

УДК 621.315.592

# О параметрах образования вакансий в кристаллах подгруппы углерода

© М.Н. Магомедов<sup>†</sup>

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук, 367003 Махачкала, Россия

(Получена 12 июля 2007 г. Принята к печати 5 февраля 2008 г.)

Рассчитаны параметры образования вакансий в кристаллах элементов подгруппы углерода: C<sub>diam</sub>, Si, Ge, α-Sn, Pb. Методика учитывает как квантовые эффекты при низких температурах, так и делокализацию атомов при высоких температурах. Показано, что учет делокализации атомов увеличивает значения энтальпии, энтропии и объема образования вакансии. При низких температурах параметры образования вакансий сильно зависят от температуры, причем энтропия образования вакансий переходит в отрицательную область значений. В области высоких температур получено хорошее согласие как с экспериментальными данными, так и с теоретическими оценками других авторов. Изучена зависимость вакансионных параметров от температуры при изобарическом нагреве алмаза от 100 до 4500 К. Обсуждены границы применимости уравнения Аррениуса с независимой от температуры энергией активационного процесса. Показано выполнение „компенсационного правила“ (корреляции энтропии и энтальпии образования вакансии) и корреляции объема и энтропии образования вакансии на всем изученном температурном интервале.

PACS: 61.72.Bb, 61.72.jd, 66.30.Fq

## 1. Введение

Теоретическое изучение процесса образования вакансий в кристаллах подгруппы углерода (C-diam, Si, Ge, α-Sn, Pb) затруднено из-за того, что те методы расчета, которые хорошо работают в случае металлов, инертных газов и ионных соединений, оказываются некорректными применительно к кристаллам с ковалентным типом связи. С одной стороны, это связано с тем, что природа межатомного взаимодействия в этих кристаллах до конца не ясна [1–3]. С другой стороны, в этих кристаллах температура Дебая Θ сравнительно большая (например, для алмаза Θ = 2230 К [4]), и использование для них приближения  $T/\Theta \gg 1$  (которые обычно используют при расчетах вакансионных параметров [5–7]) не вполне корректно. Здесь  $T$  — температура. Вместе с тем подгруппа углерода уникальна по той причине, что именно в ней осуществляется переход от ковалентной связи к металлической. Поэтому корректное изучение закономерностей процесса образования вакансий в этой подгруппе позволит понять фундаментальные законы химической связи в кристаллах. Решению этих вопросов и посвящена данная работа.

## 2. Метод расчета вакансионных параметров

Моделируя с единых позиций твердое и жидкое состояния вещества, будем представлять систему как виртуальную структуру из  $N + N_v$  ячеек одинакового размера, в которой  $N_v$  ячеек вакантны. При этом будем полагать, что структура из  $N + N_v$  ячеек аналогична

структуре кристаллической решетки данного вещества. Это так называемое „изоструктурное приближение решеточной модели“. Кроме этого, будем считать, что атомы в системе могут находиться в двух состояниях: в локализованном (Л) и в делокализованном (Д). В Л состоянии атом локализован в ячейке виртуальной решетки и имеет только колебательные степени свободы. В Д состоянии атому доступен весь объем системы, и он имеет только трансляционные степени свободы. Атомы в Л или Д состоянии будем называть Л- или Д-атомами.

Объем ячейки (вакантной или занятой) в виртуальной структуре определяется соотношением

$$v_a = \frac{k_y V}{N + N_v},$$

где  $k_y$  — коэффициент упаковки виртуальной структуры из  $N + N_v$  ячеек. Тогда размер ячейки в безвакансионной системе будет равен

$$c_0 = \left( \frac{6k_y V}{\pi N} \right)^{1/3}. \quad (1)$$

Релаксация системы в активированное вакансиями состояние приводит к уменьшению размеров ячейки до величины, определяемой соотношением

$$c = \left[ \frac{6k_y V}{\pi(N + N_v)} \right]^{1/3} = c_0(1 - \phi)^{1/3}, \quad (2)$$

где

$$\phi = \frac{N_v}{N + N_v}$$

— вероятность обнаружить вакантную ячейку в системе.

<sup>†</sup> E-mail: mahmag@iwt.ru

Для вероятности обнаружить атом в шаровом слое толщиной  $dr$  на расстоянии  $r$  от центра ячейки используем выражение

$$\phi_c(r)dr = C_c \exp\left(-\frac{r^2}{2\langle r^2 \rangle}\right)dr,$$

где  $C_c$  — постоянная нормировки,  $\langle r^2 \rangle$  — среднеквадратичное отклонение атома от центра ячейки. Разделим шаровой слой на  $k_3^0$  участков, где  $k_3^0$  — число всех ячеек (как занятых, так и вакантных), ближайших к данному атому. Представляя атом как сгусток плотности вероятности и рассматривая величину  $\phi_c(r)dr$  как вероятность одновременного смещения атома во всех  $k_3^0/2$  радиальных направлениях, для вероятности смещения атома в  $i$ -м направлении можно принять:

$$\phi_i(r)dr = \frac{2dr}{(\pi k_3^0 \langle r^2 \rangle_i)^{1/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{k_3^0 \langle r^2 \rangle_i}\right).$$

Определим вероятность образования вакансии как среднее арифметическое из вероятностей покинуть ячейку в каком-либо из  $k_3^0/2$  направлений. Тогда для изотропной модели получаем

$$\phi = 1 - \operatorname{erf}\left[\frac{c}{2(k_3^0 \langle r^2 \rangle)^{1/2}}\right], \quad (3)$$

где интеграл вероятностей имеет вид [8]

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (4)$$

Определяя функцию  $\langle r^2 \rangle$  для системы из Л- и Д-атомов, необходимо учесть, что характер их движения различен. Так как Л-атомы имеют только колебательные степени свободы, а Д-атомы имеют (по определению) только трансляционные степени свободы, представим функцию  $\langle r^2 \rangle$  в виде [9–12]

$$\langle r^2 \rangle = (1-x)\langle r^2 \rangle_L + x\langle r^2 \rangle_D. \quad (5)$$

Здесь  $\langle r^2 \rangle_L$  и  $\langle r^2 \rangle_D$  — среднеквадратичное смещение атома в Л и Д состояниях соответственно,  $x$  — доля атомов, находящихся в Д состоянии, которая для трехмерного случая имеет вид неполной  $\gamma$ -функции [8]:

$$\begin{aligned} x(\rho, T) &= \frac{N_d(\rho, T)}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_d/k_B T}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt \\ &= 2\left(\frac{E_d}{\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) + 1 - \operatorname{erf}\left[\left(\frac{E_d}{k_B T}\right)^{1/2}\right], \end{aligned} \quad (6)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\rho = N/V$  — плотность числа атомов,  $E_d$  — энергия, необходимая для перехода атома из Л в Д состояние [10,11].

Вплоть до температуры плавления  $T_m$  для большинства веществ выполняется неравенство:  $E_d > k_B T_m$ . Поэтому неполную  $\gamma$ -функцию (6) можно аппроксимировать формулой аррениусовского типа [8]:

$$\begin{aligned} x &\approx 2\left(\frac{E_d}{\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \left[1 + \frac{k_B T}{2E_d} - \left(\frac{k_B T}{2E_d}\right)^2 - \dots\right] \\ &\approx 2\left(\frac{E_d}{\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (7)$$

Используя для определения функции  $\langle r^2 \rangle_L$  модель гармонического осциллятора [13] и считая, что все Л-атомы колеблются с одинаковой частотой (модель Эйнштейна), получим

$$\langle r^2 \rangle_L = \frac{\hbar^2 k_B T}{m(k_B \Theta_e)^2 f_y}, \quad (8)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m$  — масса атома,  $\Theta_e$  — температура Эйнштейна, функция  $f_y$  учитывает квантовые эффекты и имеет вид

$$f_y = \frac{2}{y} \frac{1 - \exp(-y)}{1 + \exp(-y)}, \quad y = \Theta_e/T. \quad (9)$$

Для определения величины  $\langle r^2 \rangle_D$  необходимо знать размер той области, которая доступна для движения Д-атома в виртуальной решетке за время, равное периоду колебания Л-атома. Так как система однородна и Д-атому доступен весь ее объем, конфигурационный интеграл для Д-атома в виртуальной решетке из  $N + N_v$  ячеек равного размера можно представить в виде

$$\begin{aligned} In &= \frac{1}{V} \int_V \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) dV \\ &= \frac{N + N_v}{V} \int_{V/(N+N_v)} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) 4\pi r^2 dr, \end{aligned}$$

где  $U$  — потенциальная энергия взаимодействия рассматриваемого Д-атома с его окружением. Переходя к переменной  $t = r/c$ , с учетом (2) получим

$$In = 24k_y \int_0^{\alpha_3} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) t^2 dt,$$

где верхний предел интегрирования определяет радиус (в относительных единицах) области для движения Д-атома в виртуальной решетке из  $N + N_v$  одинаковых сферических ячеек. Его найдем из граничного условия, которому должна удовлетворять функция  $In$ :  $\lim In = 1$ . Отсюда получаем значение:  $\alpha_3 = 0.5/k_y^{1/3}$ . Поэтому диаметр области движения Д-атома в виртуальной решеточной структуре за период колебания Л-атома будет равным

$$\lambda_3 = 2c\alpha_3 = \frac{c}{k_y^{1/3}}.$$

Атом переходит из Л в Д состояние, когда его скорость позволяет ему за полпериода колебания  $\tau/2$  в Л состоянии пройти расстояние, равное радиусу области доступности для Д-атома в виртуальной безвакансионной, не срелаксировавшей решеточной структуре:  $\lambda_3/2$ . Таким образом, скорость атома при переходе из Л в Д состояние должна превышать величину:  $v_D = (\lambda_3/2)/(\tau/2)$ . Так как в силу изотропности модели только 1/3 часть из числа смещений совершается в выбранном направлении, для среднеквадратичного смещения Д-атома за время полного периода колебания Л-атома можно принять:

$$\langle r^2 \rangle_D = \frac{1}{3} (v_D \tau)^2 = \frac{1}{3} \left( \frac{c}{k_y^{1/3}} \right)^2. \quad (10)$$

Исходя из (3)–(5) и (8)–(10), получаем выражение для вероятности образования вакансии в виде

$$\phi = 1 - \operatorname{erf} \left[ \left( \frac{E_v}{k_B T} \right)^{1/2} \right] = \operatorname{erfc} \left[ \left( \frac{E_v}{k_B T} \right)^{1/2} \right], \quad (11)$$

где энергия  $E_v$  определяется выражением:

$$E_v = \frac{E_L}{1 + x[(C_D E_L / k_B T) - 1]}, \quad C_D = \frac{4k_3^0}{3k_y^{2/3}}, \quad (12)$$

$$E_L = \frac{c^2 k_B T}{4k_3^0 \langle r^2 \rangle_L} = \frac{f_y m}{k_3^0} \left( \frac{c k_B \Theta_e}{2\hbar} \right)^2. \quad (13)$$

В случае  $E_v > k_B T$  (что всегда выполняется для твердой фазы вплоть до температуры плавления) выражение (11) можно с хорошей точностью заменить экспоненциальной аррениусовской зависимостью вида [8]

$$\phi \approx \left( \frac{k_B T}{\pi E_v} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{E_v}{k_B T} \right). \quad (14)$$

В связи с этим энергию  $E_v$  можно назвать энергией создания вакансии в виртуальной решеточной структуре.

### 3. Определение термодинамических параметров образования вакансий

Термодинамическое определение вакансионных параметров, основанное на формулах равновесной термодинамики [5–7], имеет вид:

$$\begin{aligned} h_v &= g_v + T s_v, \\ g_v &= -k_B T \ln \phi, \\ s_v &= -\left( \frac{\partial g_v}{\partial T} \right)_P = -\left( \frac{\partial g_v}{\partial T} \right)_V - \alpha_P V \left( \frac{\partial g_v}{\partial V} \right)_T, \\ v_v &= \left( \frac{\partial g_v}{\partial P} \right)_T = -\frac{V}{B_T} \left( \frac{\partial g_v}{\partial V} \right)_T, \end{aligned} \quad (15)$$

где  $g_v$ ,  $h_v$ ,  $s_v$ ,  $v_v$  — термодинамический потенциал (или свободная энергия Гиббса), энтальпия, энтропия, объем образования вакансии;  $P$ ,  $V$ ,  $T$  — давление,

объем и температура системы,  $\alpha_P = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$  — изобарический коэффициент теплового расширения,  $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$  — изотермический модуль упругости.

Из (11)–(15) можно получить выражение для энтальпии, энтропии и объема образования вакансии в виде:

$$\begin{aligned} h_v &= -\left( \frac{\partial \ln \phi}{\partial (1/k_B T)} \right)_P = k_B T (\phi_T + \alpha_P T \phi_V), \\ s_v &= -\left( \frac{\partial g_v}{\partial T} \right)_P = \frac{h_v}{T} + k_B \ln \phi, \\ v_v &= \left( \frac{\partial g_v}{\partial P} \right)_T = \frac{\phi_V k_B T}{B_T}. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь введены обозначения для производных вероятности образования вакансий:

$$\begin{aligned} \phi_T &= \left( \frac{\partial \ln \phi}{\partial \ln(T)} \right)_V = \frac{1}{\phi} \left( \frac{E_v}{\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{E_v}{k_B T} \right) \\ &\times \left[ (1 - L_T) \left( 1 - \frac{x C_D E_v}{k_B T} \right) + x X_T C_D \frac{E_v}{k_B T} \left( 1 - \frac{k_B T}{C_D E_L} \right) \right], \\ \phi_V &= \left( \frac{\partial \ln \phi}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{1}{\phi} \left( \frac{E_v}{\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{E_v}{k_B T} \right) \\ &\times \left[ -L_V \left( 1 - \frac{x C_D E_v}{k_B T} \right) + x X_V C_D \frac{E_v}{k_B T} \left( 1 - \frac{k_B T}{C_D E_L} \right) \right], \end{aligned} \quad (17)$$

где введены обозначения функций:

$$\begin{aligned} L_T &= \left( \frac{\partial \ln E_L}{\partial \ln T} \right)_V = t_y (1 + \eta) - 2\eta, \\ L_V &= \left( \frac{\partial \ln E_L}{\partial \ln V} \right)_T = (t_y - 2)\gamma + \frac{2}{3}, \\ X_T &= \left( \frac{\partial \ln x}{\partial \ln T} \right)_V, \quad X_V = \left( \frac{\partial \ln x}{\partial \ln V} \right)_T, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\gamma = -\left( \frac{\partial \ln \Theta_e}{\partial \ln V} \right)_T, \quad \eta = -\left( \frac{\partial \ln \Theta_e}{\partial \ln T} \right)_V,$$

$$t_y = -\frac{\partial \ln f_y}{\partial \ln y} = 1 - \frac{2y \exp(-y)}{1 - \exp(-2y)}, \quad y = \frac{\Theta_e}{T}. \quad (19)$$

Для вычисления энергии делокализации атома в формулах (7), (12) и (17) будем использовать выражение, полученное в работах [10–12]:

$$E_d = C_{ld} E_L, \quad C_{ld} = \frac{3k_3^0}{2\pi^2 k_y^{2/3}} = \frac{9}{8} \pi^2 C_D. \quad (20)$$

Если  $\eta \approx 0$ , что соответствует независимости характеристической температуры от температуры, тогда выражения (17) можно преобразовать к виду

$$\phi_T = (1 - t_y) \phi_E, \quad \phi_V = \left[ (2 - t_y) \gamma - \frac{2}{3} \right] \phi_E, \quad (21)$$

где введена функция

$$\phi_E = \frac{E_v}{k_B T} \left( 1 + \frac{x C_D E_v}{k_B T} \frac{E_d}{k_B T} G_d \right), \quad (22)$$

$$G_d = 1 - \frac{k_B T}{C_D E_L} - \frac{k_B T}{E_d}.$$

Легко видеть, что при  $E_L \gg k_B T$  функция  $G_d$  близка к единице.

Исходя из (21) выражения (16) можно преобразовать к виду:

$$g_v = E_v + \frac{k_B T}{2} \ln \left( \frac{\pi E_v}{k_B T} \right),$$

$$h_v = k_B T \phi_E \left\{ 1 - t_y + \alpha_P T \left[ (2 - t_y) \gamma - \frac{2}{3} \right] \right\}, \quad (23)$$

$$\frac{s_v}{k_B} = \frac{h_v - g_v}{k_B T},$$

$$\frac{v_v}{v_a} = \frac{\phi_E k_B T [(2 - t_y) \gamma - 2/3]}{B_T v_a}.$$

При этом объем атома в кристалле рассчитывался по формуле, вытекающей из (2):

$$v_a = \frac{k_y V}{N + N_v} = \frac{\pi}{6} c^3. \quad (24)$$

Из выражений (12), (21)–(23) видно, что учет Д-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 возникновения Д-атомов надо больше, ибо часть энергии идет на делокализацию атомов. Ни в одной из ныне существующих аналитических теорий этот факт не учитывался, что и не позволяло с помощью этих теорий корректно оценить вакансионные параметры в области плавления, где доля и роль Д-атомов становятся существенными [14–16].

#### 4. Особенности расчета вакансионных параметров в ковалентных кристаллах

Из выражений (21)–(23), ввиду того что для высоких температур ( $T \gg \Theta_e$ ) вне областей фазовых переходов первого рода выполняются условия:  $\alpha_P T \ll 1$  [17],  $x \approx 0$ ,  $f_y \approx 1$ ,  $t_y \approx 0$ , можно получить  $h_v \approx E_{L1}$ , где  $E_{L1}$  — энергия создания вакансии в виртуальной безвакансионной решетке, где все атомы локализованы и  $f_y = 1$  (что соответствует „классической области“ температур  $T \gg \Theta_e$ ):

$$E_{L1} = E_L(f_y = 1) = \frac{m}{k_3^0} \left( \frac{3ck_B \Theta}{8\hbar} \right)^2. \quad (25)$$

Здесь мы учли, что для  $n$ -мерного кристалла температура Дебая  $\Theta$  связана с температурой Эйнштейна  $\Theta_e$  соотношением [7]

$$\Theta = \frac{n+1}{n} \Theta_e.$$

Это позволило упростить выражения (21)–(23) и рассчитать энтальпию образования вакансий для многих металлов [9,18]. Что касается полупроводников, то использовать для них приближение  $T \gg \Theta$ , а следовательно, и  $f_y \approx 1$ ,  $t_y \approx 0$  не вполне корректно. Кроме этого, в области температуры плавления  $T_m$  (а экспериментальное изучение вакансионных параметров обычно осуществляется при температурах, близких к плавлению) использование приближения  $x \approx 0$  не вполне корректно. Поэтому мы используем только приближение  $\eta \approx 0$ , что позволит рассчитать вакансионные параметры кристаллов подгруппы IVa при  $T > 300$  К, где температура Дебая уже не зависит от температуры.

При расчете температуры Дебая и энергии создания вакансии используем выражения, учитывающие изменение объема кристалла с температурой:

$$\Theta(c) = \Theta(r_0) \left( \frac{V_0}{V} \right)^y = \Theta(r_0) \left( \frac{r_0}{c} \right)^{3y},$$

$$E_L = f_y(c) E_{L1}(c), \quad (26)$$

где функцию  $f_y(c)$  вычисляют по формуле (9), но уже с аргументом  $y = 3\Theta(c)/4T$ :

$$E_{L1}(r_0) = \frac{m}{k_3^0} \left[ \frac{3r_0 k_B \Theta(r_0)}{8\hbar} \right]^2,$$

$$E_{L1}(c) = E_{L1}(r_0) \left( \frac{r_0}{c} \right)^{2(3y-1)}, \quad (27)$$

где  $V_0$  и  $r_0 = c(T = 0 \text{ К}, P = 0)$  — объем и расстояние между центрами ближайших атомов при  $T = 0 \text{ К}$  и  $P = 0$ . При этом предполагается, что параметр Грюнайзена с температурой не меняется, что согласуется с результатами экспериментального изучения функции  $\gamma$  в кристаллах подгруппы углерода [1,19] и с предположением о независимости характеристической температуры  $\Theta$  от  $T$ ; т.е.  $\eta = 0$ .

Как было показано в работе [2], для ковалентных кристаллов подгруппы углерода величину  $\Theta(r_0)$  можно вычислить двумя путями: для упругой (обратимой) деформации и для пластической (необратимой) деформации структуры кристалла.

Представим межатомное взаимодействие элементов подгруппы углерода в виде потенциала Ми–Леннарда–Джонса [1,2]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{b-a} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right]. \quad (28)$$

Здесь  $D$  и  $r_0$  — глубина и координата минимума потенциальной ямы,  $b$  и  $a$  — параметры, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала.

В работе [2] было показано, что глубина потенциала  $D$  для ковалентных кристаллов (в отличие от металлов) существенно зависит от вида деформации (упругой или пластической), которой подвергается кристалл. Это

обусловлено тем, что ковалентная связь состоит из двух звеньев: сильного и слабого, причем энергия слабого звена приблизительно вдвое меньше, чем сильного. Энергия всей межатомной связи (которая работает при упругой деформации) равна

$$D = \frac{18B_{00}V_{00}}{k_3^0 ab N_A} = D_s + \Delta D, \quad D_s = \frac{L_{00}}{k_3^0/2}, \quad (29)$$

где  $L_{00}$  — энергия сублимации при  $T = 0$  К и  $P = 0$ ,  $B_{00}$  — изотермический модуль упругости при  $T = 0$  К и  $P = 0$ ,  $V_{00} = (\pi/6k_y)N_A r_0^3$  — молярный объем кристалла при  $T = 0$  К и  $P = 0$ ,  $N_A$  — число Авогадро,  $D_s/2 = L_{00}/k_3^0$  является энергией связи электрона с „чужим“ ионом, т. е. одним из двух звеньев слабой связи. Величина  $\Delta D/2 = D_s/2 + d$  — энергия связи электрона со „своим“ ионом или одно из двух звеньев сильной связи (см. рис. 4 в работе [2]). При упругой (обратимой) деформации ковалентных кристаллов работают одновременно сильное и слабое звенья ковалентной связи и глубина потенциала равна  $D$ . Именно из значения  $D$  и необходимо рассчитывать такие параметры, при измерении которых не происходит разрыва межатомных связей: скорость звука, температура Дебая  $\Theta$ , коэффициент теплового расширения. При пластической (необратимой) деформации структуры ковалентного кристалла рвутся только слабые звенья связи и глубина потенциала определяется величиной  $D_s$ . Поэтому из величины  $D_s$  определяются такие (связанные с разрывом межатомных связей) параметры, как энергия сублимации  $L_{00}$  и энергия активационных процессов: энергия образования вакансий и самодиффузии.

Для потенциала (28) температура Дебая  $\Theta(r_0, D)$  и параметр Грюнайзена  $\gamma(r_0, D)$  для металлов и кристаллов инертных газов рассчитывают из величины  $D$  (ибо для них  $D = D_s$ ) по формуле [20]:

$$\Theta(r_0, D) = A_w(1)\xi \left[ -1 + \left( 1 + \frac{8D}{k_B A_w(1)\xi^2} \right)^{1/2} \right] \approx \left( \frac{8DA_w(1)}{k_B} \right)^{1/2}, \quad (30)$$

$$\gamma(r_0, D) = \frac{b+2}{6} \left[ 1 + \frac{A_w(1)\xi}{\Theta(r_0, D)} \right]^{-1} \approx \frac{b+2}{6},$$

где

$$A_w \left( \frac{r_0}{c} \right) = K_R \frac{5k_3^0 ab(b+1)}{144(b-a)} \left( \frac{r_0}{c} \right)^{b+2},$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_3^0}.$$

Здесь учтено, что для всех кристаллов подгруппы IVA выполняется соотношение

$$\frac{A_w(1)\xi}{\Theta(r_0, D)} \approx \left[ \frac{k_B A_w(1)\xi^2}{8D} \right]^{1/2} \approx 10^{-3} \ll 1.$$

В данном случае, чтобы исследовать вопрос о том, какую величину глубины потенциала следует использовать

**Таблица 1.** Полученные в работах [2] и [21] (для Pb) параметры межатомного потенциала (28) и рассчитанные по ним значения:  $\Theta(r_0)$  — температуры Дебая (30) и  $E_{L1}(r_0)$  — энергии создания вакансии при  $f_y = 1$  из (27)

Кристалл; <i>m</i> , а.е.м	Вид	$r_0$ , $10^{-10}$ м	$D$ , эВ	$b$	$a$	$\Theta(r_0)$ , К	$E_{L1}(r_0)$ , эВ
<b>C<sub>diam</sub></b> 12.01	1	1.545	8.43	3.79	2.21	2147.6	8.257
	2	—''—	3.68	—''—	—''—	1414.4	3.582
<b>Si</b> 28.09	1	2.351	5.54	4.00	2.48	850.2	7.009
	2	—''—	2.32	—''—	—''—	549.1	2.923
<b>Ge</b> 72.59	1	2.450	4.03	4.30	2.75	482.2	6.327
	2	—''—	1.94	—''—	—''—	334.1	3.037
<b><math>\alpha</math>-Sn</b> 118.71	1	2.798	3.15	4.43	2.79	293.9	5.013
	2	—''—	1.56	—''—	—''—	206.6	2.477
<b>Pb</b> 207.2	2	3.477	0.34	14.24	2.27	102.0	0.543

*Примечание.* Свинец имеет ГЦК структуру:  $k_3^0 = 12$ ,  $k_y = 0.7405$ ,  $\xi = 0.75$ . Остальные кристаллы алмазного типа:  $k_3^0 = 4$ ,  $k_y = 0.3401$ ,  $\xi = 2.25$ . В столбце „вид“ указано, к какому из двух видов относится потенциал межатомного взаимодействия (28): 1 — для упругой (обратимой) деформации:  $D = 18B_{00}V_{00}/(k_3^0 ab N_A)$ ; 2 — для пластической (необратимой) деформации структуры кристалла:  $D_s = L_{00}/(k_3^0/2)$ . Значение  $r_0$  для Pb взято из работы [22], для остальных кристаллов — из [19].

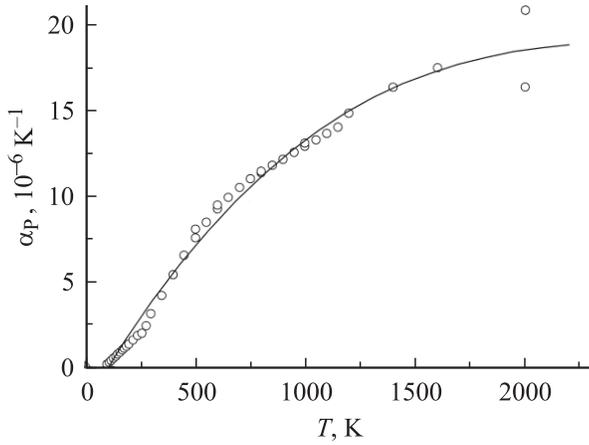
при расчете вакансионных параметров для ковалентных кристаллов, проведем расчеты  $\Theta(r_0)$  и вакансионных параметров, исходя из двух значений:  $D$  и  $D_s$ . Рассчитанные таким образом значения  $\Theta(r_0)$  и  $E_{L1}(r_0)$  представлены в табл. 1. Отметим, что экспериментальные оценки температуры Дебая равны: для C<sub>diam</sub> — 2230 К [4], для Si — 645 К [4], для Ge — 374 К [4], для  $\alpha$ -Sn — 368 К [23], для Pb — 105 К [4] или 102 К [23].

## 5. Определение параметров, необходимых для расчетов

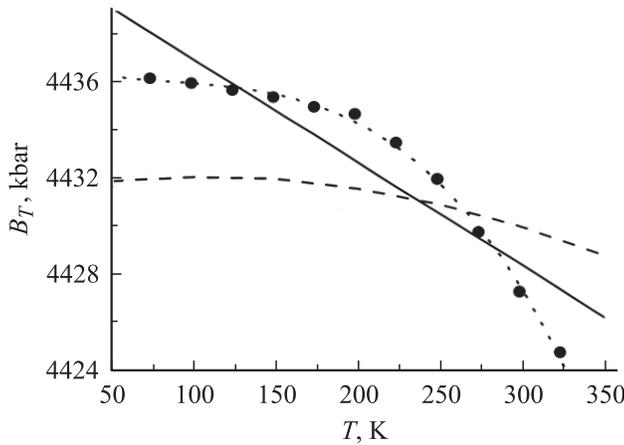
Ввиду отсутствия экспериментальных данных для величин  $B_T(T)$  и  $c(T)$ , при некоторых температурах эти параметры определялись из аппроксимационных выражений. На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные данные для коэффициента теплового расширения [24] и модуля упругости [25] алмаза. Аппроксимация данных [24] кубическим полиномом (с коэффициентом достоверности  $R_{cor} = 0.98345$ ) имеет вид (сплошная линия на рис. 1)

$$\alpha_P [10^{-6} \text{ K}^{-1}] = -2.30942 + 0.02253T - 7.75843 \cdot 10^{-6} T^2 + 8.72704 \cdot 10^{-10} T^3. \quad (31)$$

Зависимость расстояния между центрами ближайших атомов при температуре  $T$  вычисляли путем интегриро-



**Рис. 1.** Зависимость изобарического коэффициента теплового расширения алмаза  $\alpha_P$  от температуры при  $P = 0$  [24]. Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных данных [24] кубическим полиномом (31) с коэффициентом достоверности  $R_{\text{cor}} = 0.98345$ .



**Рис. 2.** Зависимость изотермического модуля упругости алмаза  $B_T$  от температуры. Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных данных [25] линейным полиномом (33) с коэффициентом достоверности  $R_{\text{cor}} = 0.91773$ . Пунктирная линия — аппроксимация кубическим полиномом ( $R_{\text{cor}} = 0.99745$ ). Штриховая линия — расчет по формуле (35).

вания полинома (31) по формуле

$$c(T) = r_0 \exp\left(\frac{1}{3} \int_0^T \alpha_P(T) dT\right) \\ = r_0 \exp\left[(-0.769807 + 0.003755T - 8.620477 \cdot 10^{-7}T^2 + 7.27253 \cdot 10^{-11}T^3) \cdot 10^{-6}T\right]. \quad (32)$$

Аппроксимация экспериментальных данных [25] линейным полиномом (с  $R_{\text{cor}} = 0.91773$ ) имеет вид (сплошная линия на рис. 2)

$$B_T[\text{кбар}] = 4441.25524 - 0.04284T. \quad (33)$$

Более точная (с  $R_{\text{cor}} = 0.99745$ ) аппроксимация кубическим полиномом (пунктирная линия на рис. 2)

$$B_T[\text{кбар}] = 4436.93 - 0.02098T + 1.90523 \cdot 10^{-4}T^2 - 7.55866 \cdot 10^{-7}T^3$$

дает значение  $B_T \leq 0$  при  $T \geq 1890$  К, что противоречит оценке температуры плавления алмаза:  $T_m \approx 4000-4500$  К [26]. Поэтому для алмаза будет использовано выражение (33).

Для других кристаллов подгруппы IVa значение  $c(T_r)$  — расстояния между центрами ближайших атомов при температуре  $T_r$  брали из экспериментальных работ, указанных в табл. 2. Если же не было экспериментальных данных для  $T \gg T_r$ , то значение  $c(T)$  определяли из соотношения

$$c(T) \approx c(T_r) \left(1 + \frac{1}{3} \int_{T_r}^T \alpha_P(T) dT\right) \\ \approx c(T_r) \left\{1 + \frac{1}{3} [T\alpha_P(T) - T_r\alpha_P(T_r)]\right\}, \quad (34)$$

где значение  $\alpha_P(T)$  брали из экспериментальных работ, указанных в табл. 2.

Отметим, что расстояние между центрами ближайших ячеек, определяемое по формуле (2):  $c = c_0(1 - \phi)^{1/3}$ , в свою очередь зависит от наличия вакансий. Но ввиду того что концентрация вакансий в твердой фазе даже при температуре плавления мала:  $\phi(T_m) \leq 10^{-3}$  [27], при расчетах выражений (21)–(23) можно (в качестве хотя бы первой итерации) принять  $\phi = 0$ ,  $c = c_0$ .

Изменение изотермического модуля упругости с ростом температуры в табл. 2 рассчитывали по формуле Шрамма (К.Н. Schramm, 1962) [28, с. 127]:

$$B_T(T) = B_T(T_r) \exp\left[-2\left(\gamma - \frac{1}{3}\right) \int_{T_r}^T \alpha_P(T) dT\right] \\ \approx B_T(T_r) \exp\left\{-2\left(\gamma - \frac{1}{3}\right) [T\alpha_P(T) - T_r\alpha_P(T_r)]\right\}. \quad (35)$$

При этом в качестве  $T_r$  брали значение температуры, при которой величины  $B_T(T_r)$  и  $\alpha_P(T_r)$  были известны (как и величина  $\alpha_P(T)$ ) из экспериментальных работ, указанных в табл. 2. Например, для алмаза, с использованием выражений (31), (32) и условия  $B_T(T = 300 \text{ К}) = 4430$  кбар [1], из формулы (35) можно получить зависимость, изображенную на рис. 2 штриховой линией. Но для алмаза, ввиду того что при  $T \leq 100$  К аппроксимация (31) дает:  $\alpha_P(T) < 0$ , формула (35) показывает уменьшение  $B_T(T)$  после  $T \approx 100$  К. Поэтому при расчетах функции  $v_v/v_a$  по формуле (23) будем использовать выражение (33).

Таблица 2. Результаты расчетов параметров образования вакансий с учетом наличия делокализованных атомов

Кристалл, $\gamma$	$E_{L1}$ , эВ	$T$ , К	$c(T)$ , $10^{-10}$ м	$E_v$ (12), эВ	$E_d$ (20), эВ	$g_v$ (23), эВ	$\alpha_P$ (expt), $10^{-6}$ 1/K	$h_v$ (23) эВ	$h_v$ (expt), эВ	$s_v/k_B$ (23)	$B_T$ (expt), кбар	$v_v/v_a$ (23)	
<b>C<sub>diam</sub></b>	8.257	300	1.545 [19]	3.047	3.802	3.124	3 [17]	0.153		-114.893 -61.378	4430 [1]	0.198 0.178	
	3.582			1.911	2.385	1.982		0.395					
	0.965 [19]	8.257 3.582	1000	1.5484 <sup>1</sup>	6.796	8.480	7.034	13 [17]	4.660		-27.543 -8.031	4398.4 <sup>1</sup>	1.208 0.675
					3.256	4.063	3.462		2.770				
		8.257 3.582	1200	1.5499 <sup>1</sup>	7.136	8.904	7.417	15 [27]	5.530	4.16 [30]	-18.221 -5.418	4389.8 <sup>1</sup>	1.374 0.717
					3.325	4.154	3.568		3.008				
	8.257 3.582	3000	1.5669 <sup>1</sup>	7.659	9.557	8.245	19.02 <sup>1</sup>	7.864	3.68–5.25 [31]	-1.474 -1.166	4312.7 <sup>1</sup>	1.726 0.773	
				3.363	4.197	3.843		3.542					
<b>Si</b>	7.009	300	2.351 [4,19]	5.189	6.474	5.272	7.62 [17]	2.681	2.5–4.7 [27]	-100.211 -27.793	997 [1]	1.039 0.645	
	2.923			2.537	3.165	2.611		1.892					
1.0 [19]	7.009 2.923	1000	2.359	6.694	8.352	6.931	13.95 [17]	6.388	2.32 [30] 2.13–4.5 [31]	-6.300 -2.616	981.6	2.018 0.882	
				2.844	3.549	3.044		2.819					
	7.009 2.923	1685 <sup>2</sup>	2.366 [29]	6.755	8.429	7.117	14.62 [29]	6.821	(2.43–3.44) [32] 2.6–3.22 [33]	-2.042 -1.607	967.7	2.114 0.896	
				2.836	3.539	3.135		2.901					
<b>Ge</b>	6.327	300	2.450 [4,19]	5.658	7.059	5.742	17.46 [17]	4.525	2.0–3.1 [27]	-47.090 -14.097	749 [1]	1.912 1.054	
	3.037			2.872	3.583	2.948		2.583					
1.05 [19]	6.327 3.037	1000	2.463	6.120	7.636	6.353	25.38 [17]	6.212	2.07–2.18 [30] 1.97–2.7 [31]	-1.635 -1.446	727.7	2.431 1.183	
				2.954	3.685	3.155		3.031					
	6.327 3.037	1212 <sup>2</sup>	2.465 [29]	6.119	7.635	6.392	23.5 [29]	6.280	(1.8–2.77) [32]	-1.069 -1.288	724.5	2.448 1.186	
				2.948	3.679	3.182		3.048					
<b><math>\alpha</math>-Sn</b>	5.013	100	2.798 [19]	3.645	4.547	3.676	10.44 [17]	1.798		-217.854 -77.945	426 [1]	1.115 0.779	
	1.072			2.077	2.592	2.106		1.434					
[2]	5.013 2.477	240	2.810 [4]	4.608	5.749	4.676	15.72 [17]	4.057	(2.3–3.45) [2]	-29.933 -9.671	424.3	2.012 1.076	
				2.352	2.934	2.412		2.212					
<b>Pb</b>	0.543 2.7 [17]	300 600.65 <sup>2</sup>	3.500 [34] 3.535 [34]	0.492	1.096	0.545	86.9 [34] 109.1 [34]	0.548	0.49–0.58 [6] 0.38–0.5 [27] 0.59 [30]	0.106 0.922	450 [1] 373.0	0.367 0.377	
				0.429	0.956	0.513		0.561					

Примечание. <sup>1</sup>  $E_{L1}$  — энергия создания вакансий (табл. 1),  $\gamma$  — параметр Грюнайзена,  $c(T)$  — расстояние между центрами ближайших атомов при температуре  $T$ ,  $\alpha_P$  — коэффициент теплового расширения и  $B_T$  — модуль упругости для элементов подгруппы IVa. Надпись (expt) — экспериментальное значение, в скобках — теоретическое. Значения  $\gamma$  для  $\alpha$ -Sn получены из зависимости  $\gamma$  от  $\ln m$  [2].

<sup>1</sup> Определено из полиномов (31)–(33), остальные данные для  $c(T)$  и  $B_T$  (где нет ссылок) рассчитаны исходя из соотношений (34) и (35).

<sup>2</sup> — Температура плавления. Для Si и Ge взята из работы [29], а для Pb — из справочника [23].

## 6. Расчеты параметров образования вакансий

В табл. 2 представлены результаты расчетов с помощью выражений (20)–(27) параметров образования вакансий в кристаллах подгруппы IVa. Там же приведены экспериментальные и теоретические оценки энтальпии образования вакансий. Отметим, что известные из литературы оценки энтропии образования вакансий  $s_v/k_B$  лежат в интервале: 4.4 [27] и 2.9–10 [33] для Si; 8–10 [27] для Ge; 0.6–1.6 [27] и  $0.7 \pm 2$  [35] для Pb. Оценки для относительного объема образования вакансий известны нам только для ГЦК-Pb:  $v_v/v_a \leq 0.71$  и (0.24–0.31) [27]. В табл. 2 представлены также рассчитанные по формуле (20) значения энергии делокализации атома  $E_d$ . Известны из литературы оценки энергии активации самодиффузии для кристаллов подгруппы IVa равны:

для  $C_{diam}$  — (6.8  $\pm$  1.6) эВ [3],

для Si — 4.77 [7] и (3.04–4.05) эВ [32],

для Ge — 2.97 [7] и 2.44–3.41 эВ [32],

для Pb — 1.13 эВ [7].

Из всех кристаллов подгруппы IVa наиболее хорошо изучены вакансионные параметры свинца. Как видно из табл. 2, все рассчитанные параметры образования вакансий для свинца совпали с экспериментальными оценками соответствующих значений в пределах точности их экспериментального определения. Из табл. 2 также видно, что согласие рассчитанных вакансионных параметров с экспериментальными оценками энтальпии образования вакансий оказывается лучшим для потенциала типа 2, т.е. если в расчетах взять глубину потенциальной ямы, равной  $D_s$ . Этот же вывод следует и при сопоставлении рассчитанных величин  $E_d$  и энергии активации самодиффузии. Таким образом, при образовании вакансии в ковалентном кристалле рвутся только слабые

звенья связи, как это происходит при пластической (необратимой) деформации структуры кристалла.

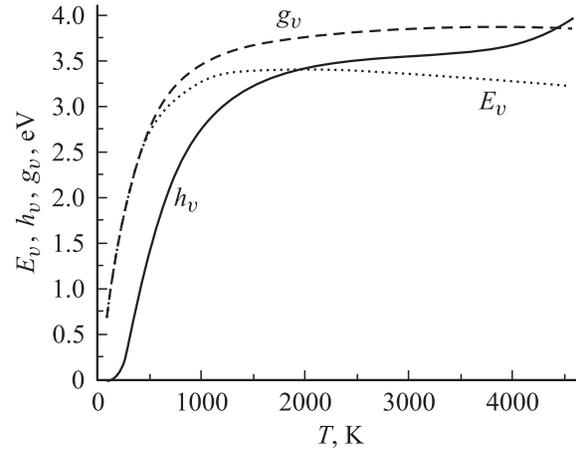
Как следует из полученных результатов (имеются в виду результаты для потенциала вида 2, т.е. с глубиной потенциальной ямы, равной  $D_s$ ), энтропия образования вакансий в ковалентных кристаллах подгруппы IVa остается отрицательной вплоть до температуры плавления, а относительный объем образования вакансий при температурах, близких к плавлению, в 2–3 раза больше, чем для свинца. Сравнительно большое значение  $v_v/v_a$  в ковалентных кристаллах можно объяснить рыхлостью их структуры и большими значениями межатомных энергий. Если для плотного ГЦК-Pb образование вакансии приводит к заметному стягиванию атомов внутрь вакансии, то для алмазоподобных кристаллов подгруппы IVa при образовании вакансии стягивание атомов либо незначительное (для  $C_{\text{diam}}$  и Si), либо происходит растягивание вакансии за счет релаксации атомов путем удаления их от центра вакансии (для Ge и  $\alpha$ -Sn).

Отметим, что образование вакансии в кристалле может происходить не только путем ухода атома из решетки на поверхность, но и путем релаксации растянутой кристаллической структуры в менее растянутое состояние путем образования вакансии в структуре. В алмазоподобном кристалле возникающая вакансия приводит (из-за сильных и направленных ковалентных связей) к более упорядоченной кристаллической структуре, что и показывает отрицательное значение  $s_v$ . Отметим, что еще в работе [36] было показано, что отрицательное значение энтропии образования вакансии  $s_v < 0$  не противоречит термодинамическим условиям образования вакансии в кристалле.

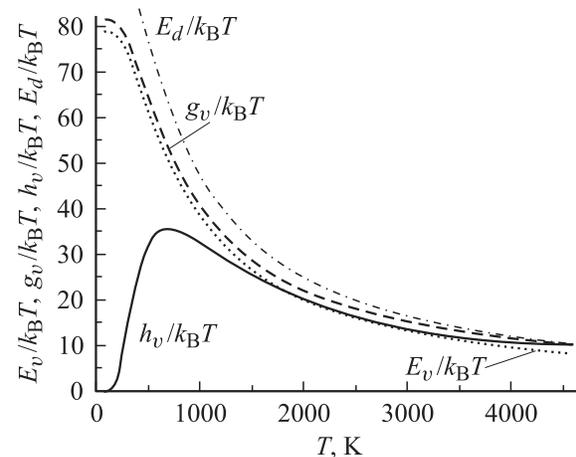
## 7. Зависимость вакансионных параметров алмаза от температуры

Для выяснения зависимости вакансионных параметров от температуры вдоль изобары  $P = 0$  мы используем для входящих в выражения (23) функций  $\alpha_P(T)$ ,  $c(T)$  и  $V_T(T)$  температурные зависимости (31)–(33), полученные для алмаза. При этом, как и ранее, будем считать, что температура Дебая и параметр Грюнайзена кристалла при изохорическом нагреве от температуры не зависят. Таким образом, при изобарическом ( $P = 0$ ) нагреве температура Дебая будет уменьшаться с ростом  $c(T)$  по формуле (26), а параметр Грюнайзена будем считать неизменным, как это и следует из выражения (30).

На рис. 3–9 показаны рассчитанные при использовании (23) и (31)–(33) температурные зависимости параметров образования вакансий при изобарическом ( $P = 0$ ) нагреве алмаза. Из рис. 3 легко видеть, что функция  $E_v(T)$  имеет максимум  $E_{v(\text{max})} \approx 3.40248$  эВ при  $T_{E(\text{max})} \approx 1970$  К. Функция  $g_v(T)$  также имеет максимум  $g_{v(\text{max})} \approx 3.87512$  эВ при  $T_{g(\text{max})} \approx 4020$  К. Но наличие максимума у функции  $g_v(T)$  не приводит к минимуму на зависимости вероятности образования вакансии



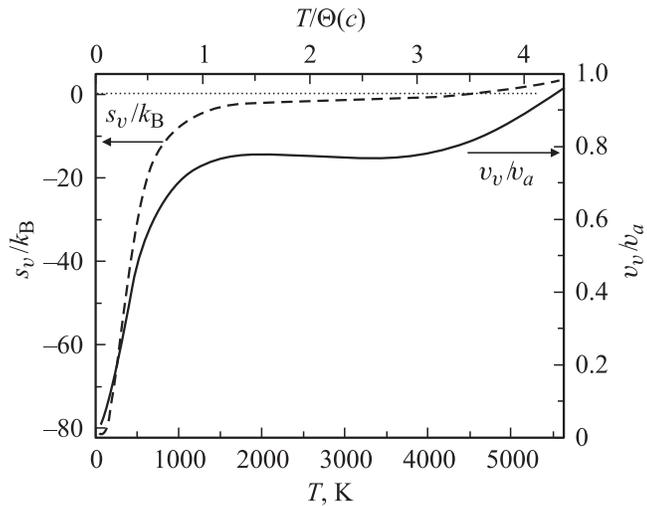
**Рис. 3.** Зависимости энергии создания вакансии  $E_v$  (пунктирная линия), термодинамического потенциала (или свободной энергии Гиббса)  $g_v$  (штриховая) и энтальпии образования вакансий  $h_v$  (сплошная линия) от температуры  $T$  при изобарическом ( $P = 0$ ) нагреве алмаза. Известные из литературы оценки энтальпии образования вакансии для алмаза лежат в интервале 3.68–5.25 эВ [31].



**Рис. 4.** Зависимости отнесенных к температуре: энергии создания вакансии  $E_v/k_B T$  (пунктирная линия), термодинамического потенциала (или свободной энергии Гиббса) образования вакансии  $g_v/k_B T$  (штриховая), энтальпии образования вакансии  $h_v/k_B T$  (сплошная линия) и энергии делокализации атома  $E_d/k_B T$  (штрихпунктирная) от температуры при изобарическом ( $P = 0$ ) нагреве алмаза. Функция  $h_v/k_B T$  имеет максимум в точке  $T_{\text{max}} \approx 688$  К,  $(h_v/k_B T)_{\text{max}} \approx 35.53$ .

$\phi(T) = \exp(-g_v/k_B T)$  от температуры, ибо функция  $g_v/k_B T$ , как это видно из рис. 4, монотонно уменьшается с ростом температуры.

Функция  $h_v(T)$  возрастает с температурой нелинейно (рис. 3) и пересекается с функцией  $E_v(T)$  при  $T_{E(\text{max})} \approx 1970$  К, а с функцией  $g_v(T)$  при  $T_{s=0} \approx 4431$  К. Это приводит к тому, что энтропия образования вакансии  $s_v/k_B = (h_v - g_v)/k_B T$  при  $T_{s=0} \approx 4431$  К равна нулю, а при  $T < 4431$  К значение  $s_v$  лежит в от-



**Рис. 5.** Зависимости энтропии (пунктирная кривая и левая шкала) и относительного объема образования вакансий от температуры при изобарическом ( $P = 0$ ) нагреве алмаза (сплошная линия и правая шкала), полученные при использовании формул (23) и (31)–(33). Функция  $s_v(T)$  пересекает нулевую ось при  $T \approx 4431$  К. Функция  $v_v/v_a$  имеет слабые максимум и минимум ( $N$ -петля) в точках:  $T \approx 2395$  К,  $v_v/v_a = 0.77673$  — максимум и  $T \approx 3540$  К,  $v_v/v_a = 0.76933$  — минимум.

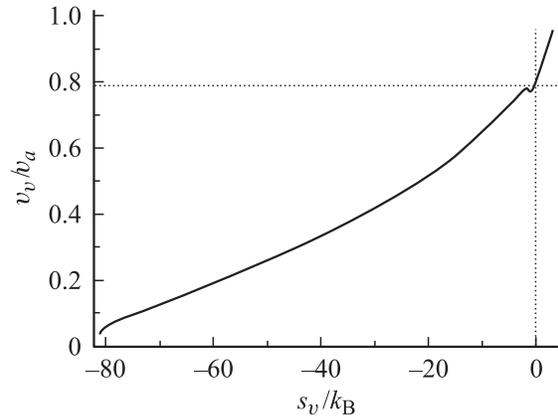
рицательной области, как это и показано на рис. 5. Отметим, что отрицательное значение функции  $s_v(T)$  экспериментально получено для квантовых кристаллов гелия [37,38]. Как ясно из наших результатов, значение  $s_v < 0$  обусловлено только термодинамическими причинами, но никак не „ферромагнитной поляризацией ядерных спинов вокруг вакансий“, как это предполагалось в работе [37].

Из рис. 4 видно, что функция  $h_v/k_B T$  имеет максимум при  $T_{\max} \approx 688$  К,  $(h_v/k_B T)_{\max} \approx 35.53$ , а при более низких  $T$  данная функция и  $h_v(T)$  имеют сильную температурную зависимость. Это указывает на то, что при низких температурах (для алмаза при  $T < 700$  К) методика определения энергетических параметров образования вакансий с использованием активационного уравнения Аррениуса уже не применима.

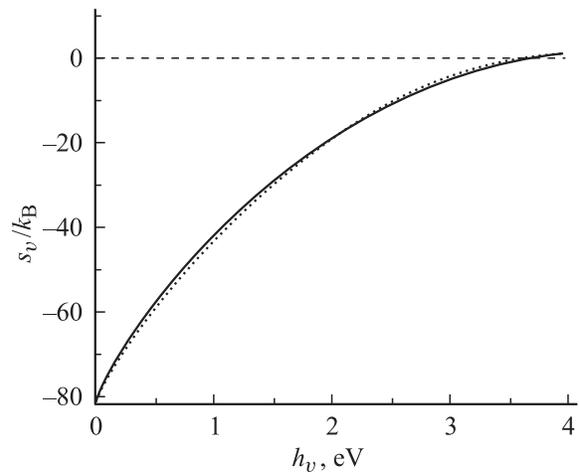
Как видно из рис. 5, энтропия и относительный объем образования вакансии в алмазе возрастают с температурой почти однотипно. Но если функция  $s_v(T)$  возрастает с температурой, то функция  $v_v/v_a$  имеет слабую  $N$ -петлю: максимум  $v_v/v_a = 0.77673$  при  $T \approx 2395$  К и минимум  $v_v/v_a = 0.76933$  при  $T \approx 3540$  К. В результате поведение зависимости  $v_v/v_a$  от  $s_v$  приводит к образованию слабой  $N$ -петли (рис. 6), лежащей вблизи точки, где функция  $v_v/v_a = f(s_v/k_B)$  пересекает вертикальную ось  $s_v = 0$  (при  $v_v/v_a \approx 0.791$ ). Из рис. 6 видно, что рост зависимости  $v_v/v_a$  от  $s_v$  после  $N$ -петли и точки при  $s_v = 0$  резко возрастает. Это говорит о том, что малые значения  $v_v/v_a$  при низких температурах приводят к упорядочению системы:  $s_v < 0$ . Но с ростом  $T$  функции  $v_v/v_a(T)$  и  $s_v(T)$  растут, и при некотором значении

$v_v/v_a$  (индивидуальном для каждого вещества) функция  $s_v(T)$  переходит в положительную область: т.е. теперь образование вакансии уже разупорядочивает систему ( $s_v > 0$ ). Отметим, что экспериментальных оценок величин  $v_v/v_a$  и  $s_v/k_B$  для алмаза нам не известно. А известные для Si и Ge оценки величины  $s_v/k_B$  очень приближенные, и почему-то при их получении предполагалось (так же как и для энтальпии, и для  $v_v/v_a$ ), что величина  $s_v$  не изменяется с температурой. Между тем, как это видно из рис. 3–5, данное предположение справедливо только при высоких температурах  $T > \Theta(c)$ .

Как легко видеть из рис. 7, для алмаза (как, впрочем, и для других кристаллов подгруппы IVa) имеется зави-



**Рис. 6.** Зависимость относительного объема  $v_v/v_a$  от энтропии образования вакансий  $s_v/k_B$  при изобарическом ( $P = 0$ ) нагреве алмаза, полученная при использовании формул (23) и (31)–(33). Зависимость  $v_v/v_a$  от  $s_v$  имеет  $N$ -петлю, обусловленную наличием слабых максимума и минимума у функции  $v_v/v_a$  от  $T$  (рис. 5). Функция  $v_v/v_a$  пересекает вертикальную ось  $s_v = 0$  при  $v_v/v_a \approx 0.791$ . Легко видеть, что рост функции  $v_v/v_a$  с увеличением  $s_v$  после  $N$ -петли и точки  $s_v = 0$  резко возрастает.



**Рис. 7.** Зависимость энтропии от энтальпии образования вакансии при изобарическом ( $P = 0$ ) нагреве алмаза, полученная при использовании формул (23) и (31)–(33) (сплошная линия). Зависимость  $s_v/k_B$  от  $h_v$  хорошо аппроксимируется квадратичным полиномом (36) (пунктирная линия).

симость  $s_v(T_m) \propto h_v(T_m)$ . Причем зависимость  $s_v/k_B$  от  $h_v$  хорошо аппроксимируется квадратичным полиномом вида (пунктирная линия на рис. 7):

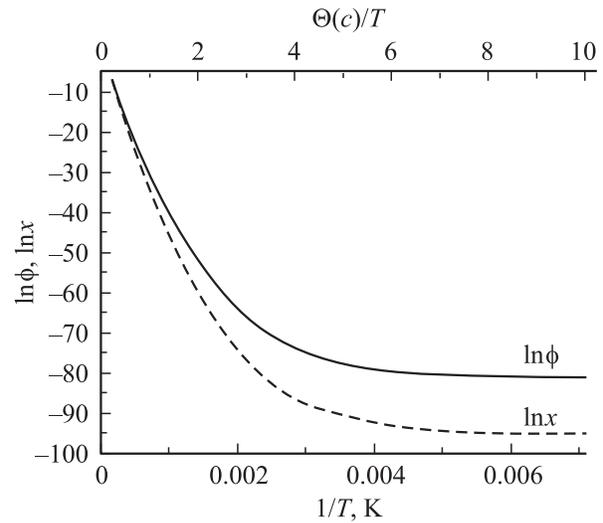
$$s_v/k_B = -77.80218 + 39.0109h_v - 4.91047h_v^2, \\ R_{\text{cor}} = 0.9986. \quad (36)$$

Отметим, что линейную зависимость  $s_v$  от  $h_v$ , обнаруженную в экспериментальных данных для металлов, полупроводников и других веществ, часто называют „компенсационным эффектом“ или „правилом Майера–Неделла“: „the compensation (Meyr–Neldel) rule“ [39–42]. Из рис. 7 легко понять, что чем больше энергии тратится на образование вакансии в кристалле, тем больше значение  $s_v$ , причем для каждого вещества существует определенное значение энтальпии, при котором  $s_v = 0$ . В случае алмаза данная величина максимальна для кристаллов подгруппы углерода:  $h_v(s_v = 0) = 3.866$  эВ.

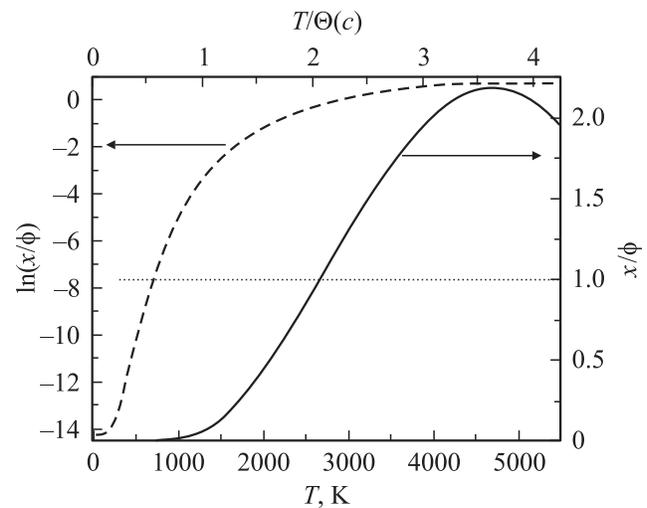
Таким образом, как явствует из рис. 6 и 7, имеется корреляция вакансионных параметров:  $h_v \propto s_v \propto v_v/v_a$ . Физически это соотношение легко понять: чем больше тратится энергии для образования вакансии, тем больше разупорядочивается решетка кристалла и тем заметнее величина относительного объема вакансии. Очевидно, что данное соотношение справедливо для всех веществ. При этом для каждого вещества существуют свои характерные значения  $h_v(s_v = 0)$  и  $v_v(s_v = 0)/v_a$ , при которых образование вакансии не изменяет упорядоченности кристалла и начиная с которых решетка кристалла разупорядочивается при образовании вакансии.

На рис. 8 представлены зависимости логарифма вероятности образования вакансии  $\ln \phi$  и логарифма вероятности делокализации атома  $\ln x$  от обратной температуры, которые обычно и используются при экспериментальном определении энтальпии активационного процесса. Легко видеть, что при  $\Theta(c)/T > 3$  или  $1/T > 0.002 \text{ K}^{-1}$  (т.е. при  $T < 500 \text{ K}$ ) линейная зависимость Аррениуса:  $\ln \phi$  или  $\ln x$  от  $1/T$  (при независимой от  $T$  энергии активационного процесса) для алмаза уже не выполняется. При низких температурах вероятность образования вакансии, как и вероятность делокализации атома, определяется квантовыми закономерностями, причем как концентрация „нулевых вакансий“  $\phi(T = 0 \text{ K})$ , так и „нулевая самодиффузия“ (определяемая величиной  $x(T = 0 \text{ K})$ ) не равны нулю (как это ошибочно следует из зависимости Аррениуса при независимой от температуры энергии активационного процесса) [43,44].

Как показано на рис. 9, в области высоких температур в рыхлой алмазной структуре может реализоваться (если до этих температур алмаз не графитизируется) „вневакансионная самодиффузия“: когда число диффундирующих атомов больше, чем число вакантных ячеек в решетке:  $N_d = xN > \phi N = N_v$ . Как видно из рис. 9, данное неравенство реализуется при  $T > 2825 \text{ K}$ , причем функция  $x/\phi$  достигает максимума  $(x/\phi)_{\text{max}} = 2.187$



**Рис. 8.** Зависимости логарифма вероятности образования вакансии  $\ln \phi$  (сплошная линия) и логарифма вероятности делокализации атома  $\ln x$  (пунктирная линия) от обратной температуры при изобарическом ( $P = 0$ ) нагреве алмаза. Легко видеть, что при  $\Theta(c)/T > 3$  или  $1/T > 0.002 \text{ K}^{-1}$  (т.е. при  $T < 500 \text{ K}$ ) линейная зависимость Аррениуса  $\ln \phi$  или  $\ln x$  от  $1/T$  (при независимой от  $T$  энергии активационного процесса) уже не выполняется.



**Рис. 9.** Зависимости логарифма отношения вероятности делокализации атома к вероятности образования вакансии  $\ln(x/\phi)$  (пунктирная линия, левая шкала) и функции  $x/\phi$  (сплошная линия) от температуры  $T$  при изобарическом ( $P = 0$ ) нагреве алмаза. Данные функции достигают максимума при  $T \approx 4760 \text{ K}$  ( $x/\phi = 2.187$ ). Функция  $x/\phi$  достигает значения  $x/\phi = 1$  при  $T \approx 2825 \text{ K}$ .

при  $T \approx 4760 \text{ K}$ . „Вневакансионная самодиффузия“ была теоретически обнаружена сначала в газовой-жидкой фазе аргона [10]. Затем данный эффект был также теоретически обнаружен для квантового ОЦК-гелия при  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  [44]. Суть „вневакансионной самодиффузии“ состоит в том, что в относительно рыхлых структурах

миграция атомов идет уже не только путем перескоков по вакансиям (как это осуществляется в плотных структурах или при относительно низких температурах), но может реализовываться и другими „вневакансионными“ путями: путем обмена ближайших атомов местами без образования вакансии, путем кольцевого перемещения нескольких атомов, путем конвективного массопереноса по всему объему системы, что и дает в результате:  $x/\phi > 1$ . В алмазе данный эффект обусловлен очень рыхлой структурой и может реализоваться (по нашим теоретическим оценкам) при  $T > 2825$  К.

## 8. Заключение

1. Разработана аналитическая методика для расчета зависимости вакансионных параметров от плотности и температуры как в металлах, так и в ковалентных кристаллах. Методика апробирована для кристаллов подгруппы IVa и показала хорошее согласие с известными из литературы как экспериментальными, так и теоретическими оценками.

2. Согласие рассчитанных вакансионных параметров с экспериментальными оценками лучше, если в расчетах брать глубину потенциальной ямы равной  $D_s = L_{00}/(k_3^0/2)$ . Таким образом, при образовании вакансии в ковалентном кристалле рвутся только слабые звенья связи, как это происходит при пластической (необратимой) деформации кристалла.

3. Изучено изменение вакансионных параметров при изобарическом ( $P = 0$ ) нагреве алмаза. Показано, что при низких температурах ( $T < \Theta$ ) зависимость вакансионных параметров от температуры очень существенная, что обусловлено квантовыми эффектами. При высоких температурах ( $T > \Theta$ ) зависимость вакансионных параметров от температуры ослабляется и имеет нелинейный характер.

4. Показано, что энтропия образования вакансии возрастает с температурой, переходя при  $T \gg \Theta$  из области отрицательных значений в положительную область. Обнаружена корреляция объема и энтропии образования вакансии. Показано, что при переходе через точку  $s_v = 0$  зависимость функции  $v_v/v_a$  от величины  $s_v$  резко возрастает.

5. Обнаружено выполнение „компенсационного правила“: энтропия образования вакансий возрастает с увеличением энтальпии образования вакансий в алмазе на всем изученном интервале температур.

6. Указано, что для каждого вещества существуют свои характерные значения  $h_v(s_v = 0)$  и  $v_v(s_v = 0)/v_a$ , при которых образование вакансии не изменяет упорядоченность кристалла и начиная с которых решетка кристалла разупорядочивается при образовании вакансии.

7. Показано, что при низких температурах использование уравнения Аррениуса для определения энергетических параметров как для образования вакансии, так и для самодиффузии не корректно. Для алмаза использование уравнения Аррениуса не корректно уже при  $T < 500$  К.

8. Обнаружено, что при  $T > 2825$  К в рыхлой алмазной структуре может реализоваться „вневакансионная самодиффузия“, когда число диффундирующих атомов больше, чем число вакантных ячеек в решетке:  $x > \phi$ . Показано, что функция  $x/\phi$  достигает максимума  $(x/\phi)_{\max} = 2.187$  при  $T \approx 4760$  К.

Автор выражает благодарность В.И. Зубову, А.Д. Филленко, К.Н. Магомедову и З.М. Сурхаевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

## Список литературы

- [1] С.М. Стишов. Письма ЖЭТФ, **71**, 1, 25 (2000).
- [2] М.Н. Магомедов. Журн. неорганической химии, **49**, 12, 2057 (2004).
- [3] K.T. Koga, M.J. Walter, Eizo Nakamura, Katsura Kobayashi. Phys. Rev. B, **72** (2), 024 108 (2005).
- [4] Ch. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed. (N.Y., J. Wiley and Sons Ltd., 1976).
- [5] P.A. Varotsos, K.D. Alexopoulos. *Thermodynamics of Point Defects and Their Relation with Bulk Properties* (Amsterdam, Nort-Nolland, 1986).
- [6] А.Н. Орлов, Ю.В. Трушин. *Энергия точечных дефектов в металлах* (М., Энергоатомиздат, 1983).
- [7] L.A. Girifalco. *Statistical Physics of Materials* (N.Y., J. Wiley and Sons Ltd., 1973).
- [8] *Handbook of Mathematical Functions*, ed. by M. Abramowitz, I. Stegun (N.Y., National Bureau of Standards, 1964).
- [9] М.Н. Магомедов. Теплофизика высоких температур, **27** (2), 279 (1989).
- [10] М.Н. Магомедов. Теплофизика высоких температур, **39** (4), 559 (2001).
- [11] М.Н. Магомедов. Металлы, № 6, 27 (2001).
- [12] М.Н. Магомедов. Расплавы, **17** (5), 66 (2003).
- [13] R.P. Feynman. *Statistical Mechanics* (Massachusetts, W.A. Benjamin Inc., 1972).
- [14] М.Н. Магомедов. Расплавы, **3** (2), 67 (1989).
- [15] М.Н. Магомедов. Расплавы, **6** (2), 49 (1992).
- [16] М.Н. Магомедов. Журн. физ. химии, **67** (4), 669 (1993).
- [17] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (М., Наука, 1974).
- [18] М.Н. Магомедов. Металлофизика, **13** (5), 106 (1991).
- [19] И.В. Александров, А.Ф. Гончаров, А.Н. Зисман, С.М. Стишов. ЖЭТФ, **93** (8), 680 (1987).
- [20] М.Н. Магомедов. Журн. физ. химии, **76**, 5, 785 (2002).
- [21] М.Н. Магомедов. Журн. физ. химии, **62**, 8, 2103 (1988).
- [22] Shu Zhen, G.J. Davies. Phys. Status Solidi A, **78** (2), 595 (1983).
- [23] В.Е. Зиновьев. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник* (М., Металлургия, 1989).
- [24] *Физические свойства алмаза. Справочник*, под ред. Н.В. Новикова (Киев, Наук. думка, 1987).
- [25] H.J. McSkimin, P. Andreatch. J. Appl. Phys., **43**, 7, 2944 (1972).
- [26] Л.А. Шульман. Сверхтвердые материалы, № 4, 58 (1993).
- [27] N.F. Uvarov, E.F. Hairetdinov, W. Bollmann. Cryst. Res. Technol., **24** (4), 413 (1989); Cryst. Res. Technol., **24** (5), 543 (1989).

- [28] Д.Ш. Цагарейшвилли. *Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ* (Тбилиси, Мецниереба, 1977).
- [29] С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, П.В. Тягельский. *Теплофизика высоких температур*, **37** (4), 559 (1999).
- [30] В.Н. Чеботин. *Физическая химия твердого тела* (М., Химия, 1982).
- [31] U. Krause, J.P. Kuska, R. Wedell. *Phys. Status Solidi B*, **151** (2), 479 (1989).
- [32] Y. Taji. *J. Phys. Soc. Japan*, **48**, 4, 1237 (1980).
- [33] P.M. Fahey, P.V. Griffin, J.D. Plummer. *Rev. Mod. Phys.*, **61** (2), 289 (1989).
- [34] С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин. *Теплофизика высоких температур*, **44** (3), 393 (2006).
- [35] P. Varotsos, K. Alexopoulos. *Phys. Rev. B*, **15** (8), 4111 (1977).
- [36] P. Varotsos, K. Alexopoulos. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **12** (19), L761 (1979).
- [37] I. Iwasa. *J. Phys. Soc. Japan*, **56** (5), 1635 (1987).
- [38] M.E.R. Bernier, J.H. Netherington. *Phys. Rev. B*, **39** (16), 11 285 (1989).
- [39] В.А. Кисилишин. *Докл. АН СССР*, **295** (1), 127 (1987).
- [40] P. Mialhe. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22** (5), 720 (1989).
- [41] A. Yelon, B. Movaghar. *Phys. Rev. Lett.*, **65** (5), 618 (1990).
- [42] М.Н. Магомедов. *Теплофизика высоких температур*, **40** (1), 152 (2002).
- [43] М.Н. Магомедов. *Журн. физ. химии*, **76** (1), 139 (2002).
- [44] М.Н. Магомедов. *Письма ЖТФ*, **28** (10), 64 (2002).

*Редактор Т.А. Полянская*

## On the parameters of vacancies formation in Carbon subgroup element crystals

*M.N. Magomedov*

Institute for Geothermal Research  
of Daghestan Scientific Centre,  
Russian Academy of Sciences,  
367003 Makhachkala, Russia

**Abstract** The parameters of formation of vacancies in crystals carbon subgroup element crystals  $C_{\text{diam}}$ , Si, Ge,  $\alpha$ -Sn, and Pb have been calculated. A method takes into account both quantum effects at low temperatures and the possibility of the delocalization of atoms at high temperatures. The inclusion of the delocalization of atoms was shown to increase the enthalpy, entropy, and volume of vacancy formation. At low temperatures, the parameters of vacancy formation were found to depend strongly on the temperature, and the entropy of vacancy formation became negative. At high temperatures, close agreement with experimental data and theoretical estimates reported by other authors was obtained. The temperature dependence of vacancy parameters was studied for diamond heated isobarically from 100 to 4500 K. The applicability scope of the Arrhenius equation with a temperature-independent activation energy is discussed. The validity of the „compensation rule“ (correlation between the entropy and enthalpy of vacancy formation) was demonstrated. It was also shown that the volume and entropy of vacancy formation were correlated over the whole temperature range studied.