

Вакансии в сильно деформированном кристалле: низкие температуры

© Л.А. Булавин, О.Ю. Актан, Ю.Ф. Забашта

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
03680 Киев, Украина

E-mail: aktan@univ.kievmail.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 апреля 2008 г.)

Показано, что даже при температуре, практически равной абсолютному нулю, равновесная концентрация вакансий может достигать заметной величины. Для этого необходимо, чтобы объемная деформация превысила некоторое критическое значение. Последнее является точкой фазового перехода второго рода.

PACS: 61.72.Bb, 61.72.Qq

1. Введение

Теория вакансий, созданная много лет назад [1–3], до сих пор сохраняет практически свой первоначальный вид [4,5]. Поэтому ее по праву можно называть классической.

Ключевым положением этой теории является утверждение о том, что в равновесии кристалл обязан содержать определенное количество вакансий. Этот факт объясняется тем, что при образовании вакансии наряду с возрастанием энергии происходит увеличение энтропии смешения, вследствие чего минимум общей свободной энергии наблюдается не для идеального кристалла, а для кристалла с вакансиями. Равновесная концентрация вакансий c_E , согласно классической теории, определяется формулой

$$c_E = \exp\left(\frac{S_V}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{U_V + pV_V}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура, p — давление, U_V и S_V — энергия и энтропия образования вакансии, V_V — объем вакансии.

В настоящей работе изучается влияние внешних деформаций на образование равновесных вакансий. Как показано далее, классическая теория вакансий ограничивается малыми деформациями. Здесь нами рассматривается случай больших деформаций.

Для того чтобы изучить влияние внешних деформаций „в чистом виде“, будем считать, что температура кристалла практически равна абсолютному нулю.

Как видно из формулы (1), при $T \approx 0$ равновесных вакансий в кристалле быть не должно. Верен ли этот вывод классической теории для случая больших деформаций? Для ответа на этот вопрос выясним, является ли энергетически выгодным для кристаллов при температурах, близких к абсолютному нулю, под воздействием внешних деформаций содержать некоторое количество вакансий.

2. Расчетная модель сильно деформированного кристалла

Свободную энергию кристалла будем искать в приближении, основанном на модели Изинга.

Используем в наших рассуждениях упомянутую модель в том виде, в каком ее применяют в теории твердых упорядоченных растворов [4].

Традиционно частицей будем называть силовой центр. Это может быть атом или группа атомов.

Пусть вначале кристалл состоит из частиц одного сорта (A). Затем, оставляя частицы сорта A в N_A -узлах решетки, разместим в N_B -узлах частицы другого сорта (B). Предполагается [4], что введение частиц B не искажает решетку. Если обозначить через v_A и v_B объемы, приходящиеся на одну частицу, то следствием предыдущего предположения является равенство

$$v_A = v_B = v, \quad (2)$$

где v — объем элементарной ячейки, и для объема кристалла мы получаем выражение

$$V = v(N_A + N_B). \quad (3)$$

Предполагается также [4], что взаимодействуют только ближайшие соседи. Соответственно энергия кристалла записывается в виде

$$E = E_{AA}N_{AA} + E_{BB}N_{BB} + E_{AB}N_{AB}, \quad (4)$$

где E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} — энергии взаимодействия пар частиц AA , BB и AB , N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} — число этих пар.

Очевидным является равенство

$$N_{AA} + N_{BB} + N_{AB} = \frac{1}{2} z(N_A + N_B), \quad (5)$$

где z — координационное число решетки.

Пусть вакансии — это частицы B модели Изинга, а реальные частицы — это частицы A той же модели. Такую разновидность модели Изинга принято называть решеточным газом [6]. Число вакансий обозначим через n , а число реальных частиц (далее будем называть их просто

частицами) — через N , т. е. произведем переобозначения $N_A \equiv N$, $N_B \equiv n$. Введем также обозначение $c = \frac{n}{N}$ для концентрации вакансий.

Теперь, когда частицами B являются вакансии, очевидно равенства $E_{BB} = E_{AB} = 0$. Поэтому обозначив $E_{AA} = u$, мы можем переписать формулу (4) в виде

$$E = uN_{AA}. \quad (6)$$

3. Энергия сильно деформированного кристалла

Величину c можно приближенно рассматривать как вероятность появления вакансии в узле. Соответственно вероятность появления вакансий в двух соседних узлах окажется порядка c^2 . Будем изучать случай

$$c \ll 1. \quad (7)$$

При этом вероятностью нахождения вакансий в соседних узлах можно пренебречь, записывая это обстоятельство в виде $N_{BB} \ll N_{AB}$, так что формула (5) приобретает вид

$$N_{AA} + N_{AB} = \frac{1}{2}z(N_A + N_B). \quad (8)$$

Поскольку $N_{AB} = nz$, формулу (8) можно переписать в виде

$$N_{AA} = \frac{1}{2}z(N - n). \quad (9)$$

Подставляя выражение (9) в равенство (6), получаем

$$E = \frac{1}{2}Nuz(1 - c). \quad (10)$$

Перепишем в новых обозначениях формулу (3)

$$V = vN(1 + c). \quad (11)$$

Как это видно из формулы (10), благодаря условию (7) энергия кристалла при заданной концентрации вакансий становится не зависящей от взаимного расположения вакансий.

Для облегчения расчета примем, что кристалл обладает простой кубической решеткой. Обозначим через a трансляционный период решетки. Для объема элементарной решетки имеем равенство $v = a^3$, так что формула (11) приобретает вид

$$V = Na^3(1 + c). \quad (12)$$

В качестве отсчетного состояния выберем состояние кристалла, в котором отсутствуют вакансии, а силы, действующие на частицы, равны нулю. Расстояние между частицами в этом случае обозначим через a_0 . Соответственно для объема элементарной ячейки имеем выражение $v_0 = a_0^3$, а для объема кристалла — формулу

$$V_0 = Nv_0 = Na_0^3. \quad (13)$$

Введем в рассмотрение величину, характеризующую деформацию кристалла в целом — относительную объемную деформацию

$$\theta = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (14)$$

а также величину, характеризующую деформацию отдельной связи — степень деформации связи

$$\lambda = \frac{a}{a_0}. \quad (15)$$

Из формул (11)–(15) получаем

$$\lambda = \left(\frac{1 + \theta}{1 + c} \right)^{1/3}. \quad (16)$$

Принимаем для потенциала u АА-связи выражение

$$u = A_1\lambda^{-m} + B_1\lambda^{-q}, \quad (17)$$

где A_1, B_1, m, q — константы.

По ранее введенному определению отсчетного состояния кристалла как состояния кристалла, в котором отсутствуют вакансии и которому соответствует значение $\lambda = 1$, силы, действующие на частицы, должны равняться нулю, что приводит к выражению

$$\frac{dU}{d\lambda}(\lambda = 1) = 0. \quad (18)$$

Введем обозначение

$$u(\lambda = 1) = -\varepsilon, \quad (19)$$

назвав величину ε энергией разрыва АА-связи.

С учетом равенств (18) и (19) выражение (17) приобретает вид

$$u = \varepsilon \left(\frac{q}{m - q} \lambda^{-m} - \frac{m}{m - q} \lambda^{-q} \right). \quad (20)$$

Очевидно, что, выбрав потенциал АА-связи в виде (20), мы тем самым допускаем, что деформация связи λ может принимать большие значения, что соответственно и происходит в сильно деформированном состоянии. В этом отношении уместно, по-видимому, заметить, что в случае малых деформаций потенциал u является квадратичной функцией от переменной $(\lambda - 1)$.

Подставляя формулы (16) и (20) в равенство (10), получаем

$$E = Nw \left[\frac{q}{m - q} \left(\frac{1 + c}{1 + \theta} \right)^{m/3} - \frac{m}{m - q} \left(\frac{1 + c}{1 + \theta} \right)^{q/3} \right] (1 - c), \quad (21)$$

где $w = \varepsilon z/2$ — энергия испарения, приходящаяся на одну частицу.

Благодаря условию (7) множитель $(1 - c)$ в формуле (21) можно заменить выражением $(1 + c)^{-1}$, что позволяет переписать равенство (21) в виде

$$E = \frac{Nw}{m - q} \left[\frac{q}{(1 + \theta)^{m/3}} (1 + c)^{m/3 - 1} - \frac{m}{(1 + \theta)^{q/3}} (1 + c)^{q/3 - 1} \right]. \quad (22)$$

4. Равновесная концентрация вакансий в сильно деформированном кристалле

По своему смыслу величина E , определяемая формулой (22), представляет собой потенциальную энергию частиц, расположенных в своих положениях равновесия. Свободная же энергия кристалла F при $T = 0$ равна, как известно, сумме упомянутой потенциальной энергии и E_0 — свободной энергии нулевых колебаний:

$$F = E + E_0. \quad (23)$$

Согласно формуле (22), величина E является функцией двух переменных: θ и c . После подстановки формулы (22) в сумму (23) то же оказывается справедливым и для величины F :

$$F = F(\theta, c). \quad (24)$$

При фиксированной температуре равновесная свободная энергия F_E должна зависеть, как известно, только от одной переменной, а именно от θ . Следовательно, F — это неравновесная свободная энергия. Величина же F_E — это свободная энергия состояния, соответствующая минимуму функции (24). Соответственно из условия минимума этой функции

$$\left(\frac{\partial F}{\partial c} \right)_{\theta, c=c_E} = 0 \quad (25)$$

определяется равновесная концентрация вакансий

$$c_E = c_E(\theta). \quad (26)$$

Подставляя же равенство (26) в формулу (24), получаем для равновесной свободной энергии выражение

$$F_E(\theta) = F(\theta, c_E(\theta)). \quad (27)$$

Благодаря условию (7) влиянием вакансий на нулевые колебания можно пренебречь, записав вместо формулы (25) равенство

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c} \right)_{\theta, c=c_E} = 0. \quad (28)$$

Подставляя формулу (22) в равенство (28), получаем для зависимости (26) выражение

$$c_E = \begin{cases} 0, & (\theta < \theta_c), \\ \alpha(\theta - \theta_c), & (\theta > \theta_c), \end{cases} \quad (29)$$

в котором коэффициенты α и θ_c определяются равенствами

$$\alpha = \left[\frac{m \left(\frac{q}{3} - 1 \right)}{q \left(\frac{m}{3} - 1 \right)} \right]^{\frac{3}{m-q}}, \quad (30)$$

$$\theta_c = \alpha^{-1} - 1. \quad (31)$$

Для молекулярных кристаллов обычно принимают [7] значения $m = 24$, $n = 6$, что приводит к равенствам $\alpha = 0.911$, $\theta_c = 0.097$.

5. Образование вакансий в сильно деформированных кристаллах — фазовый переход второго рода

Проанализируем поведение функции $F_E(\theta)$, определенной формулой (27), в окрестности точки $\theta = \theta_c$. Используя выражение (23), представим функцию (27) в виде

$$F_E(\theta) = E(\theta, c_E(\theta)) + E_0(\theta). \quad (32)$$

Подставляя формулу (29) в равенство (32), находим

$$F_E(\theta) = \begin{cases} E(\theta, 0) + E_0(\theta), & (\theta < \theta_c), \\ E(\theta, \alpha(\theta - \theta_c)) + E_0(\theta), & (\theta > \theta_c). \end{cases} \quad (33)$$

Для первой производной этой функции получаем выражение

$$\frac{dF_E}{d\theta} = \begin{cases} \frac{\partial E}{\partial \theta_{c=0}} + \frac{dE_0}{d\theta}, & (\theta < \theta_c), \\ \frac{\partial E}{\partial \theta_{c=c_E}} + \frac{\partial E}{\partial c} \frac{dc_E}{d\theta} + \frac{dE_0}{d\theta}, & (\theta > \theta_c). \end{cases} \quad (34)$$

Как видно из последней формулы, производная $\frac{\partial E}{\partial \theta}$ в силу условия (28) является непрерывной во всем интервале переменной θ , включая точку $\theta = \theta_c$.

Для второй производной функции $F_E(\theta)$ с учетом условия (28) имеем выражение

$$\frac{d^2 F_E}{d\theta^2} = \begin{cases} \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_{c=0}^2} + \frac{d^2 E_0}{d\theta^2}, & (\theta < \theta_c), \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_{c=c_E}^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial c^2} \left(\frac{dc_E}{d\theta} \right)^2 + \frac{d^2 E_0}{d\theta^2}, & (\theta > \theta_c). \end{cases} \quad (35)$$

Как видно из формулы (35), в точке $\theta = \theta_c$ вторая производная от свободной энергии претерпевает скачок величиной

$$\Delta \frac{d^2 F_E}{d\theta^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial c^2} \left(\frac{dc_E}{d\theta} \right)^2. \quad (36)$$

Следовательно, точка $\theta = \theta_c$ является точкой фазового перехода второго рода. Как это и должно быть, в точке $\theta = \theta_c$ изменяется симметрия системы: вследствие появления вакансий решетка утрачивает трансляционную симметрию.

6. Природа равновесных вакансий в сильно деформированном кристалле

Как следует из формулы (29), вывод классической теории о том, что при абсолютном нуле температуры в равновесном кристалле вакансий нет, справедлив только для малых деформаций, когда деформация θ меньше критического значения θ_c . Однако при $\theta > \theta_c$ равновесный кристалл даже при абсолютном нуле температуры обязан содержать определенное число вакансий.

Вакансии, появление которых предсказывает формула (29), и вакансии, которые рассматривает классическая теория, имеют различную природу. Как уже упоминалось, появление вторых в равновесии обусловлено увеличением энтропии смещения. Образование же первых связано исключительно с изменением E — потенциальной энергии частиц, расположенных в своих положениях равновесия (если, конечно, пренебречь изменением свободной энергии нулевых колебаний).

Свободная энергия смещения пропорциональна температуре. Поэтому равновесные вакансии классической теории исчезают при $T \rightarrow 0$. Эти обстоятельства позволяют утверждать, что указанные вакансии имеют тепловое происхождение.

Вакансии же, определяемые формулой (29), обладают явно нетепловой природой. Здесь кристалл выступает как чисто механическая система.

Появление при $\theta > \theta_c$ минимума на зависимости (22) энергии E от концентрации вакансий объясняется просто. Дело в том, что при больших деформациях вакансии оказывают двойное влияние на величину энергии. С одной стороны, разрывы связей, сопровождающие возникновение вакансий, приводят к увеличению энергии системы. С другой стороны, формирование вакансий способствует уменьшению растяжения связей, окружающих вакансию, что ведет к уменьшению энергии. Противостояние этих факторов и обуславливает появление минимума на зависимости свободной энергии от концентрации вакансий. Очевидно, что при этом вакансии могут возникать лишь тогда, когда деформация превысит некоторую величину (в нашем случае — это деформация θ_c), достаточную для того, чтобы образование указанных вакансий стало энергетически выгодным.

Исходя из изложенного выше идеальная решетка как механическая система при $\theta = \theta_c$ утрачивает свою устойчивость, и более устойчивой с точки зрения механики становится решетка, содержащая вакансии. Происходит то, что в механике принято называть потерей устойчивости при появлении смежных форм равновесия [8]. Примером такого вида устойчивости может служить Эйлеров стержень. Именно такой вид потери устойчивости тождествен фазовому переходу второго рода.

7. Правомерность использования модели Изинга при расчете энергии сильно деформированного кристалла с вакансиями

Образование вакансии сопровождается двумя процессами: разрывом связей и деформацией области, окружающей вакансию. Соответственно энергию образования вакансии можно представить в виде суммы двух слагаемых: E_1 и E_2 , соответствующих указанным процессам.

Энергия E_1 сосредоточена в участке атомных размеров. Поэтому считают, что первое слагаемое определяется близкодействием. Расчет этого слагаемого должен проводиться на основе квантовой механики.

Второе слагаемое — это энергия поля деформаций, величина которых медленно спадает по мере удаления от вакансии. Это дальнедействующее поле, оказывающее влияние на все атомы системы. Поэтому строгому расчету с использованием квантовой механики это поле не поддается. Нам остается уповать лишь на приближенные оценки второго слагаемого. Таким приближением и является использованная нами модель Изинга.

Конечно же, фазовый переход, описанный в этой работе, не мог бы существовать при преобладании первого слагаемого. Проведенный нами в настоящей работе расчет свидетельствует о том, что порядок указанных вкладов примерно одинаков, что оправдывает применение модели Изинга.

Можно оценить относительные вклады обоих слагаемых, используя также континуальную модель, как это сделано, например, в работе [3]. При таком подходе вакансия рассматривается как полость в сплошной среде, энергия E_1 — как поверхностная энергия полости, а энергия E_2 — как энергия поля упругих деформаций, возникших вследствие образования вакансии. Несмотря на свой грубо приближенный характер, использованный подход позволяет утверждать, что оба слагаемых имеют по крайней мере одинаковый порядок.

Оценки обоих вкладов в энергию, полученные в работе [3], подтверждают правильность нашего вывода об одинаковом порядке вкладов и служат дополнительным аргументом в пользу применения модели Изинга в данном случае.

8. Заключение

Образование вакансий в равновесном сильно деформированном кристалле при температурах, близких к абсолютному нулю, характеризуется следующими особенностями.

1) Вакансии появляются, когда относительная объемная деформация θ превышает некоторое критическое значение θ_c ; для молекулярных кристаллов это значение равно примерно 0.1.

2) Равновесная концентрация вакансий для значений θ , не намного превышающих θ_c , равна примерно разности $\theta - \theta_c$.

3) Возникновение вакансий связано исключительно с изменением энергии системы и обусловлено тем, что идеальная решетка при $\theta = \theta_c$ теряет устойчивость; значение θ_c является точкой фазового перехода второго рода.

Список литературы

- [1] J. Frenkel. *Z. Phys.* **35**, 652 (1926).
- [2] C. Wagner, M. Shottky. *Z. Phys. Chem.* В **11**, 163 (1930).
- [3] И.Я. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. Изд-во АН СССР, М.–Л. (1945). С. 458.
- [4] L.A. Girifalco. *Statistical physics of materials*. Wiley-Interscience Publication John Wiley and Sons, N.Y. ets. (1973). P. 382.
- [5] L. Mihaly, M.C. Martin. *Solid state physics: problems and solutions*. John Wiley and Sons. Inc. (1996). P. 430.
- [6] L.L. Hill. *Statistical Mechanics*. McGraw–Hill Company, N.Y.–Toronto–London (1965). P. 485.
- [7] V.Yu. Bardik, N.P. Malomuzh, K.S. Shakun, V.M. Sysoev. *J. Molecular Liquids* **127**, 1–3, 96 (2006).
- [8] Я.Г. Пановко, И.И. Губанова. *Устойчивость и колебания упругих систем*. Наука, М. (1987). С. 352.