом сходстве термодинамических свойств и характеристик структурных фазовых переходов в барии и радии.

Ключевые слова: щёлочноземельные металлы, структурный фазовый переход, расчёты зонной структуры.

Проведено першопринципні розрахунки термодинамічних і структурних властивостей барію та радію при помірних тисках. Досліджено можливість існування в них структурних фазових переходів ГЦК–ОЦК та ОЦК–ГПУ. Результати розрахунків свідчать про велику подібність термодинамічних властивостей і характеристик структурних фазових переходів в барії та радії.

Ключові слова: лужноземельні метали, структурний фазовий перехід, розрахунки зонної структури.

The first-principal calculations of thermodynamical and structural properties of barium and radium under moderate pressures are carried out. The possibility of the occurrence of structural phase transitions f.c.c.–b.c.c. and

Corresponding author: Vitaliy Volodymyrovych Pozhyvatenko
E-mail: pozhyvatenko@ukr.net

*Mykolaiv V. O. Sukhomlynskyi National University,
24 Nikolska Str., UA-54001 Mykolaiv, Ukraine*

Citation: V. V. Pozhyvatenko, Comparison of Characteristics of Structural Phase Transitions under Pressure in Barium and Radium, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 7: 851–861 (2019) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.41.07.0851](https://doi.org/10.15407/mfint.41.07.0851).

b.c.c.–h.c.p. in them is examined. Results of calculations indicate a big similarity of thermodynamic properties and characteristics of structural phase transitions in barium and radium.

Key words: alkaline-earth metals, structural phase transition, band structure calculations.

(Получено 4 октября 2018 г.; окончат. вариант — 12 ноября 2018 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Интересной особенностью щёлочноземельных металлов является сходство структурных и термодинамических свойств в соответствующих парах: бериллий–магний, кальций–стронций и барий–радий. Хотя вполне очевидны различия в строении внутренних электронных оболочек с увеличением атомного номера, кардинальные изменения происходят непосредственно при переходе от одного элемента пары к другому.

Бериллий и магний кристаллизуются при нормальных условиях в ГПУ-структуре и отличаются один от другого появлением p -электронов в электронной оболочке магния. Кальций и стронций кристаллизуются в ГЦК-структуре и отличаются друг от друга наличием d -электронов в оболочке стронция. Соответственно, переход от бария к радю, имеющих ОЦК-структуру, сопряжён с появлением f -электронов в электронной оболочке радия. Причём построение p -, d - и f -оболочек начинается непосредственно после соответствующих элементов (бериллия, кальция и бария) в периодической системе элементов.

Вместе с тем, переходы от магния к кальцию или от стронция к барию, при которых не происходит вышеупомянутых кардинальных изменений в электронных оболочках, вполне отчётливо заметны в изменении термодинамических и структурных свойств, например, в смене энергетически более предпочтительной кристаллической структуры или в изменениях объёма, приходящегося на атом в этих металлах.

В отличие от радия, для которого практически нет известных данных в литературе, исследования термодинамических свойств бария проводились многими авторами. Результаты экспериментальных и теоретических работ для бария представлены в таблицах.

Параметры для ОЦК-структуры бария собраны в табл. 1, для ГПУ-структуры — в табл. 2. В этих таблицах по возможности указаны температура (в табл. 1) и давление (в табл. 2), при которых эти параметры получены. Информация о структурном фазовом переходе ОЦК–ГПУ в барии приведена в табл. 3. Скачки объёмов при фазовом переходе вычислены по формулам:

$$\Delta V_1 = \frac{V_t^{\text{оцк}} - V_t^{\text{гпу}}}{V_0^{\text{оцк}}}, \quad \Delta V_2 = \frac{V_t^{\text{оцк}} - V_t^{\text{гпу}}}{V_t^{\text{оцк}}}, \quad (1)$$

где V_0 — равновесный объём, V_t — объёмы в соответствующих структурах при фазовом переходе.

Для радия экспериментально известна постоянная решётки $a_c = 5,148 \text{ \AA}$ [3] для ОЦК-структуры при нормальных условиях.

Ситуация в паре барий–радий, в некоторой мере, аналогична ситуации в паре бериллия с магнием и связана с отсутствием некоторых экспериментальных данных в бериллии и радии. Экспериментально известен структурный фазовый переход ГПУ–ОЦК в магнии, происходящий при давлении около 50 ГПа. Этот фазовый переход хорошо описывается в расчётах стандартными методами и

ТАБЛИЦА 1. Структурные параметры бария в ОЦК-структуре.

TABLE 1. Structural parameters of barium in b.c.c.-structure.

$a, \text{ \AA}$	$B_0, \text{ ГПа}$	B'_0	$T, \text{ К}$	Метод*	Ссылка
5,019			—		[1]
5,000			Комн.	Эксп.	[2]
5,0227			25		[3]
5,032	8,93	2,76	295	Эксп.	[4]
5,007	9,30	3,06	0		
5,023	7,7	3,4	Комн.	Эксп.	[5]
5,032	8,93	2,76			[6]
4,995			0	Экстраполяция эксп. к 0 К	
4,747	10,9			LDA	
4,866	9,06			PBEsol	[7]
4,957				AM05	
5,022	7,91			PBE	
4,973				TPSS	
4,82	10			TB	[8]
4,80	11			LDA	[9]
5,034	7,07			FP-LAPW-GGA	[10]
5,032				FP-LAPW-GGA	[11]
	10,4			DFT (local PP)	[12]

* — Принятые обозначения: эксп. — экспериментальное значение, DFT—density functional theory; LDA—local density approximation DFT; GGA—general gradient approximation DFT; local PP—local pseudopotential; PBE—Perdew–Burke–Ernzerhof GGA; PBEsol—PBE for solid state system GGA; FP-LAPW—full potential linear augmented plane wave method; TB—tight-binding method; TPSS—Tao–Perdew–Staroverov–Scuseria functional (meta-GGA); AM 05—Armiento–Mattsson 2005 GGA.

ТАБЛИЦА 2. Структурные параметры бария в ГПУ-структуре.**TABLE 2.** Structural parameters of barium in h.c.p.-structure.

a , Å	c , Å	c/a	B_0 , ГПа	B'_0	p , ГПа	Метод	Ссылка
3,901	6,154	1,5775			>5,33	Эксп.	[3]
			14	3	5,5	Эксп.	[4]
3,9186	6,1774	1,5757	12,6	4	5,9	Эксп.	[5]
3,90	6,15	1,58			6,2	Эксп.	[13]
3,93	6,075	1,546			6,0	FP-LAPW-GGA	[10, 11]
		1,55			5,5	GGA	[16]
		1,48			5,5	GGA	[17]

слабо зависит от изменений условий расчёта. Результаты аналогичных расчётов для кальция, стронция и бария указывают на зависимость этих результатов от деталей расчётных схем, например, от параметра размытия энергетических уровней в окрестности уровня Ферми σ , и существенное занижение давления фазовых переходов в этих металлах по сравнению с экспериментом. Экспериментальные данные о структурном фазовом переходе в бериллии отсутствуют.

Расчёты уверенно предсказывают существование этого фазового перехода при очень высоких давлениях (около 400 ГПа и выше) недоступных для эксперимента. Упомянутая ситуация в паре кальций–стронций вычислительно ещё более сложна. Расчёты достаточно простых кристаллических структур кальция и стронция (кубических — при умеренных давлениях) плохо описывают структурный фазовый переход ГЦК–ОЦК. Причиной, в первую очередь, являются традиционные проблемы, появляющиеся при вычислениях энергетических свойств металлов в первопринципных расчётах, в особенности проблема учёта состояний вблизи уровня Ферми. Имеется некоторое сходство в твёрдотельных фазах этих веществ,

ТАБЛИЦА 3. Давление структурного фазового перехода ОЦК–ГПУ в барии.**TABLE 3.** Pressure of structural phase transition b.c.c.–h.c.p. in barium.

p , ГПа	$V_t^{\text{ОЦК}}/V_0$	$V_t^{\text{ГПУ}}/V_0$	ΔV_1 , %	ΔV_2 , %	Метод	Ссылка
5,9	0,6704	0,6479	2,25	3,35	Эксп.	[5]
5,9					Эксп.	[13]
5,5					Эксп.	[14]
5,5					Эксп.	[15]
2,8					FP-LAPW-GGA	[11]
	0,823	0,814	0,86	1,06	При 2 ГПа	
	0,663	0,638	2,87	3,16	При 6 ГПа	
3,9					GGA	[16]
3,7					GGA	[17]

которые следуют в них после ГЦК- и ОЦК-фаз, причём для стронция нет окончательной определённости в кристаллической структуре этой фазы. Другие достаточно неожиданные различия в свойствах кальция и стронция рассмотрены в [18].

2. ДЕТАЛИ РАСЧЁТОВ

В данной работе все расчёты выполнены с использованием пакета Quantum ESPRESSO [19]. Применялся обменно-корреляционный функционал с использованием параметризации Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [20] и псевдопотенциал Мартинса–Труалье [21]. В качестве схемы для размытия вокруг уровня Ферми использован подход Марзари–Вандербильта [22]. В расчётах использовано значение параметра размытия $\sigma = 0,02$ Рид. Сходимость расчётов в барии и ради достигнута при величине энергии обрезания $E_{\text{cut}} = 70$ Рид для волновой функции и $E_{\text{cut}} = 280$ Рид для зарядовой плотности во всех расчётах.

При интегрировании по зоне Бриллюэна использованы точки Монхорста–Пака [23]. Для ОЦК-структур использована сетка $20 \times 20 \times 20$, для ГПУ-структур — $20 \times 20 \times 12$. Результаты расчётов подгонялись методом наименьших квадратов к уравнению состояния Бирча–Мурнагана третьего порядка [24].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Вычисленные структурные параметры бария и радия представлены

ТАБЛИЦА 4. Результаты расчётов структурных параметров бария и радия.

TABLE 4. Results of calculations of structural parameters of barium and radium.

Элемент	Структура	p , ГПа	a , Å	c , Å	c/a
Ba	ОЦК	0	5,055		
		6	4,401		
	ГПУ	0	4,515	7,414	1,642
		6	3,937	6,111	1,552
		6,5	3,918	5,896	1,505
Ra	ОЦК	0	5,017		
		8	4,273		
	ГПУ	0	4,485	7,378	1,642
		7	3,875	6,103	1,575
		8	3,808	5,750	1,510

в табл. 4. Объёмные характеристики (равновесные объёмы V_0 , объёмные модули B_0 и производные по давлению от объёмных модулей B'_0) для трёх структур, вычисленные с помощью уравнения состояния Бирча–Мурнагана представлены в табл. 5. Экспериментальный параметр решётки в ОЦК-структуре радия на 3% больше, чем в бари. Теоретический расчёт приводит к обратному результату (менее чем на 1% параметр ОЦК-решётки бария больше), т.е. первопринципный расчёт в бари и радии имеет заметные расхождения уже на стадии расчётов полной энергии и уравнения состояния.

Результаты фазового перехода, в том числе для фазы ГЦК, показаны на рис. 1 для зависимости энтальпии от давления. Характери-

ТАБЛИЦА 5. Результаты расчётов объёмных свойств бария и радия.

TABLE 5. Results of calculations of volume properties of barium and radium.

Элемент	ОЦК			ГПУ			ГЦК		
	$V_0, \text{\AA}^3$	$B_0, \text{ГПа}$	B'_0	$V_0, \text{\AA}^3$	$B_0, \text{ГПа}$	B'_0	$V_0, \text{\AA}^3$	$B_0, \text{ГПа}$	B'_0
Ba	64,491	9,02	2,74	65,310	8,76	2,46	65,828	8,56	2,62
Ra	63,231	9,58	2,81	64,086	9,59	2,54	64,726	9,45	2,64

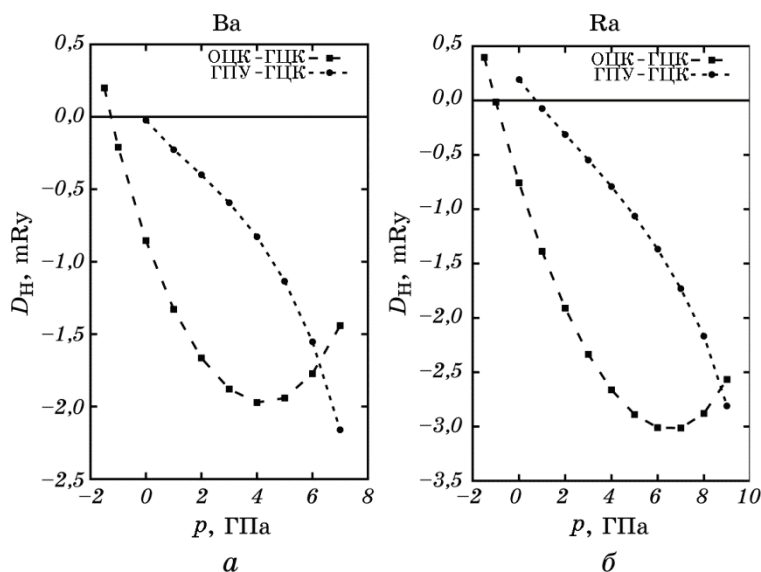


Рис. 1. Разности энтальпий ОЦК- и ГЦК-структур в зависимости от давления для бария и радия по сравнению с ГЦК-структурой.

Fig. 1. The enthalpy differences b.c.c.- and f.c.c.-structures depending on pressure for barium and radium in comparison with f.c.c.-structure.

стики фазовых переходов приведены в табл. 6. Формально в расчётах обнаруживается фазовый переход ГЦК–ОЦК при отрицательных давлениях, т.е. при расширении решётки, что даёт возможность предположить очевидное сходство данной пары с кальцием и стронцием, в которых этот фазовый переход происходит при 19,5 ГПа и 3,5 ГПа соответственно.

В барии и радии при нормальных условиях можно считать, что этот переход уже произошёл и далее следует переход в гексагональную структуру, в отличие от кальция и стронция, где при умеренных давлениях остаются предпочтительными кубические (возможно незначительно искажённые) и тетрагональные модификации.

В ГПУ-структуре отношения c/a для бария и радия представлены на рис. 2. Результаты расчётов величины c/a для бария в данных расчётах в разумном согласии с экспериментом, что можно увидеть

ТАБЛИЦА 6. Результаты расчётов характеристик фазового перехода в барии и радии.

TABLE 6. Results of calculations of phase transition characteristics in barium and radium.

Элемент	ОЦК–ГПУ					ГЦК–ОЦК
	p_t , ГПа	$V_t^{\text{ОЦК}}/V_0$	$V_t^{\text{ГПУ}}/V_0$	ΔV_1 , %	ΔV_2 , %	p_t , ГПа
Ba	6,268	0,6519	0,6241	4,26	6,12	–1,269
Ra	8,437	0,6135	0,5760	2,78	3,76	–1,015

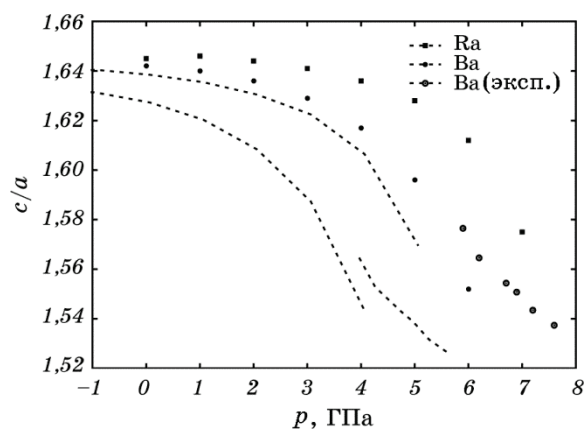


Рис. 2. Отношение c/a в ГПУ-структуре бария и радия в зависимости от давления.

Fig. 2. The relation c/a in h.c.p.-structure of barium and radium depending on pressure.

на рис. 2. Также заметно, что кривая отношения c/a для бария проходит значительно ниже при повышении давления, т.е. с увеличением давления значение c/a в барии убывает быстрее, чем в радии.

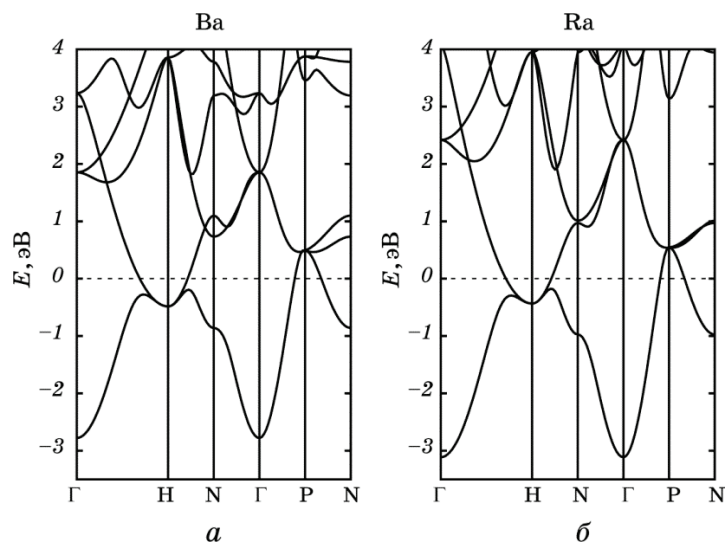


Рис. 3. Зонная структура бария и радия для ОЦК-структуры.

Fig. 3. Band structure of barium and radium for b.c.c.-structure.

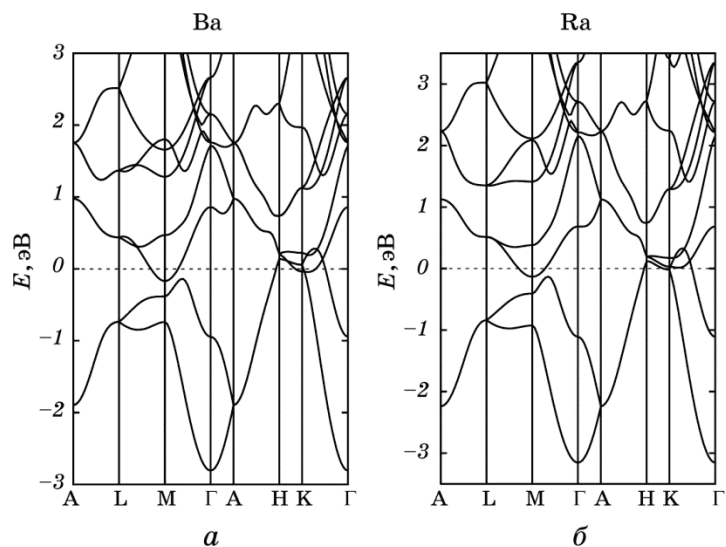


Рис. 4. Зонная структура бария и радия для ГПУ-структуры.

Fig. 4. Band structure of barium and radium for h.c.p.-structure.

Энергетические зонные структуры в ОЦК-, ГПУ- и ГЦК-решётках при нулевом давлении приведены на рис. 3–5. На рисунке 3 представлена зонная структура бария и радия в ОЦК-решётке, на рис. 4 — в ГПУ-решётке и на рис. 5 — в ГЦК-решётке.

Рассмотрение энергетических зонных структур указывает на их очевидное сходство даже в деталях. Из рисунков 3 и 4 очевиден металлический характер бария и радия в ОЦК- и ГПУ-структурах. Изменение давления не вносит существенных качественных изменений, т.е. они остаются металлическими. ГПУ-решётка имеет менее металлический характер и, возможно, при повышении давления переходила бы в полупроводниковое состояние, но в барии экспериментально зарегистрированы фазовые переходы в другие структуры при умеренных давлениях. Из рисунка 5 видно, что ГЦК-структура, как минимум, имеет полуметаллический характер. Учитывая занижение запрещённых зон в такого рода расчётах, эта фаза может иметь даже полупроводниковый характер, т.е. из теоретических расчётов следует возможность того, что барий и радий в ГЦК-структуре являются полупроводниками при любых давлениях.

Следует заметить, что кальций и стронций при нормальных условиях являются металлами и только при повышении давления переходят в полупроводниковое состояние.

Сходство свойств бария и радия также заметно и из сравнения объёмов, приходящихся на атом, и объёмных модулей в ряду щё-

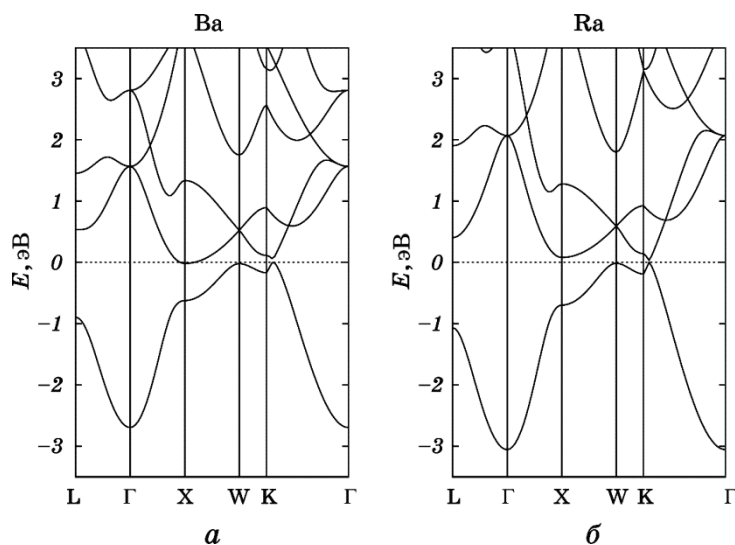


Рис. 5. Зонная структура бария и радия для ОЦК-структуры.

Fig. 5. Band structure of barium and radium for b.c.c.-structure.

лочноземельных металлов. Объём в паре бериллий–магний увеличивается в три раза, в паре кальций–стронций — на 30%. Соответственно, объёмный модуль B_0 в три раза больше в бериллии, чем в магнии, и на 50% больше в кальции, чем в стронции. Однако в барии и радии соответствующие величины незначительно отличаются друг от друга (табл. 5).

Изучение структурного фазового перехода ОЦК–ГПУ (табл. 6) приводит к очень близким значениям для давлений фазовых переходов, по сравнению с результатами расчётов в других парах щёлочноземельных металлов, где давления p_t отличаются в разы (в пять раз у кальция и стронция и, теоретически, на порядок в бериллии и магнии).

4. ВЫВОДЫ

Результаты расчётов свидетельствуют о том, что барий и радий — пара наиболее похожих по свойствам щёлочноземельных металлов (во всяком случае, при малых давлениях): равновесные объёмы в трёх изученных структурах отличаются незначительно; объёмные модули для трёх изученных структур также отличаются незначительно; зонные структуры во всех трёх исследованных структурах попарно аналогичны в ОЦК-, ГПУ- и ГЦК-структурах бария и радия; зонная структура ГЦК-фазы похожа, учитывая намечающийся полупроводниковый характер, на зонные структуры ГЦК-фаз кальция и стронция.

Единственным отличием, обнаруженным в рамках данной работы можно считать более быстрое уменьшение отношения c/a в барии с увеличением давления.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (London: Pergamon Press: 1958).
2. J. Donohue, *The Structure of the Elements* (New York: Wiley: 1974).
3. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Ed. D.R. Lide) (Boca Raton: CRC Press: 2004).
4. M. S. Anderson, C. A. Swenson, and D. T. Peterson, *Phys. Rev. B*, **41**, Iss. 6: 3329 (1990).
5. K. Takemura, *Phys. Rev. B*, **50**, Iss. 22: 16238 (1994).
6. M. Winzenick and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B*, **55**, No. 1: 101 (1997).
7. G. I. Csonka, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, P. H. T. Philipsen, S. Lebègue, J. Paier, O. A. Vydrov, and J. G. Ángyán, *Phys. Rev. B*, **79**, Iss. 15: 155107 (2009).
8. M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B*, **54**, Iss. 7: 4519 (1996).

9. Y. Chen, K.-M. Ho, B. N. Harmon, and C. Stassis, *Phys. Rev. B*, **33**, Iss. 6: 3684 (1986).
10. F. Jona and P. M. Marcus, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **18**, No. 19: 4623 (2006).
11. F. Jona and P. M. Marcus, *Europhys. Lett.*, **74**, No. 1: 83 (2006).
12. L. Pollack, J. P. Perdew, J. He, M. Marques, F. Nogueira, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **55**, Iss. 23: 15544 (1997).
13. J. D. Barnett, R. B. Bennion, and H. T. Hall, *Science*, **141**, Iss. 3580: 534 (1963).
14. H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, *Phys. Lett. A*, **100**, No. 4: 191 (1984).
15. J. C. Haygarth, I. C. Getting, and G. C. Kennedy, *J. Appl. Phys.*, **38**, Iss. 12: 4557 (1967).
16. D.-W. Zhou, Ch.-Y. Pu, H.-Zh. Song, G.-Q. Li, J.-F. Song, Ch. Lu, and G. Bao, *Chin. Phys. B*, **22**, No. 8: 087403-1 (2013).
17. J. A. Taillon, W. W. Tipton, and R. G. Hennig, *arXiv* 1207.3320 (2012).
18. V. V. Pozhivatenko, *J. Nano- Electronic Phys.*, **8**, No. 4: 04010 (2016).
19. P. Giannozzi, S. Baroni, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, Ch. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Uniari, and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **21**, No. 39: 395502-1 (2009).
20. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, Iss. 18: 3865 (1996).
21. N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B*, **43**, Iss. 3: 1993 (1991).
22. N. Marzari, *Ab Initio Molecular Dynamics for Metallic Systems* (Thesis of Disser. PhD) (Cambridge: University of Cambridge: 1996).
23. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, Iss. 12: 5188 (1976).
24. F. Birch, *J. Geophys. Res.*, **83**, Iss. B3: 1257 (1978).