

ISSN 0021—3411

ИЗВЕСТИЯ  
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

# ФИЗИКА

3·87

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

КУТОЛИН С. А., МУЛЕР П. Б.

## ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В БИНАРНЫХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Отсутствие точных методов определения состава тугоплавких фаз редкоземельных и переходных металлов затрудняет выяснение механизма дефектообразования в этих материалах. В работах [1, 2] на основании ранее развитого метода были найдены правила, позволяющие прогнозировать тип дефектов (Шоттки, Френкеля) и концентрацию вакансий в кристаллах тугоплавких соединений. Используя экспериментальные данные по легированию красителем неупорядоченной структуры, авторы [3]

пришли к выводу о возможности существования дефектов в форме атомных ансамблей с числом атомов  $n = 4 \div 5$ . В [3] атомные ансамбли распределены по закону Пуассона—Смолюховского ( $F_{\text{ПС}}$ ). Эти дефекты представляют собой локальное изменение состава — флуктуацию концентрации. Стационарность таких флуктуаций поддерживается варьонами—изоэнергетическими состояниями спаренных электронов, локализуемых во флуктуационной потенциальной яме вблизи этих образований. Однако результаты [3] носили качественный характер. Ответ на вопрос о существовании подобных дефектов могут дать лишь более строгие количественные оценки. Это и послужило целью данной работы, где выясняется возможность аналогичного механизма дефектообразования в бинарных тугоплавких соединениях типа карбидов, силицидов, нитридов и боридов.

Для того чтобы такие ансамбли были относительно стабильны, их образование должно быть связано с уменьшением термодинамического потенциала системы. В свою очередь, изменение термодинамического потенциала ( $\Delta\Phi$ ) следует искать как минимум функционала  $I$  [4]:

$$I = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla\psi|^2 dr + \int V(r) |\psi(r)|^2 dr + R. \quad (1)$$

В (1) первые два слагаемых — кинетическая и потенциальная энергия варьона, а  $R$  — минимальная работа, необходимая для создания распределения концентрации  $C(r)$  из [4]:

$$C(r) = \frac{b \exp(-A/\kappa T)}{1 + b \exp(-A/\kappa T)}, \quad (2)$$

$$R = \frac{\kappa T}{v} \int \left[ \varphi[C(r)] - \varphi(C_0) - \frac{\partial \varphi(C_0)}{\partial C_0} (C(r) - C_0) \right] dr, \quad (3)$$

$$\varphi(C) = C \ln C + (1-C) \ln(1-C), \quad (4)$$

где  $b = C_0/(1-C_0)$  — относительное изменение средней концентрации  $C_0$ ;  $A$  — энергия связи между атомами в единицах  $\kappa T$ ;  $v$  — атомный объем. Решение этой вариационной задачи практически осуществлено в [5, 6].

Если же в катионной и анионной подрешетках тугоплавких соединений имеют место дефекты в форме атомных ансамблей, то распределение концентрации в отличие от [4] будет равным:

$$C(r) = b F_{\text{ПС}}, \quad (5)$$

$$F_{\text{ПС}} = \frac{x^n}{n!} \exp(-x). \quad (6)$$

Здесь  $x$  — некоторая область неупорядоченной структуры;  $n$  — число атомов в этой области, вблизи которых образовался варьон. Минимизируя функционал (1), подставляя значение  $C(r)$  из (5), получим функционал, зависящий только от волновой функции варьона  $I(\psi)$ . Используя простейшую гауссову аппроксимацию для  $\psi(r)$ , пренебрегая несферичностью потенциальной ямы, после ряда соответствующих преобразований приходим к следующим значениям  $\Delta\Phi$  и изменения кинетической энергии образования ( $\Delta E$ ) системы:

$$I(a) = -AC_0 + 4/3 \sqrt{\pi} \cdot [bBa^{2/3} + bf(a)/a], \quad (7)$$

$$f(a) = \int_0^a \frac{x^n \exp(-x)}{n! + b \exp(-x)} \cdot (\ln a/x)^{3/2} dx, \quad (8)$$

$$a = \frac{Av}{\kappa T} \left( \frac{2\bar{\lambda}}{\pi} \right)^{3/2}; \quad B = B' \left( \frac{\kappa T}{A} \right)^{2/3}; \quad B' = \frac{9\pi^{3/2}}{16} \frac{\hbar^2}{m_e v^{2/3} A}, \quad (9)$$

$$\Delta\Phi = -A \cdot C_0 + \gamma_2 B'^{3/5} b^{2/5} \left( \frac{\kappa T}{A} \right)^{2/5} A, \quad (10)$$

$$\Delta E = -AC_0 + \gamma_3 B'^{3/5} b^{2/5} \left( \frac{\kappa T}{A} \right)^{2/5} A, \quad (11)$$

$$\gamma_1 = (3/2)^{3/5} (f(a) - af'(a))^{3/5}; \quad \gamma_2 = 4/3 \sqrt{\pi} \left( \gamma_1^{2/3} + \frac{f}{\gamma_1} \right); \quad \gamma_3 = 4/3 \sqrt{\pi} \left( \gamma_1^{2/3} + \frac{af'}{\gamma_1} \right). \quad (12)$$

Значения коэффициентов  $\gamma_i$ , определяющих  $\Delta\Phi$  и  $\Delta E$ , могут быть получены и другим путем. А именно, используя известные соотношения из [4]

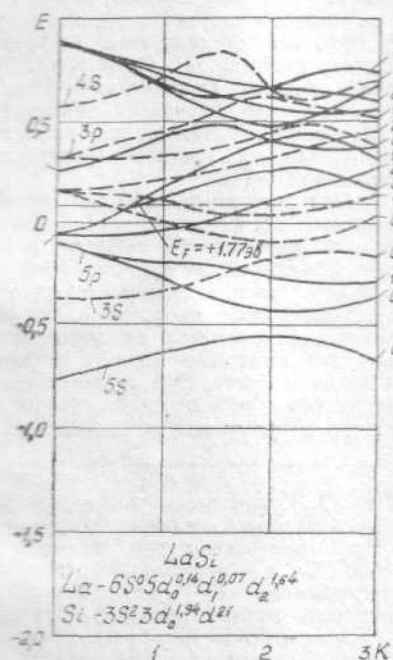
$$v_0/v = \frac{1}{\gamma_1} \left( \frac{b}{B'} \right)^{3/5} \left( \frac{A}{\kappa T} \right)^{2/5}; \quad v_0/v = \frac{1}{\gamma_1} \left( \frac{B'}{b} \frac{A}{T} \right)^{3/5}, \quad (13)$$

Таблица

Состав	A	$v_0/v$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$-\Delta\Phi, 10^{-3} \text{ эВ}$			$-\Delta E, 10^{-3} \text{ эВ}$		
					n=2	n=3	n=4	n=2	n=3	n=4
YSi	84/105	8,47/25	2,08	2,63	1/10	1/10	3/16	7/9	8/10	9/11
LaSi	32/106	12,10/30	2,63	1,56	3/8	4/8	3/8	5/10	6/10	1/11
TiC	42/53	8,10/30	1,11	1,28	4/5	5/5	11/7	3/9	3/9	4/10
NbC	210/158	5,93/31	5,55	3,90	8/10	7/11	6/11	10/11	10/11	10/11
AlN	351/95	5,75/22	8,77	2,38	10/8	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
BN	263/115	8,70/25	6,41	3,70	7/10	8/11	9/5	8/11	7/11	8/11
TiB <sub>2</sub>	187/85	9,10/28	4,82	3,15	9/11	10/11	10/11	8/10	9/10	9/10

Примечание: в числителе приведены значения для катионов, в знаменателе — анионной подрешетки. Значения  $\gamma_2, \gamma_3$  соответствуют тем максимальным значениям, которые приводят к отрицательным величинам  $\Delta\Phi$  и  $\Delta E$ .

с учетом, что отношение объема  $v_0$ , занимаемого атомами, около которых локализован валрон, к молярному объему



неупорядоченной структуры  $v$  характеризует область миграции дефектов  $x$ . Энергии же связи  $A$  между атомами могут быть вычислены из карт распределения валентных электронов по уровням и подуровням (рисунок) [3]. Как показывают результаты вычислений (таблица), при  $b \approx 1$  в случае  $v_0/v$ , мало отличающихся от расчетных величин, имеют место преимущественно отрицательные значения  $\Delta\Phi$ ,  $\Delta E$ -образования атомных ансамблей уже с  $n=2-4$  в решетке тугоплавких соединений как со стороны катионов, так и анионов. Это свидетельствует о термодинамической возможности существования рассматриваемого явления. Несомненно, что подобные дефекты существенным образом должны влиять на комплекс физико-химических свойств соединений, а информация о распределении дефектов по Пуассону—Смолуховскому позволит не только качественно прояснить картину, например,

Рис. 1. Карты распределения энергии валентных электронов в бинарных тугоплавких соединениях в зависимости от величины квазиимпульса  $k$  LaSi. Сплошные линии — атомы металла; пунктирные — атомы металлоида. Штрихпунктиром показано положение уровня Ферми в эВ.  $0,1 E = 2,72 \text{ эВ}$

механизмов переноса, но и количественно оценить их вклад в электро- и теплопроводность тугоплавких материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куголин С. А., Комарова С. Н., Фролов Ю. А. ЖФХ, 1982, 56, № 4, 996.
2. Куголин С. А., Котюков В. И. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1979, 15, № 8, 1389.
3. Лидман С. М., Куголин С. А. и др. ЖФХ, 1984, 58, № 6, 1020.
4. Кривоглаз М. А. ФТТ, 1969, 11, № 8, 1130.
5. Кривоглаз М. А., Трущенко А. А. УФЖ, 1970, 15, № 3, 1940.
6. Кривоглаз М. А. ФТТ, 1970, 12, № 12, 3496.

Новосибирский институт инженеров  
железнодорожного транспорта

Поступило в редакцию 28.09.84.,  
после доработки — 26.06.85.