

О комплексах в твердых растворах инертных газов

А.И. Карасевский

*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
пр. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина
E-mail: akaras@imp.kiev.ua*

Статья поступила в редакцию 22 октября 2004 г., после переработки 2 июня 2005 г.

Показана возможность образования в слабых твердых растворах инертных газов, состоящих из двух сортов атомов с существенно различными радиусами, комплексов — равновесных нанокластеров из примесных атомов, термодинамическая устойчивость которых обусловлена релаксацией избыточной упругой энергии при объединении примесных атомов в кластер. Комплексы могут быть двух типов — вакансионные (ВК) и кластерные (КК). В случае ВК примесные атомы связываются в первой координационной сфере вакансии. При этом ВК являются отдельными образованиями и их равновесная концентрация может значительно превышать концентрацию изолированных вакансий. В случае КК образуются кластеры из n атомов примеси, объем которых близок к объему, занимаемому $n - 1$ (при объединении n атомов меньшего радиуса) или $n + 1$ (при объединении n атомов большего радиуса) атомами матрицы. Рассмотрение проведено на примере слабого раствора ^4Ne в ^3Ne , у которого вследствие различия масс ^3Ne и ^4Ne различаются эффективные радиусы атомов в кристалле, что приводит к возникновению упругих напряжений вокруг примеси ^4Ne в кристалле.

Показано можливість утворення у слабких твердих розчинах інертних газів, що складаються з двох сортів атомів з суттєво різними радіусами, комплексів — рівноважних нанокластерів із домішкових атомів, термодинамічна стабільність яких обумовлена релаксацією надлишкової пружної енергії при об'єднанні домішкових атомів у кластер. Комплекси можуть бути двох типів — вакансійні (ВК) та кластерні (КК). У випадку ВК домішкові атоми зв'язуються в першій координаційній сфері вакансії. При цьому ВК є окремими утвореннями і їх рівноважна концентрація може значно перевищувати концентрацію ізолюваних вакансій. У випадку КК утворюються кластери з n домішкових атомів, об'єм яких наближається до об'єму, який займають $n - 1$ (при об'єднанні n атомів меншого радіуса) або $n + 1$ (при об'єднанні n атомів більшого радіуса) атомами матриці. Розгляд проведено на прикладі слабого розчину ^4Ne в ^3Ne , у якого внаслідок різниці мас ^3Ne та ^4Ne різняться ефективні радіуси атомів у кристалі, що призводить до виникнення пружних натягів навколо домішки ^4Ne в кристалі.

PACS: 67.80.Mg

Введение

Некоторые типы атомов инертных газов смешиваются в твердом состоянии, и образующиеся твердые растворы при понижении температуры могут распадаться на фазы, содержащие практически чистые компоненты раствора. Если радиусы атомов компонент существенно различаются, то в области малой концентрации одной из компонент вокруг ее атомов возникают упругие напряжения, что, как известно [1], может приводить к образованию комплексов — равновесных нанокластеров из примес-

ных атомов, термодинамическая устойчивость которых обусловлена релаксацией избыточной упругой энергии при объединении этих атомов в кластер. Причин для такой релаксации может быть две: переход атома примеси в первую координационную сферу вакансии и образование кластера из n атомов, объем которого близок к объему, занимаемому $n - 1$ (при объединении n атомов меньшего радиуса) или $n + 1$ (при объединении n атомов большего радиуса) атомами матрицы [1,2]. Поскольку при релаксации упругой энергии выигрыш энергии относительно невелик, благоприятными для комплексообразования

являются низкие температуры, когда положительный вклад в свободную энергию системы из-за уменьшения конфигурационной энтропии раствора также мал. При этом в растворе должна сохраняться достаточно высокая диффузионная подвижность атомов. Хорошо удовлетворяют всем этим требованиям твердые бинарные растворы ${}^4\text{He}-{}^3\text{He}$ с высокой подвижностью атомов при низкой температуре, у которых вследствие различия масс ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ различаются эффективные радиусы атомов в кристалле, что приводит к возникновению упругих напряжений вокруг примеси ${}^4\text{He}$ в кристалле ${}^3\text{He}$ либо примеси ${}^3\text{He}$ в кристалле ${}^4\text{He}$. Для определенности в данной работе рассмотрение образования комплексов проведено на примере твердых растворов ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$, при этом полученные результаты применимы для любого бинарного твердого раствора с достаточно высокой подвижностью его атомов.

В разд. 1 исследованы вакансионные комплексы (ВК), в которых примесные атомы связываются в первой координационной сфере вакансии. При этом ВК — это отдельные образования, и, как будет показано ниже, концентрация таких ВК может значительно превышать концентрацию изолированных вакансий.

В разд. 2 рассмотрено образование кластеров из $n+1$ примесных атомов (кластерных комплексов (КК)), замещающих по объему n атомов матрицы. Например, $n+1$ атомов ${}^4\text{He}$, располагающихся на n узлах кристалла ${}^3\text{He}$. Как будет показано ниже, в распадающихся растворах ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ наиболее выгодным будет образование таких КК вблизи кривых распада.

1. Вакансионные комплексы

Переход примесного атома ${}^4\text{He}$ в первую координационную сферу вакансии в кристалле ${}^3\text{He}$ приводит к частичной релаксации избыточной упругой энергии, что делает область вокруг вакансии в кристалле ${}^3\text{He}$ энергетически выгодной для примесных атомов ${}^4\text{He}$. Впервые подобный механизм образования кластеров вокруг вакансии, состоящих из атомов примеси, кристаллографический радиус которых сильно отличается от радиуса атомов кристалла, был рассмотрен в [1], где такие образования были названы комплексами.

Для исследования комплексов в твердых растворах ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ будем считать, что при переходе i примесных атомов ${}^4\text{He}$ в первую координационную сферу вакансии энергия образования вакансии в чистом кристалле ${}^3\text{He}$, равная u_0 , изменяется аддитивно на $i\Delta u$, т.е. энергия образования комплексы i -го типа, состоящей из вакансии и i атомов ${}^4\text{He}$, в первой координационной сфере этой вакансии равна

$$u_i = u_0 + i\Delta u, \quad (1)$$

где $i = 0, 1, \dots, z$.

Следуя [1], изменение свободной энергии кристалла ${}^3\text{He}$ при растворении в нем небольшого количества атомов ${}^4\text{He}$ можно записать в виде

$$\Phi = \Phi_0 + v_0 N_4 + T N_4 \ln \frac{N_4}{eG} + \sum_{i=0}^z \left[u_i n_i + T n_i \ln \frac{n_i}{eG W(i)} \right], \quad (2)$$

где N_4 — общее число примесных атомов, не связанных с вакансией; v_0 — изменение термодинамического потенциала кристалла при помещении примесных атомов ${}^4\text{He}$ вблизи определенных узлов решетки кристалла ${}^3\text{He}$, не связанных с вакансией; G — общее число узлов решетки. Множитель

$$W(i) = \frac{z!}{i!(z-i)!} \quad (3)$$

учитывает возможность перестановок атомов ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ в первой координационной сфере вакансии. Равновесные значения N_4 и n_i определяются из условия минимума термодинамического потенциала системы (2) по N_4 и n_i при фиксированном числе N_0 примесных атомов ${}^4\text{He}$ в системе

$$N_0 = N_4 + \sum_{i=0}^z i n_i, \quad (4)$$

что учитывается при помощи множителя Лагранжа λ . После минимизации (2) по N_4 и n_i получаем

$$c_{4\text{He}} = \frac{N_4}{G} = c_0 e^{-\lambda_1/T}, \quad (5)$$

$$c_i = \frac{n_i}{G} = \frac{z!}{i!(z-i)!} c_0^i c_v e^{-i\lambda_1/T} e^{-i\Delta w/T}. \quad (6)$$

Здесь $c_v = e^{-u_0/T}$ — равновесная концентрация вакансий в чистом кристалле, $\Delta w = \Delta u - v_0$ — изменение свободной энергии кристалла при переходе атома примеси из объема в первую координационную сферу вакансии. Для большей наглядности в (5) и (6) введен перенормированный множитель Лагранжа

$$\lambda_1 = v_0 + T \ln c_0 - \lambda, \quad (7)$$

где $c_0 = N_0/G$ — средняя концентрация примеси в кристалле. Как следует из (5), при таком выборе множителя Лагранжа величина λ_1 определяет степень отклонения концентрации примеси, не связанной с вакансиями, от ее среднего значения в кри-

сталле. Учитывая (6), суммарную концентрацию комплексов в кристалле можно записать в виде

$$\bar{c} = \sum_{i=0}^z c_i = [1 + c_0 e^{-\lambda_1/T} e^{-\Delta w/T}]^z c_v. \quad (8)$$

Столь же простой вид имеет выражение для общей концентрации примесных атомов в комплексах

$$\sum_{i=0}^z i c_i = z c_0 e^{-\lambda_1/T} e^{-\Delta w/T} [1 + c_0 e^{-\lambda_1/T} e^{-\Delta w/T}]^{z-1} c_v. \quad (9)$$

и уравнение баланса (4) для определения множителя Лагранжа:

$$e^{\lambda_1/T} = 1 + z e^{-\Delta w/T} [1 + c_0 e^{-\lambda_1/T} e^{-\Delta w/T}]^{z-1} c_v. \quad (10)$$

Теоретические результаты (5)–(10) позволяют описывать состояние слабого ($c_0 \ll 1$) раствора при учете возможного изменения энергии (1) примесных атомов в первой координационной сфере вакансий. В качестве примера на рис. 1–4 приведены равновесные значения комплексонных характеристик раствора, полученные в температурном интервале 0,05–2 К при $c_0 = 0,02$, энергии образования вакансий в чистом ${}^3\text{He}$ кристалле $u_0 = 6$ К и относительно слабом взаимодействии примесных атомов с вакансией $\Delta w = -1, -3$ К. Необходимо подчеркнуть, что значение параметров и представленные на рис. 1–4 результаты носят исключительно иллюстративный характер. В твердых растворах ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ для определения параметров Δw можно воспользоваться результатами работы [3], в которой проводится расчет взаимодействия вакансионнов в твердом ${}^4\text{He}$ с различными дефектами решетки. В общем случае при определении Δw необходимо исходить из статистического описания релаксации среды вблизи вакантного узла решетки.

Образование вакансионных комплексов — связанных состояний i примесных атомов и вакансии — приводит к истощению свободной примеси в растворе, т.е. к уменьшению отношения $c_{4\text{He}}/c_0$. На рис. 1 приведены зависимости $c_{4\text{He}}/c_0$ для двух значений Δw , из которых следует, что при относительно большом значении $|\Delta w|/T > 1$ и низких температурах $T \leq 0,5$ К практически все атомы примеси находятся в комплексах. При $T \leq 1$ К концентрация комплексов будет значительно превышать концентрацию вакансий в кристалле (рис. 2) и комплексы, по сути, будут основным типом равновесных низкотемпературных дефектов в кристаллическом растворе. Действительно, в случае относительно большого отрицательного значения Δw изменение

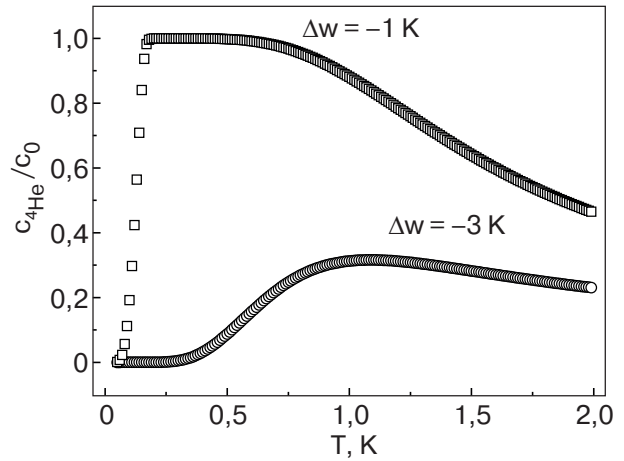


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации свободных примесных атомов ${}^4\text{He}$ в кристалле ${}^3\text{He}$ ($c_0 = 0,02$, $u_0 = 6$ К).

энергии при образовании комплексы, состоящей из i примесных атомов, $u_c = u_0 + i\Delta w$ может оказаться отрицательным. В этом случае в области низких температур, когда вклад конфигурационной энтропии в свободную энергию образования комплексов мал, термодинамически выгодным в твердом растворе оказывается образование не вакансий, а ВК, содержащих достаточно большое число примесных атомов, окружающих вакансию. Как следует из (5) и (10), переход атомов примеси в комплексы происходит в достаточно узкой области температур $\Delta T \sim \Delta w$ (рис. 1). С ростом температуры многоатомные ВК распадаются (рис. 1 и 3), и в слабом твердом растворе при высоких температурах основные типы дефектов — изолированные вакансии, в первую координационную сферу которых, вследствие $\Delta w < 0$, могут «адсорбироваться» атомы примеси (рис. 3), т.е. при изменении температуры изменя-

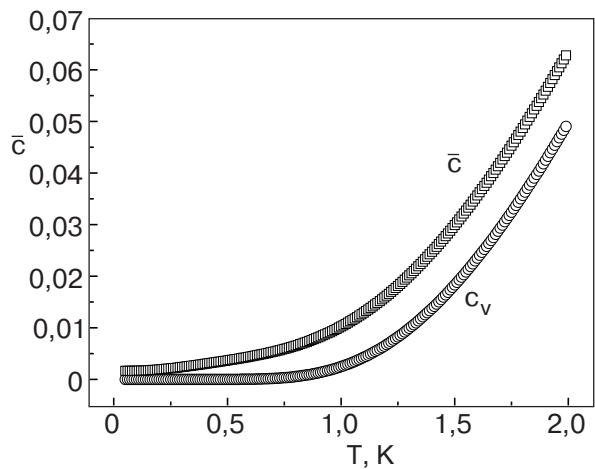


Рис. 2. Температурная зависимость суммарной концентрации комплексов \bar{c} в кристалле в сравнении с равновесной концентрацией вакансий c_v ($\Delta w = -3$ К, $c_0 = 0,02$, $u_0 = 6$ К).

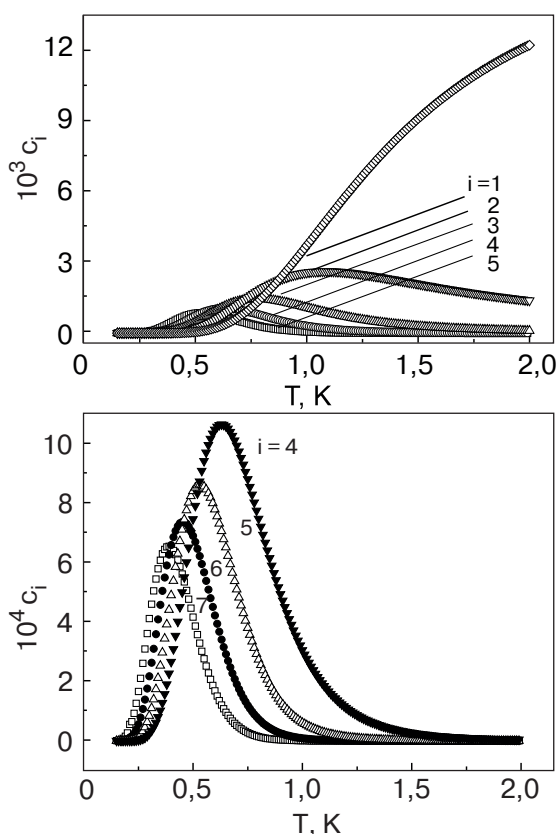


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации многоатомных комплексов при $\Delta\omega = -3$ К, $c_0 = 0,02$, $u_0 = 6$ К.

ется характер формирования ВК, что и проявляется в немонотонной зависимости кривых на рис. 1. Причиной образования вакансионных комплексов из атомов ^4He в кристалле ^3He может служить понижение энергии атомов примеси в первой координационной сфере вакансий, что формально учитывается посредством параметра $\Delta\omega$. Как предполагалось в [1], одна из причин такого понижения энергии — частичная релаксация избыточной упругой энергии, которая возникает в кристалле из-за искажения решетки примесью с меньшим либо большим кристаллографическим радиусом. В континуальном приближении величина этой энергии равна [4]

$$\delta E \approx \frac{3E}{(1 + \sigma)} v \left[\frac{R_3}{R_4} - 1 \right]^2, \quad (17)$$

где $v = 4\pi R_3^3/3$; E и σ — модуль Юнга и коэффициент Пуассона кристалла ^3He ; R_3 и R_4 — кристаллографические радиусы атомов ^3He и ^4He . При $E = 2 \cdot 10^8$ дин/см², $\sigma = 0,5$, $R_3 = 3,77 \cdot 10^{-8}$ см, $R_3/R_4 \approx 1,06$ величина $\delta E \approx 2,57$ К.

Кроме релаксации упругой энергии, замещение в первой координационной сфере вакансии атома кристалла атомом примеси также приведет к изме-

нению энергии атомов, окружающих вакантный узел решетки. Можно предположить, что сжатие среды вокруг вакантного узла будет препятствовать вхождению в эту область атомов большего кристаллографического радиуса (в случае изотопического раствора $^4\text{He}-^3\text{He}$ такими атомами являются атомы ^3He), но будет благоприятствовать замещению атомов кристалла атомами меньшего радиуса (^4He). Возможно, это и является причиной отсутствия кластеров ^3He при термоциклировании слабых твердых растворов ^3He в ^4He [5,6].

2. Кластерные комплексы

Если в слабом твердом растворе ^4He в ^3He образуется кластер из n атомов ^4He , то при определенной величине n_1 объем этого кластера может оказаться равным (близким) объему, занимаемому $n_1 - 1$ атомом ^3He . При некоторой величине $n_2 > n_1$ сформируется кластер, равный по объему $n_2 - 2$ атомам ^3He и т.д. В каждом из этих случаев кластер из n_i ($i = 1, 2, \dots$) атомов ^4He практически не будет упруго деформировать окружающую среду, и при образовании такого кластера будет происходить релаксация избыточной упругой энергии отдельных атомов, формирующих кластер. Очевидно, что значения n_i зависят от молярных объемов, приходящихся на атомы ^4He и ^3He :

$$n_i = i \frac{V_{^3\text{He}}}{(V_{^3\text{He}} - V_{^4\text{He}})}.$$

Так, при давлении $P = 30,6$ бар, когда $V_{^3\text{He}} = 24,6$ см³/моль и $V_{^4\text{He}} = 20,54$ см³/моль, величина $n_1 \approx 6$, $n_2 \approx 12$ и т.д. Увеличение размера кластера от n_i до n_{i+1} в ячейке, образованной из $n_i - i$ атомов матрицы, сопровождается монотонным возрастанием упругой деформации окружающей среды при возрастании n . Однако увеличение при некотором значении n размера ячейки приводит к уменьшению упругой энергии, которая обращается в нуль для кластера из n_{i+1} атомов в ячейке, образованной из $n_{i+1} - (i + 1)$ атомов матрицы. Таким образом, переход от n_i -го к n_{i+1} -му кластеру требует преодоления потенциального барьера, разделяющего эти два метастабильных состояния раствора. Необходимо отметить, что приведенные выше рассуждения справедливы для сплошной среды и результаты могут существенно измениться при учете кристаллической структуры как матрицы, так и включений.

Метастабильность кластерного состояния в растворе обусловлена наличием избыточной поверхностной энергии на границе кластер — матрица, а также работой $R[c] > 0$, необходимой для создания в однородном слабом растворе области с высокой кон-

центрацией примесных атомов [7]. На кривой распада $R[c] = 0$, и избыток энергии кластеров по отношению к выделению массивной фазы будет определяться поверхностной энергией, которая в ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ невелика, и вблизи кривой распада может образоваться значительное число кластеров, характерная особенность которых — фиксированное число n_i содержащихся в них атомов. Вследствие микроскопического размера ВК и КК в твердых растворах ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ ответ на вопрос, какой из типов комплексов образуется в этих растворах, может быть получен лишь при статистическом рассмотрении образования комплексов в твердых растворах ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$. В случае ВК это статистическое рассмотрение должно включать в себя описание структуры вакансии и определение изменения энергии атомов примеси при замещении ими атомов первой координационной сферы вакансий, находящихся в сжатом (разреженном) состоянии.

Необходимо еще раз отметить, что твердые растворы ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ являются благоприятными объектами для образования в них комплексов. Причина тому — значительное различие кристаллографических радиусов атомов ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$, большая диффузионная подвижность этих атомов при низких температурах, когда относительно небольшие воздействия вызывают заметное изменение концентрации раствора. Поскольку при данном рассмотрении квантовая природа атомов ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ проявлялась лишь в различии их кристаллографических радиусов, все полученные выше результаты могут использоваться при изучении комплексов, например, в твердых растворах тяжелых инертных газов.

В заключение автор выражает благодарность В.Н. Григорьеву и Э.Я. Рудавскому за плодотворное обсуждение и существенные замечания.

1. М.А. Кривоглаз, *ФТТ* **12**, 2445 (1970).
2. М.А. Кривоглаз, *ФММ* 1057 (1984).
3. С.Е. Кальной, М.А. Стрежемечный, *ФНТ* **8**, 1025 (1982).

4. Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1965).
5. А.Н. Ганышин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 329 (2001).
6. V. Maidanov, A. Ganshin, V. Grigor'ev, A. Penzev, E. Rudavskii, A. Rybalko, and E. Syrnikov, *J. Low Temp. Phys.* **126**, 133 (2002).
7. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).

Complexes in rare-gas solid solutions

A.I. Karasevskii

It is shown that in dilute rare-gas solid solution consisting of two types of atoms of essentially different radii there exists a possibility of forming complexes that are thermodynamic equilibrium nanoclusters of impurities atoms. The thermodynamic equilibrium of the complexes is caused by the relaxation of the excess elastic energy of the impurity atoms which is released when the atoms form a cluster. It is found that the complexes of two types can be formed in the solution: vacancy complexes (VC) and cluster complexes (CC). In the case of VC the impurity atoms are bounded in the first coordination sphere of a vacancy. The VCs are individual formations, and their equilibrium concentration may far exceed the concentration of the isolated vacancies. In the case of CC, if a cluster is composed of n impurity atoms, its total volume is equal to the volume occupied by $n - 1$ (when smaller atoms are clustered) or $n + 1$ (when larger atoms are clustered) matrix atoms. In the present study we consider, as an example, the formation of the complexes in ${}^4\text{He}-{}^3\text{He}$ solid solutions. Due to the difference in masses of ${}^3\text{He}$ and ${}^4\text{He}$ atoms, their effective radii in the crystal are also different, resulting in elastic strains around the impurity atoms.