

О СВЯЗИ ЭНЕРГИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И АКТИВАЦИИ МИГРАЦИИ ВАКАНСИЙ В МЕТАЛЛАХ IV-VI ГРУПП С ЭФФЕКТИВНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

А.Д. Осипов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
г. Харьков, Украина, тел. +38 (057) 335-62-93*

Рассмотрены связи энергий образования и миграции вакансий в металлах с параметрами, содержащими функции зарядов, энергетических состояний атомов. Показано, что имеются определенные корреляции между отмеченными величинами для вакансий в металлах IV-VI групп и параметрами P_{bi} , содержащими числа электронов связи, энергии ионизации атомов.

При изучении влияния радиационных и других воздействий на физико-механические свойства материалов ядерной энергетики, в частности циркония, гафния, их сплавов, необходимо учитывать много факторов, связанных с образованием различных дефектов, вакансий, распределением примесей, фазовыми превращениями, образованием вторых фаз, объемными изменениями и др. [1-3].

Одними из важных факторов при облучении материалов и других воздействиях являются образование вакансий и межузельных атомов, их миграция, взаимодействие с атомами примесей, их распределение.

Для энергий образования вакансий E_{fv} , их миграции E_{mv} известны значительно отличающиеся зависимости, выражения, которые содержат много величин [1-3].

Отмечаются корреляционные зависимости между энергией образования вакансий E_{fv} и параметрами, включающими характеристические температуры Θ_b , зарядовые числа, валентности атомов [1-3].

Для ряда элементов выражение, определяющее E_{fv} , можно представить в виде [3]:

$$E_{fv} = C_v Z_a E_f, \quad (1)$$

где Z_a - валентность; E_f - энергия Ферми; C_v - постоянная;

$$E_f \approx \mu = \frac{1}{2m} \left(\frac{3h^3}{8\pi} \right)^{2/3} [n(r)]^{2/3} + v(r);$$

$n(r)$ - электронная плотность; m - масса электрона; $v(r)$ - потенциальная энергия электронов.

Выражение (1), однако, трудно использовать во многих случаях с достаточно хорошим приближением.

Для энергии образования вакансий E_{fv} установлена эмпирическая связь, которая для многих элементов имеет вид [3]:

$$E_{fv} = C_1 \Theta_D^2 \Omega^{2/3} \cdot M, \quad (2)$$

где Ω, M - атомный объем и масса; C_1 - коэффициент $\approx 1,2 \cdot 10^3$.

В работе [2] показано, что энтальпии образования вакансий $Q_{vac.vol}$ в объеме металлов линейно зависят от суммы произведений параметров $(\alpha, \beta)_{vac.vol}, T_{melt}, \Theta_D$, характеризующих металлы:

$$(\alpha T_{melt} + \beta \Theta_D)_{vac.vol} = \Lambda_{vac.vol}, \quad (3)$$

где Θ_D - температура Дебая объема матрицы.

Для оценки величин E_{fv}, E_{mv} используются выражения [1]:

$$E_{fv} = B_f T_m, \quad (4)$$

где T_m - температура плавления элементов; $B_f = 0,7 \dots 1$ эВ/град;

$$E_{mv} = B_m Q_d, \quad (5)$$

где $B_m \approx 0,45$; Q_d - энергия активации самодиффузии элементов, эВ.

У зависимостей (1-5) и других трудно выделить наиболее существенные факторы, и представляет интерес установить основные связи для них, степень их вклада в энергии образования и миграции вакансий в металлах, в частности, под облучением.

При рассмотрении энергий образования и миграции вакансий в металлах можно выделить как наиболее существенные функции, аналогичные использованным в работах [1-4], зависящие от чисел электронов связи, энергий электронов и др.

Целью данной работы является установление связей между энергиями образования и активации миграции вакансий в металлах IV-VI групп и параметрами, содержащими функции атомных величин.

С учетом известных зависимостей [1-4], выделяя наиболее существенные факторы, выражение, определяющее расчетную энергию образования вакансий во многих металлах E_{fv}^p , можно представить в виде:

$$E_{fv}^p = E_{v0} \cdot P_{bv}, \quad (6)$$

где эффективный параметр P_{bv} имеет вид:

$$P_{bv} \approx P_{bi} = (C_{Z_1} Z_b + C_{Z_2} Z_a) \cdot F_d(d) \cdot F_E(E), \quad (7)$$

где E_{vo} - постоянная; Z_o, Z - числа электронов связи и зарядовые числа атомов; $\alpha \approx 0,7$; $F_E(E) = E_{vi} / E_{ov}$ $E_{vi} \approx E_i$, E_i - i -я энергия ионизации атомов, $\hat{y}A$ [5], $E_{ov} = 1 \hat{y}A$; C_{Z_1}, C_{Z_2} - коэффициенты.

Ниже показано сравнение усредненных экспериментальных величин E_{iv} , E_{mv} , [1-3] и их расчетных значений.

Для некоторых элементов учитывали значения величин, вычисленных при использовании формул (4) и (5).

На рис.1 показано сравнение экспериментальных данных E_{iv} [1,2] и расчетных значений E_{iv}^p , вычисленных по формуле (6).

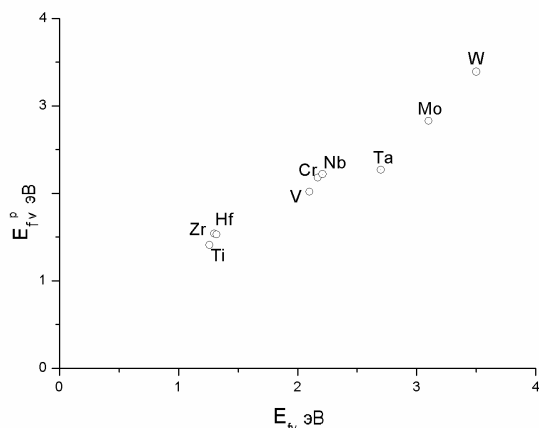


Рис.1. Сравнение экспериментальных и расчетных энергий образования вакансий в металлах

При вычислениях E_{iv}^p принимали в (6)

$$E_{vo} = 3,3 \cdot 10^{-3} \hat{y}A, \quad C_{Z_1} = C_{Z_2} = 1, \quad F_d \approx 0,35.$$

Для металлов Me значения Z_b и индексов i при E_i следующие [$Me(Z_b, i)$]: W, Mo (6,7); V, Nb, Ta (5,6); Zr, Ti, Hf (4,5); Cr (3,7).

На рис.2 показано сравнение с экспериментальными данными расчетных значений энергий активации миграции E_{mf}^p вакансий для ряда металлов, вычисленных по формуле (6).

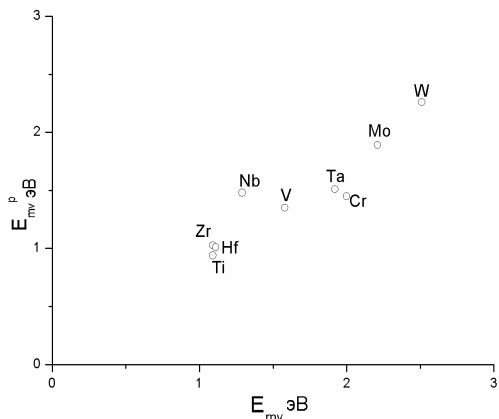


Рис.2. Сравнение экспериментальных и расчетных энергий активации миграции вакансий в металлах

Для вычислений E_{mf}^p использованы значения величин в (6), в основном такие же, как и при вычислениях E_{iv}^p . При этом $E_{vo} = 2,2 \cdot 10^{-3} \hat{y}A$.

Можно отметить, что использование функций параметра P_b (7) позволяет при определенных предположениях определить также энтальпии образования ряда соединений, включающих элементы IV-VI групп, некоторые температуры фазовых превращений.

У ряда фуллеритов с добавками галогенов C_{60}/CHG , где $G - Cl, Br, J$, наблюдается повышение температуры сверхпроводящего перехода $T_C \sim 84, 117, 146$ К соответственно [6], у C_{60} $T_C \sim 52$ К.

Выделяя в (7) наиболее существенные величины, их функции, выражение, определяющее расчетные температуры T_C^B для этих материалов можно упрощенно записать в виде:

$$T_C^B = T_{0m} \cdot F_z(Z) \cdot F_E(E) \cdot F_y(y) \pm T_{1m} \quad (8)$$

В выражении (8) принято $T_{0m} = 0,5$ К; $F_y(y) \approx 1$, T_{1m} - малая величина, $F_z(Z)$, $F_E(E)$ имеют такой же вид, как и в (7) для галогенов и углерода при $i=2$.

При указанных величинах расчетные T_C^B , вычисленные по (8) для указанных систем, в ряду Cl, Br, J имеют следующие значения соответственно:

$$T_C^B \text{ К} \approx 80, 120, 130; \quad \text{У } C_{60} \quad T_C^B \approx 40 \text{ К.}$$

Для возможной системы с $Z \approx 90$, $T_K^B \approx 200$ К.

Приведенные данные могут свидетельствовать о том, что использованные величины, их функции в значительной мере определяют исследованные характеристики у рассмотренных материалов.

ВЫВОДЫ

Показано, что имеются корреляции между расчетными значениями энергий образования и активации миграции вакансий в металлах IV-VI групп и параметрами P_{bi} .

Полученные зависимости могут свидетельствовать о том, что отмеченные характеристики вакансий в рассмотренных металлах в значительной мере определяются функциями приведенных значений зарядовых чисел и энергии ионизации атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П. Черняева. *Радиационные дефекты и набухание металлов*. Киев: «Наукова думка», 1988, 294 с.
2. С.М. Клоцман, В.Н. Кайгородов, М.С. Дударев, А.В. Ермаков, В.К. Руденко. Области сопряжения кристаллитов в поликристаллических переходных и благородных металлах. II. Энтальпии образования вакансий и комплектов вакансий с кислородом в ядре областей сопряжения кри-

- сталлитов в поликристаллических Cr, Ta и W // *ФММ*. 2005, т.99, № 5, с.86-93.
3. Н. Марч, В. Кон, П. Вашишта и др. *Теория неоднородного электронного газа* / Под ред. С.Лундвиста и Н.Марча / Пер. с англ. М.: «Мир», 1987, 320 с.
 4. А.Д. Осипов. Хрупкопластичный переход у силицидов тугоплавких металлов // *Порошковая металлургия*, 1992, № 7, с.88-91.
 5. *Свойства элементов*. В двух частях. *Физические свойства*: Справочник. М.: «Металлургия», 1976, 300 с.
 6. В.М. Локтев, Э.А. Пашицкий. О роли янтеллеровских колебаний в механизме высокотемпературной сверхпроводимости интеркалированных пленок фуллерита C₆₀ с р-типом проводимости // *Физика низких температур*. 2002, т.28, №4, с. 421-425.

ПРО ЗВ'ЯЗОК ЕНЕРГІЙ УТВОРЕННЯ І АКТИВАЦІЇ МІГРАЦІЇ ВАКАНСІЙ В МЕТАЛАХ ІV-VІ ГРУП З ЕФЕКТИВНИМИ ПАРАМЕТРАМИ

О.Д. Осипов

Розглянуто зв'язки енергій утворення і міграції вакансій в металах з параметрами, включаючими функції зарядів, енергетичні стани атомів. Показано, що мають місце певні кореляції між відміченими величинами для вакансій в металах ІV-VІ груп і параметрами P_{bi} , які містять числа електронів зв'язку, енергії іонізації атомів.

THE RELATION BETWEEN THE ENERGIES OF VACANCY FORMATION AND ACTIVATION MIGRATION IN GROUP IV-VI METALS AND THE EFFECTIVE PARAMETERS

A.D. Osipov

The paper discusses the relationship between the energies of vacancy formation and migration in metals and the parameters that include the charge functions, the energy states of atoms. It is demonstrated that there are certain correlations between the mentioned characteristics of vacancy in metals of groups IV-VI and the parameters, which involve the number of bonding electrons and the atomic ionization energies.