

01.2;06.5

**Упорядочение кристалла дефектами структуры**

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия  
E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 апреля 2022 г.  
В окончательной редакции 25 апреля 2022 г.  
Принято к публикации 2 мая 2022 г.

На основе расчетов параметров активационных процессов для золота показано, что если на создание дефекта (вакансии или диффундирующего атома) требуется энергия, меньшая определенного значения ( $h_i < h_{si}$ ), или возникающий дефект имеет объем меньше определенной величины ( $v_i < v_{si}$ ), то такой дефект имеет отрицательную энтропию, т.е. этот дефект упорядочивает кристалл. Изучено изменение функций  $h_{si}$  и  $v_{si}$  с ростом давления.

**Ключевые слова:** вакансия, самодиффузия, энтропия, энтальпия, упорядочение, золото.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.12.52675.19234

Процесс образования дефектов в кристалле (вакансий и диффундирующих атомов) — одно из загадочных явлений природы. Почему при изобарическом нагреве или при изотермическом растяжении в кристалле появляются дефекты? Всегда ли дефекты разупорядочивают термодинамически устойчивый кристалл? Эти вопросы нуждаются в изучении. Поэтому исследованию дефектов в кристалле уделяется большое внимание [1–4].

В работе [5] нами был предложен аналитический метод (т.е. без компьютерного моделирования) для расчета параметров образования электронейтральных вакансий и самодиффузии атомов в однокомпонентном кристалле. В настоящей работе этот метод использован для изучения корреляции энтропии активационного процесса с энтальпией и с объемом активационного процесса при различных температурах ( $T$ ) и давлениях ( $P$ ).

Представим монокристалл однокомпонентного вещества из  $N$  атомов в виде структуры из  $N + N_v$  ячеек одинакового размера, в которой  $N_v$  ячеек вакантны, и они однородно распределены по объему кристалла  $V$ . При этом будем полагать, что атомы в системе могут находиться в двух состояниях: в локализованном и делокализованном. В локализованном состоянии атом находится в ячейке, образованной ближайшими соседями, и имеет только колебательные степени свободы. В делокализованном состоянии атому доступен весь объем системы, и он имеет только трансляционные степени свободы.

Будем считать, что атом может покинуть ячейку, если его амплитуда колебания в ячейке превысит величину  $c_0/2$ , где  $c_0 = [6k_p V / (\pi N)]^{1/3}$  — расстояние между центрами ближайших ячеек в исходной (не сраксированной в активированное вакансиями состояние) безвакансионной (при  $N_v = 0$ ) виртуальной решетке (на это указывает индекс "о"). Здесь  $k_p$  — коэффициент упаковки структуры из  $N + N_v$  сферических ячеек. Тогда для вероятности обнаружения вакансии было получено

выражение [5]:

$$\phi_v = \frac{N_v}{N + N_v} = 1 - \operatorname{erf} \left[ \left( \frac{E_v}{k_B T} \right)^{1/2} \right], \quad (1)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана, интеграл вероятностей имеет вид

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x \exp(-t^2) dt, \quad (2)$$

энергия создания вакантной ячейки в безвакансионной решетке имеет вид [5]:

$$E_v = \frac{m}{k_n^o} \left( \frac{3c_0 k_B \Theta_o}{8\hbar} \right)^2 f_y \left( \frac{3\Theta_o}{4T} \right). \quad (3)$$

Здесь  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m$  — масса атома,  $k_n^o$  — число всех ближайших к данному атому ячеек (как занятых, так и вакантных),  $\Theta_o$  — температура Дебая в безвакансионной решетке (поэтому использован индекс "о"), функция  $f_y(y_w)$  имеет следующий вид:

$$f_y(y_w) = \frac{2}{y_w} \frac{[1 - \exp(-y_w)]}{[1 + \exp(-y_w)]}, \quad y_w = \frac{3\Theta_o}{4T}. \quad (4)$$

Вероятность делокализации атома определим как относительную долю возбужденных атомов, имеющих кинетическую энергию выше порогового значения  $E_d$  — энергии делокализации атома в объеме кристалла:

$$\begin{aligned} x_d &= \frac{N_d}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_d/(k_B T)}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt \\ &= 2 \left( \frac{E_d}{\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{E_d}{k_B T} \right) + 1 - \operatorname{erf} \left[ \left( \frac{E_d}{k_B T} \right)^{1/2} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Энергия делокализации атома связана с энергией создания вакантной ячейки следующим соотношением:

$$E_d = \left( \frac{3}{8\pi^2} \right) m \left( \frac{3c_0 k_B \Theta_0}{4\hbar k_p^{1/3}} \right)^2 f_y(y_w) = C_{ld} E_v, \quad (6)$$

где введен структурный параметр

$$C_{ld} = 3k_n^0 / (2\pi^2 k_p^{2/3}) > 1.$$

В [5] были получены выражения для энергии Гиббса ( $g_i$ ), энтальпии ( $h_i$ ), энтропии ( $s_i$ ) и объема ( $v_i$ ) как для процесса образования электронейтральной вакансии ( $i = v$ ), так и для процесса самодиффузии атома ( $i = d$ ) по объему кристалла. При условии  $E_v \gg k_B T$  (которое для металлов выполняется вплоть до температуры плавления) данные формулы имеют следующий вид:

для образования вакансии

$$\begin{aligned} g_v &= -k_B T \ln(\phi_v) = E_v \left[ 1 + \left( \frac{k_B T}{2E_v} \right) \ln \left( \frac{\pi E_v}{k_B T} \right) \right], \\ h_v &= E_v \left\{ 1 - t_y(y_w) + \alpha_p T \left[ (2 - t_y(y_w)) \gamma_0 - \frac{2}{3} \right] \right\}, \\ \frac{s_v}{k_B} &= \frac{h_v - g_v}{k_B T} = \frac{E_v}{k_B T} \left\{ \alpha_p T \left[ (2 - t_y(y_w)) \gamma_0 - \frac{2}{3} \right] \right. \\ &\quad \left. - t_y(y_w) - \left( \frac{k_B T}{2E_v} \right) \ln \left( \frac{\pi E_v}{k_B T} \right) \right\}, \\ \frac{v_v}{v_0} &= \frac{E_v}{B_T v_0} \left[ (2 - t_y(y_w)) \gamma_0 - \frac{2}{3} \right], \end{aligned} \quad (7)$$

для самодиффузии

$$\begin{aligned} g_d &= -k_B T \ln(x_d) = E_d \left[ 1 - \left( \frac{k_B T}{2E_d} \right) \ln \left( \frac{4E_d}{\pi k_B T} \right) \right], \\ h_d &= E_d \left\{ 1 - t_y(y_w) + \alpha_p T \left[ (2 - t_y(y_w)) \gamma_0 - \frac{2}{3} \right] \right\}, \\ \frac{s_d}{k_B} &= \frac{h_d - g_d}{k_B T} = \frac{E_d}{k_B T} \left\{ \alpha_p T \left[ (2 - t_y(y_w)) \gamma_0 - \frac{2}{3} \right] \right. \\ &\quad \left. - t_y(y_w) + \left( \frac{k_B T}{2E_d} \right) \ln \left( \frac{4E_d}{\pi k_B T} \right) \right\}, \\ \frac{v_d}{v_0} &= \frac{E_d}{B_T v_0} \left[ (2 - t_y(y_w)) \gamma_0 - \frac{2}{3} \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $\alpha_p = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$  — коэффициент теплового расширения,  $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$  — изотермический модуль упругости,  $\gamma_0 = -[\partial \ln(\Theta_0)/\partial \ln(V)]_T$  — первый параметр Грюнайзена для безвакансионного кристалла,  $v_0$  — объем, приходящийся на атом при  $P = 0$  и  $T = 0$  К,

$$t_y(y_w) = -\frac{\partial \ln(f_y)}{\partial \ln(y_w)} = 1 - \frac{2y_w \exp(y_w)}{[\exp(2y_w) - 1]}. \quad (9)$$

Представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми–Леннарда–Джонса, который имеет вид

$$\varphi(r) = \frac{D}{b-a} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (10)$$

где  $D$  и  $r_0$  — глубина и координата минимума потенциала,  $b > a > 1$  — численные параметры.

Тогда, как было показано в [6], в рамках приближения „взаимодействия только ближайших соседей“ температуру Дебая можно определить в виде

$$\Theta_0(k_n^0, c_0) = A_w(k_n^0, c_0) \xi \left[ -1 + \left( 1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n^0, c_0) \xi^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (11)$$

Функция  $A_w(k_n^0, c_0)$  возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“ атомов:

$$A_w(k_n^0, c_0) = K_R \frac{5k_n^0 a b (b+1)}{144(b-a)} \left( \frac{r_0}{c_0} \right)^{b+2}, \quad (12)$$

где

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n^0}.$$

Исходя из потенциала (10) в рамках приближения „взаимодействия только ближайших соседей“ для уравнения состояния  $P$  и модуля упругости  $B_T$  можно получить выражения [7]:

$$P = \left[ \frac{k_n^0}{6} D U'(R) + \frac{9}{4} k_B \Theta_0 \gamma_0 E_w(y_w) \right] \frac{1}{v}, \quad (13)$$

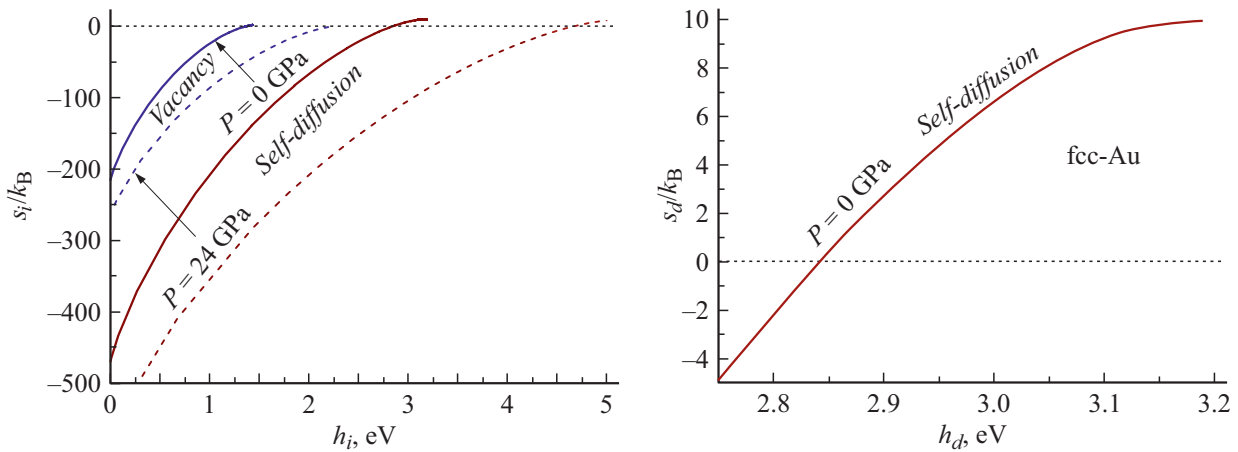
$$\begin{aligned} B_T &= -v \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = P + \left[ \frac{k_n^0}{18} D U''(R) \right. \\ &\quad \left. + \frac{9}{4} k_B \Theta_0 \gamma_0 (\gamma_0 - q_0) E_w(y_w) - 3N k_B \gamma_0^2 T F_E(y_w) \right] \frac{1}{v}. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь  $v = V/N$ ,  $R = (v_0/v)^{1/3}$  — относительная линейная плотность кристалла,

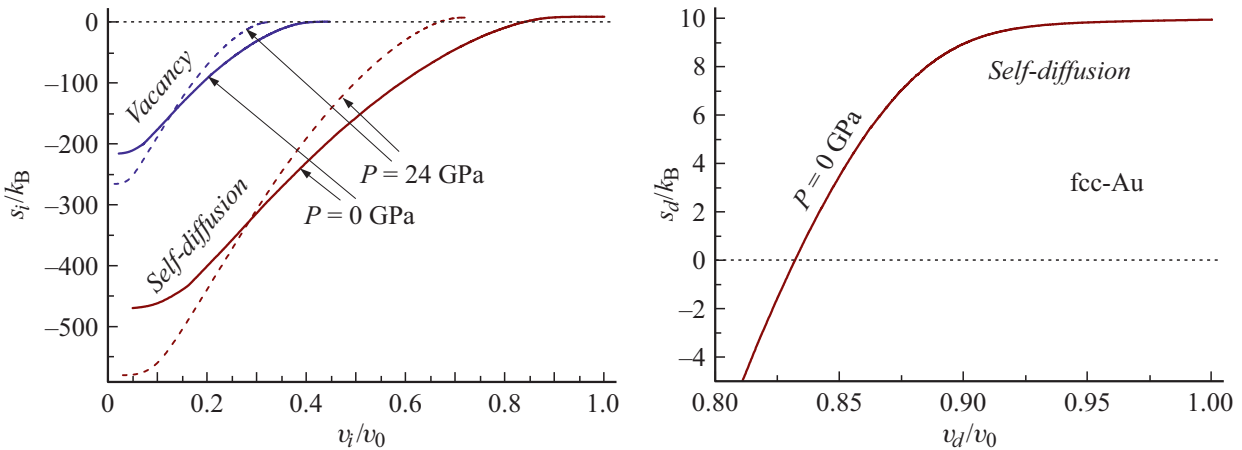
$$\begin{aligned} E_w(y_w) &= 0.5 + \frac{1}{[\exp(y_w) - 1]}, \\ F_E(y_w) &= \frac{y_w^2 \exp(y_w)}{[\exp(y_w) - 1]^2}, \quad v_0 = \frac{\pi r_0^3}{6k_p}, \\ U(R) &= \frac{aR^b - bR^a}{b-a}, \quad U'(R) = R \left[ \frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - aR^a)}{b-a}, \\ U''(R) &= R \left[ \frac{\partial U'(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b-a}. \end{aligned} \quad (15)$$

Из формулы (11) легко найти выражения для первого ( $\gamma_0$ ) и второго ( $q_0$ ) параметров Грюнайзена для безвакансионного кристалла, которые имеют вид

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= - \left( \frac{\partial \ln \Theta_0}{\partial \ln v} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \\ q_0 &= \left( \frac{\partial \ln \gamma_0}{\partial \ln v} \right)_T = \gamma_0 \frac{X_w(1+2X_w)}{1+X_w}. \end{aligned} \quad (16)$$



**Рис. 1.** Зависимость энтропии от энthalпии активационного процесса для золота. Две верхние кривые — для процесса образования вакансии, две нижние кривые — для процесса самодиффузии атома. Сплошные кривые — изобары  $P = 0$ , штриховые кривые — изобары  $P = 24$  GPa. Справа в увеличенном виде показана зависимость  $s_d \sim h_d$  в области, где  $s_d(T > \Theta_0) > 0$ .



**Рис. 2.** Зависимость энтропии от объема активационного процесса для золота. Две верхние кривые — для процесса образования вакансии, две нижние кривые — для процесса самодиффузии атома. Сплошные кривые — изобары  $P = 0$ , штриховые кривые — изобары  $P = 24$  GPa. Справа в увеличенном виде показана зависимость  $s_d \sim v_d$  в области, где  $s_d(T > \Theta_0) > 0$ .

Здесь введена функция  $X_w = A_w \xi / \Theta_0$ .

Поскольку температура Дебая из формулы (11) не зависит от температуры при изохорическом нагреве кристалла, изохорную теплоемкость и изобарный коэффициент теплового объемного расширения для безвакансионного кристалла можно определить в виде [8]:

$$C_v = 3Nk_B F_E \left( \frac{3\Theta_0}{4T} \right),$$

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \gamma \frac{C_v}{VB_T} = \frac{\gamma C_v}{NB_T [\pi r_0^3 / (6k_p)]} \left( \frac{v_0}{v} \right). \quad (17)$$

В [5] была рассчитана температурная зависимость параметров активационных процессов для золота от  $T = 10$  до 1330 К вдоль двух изобар:  $P = 0$  и 24 GPa. Показано, что при  $T < \Theta_0$  из-за квантовых закономерностей активационные параметры сильно зависят от

температуры, причем энтропия активационного процесса  $s_i(T < \Theta_0) < 0$ . При  $T = 0$  К параметры активационного процесса достигают своих минимумов:  $g_i(0) = 0$ ,  $h_i(0) = 0$ ,  $v_i(0) = 0$ ,  $s_i(0) < 0$ . Показано, что такое поведение данных функций согласуется с третьим началом термодинамики в „сильной“ формулировке Планка. Отметим, что отрицательное значение энтропии образования дефекта было обнаружено и в эксперименте [9,10], и в теоретических работах [1,11]. При  $T \gg \Theta_0$  вероятность обнаружения вакансии и коэффициент самодиффузии переходят в классические зависимости Аррениуса со слабо зависящей от температуры энthalпией, и здесь энтропия дефекта положительна  $s_i(T \gg \Theta_0) > 0$ .

Как было показано в [5], энthalпия, энтропия и объем активационного процесса растут при изобарическом нагреве кристалла. Поэтому они должны коррелировать между собой. В настоящей работе изучены следующие корреляции параметров активационных процессов:

$s_i(T) \sim h_i(T)$  и  $s_i(T) \sim v_i(T)$ . Эти корреляции изучены на основе проведенных расчетов активационных параметров Au для интервала температур  $T = 10\text{--}1330$  К вдоль двух изобар:  $P = 0$  и 24 ГПа.

На рис. 1 показана рассчитанная зависимость энтропии от энтальпии активационного процесса  $s_i \sim h_i$  вдоль двух изобар. В экспериментах, проводимых в области высоких температур, давно обнаружена линейная зависимость следующего вида:

$$\frac{s_i}{k_B} = Com_i + \frac{h_i}{k_B T_{com(i)}}, \quad (18)$$

где величины  $Com_i$  и  $T_{com(i)}$  являются эмпирическими подгоночными параметрами.

В литературе зависимость (18) получила название „компенсационного эффекта“ или „Meyer–Neldel law“ [12]. Однако из рис. 1 видно, что зависимость  $s_i \sim h_i$  можно считать линейной только на узком интервале температур, и с ростом давления „температура компенсаций“  $T_{com(i)}$  увеличивается.

Исходя из (8) легко получить формулу для энтропии самодиффузии в виде

$$\begin{aligned} \frac{s_d}{k_B} = & \frac{E_d}{k_B T} \left\{ \alpha_p T \left[ (2 - t_y(y_w)) \gamma_0 - \frac{2}{3} \right] - t_y(y_w) \right\} \\ & + \frac{1}{2} \ln \left( \frac{4E_d}{\pi k_B T} \right). \end{aligned} \quad (19)$$

При высоких температурах ( $T \gg \Theta_0$ ) из (9) получим  $t(y_w \ll 1) \ll 1$ . Величина  $\alpha_p T$  даже при  $P = 0$  и температуре плавления ( $T_m$ ) много меньше единицы:  $\alpha_p T_m \ll 1$ . Поэтому из (8) при  $T \gg \Theta_0$  можно принять  $E_d \cong h_d$ . Это позволяет преобразовать (19) к виду

$$\frac{s_d}{k_B} \cong 2 \frac{h_d}{k_B} \alpha_p \left( \gamma_0 - \frac{1}{3} \right) + \frac{1}{2} \ln \left( \frac{4h_d}{\pi k_B T} \right). \quad (20)$$

Поскольку в области  $T_m > T \gg \Theta_0$  при изобарическом росте температуры величины  $\alpha_p$  и  $\gamma_0$  изменяются слабо, а функция  $h_d$  линейно возрастает, из (20) легко понять происхождение „компенсационного эффекта“ (18).

На рис. 2 показана рассчитанная для золота зависимость энтропии от объема активационного процесса  $s_i \sim v_i$ . Линейная зависимость  $s_i/k_B = A_i + Zen_i v_i/v_0$  давно обнаружена в экспериментах по самодиффузии и называется „relations of Zener–Keyes–Lawson“ [13]. Из рис. 2 видно, что зависимость  $s_i \sim v_i$  линейная только на узком интервале температур, и с ростом давления коэффициент  $Zen_i$  увеличивается. Из рис. 1 и 2 видно, что выполняются следующие соотношения:  $h_{sd} > h_{sv}$ ,  $v_{sd} > v_{sv}$ ,  $h_{si}(P > 0) > h_{si}(P = 0)$ ,  $v_{si}(P > 0) < v_{si}(P = 0)$ , где  $h_{si}$  и  $v_{si}$  — энтальпия и объем образования вакансии при  $s_i = 0$ , т.е. вакансии начинают разупорядочивать кристалл при меньших энергиях или объемах, необходимых для их создания,

чем диффундирующие атомы. С ростом давления энергия, необходимая для создания „разупорядочивающего дефекта“, увеличивается, а объем дефекта, необходимый для разупорядочения кристалла, уменьшается.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Н.П. Кобелев, В.А. Хоник, ЖЭТФ, **153** (3), 409 (2018). DOI: 10.7868/S0044451018030070 [N.P. Kobelev, V.A. Khonik, JETP, **126** (3), 340 (2018). DOI: 10.1134/S1063776118030032].
- [2] P.-W. Ma, S.L. Dudarev, Phys. Rev. Mater., **3** (6), 063601 (2019). DOI: 10.1103/physrevmaterials.3.063601
- [3] G. Smirnov, Phys. Rev. B, **102** (18), 184110 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.184110
- [4] Y. Wang, X. Li, X. Li, Y. Zhang, Y. Zhang, Y. Xu, Y. Lei, C.S. Liu, X. Wu, J. Nucl. Mater., **559**, 153412 (2022). DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.153412
- [5] М.Н. Магомедов, ФТТ, **64** (4), 485 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52189.240
- [6] М.Н. Магомедов, ЖТФ, **83** (9), 56 (2013). [M.N. Magomedov, Tech. Phys., **58** (9), 1297 (2013). DOI: 0.1134/S106378421309020X].
- [7] М.Н. Магомедов, ФТТ, **64** (7), 765 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52559.319
- [8] Л. Жирифалько, *Статистическая физика твердого тела* (Мир, М., 1975).
- [9] P.R. Granfors, B.A. Fraass, R.O. Simmons, J. Low Temp. Phys., **67** (5-6), 353 (1987). DOI: 10.1007/BF00710349
- [10] I. Iwasa, J. Phys. Soc. Jpn., **56** (5), 1635 (1987). DOI: 10.1143/JPSJ.56.1635
- [11] M.I. Mendeleev, B.S. Bokstein, Phil. Mag., **90** (5), 637 (2010). DOI: 10.1080/14786430903219020
- [12] A. Yelon, B. Movaghar, H.M. Branz, Phys. Rev. B, **46** (19), 12244 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.46.12244
- [13] P.A. Varotsos, K. Alexopoulos, Phys. Status Solidi B, **110** (9), 9 (1982). DOI: 10.1002/pssb.2221100102