

Занятие 5

Расчет **примесных** дефектов в структуре.

Оценка энтальпии смешения бинарного
твёрдого раствора



Энергетический расчет методом вложенных сфер вхождения изолированного примесного атома внедрения в кристаллическую матрицу (в приближении «бесконечного разбавления») является достаточно эффективным экспрессным приемом оценки энтальпии смешения бинарного твердого раствора замещения.

При 0К твердого раствора состава x_1 мольных долей одного компонента и x_2 мольных долей второго компонента может быть оценена через энергию смешения (параметр взаимодействия) Q следующим образом:

$$\Delta H_{см} = x_1 x_2 Q$$

В общем случае Q является некоторой функцией от состава, чаще всего аддитивной

$$Q = x_1 Q_1 + x_2 Q_2$$

Тогда сами параметры взаимодействия Q_1 и Q_2 могут быть найдены в приближении бесконечного разбавления следующим образом:

$$Q_1 = E_{\text{дефект}}(TR2 \text{ в } TR1PO4) + E_{\text{стр.}}(TR1PO4) - E_{\text{стр.}}(TR2PO4)$$

$$Q_2 = E_{\text{дефект}}(TR1 \text{ в } TR2PO4) + E_{\text{стр.}}(TR2PO4) - E_{\text{стр.}}(TR1PO4)$$

где $E_{\text{дефект}}$ — энергия изолированного примесного дефекта,

$E_{\text{стр}}$ — значение структурной энергии соответствующего фосфата на одну формулу.

Параметр асимметрии энтальпии смешения: $\eta = Q_2/Q_1$

Таким образом, для построения кривой энтальпии смешения от состава необходимо определить структурные энергии двух крайних миналов твердого раствора и два значения энергий изолированного примесного дефекта в чужеродной матрице. Продемонстрируем это на примере бинарного твердого раствора $\text{LaPO}_4 - \text{GdPO}_4$ со структурой монацита.

На первом этапе необходимо получить значения энергии формулы LaPO_4 и GdPO_4 . Для этого необходимо нормировать полученную в структурном расчете LaPO_4 энергию на число рассчитываемых формул в расчетной ячейке. Также в файл задачи необходимо ввести потенциал взаимодействия примесного атома (Gd) с кислородом и заявить расчет дефекта замещения La-Gd

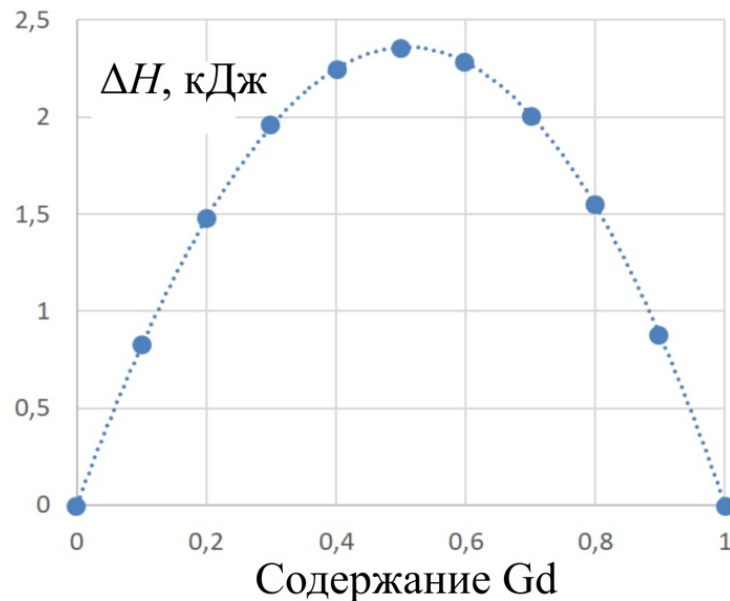
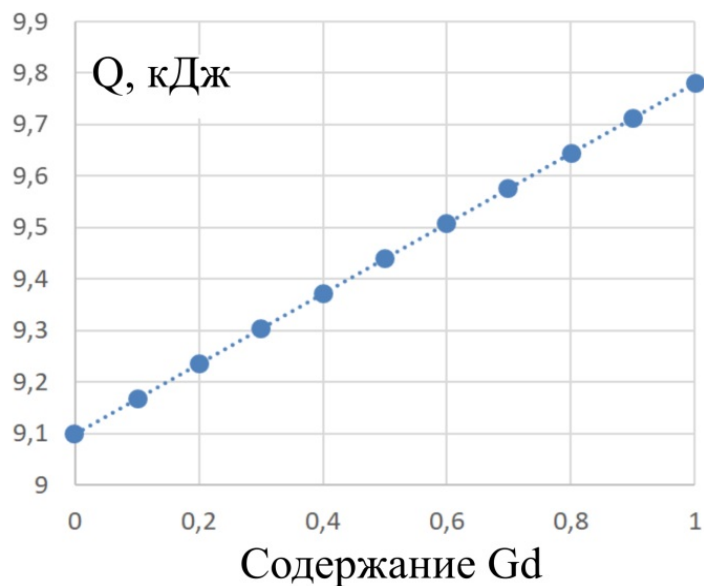
Для расчета дефекта во входной файл задачи добавляются команды:

Строки в inp и res файлах	Комментарий
species Gd 1.6	Спецификация заряда примесного атома
morse Gd core O core 0.198682 3.172605 2.515892 0.0 15.0	Определение потенциала Морзе для Gd -O взаимодействия
centre La size 8.5 18.5 impurity Gd La	Задание области дефекта с заменой одного атома La на атом Gd
Formula = La4P4O16	Рассчитываемая в пределах ячейки расчета формула. Следовательно, итоговую структурную энергию необходимо будет поделить на 4.
Optimisation achieved Final energy = -138.41636941 eV	Эту величину необходимо будет разделить на 4. Следовательно, $E_{\text{стр}}(\text{LaPO}_4) = -34,60409235$ эВ.
Defect calculation for configuration 1 Total number of defects = 1 Total charge on defect = 0.00 Defect centre is at atom La Region 1 radius = 8.5000 Number of ions = 201 Region 2 radius = 18.5000 Number of ions = 1888	Описание области дефекта в файле результатов. Обратим внимание, что суммарный заряд дефекта равен нулю, так как удаляемый атом и атом внедрения имеют одинаковый заряд.
Start of defect optimisation: Cycle: Cycle: **** Optimisation achieved **** Final defect energy = -1.26398788 Final defect Gnorm = 0.00001670	Фиксируем величину энергии замены атома Ln на атом Gd ($E_{\text{дефект}(\text{Gd в LaPO}_4)}$). Отрицательная величина не должна смущать пользователя – это значение промежуточное и не указывает на то, что процесс пойдет самопроизвольно и лавинообразно. Реальный физический смысл имеют не эти значения, а величины Q .

Проведя аналогичный расчет вхождения примеси La в GdPO_4 получим величины $E_{\text{стр.}}(\text{GdPO}_4) = -35.9624164$ эВ и $E_{\text{дефект}}(\text{La в } \text{GdPO}_4) = 1.45970683$ эВ. Обратим внимание, что в этом случае знак энергии вхождения положительный, так как примесный атом несколько крупнее заменяемого.

Осуществляем перевод энергии изолированной примеси в энергию дефекта Q по формулам. Полученные величины лучше для дальнейших термодинамических вычислений перевести из электрон-вольт в килоджоули ($Q_{\text{La}} = 9,10$ кДж, $Q_{\text{Gd}} = 9,78$ кДж). Как видно в данном случае параметр асимметрии невелик ($\eta = 1,07$), что указывает на близость кривой энтальпии смешения к симметричной параболе.

Поэтому вполне корректно можно считать, что параметр взаимодействия Q будет изменяться от состава твердого раствора (x_{Gd}) линейно. Определяем уравнение этого линейного тренда $Q(x_{Gd}) = -0,68(x) + 9,1$ кДж. Слегка ассиметричную параболу $\Delta H(x)$, получаемую с использованием уравнения, можно описать полиномом третьей степени $\Delta H(x) = -0,68x^3 - 8,42x^2 + 9,1x$. Для состава $x=0,5$ величина ΔH примет значение 2,36 кДж.



Вам нужно разделиться на пары одного цвета, при этом должны быть одинаковые О-О и Р-О потенциалы:

Хафиззода – NdPO_4 Гулмирзоева – GdPO_4 Доруев – TbPO_4
Мирзозода – DyPO_4 Неъматова – HoPO_4 Раджабова - TmPO_4
Рауфов - CePO_4 Рахмонова - ErPO_4
Сулайманова - TmPO_4 Файзуллозода - YbPO_4 Хотами - LuPO_4
Шарипова - LaPO_4 Шокиров - TbPO_4 Шомуродзода - HoPO_4

Рейтинг 8-ого семестра:

	1 Интерактив GULP	5
➡	2 Разработка модели	5
➡	3 Виртуальное соединение	5
➡	4 Расчет свойств обоих структур	2
	5 Расчет P-T диаграммы	5
➡	6 Визуализация обоих структур	3
➡	7 Собственные дефекты	5
➡	8 Энтальпия смешения бинарного тв раствора	5
	9 Презентация	5
	10 Доклад	10
		50

Реперные баллы:

125 и выше – оценка «отлично»

110 и выше – оценка «хорошо»

95 и выше – оценка «удовлетворительно»

Кто хочет выше – идет на устный экзамен

opti conp compare dist defect

cell

6.8313 7.0705 6.5034 90 103.27 90

space

P 1 21/n 1

frac

La core 0.28150 0.15529 0.09695 1.6

P core 0.3031 0.1612 0.6131 1.2

O1 core 0.2539 0.0013 0.4385 -0.7

O2 core 0.3837 0.3346 0.5024 -0.7

O3 core 0.4729 0.1016 0.8126 -0.7

O4 core 0.1187 0.2138 0.7131 -0.7

species

Gd 1.6

morse

P core O core 0.446151 3.263861 1.609157 0.0 15.0

morse

O core O core 0.018716 1.374805 3.645169 0.0 15.0

morse

Gd core O core 0.198682 3.172605 2.515892 0.0 15.0

morse

La core O core 0.099973 3.456018 2.662300 0.0 15.0

centre La

size 6.5 16.5

#vacancy La

impurity Gd La

opti conp compare dist defect

cell

6.6435 6.8414 6.3281 90 103.97 90

space

P 1 21/n 1

frac

Gd core 0.28150 0.15529 0.09695 1.6

P core 0.3031 0.1612 0.6131 1.2

O1 core 0.2539 0.0013 0.4385 -0.7

O2 core 0.3837 0.3346 0.5024 -0.7

O3 core 0.4729 0.1016 0.8126 -0.7

O4 core 0.1187 0.2138 0.7131 -0.7

species

La 1.6

morse

P core O core 0.446151 3.263861 1.609157 0.0 15.0

morse

O core O core 0.018716 1.374805 3.645169 0.0 15.0

morse

Gd core O core 0.198682 3.172605 2.515892 0.0 15.0

morse

La core O core 0.099973 3.456018 2.662300 0.0 15.0

centre Gd

size 6.5 16.5

#vacancy Gd

impurity La Gd