

УДК 541.12.034:541.122

**СТРУКТУРЫ С ВАКАНСИОННЫМИ ПОДРЕШЕТКАМИ НА ОСНОВЕ ГЦК И ОЦК
УПАКОВОК СФЕР И ИХ СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ**© 2009 **В.И. Косяков***, **В.А. Шестаков***Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск**Статья поступила 26 декабря 2008 г.*

Проанализированы структуры с регулярными подрешетками вакансий, вакансионных кластеров и каналов, построенных на основе ГЦК и ОЦК упаковок сфер. Построены гомологические серии структур и выведены формулы, связывающие основные структурные характеристики с составом "вакансионных соединений" $A_m V_n$. С использованием простейшего потенциала межатомного взаимодействия проведено сравнение термодинамической стабильности структур с вакансиями и бездефектной структуры в области отрицательных давлений. Показано, что структуры с вакансионными кластерами и каналами могут быть стабильнее идеальной структуры в некотором интервале давлений. Проведено обобщение результатов моделирования структур с вакансионными подрешетками на основе плотных упаковок сфер, описанных в настоящей работе и ранее опубликованных статьях, а также их термодинамической стабильности при отрицательных давлениях.

Ключевые слова: вакансии, вакансионные кластеры, упаковки сфер, термодинамическая стабильность, отрицательное давление, гомологические серии, моделирование, структурные характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

Атомные системы характеризуются потенциальной способностью образовывать множество структур, топология которых должна быть согласована с особенностями химической связи. Представление о структурообразующей возможности конкретной химической системы можно получить путем изучения закономерностей строения множества атомных конструкций с заданными структурными особенностями. В качестве примера можно привести работы по теории кристаллических структур в виде плотных упаковок близких по размерам сфер [1, 2], по конструированию гипотетических слоистых структур в ВТСП системах [3] или по изучению структурных свойств каркасов из полиэдров Аллена, являющихся основой клатратных гидратов или аналогичных соединений из атомов или молекул с тетраэдрическими связями [4–6]. В настоящее время дизайн функциональных кристаллов можно рассматривать как одно из важных направлений современного теоретического материаловедения [7]. Развитие подходов к структурному дизайну и разработка конкретных алгоритмов генерации структур с заданными топологическими особенностями позволяет получить упорядоченное описание известных структур, а также построить множество гипотетических кристаллических фаз или частично упорядоченных структур. Однако количество реальных фаз в заданной системе обычно невелико. Как правило, это стабильные или метастабильные фазы с низкой величиной термодинамического потенциала, отвечающего заданным условиям взаимодействия рассматриваемой системы с внешней средой. Выделение наиболее стабильных фаз из множества возможных на ос-

* E-mail: kosyakov@che.nsk.su

новании только структурной информации обычно затруднено. Поэтому задача прогноза новых фаз должна включать этапы генерации возможных структур, моделирования термодинамических свойств фаз с такими структурами и отбора перспективных фаз с использованием специальных критериев, характеризующих их термодинамическую или кинетическую стабильность. Эта процедура должна обеспечивать выделение из множества возможных структур небольшого количества наиболее стабильных в заданных термодинамических условиях. Кроме того, такой подход полезен для анализа общих закономерностей структурообразования в моделируемой химической системе.

В настоящей работе с использованием такого подхода продолжено изучение закономерностей образования кристаллических структур в состоянии всестороннего растяжения, т.е. при отрицательных давлениях ($p < 0$), начатое в работах [8—10]. Повышение степени растяжения должно приводить к уменьшению плотности вещества. Поэтому можно ожидать, что в области отрицательных давлений могут возникать новые кристаллические фазы пониженной плотности, не существующие при $p > 0$ [8]. Например, можно предположить возможность цепочки фазовых переходов типа ГЦК—ОЦК—примитивная кубическая решетка при увеличении степени растяжения. Однако для каждой структуры имеется предельная величина отрицательного давления, превышение которой приводит к ее разрушению. Следовательно, цепочка фазовых переходов может реализоваться только в том случае, когда они происходят при выполнении условия термодинамической устойчивости этих структур. Еще один тип фазовых переходов, возможных в области отрицательных давлений, связан с образованием вакансий в структурах на основе плотных упаковок сфер. В обычных условиях в кристаллических веществах возникают тепловые вакансии, случайным образом распределенные по узлам решетки. Отрицательные давления могут приводить к образованию дополнительных вакансий, образующих при низких температурах регулярную подрешетку [9]. Если в элементарной ячейке кристалла содержится m атомов A и n вакансий V , такую упорядоченную структуру можно рассматривать как "вакансионное соединение" состава A_mV_n . При уменьшении давления возможен фазовый переход с образованием нового соединения с большей концентрацией вакансий. Этот процесс приводит к скачкообразному изменению среднего координационного числа атома A в кристаллической решетке. Особенности строения некоторых классов упаковок сфер с подрешетками вакансий и вакансионных кластеров, а также закономерности фазовых переходов, связанных с образованием вакансионных соединений, проанализированы в [9, 10]. Целью настоящей работы является рассмотрение новых классов структур, обобщение полученных результатов и описание общих закономерностей эволюции структур в виде регулярных упаковок сфер в процессе их всестороннего растяжения.

Как отмечено выше, проблема дизайна структур связана с необходимостью сравнительного анализа их термодинамической стабильности. При 0 К более устойчива структура с меньшим значением энтальпии. Для использованного в [9, 10] потенциала межатомного взаимодействия из атомов A энтальпия идеальной структуры определяется выражением $H_{id} = -0,5\Omega_{id}\varepsilon + V_0p$, где Ω_{id} — число ближайших соседей в решетке; ε — энергия связи AA ; V_0 — мольный объем; p — давление. Предельная величина отрицательного давления, при превышении которого структура теряет устойчивость (давление в точке спинодали), равна $p_{id}^* = -0,5\Omega_{id}\varepsilon/V_0$, энтальпия структуры в этой точке равна $H_{id}^* = -\Omega_{id}\varepsilon$. Свойства вакансионного соединения A_mV_n описываются выражениями $H_{id} = -0,5\Omega\varepsilon + Vp$, $H^* = -\Omega\varepsilon$, $p^* = -0,5\Omega\varepsilon/V$, где Ω — среднее координационное число атома A в дефектной решетке; $V = V_0(1 + n/m)$ — ее мольный объем. В структурах с вакансионными кластерами величина Ω связана со средним координационным числом вакансий в кластере Ω_V выражением $\Omega = \Omega_{id} - (\Omega_{id} - \Omega_V)n/m_i$ [9].

Для сравнения стабильности идеальной структуры и i -й структуры с вакансиями при 0 К удобно строить графики зависимости энтальпии от давления, которые при выбранном потенциале являются прямолинейными отрезками, заканчивающимися в точке спинодали. Пусть графики зависимости $H_i(p)$ и $H_{id}(p)$ пересекаются при давлении $p_{i,id}$. Тогда структура вакансионного соединения в интервале давлений $p_i^* < p < p_{i,id}$ более стабильна, чем бездефектная струк-

тура. Для сравнения структур удобно использовать приведенные координаты $\underline{H}_j = H_j/H_{id}^*$, $\underline{p} = p/p_{id}^*$, так как при их использовании отпадает необходимость задавать конкретные параметры потенциала ε и R . Тогда координаты особых точек зависимости $\underline{H}_j(\underline{p})$ определяются выражениями $\underline{p}_{i,id} = p_{i,id}/p_{id}^*$, $\underline{p}_i^* = p_i^*/p_{id}^*$, $\underline{H}_i^* = H_i^*/H_{id}^*$. В [9] были получены формулы, связывающие эти координаты со структурными параметрами. Перепишем их в более удобной для расчетов форме:

$$\underline{p}_{i,id} = p_{i,id}/p_{id}^* = 1 - \Omega_{Vi}/\Omega_{id}, \quad \underline{p}_i^* = p_i^*/p_{id}^* = [(n_{0i} - n_i)/n_{0i}] - [(1 - \Omega_{Vi}/\Omega_{id})n_i/n_{0i}], \quad (1)$$

$$\underline{H}_{j,id} = H_{j,id}/H_{id}^* = 1 - 0,5\Omega_{Vi}/\Omega_{id}, \quad \underline{H}_i^* = H_i^*/H_{id}^* = 1 - (1 - \Omega_{Vi}/\Omega_{id})n_i/(n_{0i} - n_i). \quad (2)$$

Здесь $n_{0i} = n_i + m_i$ — количество узлов решетки в элементарной ячейке или во фрагменте решетки, содержащей один вакансионный кластер. Условие, при выполнении которого дефектная структура i -го вакансионного соединения A_mV_n стабильнее идеальной в некотором интервале отрицательных давлений, определяется неравенством $\underline{p}_i^* > \underline{p}_{i,id}$, из которого вытекает, что

$$\Omega_{Vi}/\Omega_{id} > 2n_i/(n_{0i} + n_i). \quad (3)$$

СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГЦК УПАКОВКИ СФЕР

Элементарная ячейка плотнейшей кубической упаковки сфер радиусом R содержит четыре атома A , окруженных двенадцатью соседями. Характеристики элементарной ячейки идеальной структуры: $n_0 = 4$, $\Omega_{id} = 12$, параметр элементарной ячейки $a_0 = 2^{3/2}R$, объем, приходящийся на один атом A , равен $V_0 = 0,25a_0^3$. Пусть вакансии или вакансионные кластеры образуют кубическую подрешетку с параметром $a = a_0r$, в элементарной ячейке вакансионного соединения A_mV_n присутствуют m атомов A и n вакансий V (т.е. число узлов в ней равно $n_0 = m + n = 4r^3$). Объем, приходящийся на один атом в структуре, равен $V = V_0r^3/(1 + n/m)$. Для структур на основе плотнейшей упаковки сфер формулы (1)—(3) принимают вид

$$\underline{p}_{i,id} = 1 - \Omega_{Vi}/12, \quad \underline{p}_i^* = [(4r^3 - n_i)/4r^3] - [(1 - \Omega_{Vi}/12)n_i/4r^3], \quad (4)$$

$$\underline{H}_{j,id} = 1 - 0,5\Omega_{Vi}/12, \quad \underline{H}_i^* = 1 - (1 - \Omega_{Vi}/12)n_i/(4r^3 - n_i), \quad (5)$$

$$\Omega_{Vi}/12 > 2n_i/(4r^3 + n_i). \quad (6)$$

Структуры с изолированными вакансиями. Одиночные вакансии могут располагаться в вершинах или центрах граней ГЦК ячейки, либо могут занимать обе эти позиции. В последнем случае симметрия вакансионной подрешетки может совпадать с симметрией бездефектной структуры. Таким образом, существуют три структурные серии вакансионных соединений со стехиометрией A_mV_n , где $n = 1, 3$ и 4 соответственно. Структурные свойства таких фаз описываются выражениями $m = 4r^3 - n$, $V = V_0[1 + 4r^3/(4r^3 - n)]$, $\Omega = 12[1 - 4r^3/(4r^3 - n)]$.

Так как для изолированных вакансий $\Omega_{Vi} = 0$, из выражений (4) видно, что графики зависимости $\underline{H}(\underline{p})$ для таких структур пересекаются в точке спинодали идеальной структуры с координатами $(1, 1)$, но при этом $\underline{p}_i^* < 1$ и $\underline{H}_i^* < 1$. Следовательно, условие (6) не выполняется, т.е. любая структура этого класса при 0 К менее стабильна, чем идеальная при любом отрицательном давлении.

Структуры с бивакансиями. Простейший вакансионный кластер состоит из двух вакансий. Существует много способов построения кубических или тетрагональных структур с такими кластерами. Ограничимся рассмотрением трех структурных серий с бивакансиями, которые описываются формулами A_mV_2 , A_mV_6 и A_mV_8 . Так как в этом случае $\Omega_{Vi} = 1$, получаем $\underline{p}_{i,id} = 11/12$ для всех трех серий. Следовательно, графики зависимости $\underline{H}_j(\underline{p})$ для всех структур с бивакансиями образуют пучок прямых, пересекающихся в этой точке. Условие стабильности для первой серии принимает вид $r \geq 3$, для остальных серий $r \geq 4$. Поэтому стабильная структура с максимальной концентрацией бивакансий описывается формулой $A_{248}V_8 = A_{31}V$.

Структуры с вакансионными кластерами. Множество трехмерных структур можно построить укладкой рассмотренных в [9, 10] сеток с вакансионными кластерами. Так, рассматриваемые в настоящей работе структуры можно представить в виде упаковок 3^6 или 4^4 сеток, ато-

мы А или вакансии расположены в узлах этих сеток, в центрах ячеек или в середине их ребер. В сетках присутствуют вакансии или двумерные вакансионные кластеры, в результате их объединения при складывании сеток образуются трехмерные кластеры. Мы ограничимся рассмотрением простейших решеток, в которых вакансионные кластеры имеют вид ограненных пор в кристаллической матрице, центры кластеров находятся в узлах решетки с кубической симметрией. Если поры огранены правильными многоугольниками, расположенными в плоскостях $\{001\}$ и $\{111\}$, они имеют вид кубов 4^6 , тетраэдров 3^4 , октаэдров 3^8 и кубооктаэдров $3^8 4^6$, изоморфных координационному многограннику КЧ 12 в ГЦК структуре [11, 12]. Рассмотрим закономерности построения кубических структур с такими кластерами. Выделим в ГЦК решетке кубическую подрешетку с параметром $a = a_0 r$. Центры кластеров могут размещаться только в вершинах таких ячеек, в центрах их граней, либо образовывать ГЦК подрешетку. Для этих структурных серий элементарная ячейка включает один, три или четыре кластера.

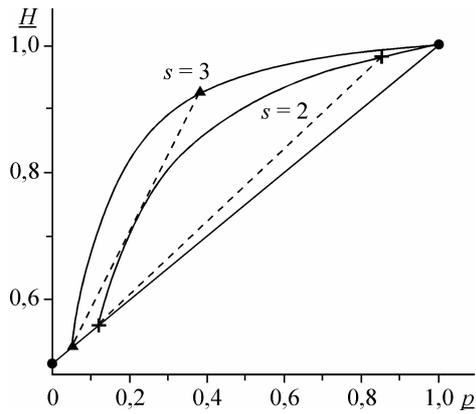
Пусть, например, кластеры в виде кубического фрагмента ГЦК решетки расположены в вершинах кубических ячеек. В минимальном по размеру кластере V_{14} вакансии занимают вершины и центры граней куба. Простейшая структура с такими кластерами описывается формулой $A_{18}V_{14}$, в ней вакансионные кластеры V_{14} разделены тремя взаимно перпендикулярными сетками 4^4 , узлы которых заняты атомами А. Для этой структуры $\Omega_{Vi} = 5,143$, $p_{i,id} = 0,571$, $p_i^* = 0,313$, т.е. при $p_{i,id} > p_i^*$ структура нестабильна по отношению к идеальной. Для образования стабильной структуры необходимо уменьшить концентрацию кластеров, увеличивая величину r . Из неравенства (6) получаем, что структуры с такими кластерами стабильны при $r \geq 3$. Рассмотрим общий случай, для чего выделим фрагмент ГЦК решетки, на ребре которого размещается s узлов, и заменим все атомы А этого фрагмента на вакансии. Количество вакансий в полученном кластере равно $n = s^3 + 3s(s-1)^2$, из которых в вершине куба находится $n_v = 8$ вакансий, $n_e = 12(s-2)$ вакансий будут расположены на его ребрах, $n_f = 6[(s-1)^2 + (s-2)^2]$ — на гранях и $n_w = (s-2)^3 + 3(s-1)^2(s-2)$ — внутри кластера. Из структуры кластера легко определить, что вакансия в его вершине контактирует с тремя другими вакансиями, для вакансии, принадлежащей ребру, число соседних вакансий равно пяти и т.д., поэтому $\Omega_V = (3n_v + 5n_e + 8n_f + 12n_w)/n$. Тогда среднее КЧ атома А можно определить из выражения $\Omega = 12 - (12 - \Omega_V)n/m$ (см. [9]), т.е. $\Omega = 12 - (4s^2 + s + 2)/m$. Если общее число узлов в элементарной ячейке равно $4r^3$, то $m = 4r^3 - n$. Условие стабильности этой серии структур определяется неравенством $r \geq 3$.

Минимальный по размеру кластер в виде кубооктаэдра V_{13} образован из центральной вакансии и 12 ее ближайших соседей, расположенных в вершинах этого полиэдра. Вдоль ребра такого кластера расположено две вакансии ($s = 2$). Если на ребре находится s вакансий (s — четное число), то $n = (1/3)(10s^3 - 15s^2 + 11s - 3)$, $n_v = 12$, $n_e = 24(s-2)$, $n_{f3} = 4(s-2)(s-3)$, $n_{f4} = 6(s-2)^2$, $n_w = (1/3)(10s^3 - 45s^2 + 71s - 39)$. Поэтому $\Omega_V = (5n_v + 7n_e + 9n_{f3} + 8n_{f4} + 12n_w)/n$. Структуры с такими кластерами имеют область стабильности по отношению к идеальной структуре при соблюдении неравенств $r \geq 3$ при $s = 2$, $r \geq 5$ при $s = 4$, $r \geq 8$ при $s = 6$.

Структура $A_m V_n$ с тетраэдрическими кластерами описывается следующими формулами: $n = (1/6)s(s+1)(s+2)$, $n_v = 4$, $n_e = 6(s-2)$, $n_f = 2(s-2)(s-3)$, $n_w = (1/6)(s-4)(s-3)(s-2)$, $\Omega_V = (3n_v + 6n_e + 9n_f + 12n_w)/n$. Условие стабильности для структур этой серии имеет вид $r \geq 3$ при $s = 2$ и 3, $r \geq 4$ при $s = 4$.

Грани октаэдрического кластера представляют собой равносторонние треугольники, расположенные в плоскостях (001) решетки. Вдоль ребра октаэдра размещено нечетное количество вакансий ($s = 3, 5, \dots$). Кластер образован из $n = s(2s^2 + 1)/3$ вакансий, из которых $n_v = 6$ вакансий расположены в его вершинах, $n_e = 12(s-2)$ — на ребрах, $n_f = 2(s-2)(s-3)$ — на гранях, и $n_w = (s-1)(2s^2 - 4s + 3)/3$ — внутри кластера. В этом случае $\Omega_V = (4n_v + 7n_e + 9n_f + 12n_w)/n$. Представители этой структурной серии стабильны при отрицательных давлениях, если $r \geq 3$ при $s = 3$, $r \geq 4$ при $s = 5$, $r \geq 6$ при $s = 7$.

Аналогичным образом нетрудно рассмотреть более сложные подрешетки из вакансионных кластеров в ГЦК решетке.



Зависимость $\underline{H}(p)$ для двух структур на основе ГЦК упаковки сфер.

Структуры содержат кубические вакансионные кластеры размером $s = 2$ и 3 , расположенные в узлах кубической подрешетки при $r = 3$ (обозначения в тексте). Показаны области стабильности структур с такими кластерами, каждая из которых включает в себя зависимость $\underline{H}(p)$ для всех структур с кластерами данного размера

Результаты расчетов зависимости $\underline{H}(p)$ для множества структур с одинаковыми кластерами показывают, что все ее значения, отвечающие стабильным структурам, лежат внутри сегмента, ограниченного снизу зависимостью $\underline{H}(p)$ для идеальной структуры $\underline{H}_{id} = 0,5(1 + p)^*$, и сверху кривой, на которой расположены спинодальные точки для этих структур. В качестве примера рассмотрим серию структур с кубическими кластерами в виде кубического фрагмента ГЦК решетки, расположенными в вершинах кубических ячеек. В этом случае $n = s^3 + 3s(s - 1)^2$, $m = 4r^3 - n$, $\Omega = 12 - (4s^2 + s + 2)/m$, $\underline{H}^* = H_i^*/H_{id}^* = \Omega_i/\Omega_{id} = [1 - (4s^2 + s + 2)/12m]$. Отсюда $m = (4s^2 + s + 2)/12(1 - \underline{H}^*)$. Подставляя m в формулу $\underline{H}^* = (1 + n/m)p^*$ из статьи [9], получаем: $\underline{H}^* = [1 + f(1 - \underline{H}^*)]p^*$, где $f = 12n/(4s^2 + s + 2)$. Отсюда: $\underline{H}^* = p^*(1 + f)/(1 + p^*f)$. Нетрудно показать, что линии, ограничивающие область стабильности рассматриваемого класса структур, пересекаются при значениях $p^* = 1$ и $p^* = 1/f$. Результат расчета областей стабильности при $s = 2$ и 3 приведен на рисунке. Видно, что область устойчивости структур с более крупными кластерами включает в себя область устойчивости структур с более мелкими кластерами. Здесь же приведены отрезки, показывающие зависимость $\underline{H}(p)$ для двух конкретных структур с этими же величинами параметра s , при $r = 3$.

Структуры с вакансионными каналами. В [9] было показано, что отрицательное давление может стабилизировать структуры, в которых вакансии объединены в сетку каналов, пронизывающих кубическую структуру с КЧ 6. Поэтому представляют интерес параметры таких структур, построенных на основе плотнейших упаковок сфер. Одна из простых структур подобного типа представляет собой ГЦК структуру, в которую вставлена алмазоподобная подрешетка из вакансий. В узлах этой подрешетки находятся тетраэдрические кластеры, которые соединены каналами с треугольным сечением. Примем, что ребро такого кластера и, соответственно, сторона треугольного сечения канала содержат s вакансий, тогда как в длину канала укладывается l вакансий. Можно показать, что в этом случае $1/4$ большой диагонали элементарной ячейки такой структуры составит величину $(s + l)h$, где $h = 2R\sqrt{6}/3$ — толщина плотноупакованного слоя. Поэтому параметр элементарной ячейки a связан с этими величинами соотношением $(s + l)h = a\sqrt{3}/4$. Элементарная ячейка содержит 8 кластеров в позициях, соответствующих позициям атомов в алмазной решетке, соединенных 16-ю каналами. Каждый кластер состоит из $s(s + 1)(s + 2)/6$ вакансий, а канал из $0,5ls(s + 1)$ вакансий. Таким образом, элементарная ячейка содержит $n = 4s(s + 1)(s + 2)/3 + 8ls(s + 1)$ вакансий. При этом число узлов ячейки $n_{oi} = 4[4(s + l)/3]^3 = 256(s + l)^3/27$. Нетрудно видеть, что величина $s + l$ должна быть кратна трем. Здесь $\Omega_V = 12 - [192 + 192(s - 2) + 336l + 48l(s - 2)]/n$. Подставив эти выражения в неравенство (3), можно найти область значений l и s , при которых структура с сеткой вакансионных каналов стабильнее ГЦК структуры в некотором интервале отрицательных давлений. К таким структурам относятся, например, структуры с $l = 9$ и $s = 3$ и 6 .

СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ОЦК УПАКОВКИ СФЕР

Для завершения анализа структур с кубическими вакансионными подрешетками на основе плотных упаковок сфер целесообразно кратко рассмотреть структуры на основе ОЦК решетки. Для бездефектной структуры $n_0 = 2$, $a_0 = 4R/\sqrt{3}$, $V_0 = 0,5a_0^3$, $\Omega_{id} = 8$. Дефектная структура, отве-

* Это соотношение легко получить из выражений (1)—(3) работы [9].

чающая вакансионному соединению $A_m V_n$, описывается характеристиками $n_0 = m + n = 2r^3$, $a = a_0 r$, $= 4R/\sqrt{3}$, $V = V_0 r^3/(1 + n/m)$. Для рассматриваемых структур справедливы соотношения

$$p_{i,\text{id}} = 1 - \Omega_{Vi}/8, \quad p_i^* = [(2r^3 - n_i)/2r^3] - [(1 - \Omega_{Vi}/8)n_i/2r^3], \quad (7)$$

$$\underline{H}_{i,\text{id}} = 1 - 0,5\Omega_{Vi}/8, \quad \underline{H}_i^* = 1 - (1 - \Omega_{Vi}/8)n_i/(2r_i^3 - n_i), \quad (8)$$

$$\Omega_{Vi}/8 > 2n_i/(2r_i^3 + n_i). \quad (9)$$

Одиночные вакансии могут располагаться в центре ячейки с параметром a или одновременно занимать ее центр и вершины, образуя соединения $A_m V$ и $A_m V_2$. Из формул (7) видно, что структуры с одиночными вакансиями, для которых $\Omega_{Vi} = 0$, в области отрицательных давлений не стабильны по отношению к идеальной структуре.

Если записать формулы соединений с подрешетками из бивакансий в виде $A_m V_2$ и $A_m V_4$, для которых $\Omega_{Vi} = 1$, из (9) находим, что структуры первого ряда в некотором интервале отрицательных давлений стабильнее идеальной структуры при $r \geq 3$, а структуры второго ряда — при $r \geq 4$. Графики зависимости $\underline{H}(p)$ для структур с бивакансиями образуют пучок прямых, пересекающихся при $p_{i,\text{id}} = 9/8$.

Рассмотрим простейший кубический вакансионный кластер V_9 в форме элементарной ячейки ОЦК решетки, для которого $\Omega_V = 1,778$. Кластер большего размера, построенный из s^3 таких элементов ($s \geq 3$), описывается соотношениями $n = s^3 + (s - 1)^3$, $n_v = 8$, $n_e = 12(s - 2)$, $n_f = 6(s - 2)^2$, $n_w = (s - 1)^3 + (s - 2)^3$. Условие устойчивости структуры с такими кластерами, расположенными в вершинах ячейки с параметром a , определяется неравенствами: при $s = 3$ $r \geq 4$, при $s = 4$ $r \geq 5$, при $s = 5$ $r \geq 6$. Если кластеры расположены в вершинах и центрах ячеек, аналогичные неравенства имеют вид: при $s = 3$ $r \geq 5$, при $s = 4$ $r \geq 6$, при $s = 5$ $r \geq 8$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируем наиболее важные особенности поведения регулярных структур, образованных из атомов с контактным потенциалом взаимодействия и вакансий в области отрицательных давлений, полученные в настоящей работе и ранее [9, 10].

1. Рассмотрены регулярные структуры с вакансиями, построенные на основе основных базовых решеток: примитивной кубической, ОЦК, ГЦК и ГПУ. В регулярных структурах концентрация вакансий изменяется дискретно, и такие дефектные структуры удобно рассматривать как "вакансионные соединения" состава $A_m V_n$. Если параметр базовой решетки равен a_0 , то параметр решетки такого соединения равен $a = r a_0$, где r — целое число.

2. На основе любой из базовых решеток можно построить три класса структур с вакансионными подрешетками: i) подрешетка образована из единичных вакансий, ii) подрешетка построена из бивакансий или вакансионных кластеров, возможные формы которых определяются симметрией бездефектной упаковки сфер, iii) вакансии образуют систему каналов, параллельных или перпендикулярных плотноупакованным плоскостям бездефектной решетки. Такие каналы могут объединяться в пространственную сеть, в ее узлах расположены кластеры, а каналы направлены вдоль ее ребер.

3. Группа симметрии вакансионной подрешетки совпадает с группой симметрии базовой решетки или является ее подгруппой. Одиночные вакансии могут занимать вершины элементарной ячейки, ее центр или центры ее граней. Объединение вариантов размещения вакансий по этим позициям образует структурную серию вакансионных подрешеток. Аналогично образуются серии структур с кластерами заданной формы. Изменяя размеры кластера при сохранении его формы или расстояние между кластерами в решетке, можно построить множество структурных рядов, принадлежащих данной структурной серии. Таким же образом можно получить структурные серии и структурные ряды для решеток, в которых вакансии объединены в каналы или образуют трехмерную сеть.

4. Для любой структуры существует предельная величина отрицательного давления p^* , при котором структура теряет механическую устойчивость. Для рассмотренных нами бездефектных структур с элементарными ячейками примитивный куб, ОЦК, ГЦК и ГПУ, в которых атомы

взаимодействуют только с ближайшими соседями, значения предельного отрицательного давления при 0 К определяются выражением $p_{id}^* = -b\varepsilon/R$, где b равно 0,375, 0,649, 1,061, 1,061 соответственно. Сравнение зависимости энтальпии от давления для этих структур $H_{id}(p)$ показывает, что всестороннее растяжение не приводит к фазовым переходам между ними, в области отрицательных давлений наиболее стабильны ГЦК и ГПУ структуры.

5. Интервал давлений в области $p < 0$, в котором существует дефектная структура, меньше такого интервала для соответствующей базисной структуры, т.е. $p_{id}^* < p_i^*$. Так как присутствие вакансий уменьшает среднее КЧ атома в решетке, т.е. увеличивает ее энергию и мольный объем, прямые $H(p)$, описывающие зависимость энтальпии от давления для дефектной и бездефектной структуры, обязательно пересекаются в точке $p_{i,id} < 0$. Если для i -й структуры выполняется неравенство $p_{i,id} > p_i^*$, эта структура стабильнее идеальной в интервале давлений $p_{i,id} < p < 0$. Зависимости $H(p)$ для структур с одинаковыми вакансионными кластерами, но разной их концентрацией в решетке описываются пучком прямых, пересекающихся в одной точке при $p = p_{i,id}$. Эта точка лежит на прямой $H(p)$ для идеальной структуры. Для структур с вакансионными каналами такая закономерность не соблюдается.

6. Любая структура с подрешеткой одиночных вакансий менее стабильна, чем исходная бездефектная структура во всей области отрицательных давлений. С другой стороны, для любой из бездефектных структур при заданном отрицательном давлении существует множество структур с подрешеткой из вакансионных кластеров или каналов, которые в некотором интервале давлений стабильнее идеальной структуры. Область стабильности структур с кластерами заданного размера в координатах p — H включает в себя области стабильности всех структур с кластерами меньшего размера.

7. Стабильность структуры зависит не только от числа вакансий в кластере, но от его формы. Для иллюстрации рассмотрим примитивную кубическую решетку (КЧ 6 [9]).

Нетрудно показать, что в кубических структурах, содержащих кластеры вакансий в форме прямоугольного параллелепипеда с параметрами a, b, c , такими, что $n = abc$, $\Omega = 6 - 2(ab + ac + bc)/m$. Очевидно, что величина $n = abc$ пропорциональна объему кластера, а $2(ab + ac + bc)$ — его поверхности S_k . Пусть $S_k = 2k(ab + ac + bc)$, тогда $\Omega_i = 6 - S_k/(km)$. Для анализа влияния величины поверхности кластера на устойчивость структуры подставим выражение $\Omega = 6 - S_k/(km)$ в уравнение (10) статьи [9] и получим условие устойчивости в виде

$$[1 - S_k/(6km)](m + 2n)/(m + n) > 1.$$

Это соотношение можно переписать следующим образом:

$$x/(1+x) > S_k/(6km),$$

где x — мольная доля вакансий. Все параметры, кроме S_k , здесь можно считать постоянными. Из этого соотношения можно сделать вывод, что увеличение поверхности кластера, при прочих равных условиях, приводит к снижению устойчивости соответствующей структуры. Характер уменьшения устойчивости можно видеть из соотношений:

$$H^*/H_{id}^* = 1 - S_k/(6km); \quad p^*/p_{id}^* = [1 - S_k/(6km)]m/(m + n).$$

Таким образом, указанные приведенные величины уменьшаются прямо пропорционально увеличению площади поверхности кластера.

8. Для сравнения стабильности структур удобно использовать приведенные координаты $\underline{H} = H/H_{id}^*$ и $\underline{p} = p/p_{id}^*$, так как в этом случае нет необходимости задавать конкретные параметры потенциала межатомного взаимодействия, использованного в настоящей серии работ.

9. Для каждой серии структур с одинаковыми кластерами существует предельная концентрация кластеров, при превышении которой структура теряет стабильность. Максимальная доля вакансий в решетке определяется соотношением $x_{max} = 0,5m_i(p_{id}^*/p_{i,id} - 1)/[1 + 0,5m_i(p_{id}^*/p_{i,id} - 1)]$, где $x = n/(m + n)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank F.C., Kasper J.S. // Acta Crystallogr. – 1958. – **11**. – P. 184.
2. Frank F.C., Kasper J.S. // Ibid. – 1959. – **12**. – P. 483.
3. Солодовников С.Ф. Проблема кристаллохимического дизайна сверхпроводящих оксидов. // Препр. 90-23, ИНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1990.
4. Косяков В.И. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 671 – 680.
5. Косяков В.И. // Там же. – 2003. – **44**, № 1. – С. 127 – 135.
6. Косяков В.И. // Там же. – № 3. – С. 932 – 944.
7. Zhang H., Wang X., Zhang K., Teo B.K. // J. Solid State Chem. – 2000. – **152**, N 1b. – P. 191.
8. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Докл. РАН. – 2001. – **376**, № 6. – С. 782.
9. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 3. – С. 468.
10. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – **2**, № 2. – С. 74.
11. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. – М.: Мир, 1977.
12. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. – М.: Наука, 1977.