

01;05

## Об изменении знака у энтропии образования вакансии в кристалле

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
Махачкала

E-mail: mahmag@iwt.ru

Поступило в Редакцию 6 августа 2007 г.

Показано, что энтропия образования вакансии в кристалле возрастает с температурой, переходя при определенной температуре из области отрицательных значений в положительную область. Изучены физические причины такой смены знака у энтропии образования вакансии. Получено условие положительности энтропии образования вакансии. Показано, что при плавлении металлов энтропия образования вакансии положительна, т.е. образующиеся вакансии приводят к „разупорядочению кристалла“, переводя его в менее устойчивое состояние, и к облегчению создания новых вакансий.

PACS: 61.72.Bb, 61.72.Ji

Сложилось мнение, что возникновение вакансии ведет к росту беспорядка в кристалле, и энтропия образования вакансии ( $s_v$ ) всегда положительна [1,2]. Вместе с тем, как показывают экспериментальные [3,4] и теоретические [5,6] результаты, при низких температурах  $s_v < 0$ . Отсюда следует, что образующаяся при низких температурах вакансия приводит к „упорядочению“ кристалла. Причем еще в [7] было показано, что  $s_v < 0$  не противоречит никаким термодинамическим условиям образования вакансии. Объяснению природы смены знака у функции  $s_v(T)$  с ростом температуры  $T$  и посвящена данная работа.

Как показано в [5,6], вероятность обнаружить вакансию в структуре из  $N + N_v$  ячеек, где  $N_d$  атомов находится в делокализованном состоянии, определяется выражением:

$$\phi = N_v / (N + N_v) = 1 - \operatorname{erf}[(E_v / k_b T)^{1/2}], \quad (1)$$

где  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $E_v$  — энергия создания вакансии в решеточной структуре:

$$E_v = E_L / \{1 + x[(C_D E_L / k_b T) - 1]\}, \quad C_D = 4k_3 / 3k_y^{2/3}, \quad (2)$$

$$E_L = (f_y m / k_3) (3ck_b \Theta / 8\hbar)^2.$$

Здесь  $k_3$  — первое координационное число,  $k_y$  — коэффициент упаковки структуры из  $N + N_v$  ячеек,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m$  — масса атома,  $\Theta$  — температура Дебая,

$$f_y = (2/y)[1 - \exp(-y)] / [1 + \exp(-y)], \quad y = 3\Theta / 4T. \quad (3)$$

В выражении (2) учтено, что часть из  $N$  атомов делокализованы:  $x = N_d / N$  — доля атомов, находящихся в делокализованном состоянии, которая имеет вид неполной гамма-функции:

$$x = (2/\pi^{1/2}) \int_{E_d/k_b T}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt$$

$$= 2(E_d/\pi k_b T)^{1/2} \exp(-E_d/k_b T) + 1 - \operatorname{erf}[(E_d/k_b T)^{1/2}], \quad (4)$$

где  $E_d$  — энергия, необходимая для делокализации атома в решетке [6]:

$$E_d = C_{ld} E_L, \quad C_{ld} = 3k_3 / 2\pi^2 k_y^{2/3} = (9/8 \pi^2) C_D. \quad (5)$$

Выражения для термодинамических параметров образования вакансий, основанные на формулах равновесной термодинамики, имеют вид [5,6]:

$$g_v = -k_b T \ln(\phi) = E_v [1 + (k_b T / 2E_v) \ln(\pi E_v / k_b T)],$$

$$h_v = -[\partial \ln(\phi) / \partial (1/k_b T)]_P$$

$$= k_b T \phi_E \{1 - t_y + \eta(2 - t_y) + \alpha_P T [(2 - t_y)\gamma - (2/3)]\}, \quad (6)$$

$$s_v / k_b = -(1/k_b) (\partial g_v / \partial T)_P = (h_v - g_v) / k_b T$$

$$= \phi_E \{1 - t_y + \eta(2 - t_y) + \alpha_P T [(2 - t_y)\gamma - (2/3)]\}$$

$$- (E_v / k_b T) [1 + (k_b T / 2E_v) \ln(\pi E_v / k_b T)],$$

$$v_v / v_a = (1/v_a) (\partial g_v / \partial P)_T = \phi_E k_b T [(2 - t_y)\gamma - (2/3)] / (B_T v_a).$$

Здесь  $g_v$ ,  $h_v$ ,  $s_v$ ,  $v_v$  — термодинамический потенциал (или свободная энергия Гиббса), энтальпия, энтропия, объем образования вакансии,  $P$  и  $V$  — давление и объем кристалла,  $\alpha_p$  — изобарический коэффициент теплового расширения,  $B_T$  — изотермический модуль упругости,  $\gamma = -[\partial \ln(\Theta)/\partial \ln(V)]_T$  — параметр Грюнайзена,  $v_a = k_y V/N$  — объем атома в кристалле,

$$\eta = -[\partial \ln(\Theta)/\partial \ln(T)]v,$$

$$t_y = -\partial \ln(f_y)/\partial \ln(y) = 1 - \{2y \exp(-y)/[1 - \exp(-2y)]\},$$

$$\phi_E = (E_v/k_b T) [1 + (x C_D E_v/k_b T)(E_d/k_b T) G_d],$$

$$G_d = 1 - (k_b T/C_D E_L) - (k_b T/E_d). \quad (7)$$

Из выражений (2), (6) и (7) видно, что учет делокализации атомов (т.е. функции  $x$ ) уменьшает величины  $E_v$  и  $g_v$  и увеличивает значения  $h_v$ ,  $s_v$  и  $v_v/v_a$ . Это связано с тем, что энергии, необходимой для изобарического создания вакансии, при учете делокализации атомов необходимо больше, ибо часть энергии идет на делокализацию атомов.

В случае  $E_L \gg k_b T$  (что всегда выполняется для твердой фазы вплоть до температуры плавления) выражения (1) и (4) можно с хорошей точностью заменить экспоненциальной аррениусовой зависимостью вида

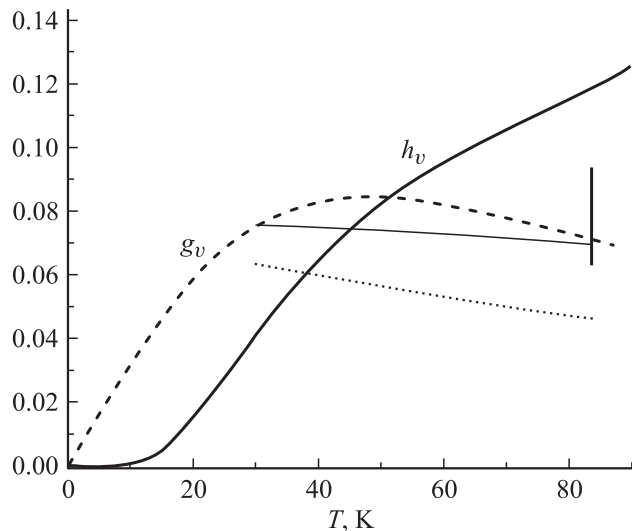
$$\phi \cong (k_b T/\pi E_v)^{1/2} \exp(-E_v/k_b T), \quad x \cong 2(E_d/\pi k_b T)^{1/2} \exp(-E_d/k_b T). \quad (8)$$

Как показали расчеты (в частности, для аргона (рис. 1–3), а для алмаза графики в [6]), функции  $h_v$ ,  $s_v$  и  $v_v$  растут при изобарическом нагреве кристалла, причем величины  $h_v$  и  $v_v$  всегда положительны, возрастая от нуля при  $T = 0$  К [5]. Но функция  $g_v(T)$  возрастает от нуля до максимума при  $T_{s=0}$ , после чего уменьшается (рис. 1). Поэтому при  $T_{s=0}$  энтропия образования вакансии меняет знак (рис. 2). Как видно из (6),  $s_v \geq 0$  при выполнении условия

$$[1 + (x C_D E_v/k_b T)(E_d/k_b T) G_d] \{1 - t_y + \eta(2 - t_y) + \alpha_p T[(2 - t_y)\gamma - (2/3)]\} \geq 1 + (k_b T/2E_v) \ln(\pi E_v/k_b T). \quad (9)$$

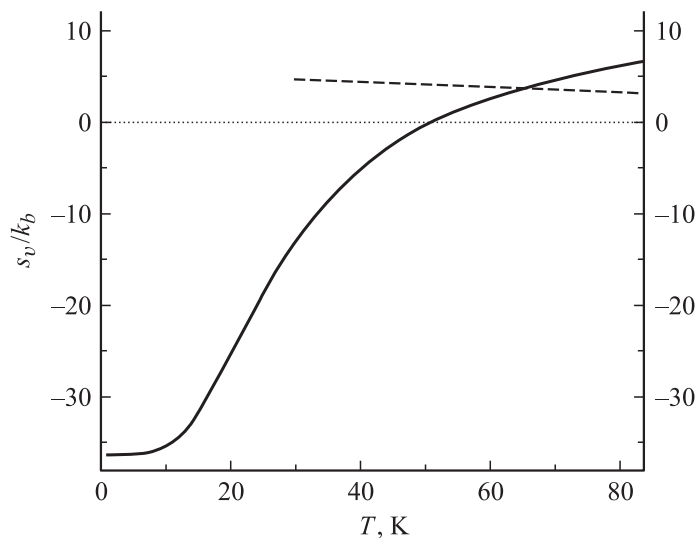
Так как для кристалла при температурах ниже плавления выполняется  $G_d \cong 1$ ,  $E_v \cong E_L$ ,  $(x C_D E_v/k_b T)(E_d/k_b T) \ll 1$ , то (9) можно преобразовать к виду

$$\alpha_p T[(2 - t_y)\gamma - (2/3)] - t_y + \eta(2 - t_y) \geq (k_b T/2E_L) \ln(\pi E_L/k_b T). \quad (10)$$



**Рис. 1.** Зависимость  $g_v(T)$  — пунктир и  $h_v(T)$  — сплошные линии образования вакансий (eV) при изобарическом ( $P = 0$ ) нагреве аргона. Толстые линии — результаты расчетов при использовании формул (6). Тонкие линии — получены В.И. Зубовым квазиклассическим улучшенным несимметризованным методом самосогласованного поля с учетом ангармонизма до четвертого порядка [8,9]. Вертикальная толстая линия показывает точность экспериментальной оценки энтальпии образования вакансии в тройной точке аргона:  $0.062\text{--}0.093$  eV [8]. Функция  $g_v(T)$  имеет максимум при  $T_{g(\max)} \cong 51$  K,  $g_{v(\max)} \cong 0.084$  eV = 974.74 K.

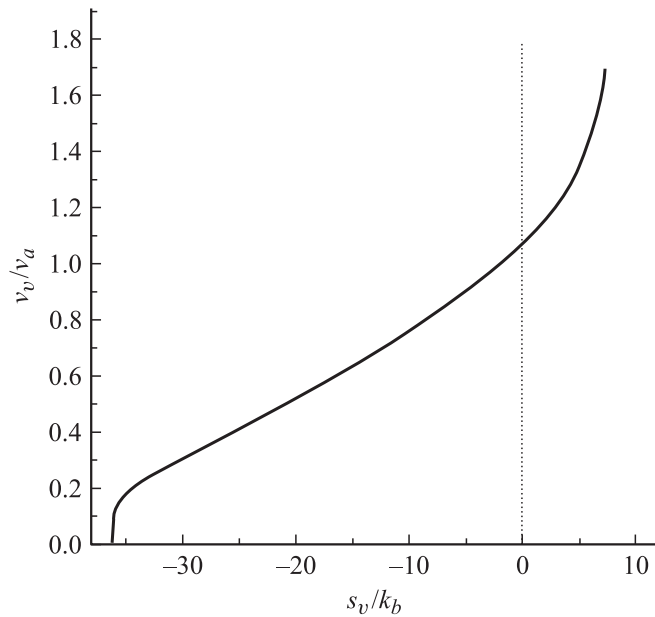
При  $T \rightarrow 0$  K имеем  $\alpha_p \sim T^3$  и, как показано в [5],  $\eta = 0$ ,  $t_y = 1$ ,  $E_L \sim T$ ,  $E_L/k_bT \rightarrow M_v > 1$ . Поэтому правая часть неравенства (10) стремится к конечной положительной величине, в то время как левая часть (10) при  $T \rightarrow 0$  K стремится к  $-1$ . Поэтому при низких температурах энтропия образования вакансии будет отрицательной. В точке  $s_v = 0$  функция  $g_v(T)$  достигает максимума, в котором выполняется:  $g_v(T_{s=0}) = h_v(T_{s=0})$ . При этом величина относительного объема образования вакансии  $v_v/v_a$  достигает некой критической величины (рис. 3), начиная с которой образующиеся вакансии будут „разупорядочивать“ кристалл. Для аргона при  $s_v = 0$  имеем  $v_v/v_a = 1.065$ . Для алмаза



**Рис. 2.** Зависимость энтропии образования вакансий от температуры при изобарическом нагреве аргона. Сплошная линия — результаты расчетов при использовании формул (6). Пунктирная линия получена В.И. Зубовым [8,9]. Точность экспериментальной оценки данного параметра в тройной точке аргона лежит в интервале 0–4 [8]. Ниже  $T_{s=0} \cong 51$  К функция  $s_v(T)$  переходит в отрицательную область, где выполняется  $h_v < g_v$ .

$s_v = 0$  при  $v_v/v_a \cong 0.791$  [6]. Причем рост функции  $v_v/v_a$  с увеличением  $s_v$  после  $s_v = 0$  заметно возрастает (рис. 3). Отметим, что  $s_v < 0$  при  $T < T_{s=0}$  обусловлено только термодинамическими причинами, но не „ферромагнитной поляризацией ядерных спинов вокруг вакансии“, как это предполагалось в работе I. Iwasa [4], где экспериментально изучались кристаллы гелия и было получено:  $s_v < 0$ .

Так как при  $0 < T < T_{s=0}$  функция  $s_v(T)$  имеет отрицательное значение, то здесь при изобарическом образовании в кристалле вакансии происходит выделение тепла, равного  $Ts_v$ . Это согласуется с выводом, полученным еще Андреевым и Лифшицем в [10]: при  $T = 0$  К кристаллу энергетически выгоднее перейти в состояние, в котором часть узлов решетки вакантна. Отметим, что свойство это не прерогатива только лишь квантовых кристаллов. Оно присуще всем веществам, но наиболее



**Рис. 3.** Зависимость относительного объема образования вакансии от энтропии образования вакансии при изобарическом нагреве аргона. Сплошная линия — результаты расчетов при использовании формул (6). При  $s_v = 0$  имеем  $v_v/v_a = 1.065$ .

заметно оно проявляется у кристаллов  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ , ввиду относительно большой амплитуды „нулевых колебаний“ у атомов данных веществ.

При высоких температурах ( $T \gg \Theta$ ) выполняется:  $\eta \cong 0$ ,  $f_y \cong 1$ ,  $t_y \cong 0$ . Тогда из (10) получим условие, при котором выполняется:  $s_v \geq 0$ :

$$\alpha_p T [\gamma - (1/3)] \geq (k_b T / 4E_L) \ln(\pi E_L / k_b T). \quad (11)$$

При  $T > T_{s=0}$  тепловое расширение и величина  $v_v/v_a$  достигают такой величины, что большая часть сообщаемой при изобарическом нагреве энергии идет на расширение решетки, что ведет к уменьшению функции  $g_v(T)$  и к  $s_v > 0$ . Возникающие в этих условиях вакансии приводят к „разупорядочению“ кристалла и переводу его в менее стабильное состояние.

Как было замечено в экспериментах, концентрация вакансий в кристаллах различных веществ при плавлении практически постоянна. Например, для металлов получено [11,12]:

$$\phi_s(T_m) = N_v(T_m) / [N + N_v(T_m)] \cong 3.7 \cdot 10^{-3}. \quad (12)$$

Из (8) и (12) легко получить  $E_v/k_b T_m \cong 4.2127$ . Тогда из (11) имеем

$$\alpha_p(T_m) T_m [\gamma - (1/3)] \geq (k_b T_m / 4E_v) \ln(\pi E_v / k_b T_m) \cong 0.1533. \quad (13)$$

Для неорганических веществ получено  $\alpha_p(T_m) T_m \gamma \cong 0.25$  [13, с. 79]. Это указывает на то, что при плавлении металлов должно выполняться  $s_v > 0$ . С другой стороны, для металлов при плавлении наблюдается  $\alpha_p(T_m) T_m = 0.07 \div 0.1$  [14]. Для выполнения (13) должно соблюдаться  $\gamma \geq 1.86 \div 2.52$ . Отсюда следует, что для металлов при плавлении если и может быть отрицательное значение энтропии образования вакансии  $s_v < 0$ , то, вероятнее всего, это может реализоваться только для металлов с малым значением параметра Грюнайзена.

Автор выражает благодарность Д.Н. Кобзаренко, К.Н. Магомедову и З.М. Сурхаевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

## Список литературы

- [1] *Kittel Ч.* Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. М.: Наука, 1978. 792 с. (*Kittel Ch.* Introduction to Solid State Physics. 5<sup>th</sup> ed. N.Y.: J. Wiley and Sons Ltd., 1976.)
- [2] *Волленбергер Г.Й.* // Физическое материаловедение: В 3 т. / Под ред. Р.У. Кана, П.Т. Хаазена. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1987. Т. 3. Гл. 20. С. 5–74. (*Wollenberger H.J.* // Physical Metallurgy / Eds. Cahn R.W., Haasen P. Amsterdam: North-Holland Phys. Publish., 1983.)
- [3] *Granfors P.R., Fraass B.A., Simmons R.O.* // Journal Low Temperature Phys. 1987. V. 67. N 5/6. P. 353–375.
- [4] *Iwasa I.* // Journal of the Physical Society of Japan. 1987. V. 56. N 5. P. 1635–1637.
- [5] *Магомедов М.Н.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 18. С. 36–42.
- [6] *Magomedov M.N.* // Russian Journal of Physical Chemistry. 2006. V. 80. Suppl. 1. P. S140–S151.
- [7] *Varotsos P., Alexopoulos K.* // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1979. V. 12. N 19. C. L761–L764.

- [8] Zubov V.I. // *Physica Status Solidi (b)*. 1980. V. 101. N 1. P. 95–107.
- [9] Zubov V.I., Zubov I.V. // *Physica Status Solidi (b)*. 2006. V. 243. N 12. P. 2711–2718.
- [10] Андреев А.Ф., Лифшиц И.М. // *ЖЭТФ*. 1969. Т. 56. № 6. С. 2057–2068.
- [11] Gorecki T. // *High Temperature–High Pressure*. 1979. V. 11. N 6. P. 683–692.
- [12] Gorecki T. // *High Temperature–High Pressure*. 1983. V. 15. N 1. P. 157–164.
- [13] Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977. 264 с.
- [14] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.