

## Комплексы примесных атомов в разбавленных растворах замещения

© Г.С. Машаров, С.И. Машаров

Уральский государственный технический университет,  
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 20 июля 2004 г.)

Для слабого раствора замещения А–В с оцк-решеткой рассчитана равновесная концентрация комплексов из двух атомов В. Сформулированы условия, при которых доля комплексов может стать существенной.

Считается, что в слабых твердых растворах замещения А–В с малой концентрацией одного из компонент, например В, примесные атомы случайным образом распределены по решетке. Однако подобно тому, как в растворах внедрения образуются комплексы, т.е. связанные объединения из нескольких межузловых атомов [1], следует допустить возможность существования комплексов и в растворах замещения.

Обычно оценка образования комплексов проводится на основе расчета энергии состояний с изолированными атомами и комплексами с учетом упругих искажений решетки за счет различных радиусов атомов разных сортов, т.е. исследуется энергетическая выгодность образования комплексов [1]. В данной работе показано, что даже в пренебрежении геометрическими искажениями решетки при определенных условиях комплексы являются термодинамически равновесными образованиями в растворах.

Рассмотрим твердый раствор замещения А–В с оцк-решеткой состава  $c_A$ ,  $c_B$  ( $c_\alpha$  — атомная концентрация компоненты  $\alpha$ ), причем  $c_B \ll c_A$ . Свободная энергия раствора с  $n_1$  случайно распределенными по кристаллу атомами В и  $n_2$  комплексами из них равна

$$F = E_{\text{conf}} - kT \ln W_1 W_2, \quad (1)$$

где  $E_{\text{conf}}$  — конфигурационная энергия системы,  $W_1$  и  $W_2$  — термодинамические вероятности распределения по кристаллу изолированных атомов и комплексов. Считая комплексы непересекающимися, можем записать

$$W_1 = \frac{(N_A + n_1 - 2(z-1)n_2)!}{n_1!(N_A - 2(z-1)n_2)!}, \quad (2)$$

$$W_2 = \frac{\left(\frac{z}{2}N\right)!}{n_1!\left(\frac{z}{2}N - n_2\right)!}, \quad (3)$$

где  $N = N_A + N_B$ ,  $N_\alpha$  — полное число атомов сорта  $\alpha$  в растворе,  $z$  — координационное число решетки. Очевидно  $W_2$  есть число всех различных способов размещения  $n_2$  комплексов по  $zN/2$  парам ближайших соседей в растворе.

Обозначая через  $v_{\alpha\beta}$  взятые со знаком минус энергии взаимодействия пар ближайших соседей  $\alpha - \beta$ , запи-

шем  $E_{\text{conf}}$

$$E_{\text{conf}} = - (v_{BB} + 2(z-1)v_{AB})n_2 - \left(\frac{zN}{2} - n_2 - 2(z-1)n_2\right) \times (v_{AA}\bar{c}_A^2 + v_{BB}\bar{c}_B^2 + 2v_{AB}\bar{c}_A\bar{c}_B). \quad (4)$$

Здесь

$$\bar{c}_A = \frac{N_A - 2(z-1)n_2}{N_A + n_1 - 2(z-1)n_2},$$

$$\bar{c}_B = \frac{n_1}{N_A + n_1 - 2(z-1)n_2}. \quad (5)$$

Возьмем  $n_1$  и  $n_2$  в качестве термодинамических переменных задачи. Они связаны соотношением

$$n_1 + 2n_2 = N_B. \quad (6)$$

Уравнения равновесия получаем из условий экстремума функции  $\Phi = F + \lambda(n_1 + 2n_2 - N_B)$ , где  $\lambda$  — множитель Лагранжа, по переменным  $n_1$  и  $n_2$ . Они имеют вид

$$\frac{z}{2}(v_{AA}\bar{c}_A^2 + v_{BB}\bar{c}_B^2 + 2v_{AB}\bar{c}_A) + kT \left\{ \ln \frac{n_1}{N_A + n_1 - 2(z-1)n_2} + \frac{z}{2} \ln \frac{zN_A + zn_1 - 2(z-1)n_2}{z(N_A + n_1 + 2n_2)} \right\} + \lambda = 0, \quad (7)$$

$$(z-1)(v_{AA}\bar{c}_A^2 + v_{BB}\bar{c}_B^2 + 2v_{AB}\bar{c}_A\bar{c}_B) - 2(z-1)\bar{c}_B(-v_{AA}\bar{c}_A + v_{BB}\bar{c}_B + v_{AB}(\bar{c}_A - \bar{c}_B)) - v_{BB} - 2(z-1)v_{AB} + kT \left\{ \ln \frac{n_2}{1/2zN_A + 2n_1 + 2(z-1)n_2} + 2(z-1) \ln \frac{N_A - 2(z-1)n_2}{N_A + n_1 - 2(z-1)n_2} + z \ln \frac{z(N_A + n_1 + 2n_2)}{zN_A + 2n_1 + 2(z-1)n_2} \right\} + 2\lambda = 0. \quad (8)$$

При решении уравнений (7), (8) учтем, что  $\frac{n_1}{N_A} = c_1 \ll 1$  и  $\frac{2n_2}{N_A} = c_2 \ll 1$ ; тогда, опуская в (7), (8)

все слагаемые, содержащие  $c_1$  и  $c_2$ , кроме логарифмических, получим

$$c_1 = \exp \left\{ -\frac{z}{2kT} (v_{AA} - 2v_{AB}) \right\} x, \quad (9)$$

$$c_2 = \exp \left\{ -\frac{(z-1)v_{AA} - v_{BB} - 2(z-1)v_{AB}}{kT} \right\} x^2, \quad (10)$$

где  $x = \exp(-\lambda/kT)$ . Из (6) следует, что  $x$  находится из уравнения

$$c'_B = c_1 + zc_2, \quad (11)$$

где  $c'_B = n_B/N_A$ , откуда

$$x = \frac{-e^{\alpha_1} + \sqrt{e^{2\alpha_1} + 4zc'_B e^{\alpha_2}}}{2ze^{\alpha_2}}, \quad (12)$$

$$\alpha_1 = -\frac{z}{2kT} (v_{AA} - 2v_{AB}),$$

$$\alpha_2 = -\frac{(z-1)v_{AA} - v_{BB} - 2v_{AB}}{kT}. \quad (13)$$

Используя выражения (9), (10), (12) и (13), находим

$$c_1 = \frac{e^{w/kT}}{2z} \left( \sqrt{1 + 4zc'_B e^{w/kT}} - 1 \right), \quad (14)$$

$$c_2 = \frac{e^{w/kT}}{4z^2} \left( \sqrt{1 + 4zc'_B e^{w/kT}} - 1 \right)^2. \quad (15)$$

Здесь  $w = 2v_{AB} - v_{AA} - v_{BB}$  — энергия упорядочения раствора.

Для упорядочивающихся сплавов ( $w > 0$ ) в пределе высоких ( $w/kT \ll 1$ ) и низких ( $w/kT \gg 1$ ) температур ввиду малости  $c'_B$  из (14) и (15) получаем одинаковые асимптотические представления

$$\begin{aligned} c_1 &= c'_B - zc'_B{}^2 \exp(-w/kT), \\ c_2 &= c'_B{}^2 \exp(-w/kT). \end{aligned} \quad (16)$$

В распадающихся сплавах ( $w < 0$ ) ситуация сложнее. В области высоких температур  $c_1$  и  $c_2$  определяются формулами (16); при низких температурах в таких сплавах  $c'_B \exp(-w/kT) \gg 1$ , поэтому

$$\begin{aligned} c_1 &= \sqrt{\frac{c'_B}{2}} \exp\left(\frac{w}{2kT}\right), \\ c_2 &= \frac{1}{z} c'_B - \sqrt{\frac{c'_B}{z^3}} \exp\left(\frac{w}{2kT}\right). \end{aligned} \quad (17)$$

Поскольку  $c'_B = c_B(1 - c_B)$ , из (16) и (17) следует, что в растворах с  $w > 0$  число комплексов В–В мало при всех температурах. Напротив, в растворах с  $w < 0$  число комплексов невелико при высоких температурах, а при  $T \rightarrow 0$  оно стремится к значению  $N_B/2$ , т.е. практически все атомы В оказываются связанными в пары. Физически это совершенно понятно: при  $w > 0$  в растворе имеется тенденция к упорядочению, т.е. происходит окружение атомов В атомами А; в растворах с  $w < 0$  проявляется тенденция к распаду, благодаря чему каждый атом окружается себе подобными.

Приведем еще одно соотношение между  $c_1$  и  $c_2$ , вытекающее из (9) и (10)

$$c_2 = c_1^2 \exp\left(-\frac{w}{kT}\right), \quad (18)$$

из которого сразу видно, так как  $c_1 \leq c_B$ , что в растворах с  $w < 0$  концентрация комплексов может быть существенной.

Образование комплексов в сплавах можно легко обнаружить, измеряя остаточное сопротивление  $\rho_0$ , т.е. сопротивление, обусловленное упругим рассеянием элементов проводимости, при высоких и низких температурах. В приближении слабого рассеяния [2,3]

$$\rho_0 \sim \left\langle \sum_{\mathbf{n}} \left\{ (a_A(\mathbf{n}) - c_A) V_A^{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + (a_B(\mathbf{n}) - c_B) V_B^{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \right\}^2 \right\rangle, \quad (19)$$

где  $V_\alpha^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  — матричный элемент потенциала атома сорта  $\alpha$  ( $\alpha = A, B$ ) между электронными состояниями  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$

$$a_\alpha(\mathbf{n}) = \begin{cases} 1, & \text{если узел решетки с радиусом-вектором } \mathbf{n} \\ & \text{занят атомом } \alpha, \\ 0 & \text{в противном случае.} \end{cases}$$

Представим правую часть (19) в виде

$$\begin{aligned} & \left\langle \sum_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} \left\{ (a_A(\mathbf{n}) - c_A)(a_A(\mathbf{n}') - c_A) |V_A^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \right. \right. \\ & \quad + (a_A(\mathbf{n}) - c_A)(a_B(\mathbf{n}) - c_B)(V_A^{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_B^{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + V_A^{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_B^{\mathbf{k}\mathbf{k}'*}) \\ & \quad \left. \left. + (a_B(\mathbf{n}) - c_B)(a_B(\mathbf{n}') - c_B) |V_B^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \right\} \right\rangle. \end{aligned} \quad (20)$$

Символ  $\langle \dots \rangle$  означает конфигурационное усреднение.

Выделяя в (20) слагаемые с  $\mathbf{n} = \mathbf{n}'$  и  $\mathbf{n} \neq \mathbf{n}'$ , в пренебрежении корреляцией в растворе получим для сплава, содержащего только изолированные атомы В,

$$\left\langle \sum_{\mathbf{n}} (a_A(\mathbf{n}) - c_A)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{\mathbf{n}} (a_B(\mathbf{n}) - c_B)^2 \right\rangle = Nc_A c_B,$$

$$\left\langle \sum_{\mathbf{n}} (a_A(\mathbf{n}) - c_A)(a_B(\mathbf{n}) - c_B) \right\rangle = -Nc_A c_B, \quad (21)$$

$$\begin{aligned} & \left\langle \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mathbf{n}' \\ (\mathbf{n} \neq \mathbf{n}')}} (a_A(\mathbf{n}) - c_A)(a_A(\mathbf{n}') - c_A) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mathbf{n}' \\ (\mathbf{n} \neq \mathbf{n}')}} (a_A(\mathbf{n}) - c_A)(a_B(\mathbf{n}') - c_B) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mathbf{n}' \\ (\mathbf{n} \neq \mathbf{n}')}} (a_B(\mathbf{n}) - c_B)(a_B(\mathbf{n}') - c_B) \right\rangle = 0. \end{aligned} \quad (22)$$

Это дает

$$\rho_0 = A c_A c_B, \quad (23)$$

где  $A$  — константа.

Если в растворе атомы В объединены в комплексы, средние от величин, стоящих в (23), не обращаются в нуль. Записывая сумму по  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{n}'$  ( $\mathbf{n} \neq \mathbf{n}'$ ) как сумму по  $\mathbf{n}$  и  $\boldsymbol{\rho}_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ), где  $\boldsymbol{\rho}_i$  — радиус-векторы узлов  $i$ -й координационной сферы по отношению к атому  $\mathbf{n}$ , получим, например

$$\begin{aligned} & \left\langle \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\boldsymbol{\rho}_i} (a_A(\mathbf{n}) - c_A)(a_A(\mathbf{n} + \boldsymbol{\rho}_i) - c_A) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\boldsymbol{\rho}_i} (a_B(\mathbf{n}) - c_B)(a_B(\mathbf{n} + \boldsymbol{\rho}_i) - c_B) \right\rangle \\ &= c_B(1 - z c_B), \end{aligned} \quad (24)$$

$$\left\langle \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\boldsymbol{\rho}_i} (a_B(\mathbf{n}) - c_A)(a_B(\mathbf{n} + \boldsymbol{\rho}_i) - c_B) \right\rangle = -c_B(1 - z c_B).$$

Действительно, если какой-то узел  $\mathbf{n}$  будет занят атомом В, на одном из узлов  $\mathbf{n} + \boldsymbol{\rho}_i$  также будет находиться атом В, откуда и следует (24). Суммы по  $\mathbf{n}$  и  $\boldsymbol{\rho}_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ), как легко видеть, обращаются в нуль. Отсюда следует, что, если все атомы В объединяются в комплексы,

$$\rho_0 = A(c_A c_B + c_B(1 - z c_B)). \quad (25)$$

Таким образом, в растворах, где комплексы не образуются, при высоких и низких температурах  $\rho_0$  имеет одно и то же значение. В растворах, где возникают комплексы В–В, низкотемпературное остаточное сопротивление оказывается больше высокотемпературного.

## Список литературы

- [1] А.А. Смирнов. Теория сплавов внедрения. Наука, М., (1979). 305 с.
- [2] А.А. Смирнов. Теория электросопротивления сплавов. Изд-во АН УССР, Киев (1960). 146 с.
- [3] С.И. Машаров. ФММ **19**, 6, 820 (1965).