

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
Институт металлургии

Ю.П.Воробьев, А.Н.Мень, В.Б.Фетисов

РАСЧЕТ
И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ
СВОЙСТВ
ОКСИДОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1983

Рассмотрим симплекс C_3 , C_6 и C_7 и точки W_1 , W_2 , W_3 . Запишем матрицы C и W в барицентрической системе координат

$$C = \begin{pmatrix} C_3 & C_6 & C_7 \\ 0 & 0,25 & 0 \\ 0 & 0,75 & 0,5 \\ 1 & 0 & 0,5 \end{pmatrix}, \quad W = \begin{pmatrix} W_1 & W_2 & W_3 \\ 0,1 & 0,1 & 0,7 \\ 0,45 & 0,3 & 0,15 \\ 0,45 & 0,6 & 0,15 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

и найдем по формуле (2.5) матрицу

$$W' = \begin{pmatrix} W_1 & W_2 & W_3 \\ 0,3 & 0,6 & 2,1 \\ 0,4 & 0,4 & 2,8 \\ 0,3 & 0 & -3,9 \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Из (2.7) видно, что точка W_3 не принадлежит выбранному симплексу.

2.5. Прогнозирование на базе зонной структуры

Как было отмечено выше, учет электронного строения атомов может служить хорошей основой для прогнозирования свойств.

Задача детального расчета зонной структуры соединений [24] является достаточно сложной, чтобы использовать ее в прогнозировании. Поэтому представляют интерес различные полуэмпирические методы [25] решения этой задачи. В Советском Союзе это направление широко развивается в работах С. А. Кутюлина [26], который использует упрощение метода расчета зонной структуры [27], состоящее в решении уравнения Хартри для одноэлектронных волновых функций в самосогласованном периодическом интервале.

В качестве начального приближения используется потенциал Томаса—Ферми, а определение волновых функций осуществляется методом последовательных шести-семи приближений. Расчеты выполнены на ЭВМ БЭСМ-6. Они дают изменение энергии E от квазимпульса k для распределения электронов по значениям главного ($n = 1, 2, 3, \dots$), побочного (s, p, d, f) и магнитного ($m = 0, 1, 2, \dots$) квантовых чисел [28]. Полученные на картах распределения энергии полос для s, p, d, f -валентных электронов элементов, входящих в состав соединений, аппроксимировали коэффициентами в полиномах Чебышева [29]

$$E(k) = b_1 p_0(k) + b_2 p_1(k) + b_3 p_2(k), \quad (2.8)$$

где $p_0(k) = 1$, $p_1(k) = k - 7$, $p_2(k) = k^2 - 14k + 35$ — полиномы Чебышева, b_1, b_2, b_3 — коэффициенты Чебышева для s, d_0, d_1, d_2 -полос подрешетки редкоземельного элемента в соединении.

Теперь с помощью полиномиального регрессионного анализа [30] можно находить значения свойства от аргументов, за которые

принимаются основные параметры (числа электронов на уровнях, энергия Ферми) элементов, образующих соединение.

Для халькогенидов РЗМ $Ln_n X_m$ ($X \equiv S, Se, Te$) оказалось возможным выразить свойства исследуемых материалов преимущественно через свойства редкоземельного металла [29]. Ниже приведены уравнения для расчета плотности d ($г/см^3$), температуры плавления ($T_{пл}$, °C), изменения энтальпии в стандартных условиях ($\Delta H_{зв}^0$, ккал/моль), статистического значения диэлектрической проницаемости (ϵ_0), характеристической температуры (θ , K) как функции заполнения электронных полос Ln , положения уровня Ферми ($E_F(Ln), E_F(X)$), и состава соединения (m/n) [29]:

$$\begin{aligned} d &= -0,431E_F(Ln) - 0,191E_F(X) - 0,292S^{L_1} - 0,388d_0^{Ln} - \\ &\quad - 0,542 \frac{m}{n} + 6,298, \\ T_{пл} &= 246,9d_2^{Ln} + 48E_F(X) - 578,1 \frac{m}{n} + 2482,2, \\ \Delta H_{зв}^0 &= 7,5E_F(X) - 16,3E_F(Ln) - 32,8S^{L_1} + 270,6 \frac{m}{n} - 153,2, \\ \epsilon_0 &= -8,828S^{Ln} + 13,129 \frac{m}{n} - 2,842, \\ \theta &= 26,68d_2^{Ln} + 227,69 (X \equiv S), \\ \theta &= 22,86d_2^{Ln} + 13,8E_F(X) - 2,36S^{L_1} - 1,72E_F(Ln) + \\ &\quad + 244,85 (X = Se, Te). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Основные параметры электронного строения РЗМ и халькогенидов в концентрированном состоянии следующие [29]:

	E_F , эВ	s	d_0	d_2	E_F , эВ	s	d_0	d_2
La	-0,14	0,05	0,82	1,93	Gd	-3,54	1,65	0,10
Ce	-0,68	0,02	0,50	1,30	Er	-3,07	1,43	0,04
Pr	-1,36	0,02	0,71	1,12	S	-1,10	2,00	1,90
Nd	-1,77	0,79	0,04	1,10	Se	-3,54	2,00	1,91
					Te	-6,63	2,00	1,91

Например, при прогнозировании диэлектрических свойств пленок прогнозирующая функция выбиралась в виде [26]

$$y = \sum_j \alpha_j x_j + x_0, \quad (2.10)$$

где y — значение прогнозирующей функции; x_i — значение аргументов; α_j — значимые коэффициенты при аргументах; x_0 — свободный член.

В [26] функцией прогнозирования служили диэлектрическая проницаемость (ϵ_0) и удельное сопротивление (ρ). В качестве аргументов были выбраны соотношения компонентов, входящих в состав исходного соединения, характеристики технологических режимов и электронное строение вещества, определенное в ви-