

08,10,12,19

Температурная зависимость теплоемкости и времена установления вакансионного равновесия в простых кристаллах

© Ю.К. Товбин, С.В. Титов, В.Н. Комаров

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
Москва, Россия

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2014 г.
В окончательной редакции 20 июля 2014 г.)

Определен концентрационный диапазон вакансий, влияющих на температурную зависимость теплоемкости при постоянном объеме C_v , и рассчитаны времена установления вакансионного равновесия в сферических образцах простых кристаллов различных радиусов за счет теплового движения атомов в ходе процесса, максимально приближенного к равновесному, при понижении температуры начиная от температуры плавления до текущего значения T . При расчете свободной энергии дефектного кристалла учитываются вклады межатомных взаимодействий через потенциальные функции Леннарда-Джонса и колебательные энергии. Свойства дефектного кристалла рассчитываются на основе функции распределения частот идеального кристалла и поправок к ней, отражающих локальные колебания атомов вокруг вакансий, в рамках линейного приближения Лифшица по плотности вакансий. Для нахождения свободной энергии бездефектного идеального кристалла рассчитаны частоты нормальных колебаний кристалла с учетом взаимодействий до четырех ближайших соседей. Показано, что пренебрежение акустическими (антифазными) участками спектра при расчете C_v приводит с ростом температуры к уменьшению (увеличению) значений C_v от аналогичных значений, рассчитанных по полному спектру колебаний. Неравновесность состояний дефектного кристалла может приводить к отрицательным значениям теплоемкости при постоянном объеме.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00028а).

1. Введение

Измерения теплоемкости — основной путь определения теплофизических и термодинамических свойств новых синтезируемых твердофазных материалов [1–6]. Надежное определение значений теплоемкости является необходимым этапом при дальнейшем их использовании для оценок энергетических состояний и кинетических (в частности, диффузионных) характеристик. Эти оценки получаются с помощью уравнений термодинамики [7–9], которая предполагает реализацию равновесных распределений атомов по крайней мере в локальном объеме, чтобы можно было использовать уравнения диффузии для описания процесса переноса атомов внутри образца [9–12].

Новые материалы, как правило, многокомпонентные. В них, как и в дефектных кристаллах, важную роль играют статистические перераспределения атомов по объему, которые наряду с колебательными движениями атомов определяют термодинамические характеристики твердых тел. Характерные времена для релаксации фонной подсистемы превосходят характерные времена диффузионного перераспределения атомов более чем на 10 порядков, поэтому фонная подсистема всегда подстраивается под конкретные конфигурации разных атомов кристалла. Динамическая теория решетки для дефектных кристаллов разработана в работах [13–17]. Для каждого фиксированного расположения атомов разного сорта следует рассчитывать свой колебательный спектр и для получения средних значений теплофизических и

термодинамических характеристик вещества проводится усреднение по частотам для каждого конкретного расположения атомов, а затем проводится усреднение по всему множеству разных расположений атомов. Это резко усложняет получение искоемых характеристик по сравнению с аналогичными характеристиками для идеальных одноатомных кристаллов. Точно такие же проблемы возникают во всех многокомпонентных системах.

Дальнейшие работы по учету колебательных движений при наличии множества конфигураций в атомной подсистеме были связаны с разными способами приближений при расчете фонного спектра. В основном, при расчете термодинамических характеристик ограничивались учетом средних локальных колебаний типа Эйнштейна с добавлением эффектов ангармонизма. Получено, что фонная подсистема играет заметную роль, приводя к изменению равновесных положений атомов, перенормировке обменного интеграла (в магнитных системах), сдвигу критической температуры, изменениям типа фазового перехода и т.д., т.е. к изменению всех термодинамических характеристик [18–20]. Влияние фонной подсистемы может заметно (вплоть до 10%) менять критическую температуру и/или условия устойчивости кристалла в объеме, такую же заметную роль играют колебания в поверхностных свойствах.

В настоящее время сохраняется та же тенденция в вопросе об одновременном учете фонного спектра и множества конфигураций атомной подсистемы. В качестве примера укажем на работы по фазовому равновесию и устойчивости кристаллических фаз, в ко-

торых отсутствует расчет колебательного спектра, либо колебания также учитываются в виде локальных вкладов [21–23], наряду с отсутствием учета вакансий. Влияние тепловых вакансий на термодинамические свойства и стабильность ван-дер-ваальсовых кристаллов рассмотрено в [24,25] на основе усредненного аналитического описания гармонических и ангармонических вкладов без расчета фононного спектра, хотя и с учетом тройного взаимодействия атомов. До настоящего времени при расчете теплоемкости активно продолжают использовать аппроксимации фононного спектра в рамках моделей Дебая, Эйнштейна или их комбинации [26–28], так же как и для идеальных кристаллов [29].

В многокомпонентных смесях наиболее последовательной считается аппроксимация, когда вместо расчета множества распределений атомов разного сорта выбирается одна конфигурация с наиболее вероятным расположением атомов разного сорта [30]. Характерной особенностью современных работ является стремление к повышению точности расчета энергетических характеристик и фононного спектра для строго фиксированной структуры кристалла. Здесь активно используются квантово-механические подходы из первых принципов для достаточно сложных структур. Так, в задачах по расчету динамики решетки при высоких давлениях [31,32] вклад вакансий опущен, и все внимание уделяется квантово-механическим расчетам энергии из первых принципов, включая многочастичные и электрон-фононные взаимодействия в деформированных электронных оболочках. Этот же подход, в котором не учитываются вакансии, используется в работах [33,34] по анализу полного фононного спектра при обычных давлениях. Расчет спектра частот [35,36] выполнен с помощью метода молекулярной динамики также в отсутствие вакансий.

Возможность учета переменного состава в кристалле обсуждается реже. Это сделано, например, для локальной частоты примеси атома углерода в кристалле $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, где x — доля атомов германия — дискретно меняется в широком диапазоне $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (возможность присутствия вакансий и полный фононный спектр кристаллов не обсуждались) [37]. Случай стехиометрической смеси $\text{Ne}(\text{He})_2$ и $\text{Ar}(\text{He})_2$ рассмотрен в [38] при расчете энергетики из первых принципов в широком диапазоне давлений. Получен полный фононный спектр для указанных идеальных структур (в отсутствие вакансий). Наконец, и для нестехиометрического состояния слоевой „мисфитной“ фазы $(\text{PbS})_{1.14}\text{TaS}_2$ [39] упор при анализе фононного спектра делается на конкретной геометрии большой ячейки, содержащей 74 или 296 атомов, для которой используются расчеты энергии из первых принципов.

Приведенные примеры являются типовыми: они показывают, что строгая методика расчета термодинамических характеристик (при последовательном усреднении по всем конфигурациям атомной подсистемы и на основе фононного спектра для каждой конфигурации) до настоящего времени остается нереализованной. Без

решения этой проблемы большинство работ, решающих свои конкретные поставленные задачи, в отсутствие учета вакансий не имеют прямого отношения к вопросам интерпретации процессов диффузии и статистической теории кристаллов, описывающей теплофизические и термодинамические характеристики.

При низких температурах из-за диффузионного торможения подвижности атомов возможен переход атомной подсистемы образца в неравновесное состояние, что нарушает возможность использования термодинамических связей (напомним, что диффузионный поток пропорционален градиенту химического потенциала [12]). При нарушении условия локального равновесия необходимо использовать кинетические уравнения для описания эволюции парных функций распределений [12,40]. В то же время в работах [41,42] используются измерения теплоемкостей и вводится потенциал Гиббса для анализа метастабильных состояний на основе структурной информации и потенциальной энергии, опуская наличие в твердых телах колебательных движений и вакансий.

Температурная зависимость фононного спектра, определяемая температурными зависимостями постоянных решетки, вероятностями реализации различных конфигураций атомов, эффектами ангармонизма, меняющими энергию потенциального взаимодействия, и т.д., во многом определяется состоянием атомной подсистемы.

В данной работе расчет теплоемкости твердого тела с учетом полного фононного спектра и множества реализуемых конфигураций атомной подсистемы при разных степенях дефектности кристалла рассмотрен для самого простого случая — доля точечных дефектов (вакансий) мала. Цель работы — показать путь решения поставленной задачи по расчету термодинамических функций на примере температурной зависимости теплоемкости при постоянном объеме $C_v(T)$. Он включает в себя определение диапазона концентраций вакансий, за которыми можно следить по $C_v(T)$, и связь концентраций вакансий со временем достижения равновесного состояния, когда можно пользоваться значениями $C_v(T)$ для определения термодинамических свойств. В противном случае нужно переходить к анализу неравновесных теплофизических процессов.

Вакансии играют ключевую роль в диффузии атомов в кристаллах однокомпонентных веществ и сплавах [8–12,43,44]. В большинстве ситуаций предполагается, что равновесное распределение вакансий в расплавленном и отвердевшем состояниях вещества при температуре плавления (в тройной точке) T_t достигается очень быстро. Такое же допущение распространяется на широкий диапазон низких температур и на любые микро- и нанокристаллы, которым в последнее время уделяется много внимания, и на его основе делаются оценки физических и химических свойств наноматериалов [1,6].

В работе [45] были рассчитаны времена установления вакансионного равновесия t^* в сферических образцах простых кристаллов радиуса R_s за счет теплового дви-

жения атомов в ходе процесса, максимально приближенного к равновесному, при понижении температуры от температуры плавления T_i до текущего значения T . Расчет показал, что общая тенденция увеличения времени t^* за счет понижения температуры перекрывает эффект уменьшения размера образца R_s , поэтому для любых малых образцов всегда существует диапазон температур $T < T^*$, для которого процесс диффузии практически замораживается.

Равновесная плотность вакансий θ_V в кристалле экспоненциально убывает по мере уменьшения температуры как $\theta_V = 1 - \theta_A = J\theta_A \exp(-\beta Q)$, где θ_A — числовая плотность атомов, J — отношение статических сумм атома A в кристалле и в паре, Q — энергия удаления атома в вакуум при сублимации [8,43,44], $\beta = 1/kT$, k — постоянная Больцмана. При больших плотностях $\theta_A \rightarrow 1$ и уменьшении T к нулю величина $\theta_V \rightarrow 0$, и в пределе низких температур равновесный дефектный кристалл обязательно должен освободиться от вакансий. Данное выражение для θ_V получается из анализа статистических сумм, в которых подсчитывается число конфигураций, реализуемых при всевозможных размещениях атомов и вакансий по узлам решетки [8,43,44]. Каждая из конфигураций реализуется путем перестановки атомов и вакансий, но реальная траектория их перемещений не конкретизируется, так же как не конкретизируется и время, необходимое для такой перестановки. Поскольку нет никаких ограничений на способ перебора всех конфигураций, то результат согласуется с теоремой Нернста.

Сопоставляя доли вакансий при температуре плавления T_i и текущей температуре T , запишем

$$\frac{\theta_V(T)}{\theta_V(T_i)} = \exp\left(\frac{Q}{RT_i} \left[\frac{1}{\Delta} - 1\right]\right),$$

где $\Delta = T/T_i < 1$. Отсюда для большинства элементов при низких температурах порядка $\Delta = 0.2$ [9,10,46] имеем, что доля вакансий резко уменьшается $\theta_V(T)/\theta_V(T_i) = 10^{-10} - 10^{-16}$ по сравнению с их долей при температуре плавления, равной $10^{-3} - 10^{-4}$. В то же время для количественного определения абсолютных концентраций вакансий существующие экспериментальные методы обеспечивают измерения в диапазоне $10^{-3} - 10^{-5}$ (дифференциальная дилатометрия) и $10^{-4} - 10^{-7}$ (позитронная аннигиляционная спектроскопия). Кроме них существуют косвенные методы определения концентраций вакансий, например по измерению остаточного сопротивления образца после быстрой закалки и т.д. Их точность резко зависит от условий эксперимента и не превосходит указанных диапазонов. Одним из методов определения концентраций вакансий может служить измерение термодинамических характеристик вещества, связанных с концентрацией вакансий, в частности измерение теплоемкости при постоянном объеме C_v .

В работе обсуждаются возможность использования такой информации и область концентраций, в которой

она работоспособна. С этой целью рассмотрена температурная зависимость теплоемкости при постоянном объеме дефектных кристаллов (на примере кристаллов аргона). Также рассчитаны времена достижения равновесных концентраций вакансий $\theta_V(T)$ в десяти простых кристаллах разных размеров.

2. Идеальный кристалл

Для расчета теплоемкости необходимо иметь выражение для свободной энергии Гельмгольца с учетом нормальных колебаний дефектных кристаллов F , тогда теплоемкость при постоянном объеме находится как $C_v = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_v$ [7–9]. Будем учитывать межатомные взаимодействия в рамках потенциальной функции Леннард-Джонса (ЛД) $\varepsilon_{fg}(r) = 4\varepsilon((\sigma/r_{fg})^{12} - (\sigma/r_{fg})^6)$, где r_{fg} — расстояния между частицами A в разных ячейках f и g , ε и σ — параметры ЛД потенциала. Наличие вакансий приводит к локальной неоднородности твердого тела и к появлению локализованных колебательных состояний [13–17].

Полная свободная энергия Гельмгольца системы состоит из решеточного (F_{lat}) и колебательного (F_{vib}) вкладов $F = F_{\text{lat}} + F_{\text{vib}}$, где $F_{\text{lat}} = E_{\text{pot}} - TS_{\text{lat}}$. Для бездефектного кристалла энтропия решеточного вклада $S_{\text{lat}} = 0$ и знание только плотности функции распределения частот $\rho(\omega)$ позволяет найти по известным выражениям термодинамические потенциалы через потенциальные ЛД-функции [8,29,47], где

$$E_{\text{pot}} = 1/2 \sum_{n \neq 0} U(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_0),$$

$$U(R) = 4\varepsilon[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6],$$

$$F_{\text{vib}} = kT \int_0^\infty \rho(\omega|\lambda) \ln(2 \text{sh}(\hbar\omega/kT)) d\omega.$$

Здесь E_{pot} и F_{vib} параметрически зависят от межатомного расстояния λ и в (N, V, T) ансамбле равновесная при данной температуре T величина λ определена из условия минимума энергии Гельмгольца $\partial F / \partial \lambda = 0$, которое определяет тепловое расширение кристалла $\lambda(T)$.

Нахождение частот нормальных колебаний в ГЦК-моноатомной решетке с ЛД-взаимодействием.

ГЦК-решетка является решеткой Браве, узлы \mathbf{R}_{ijk} которой можно задать формулой

$$\mathbf{R}_{ijk} = \begin{pmatrix} R_{ijk}^x \\ R_{ijk}^y \\ R_{ijk}^z \end{pmatrix} = \frac{r}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} j+k \\ k+i \\ i+j \end{pmatrix},$$

r — расстояние между соседними узлами. При взаимодействии атомов, находящихся в узлах такой решетки, по закону ЛД выражения для матрицы вторых

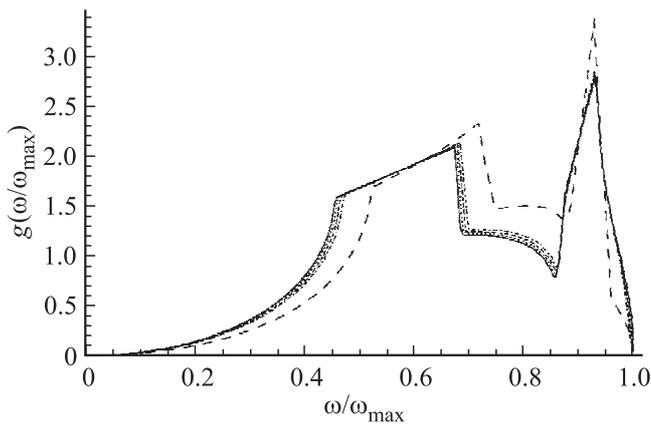


Рис. 1. Полные плотности функции распределения частот для пяти значений постоянной решетки бездефектного кристалла аргона $\lambda = 0.97, 0.98, 0.99, 1.0, 1.05$, нормированные на максимальные величины ω_{\max} .

производных потенциальной энергии взаимодействия, вычисленных в точках равновесия атомов, имеют вид

$$U_{nm}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 U}{\partial R_n^\alpha \partial R_m^\beta} = (2^{1/6} \sigma)^{12} \varepsilon \left(\frac{12\delta_{\alpha\beta}}{R_{nm}^{14}} - \frac{84R_{nm}^\alpha R_{nm}^\beta}{R_{nm}^{16}} \right) - (2^{1/6} \sigma)^6 \varepsilon \left(\frac{12\delta_{\alpha\beta}}{R_{nm}^8} - \frac{96R_{nm}^\alpha R_{nm}^\beta}{R_{nm}^{10}} \right), \quad (n \neq m),$$

$$U_{nm}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 U}{\partial R_n^\alpha \partial R_n^\beta} = - \sum_{m \neq n} \frac{\partial^2 U}{\partial R_n^\alpha \partial R_m^\beta}, \quad \mathbf{R}_{nm} = \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n.$$

Квадраты частот нормальных колебаний $\omega^2(\mathbf{k})$, соответствующие векторам \mathbf{k} обратной решетки, являются собственными значениями матрицы 3-го порядка $\mathbf{u}(\mathbf{k})$

$$u_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_n U_{0n}^{\alpha\beta} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) = \sum_{n \neq 0} U_{0n}^{\alpha\beta} (\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) - 1), \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3,$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{k})\mathbf{q}(\mathbf{k}) = M\omega^2(\mathbf{k})\mathbf{q}(\mathbf{k}),$$

где M — масса атома.

В кристалле частоты ω образуют непрерывное множество значений. Для их численного нахождения необходимо выбрать в неприводимой 1-й зоне Бриллюэна для ГЦК-решетки [16,29,30] равномерно заполняющее ее дискретное множество точек и произвести расчет частот в этих точках. Нормированная на единицу плотность распределения частот $\rho(\omega)$ нормальных колебаний, показанная на рис. 1, зависит от безразмерного параметра $\lambda = r/(2^{1/6}\sigma)$, который характеризует отличие ближайшего расстояния между атомами в кристалле r от равновесного расстояния атомов в изолированном димере. Расчет спектра частот выполнен в интервале $0.97 \leq \lambda < 1.08$ с шагом 0.01; в неприводимой первой зоне Бриллюэна взято 1 028 325 600 значений волнового вектора \mathbf{k} . Верхнее значение $\lambda = 1.08$ отвечает условию потери механической устойчивости идеальной решетки.

Частоты ω_{\max} , равные соответственно 33, 29, 27, 24, 14, даны в безразмерных единицах $[\varepsilon/m]^{1/2}/(2^{1/6}\sigma)$. Для атомов аргона ЛД-параметры равны: $\sigma = 3.4 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k = 120 \text{ К}$.

С увеличением постоянной решетки резко уменьшается максимальное значение частоты, хотя форма спектра в основном сохраняется. Спектр распадается на три характерных участка: при малых частотах хорошо выражен акустический участок (обычно аппроксимируемый дебаевской квадратичной зависимостью плотности от частоты) с коллективным движением разных по размеру областей атомов. Далее идет участок средних частот (с линейным возрастанием плотности), который содержит в себе среднюю частоту Эйнштейна, отвечающую фиксированному состоянию соседей. Резкий срыв функции относится к началу области антифазных движений соседних атомов. Максимальная частота отвечает предельному антифазному движению атомов.

3. Дефектный кристалл

Для оценки функций $\rho_d(\omega)$ в дефектном кристалле использовано приближение [48], которое аналогично приближению Лифшица, ранее предложенному для изотопозамещенных кристаллов [13–15]. Уменьшение числа атомов кристалла в единице объема уменьшает общее число степеней свободы на величину, пропорциональную концентрации вакансий $3\theta_V$, что перемасштабирует исходную функцию $\rho(\omega)$ пропорционально изменению доли вакансий θ_V : $(1 - \theta_V)\rho(\omega) = \theta_A\rho(\omega)$.

Функция распределения частот дефектного кристалла запишется как [48,49]

$$\rho_d(\omega) = \theta_A\rho(\omega) + \Delta\rho(\omega),$$

$$\Delta\rho(\omega) = \theta_A \sum_{\text{conf}}' \sum_j \Lambda_A(\text{conf}) \delta(\omega - \omega_{\text{loc}}(\text{conf}, j)), \quad (1)$$

где j нумерует три различные локальные частоты центрального узла дефектной конфигурации conf . Поправка $\Delta\rho(\omega)$ обусловлена конфигурационными изменениями от вакансий; штрих у первой суммы означает, что в нее не входит локальная частота идеального кристалла. Слагаемые в $\Delta\rho(\omega)$ строятся через взвешивание отдельных вкладов всех вакантных конфигураций, причем $\sum_{\text{conf}} \Lambda_A(\text{conf}) = 1$. Смысл поправки состоит в том, что в области локальных частот появляются дельтаобразные возмущения идеального спектра, взятые с соответствующими локальной конфигурации вакансий термодинамическими весами $\Lambda_A(\text{conf})$. Приближение (1) основано на представлении о малости числа вакансий в кристалле и на учете изменений локальных колебаний атома в зависимости от расстояния до вакансии. Варьирование локального состояния соседей за счет изменения количества и способа расположения вакансий меняет значения локальных частот. Для монокристаллов можно ограничиться появлением не более двух вакансий вблизи

каждого атома, и это резко уменьшает число локальных частот.

Доля измененных локальных частот $\omega_{\text{loc}}(\text{conf})$ данного атома в дефектном окружении, структуру которого обозначим символом conf , определяется статистическим весом конфигураций $\Lambda_A(\text{conf})$, выражаемым как произведение по всем узлам g окружающей области, входящим в область взаимодействия с данным узлом f , условных парных корреляторов t_{fg}^{AA} или t_{fg}^{AV} обнаружения атома A или вакансии V в узле g относительно частицы A в центре f [49]:

$$\Lambda_A(\text{conf}) = \prod_g t_{fg}^{AX(g)},$$

где верхний индекс $X(g)$ зависит от способа занятости узла: A для занятого узла и V для свободного. Индекс соседнего узла g пробегает все узлы внутри четырех ближайших координационных сфер ($R = 4$, $r_{fg} \leq R$) от центрального узла f . Условные вероятности t_{fg}^{AA} и t_{fg}^{AV} нахождения атома и вакансии в узле g при условии, что узел f занят, в квазихимическом приближении МРГ [40] выражаются как

$$\begin{aligned} t_{fg}^{AA} &= 2\theta_g / (\delta_{fg} + b_{fg}), \quad \delta_{fg} = 1 + x_{fg}(1 - \theta_f - \theta_g), \\ b_{fg} &= [\delta_{fg}^2 + 4x_{fg}\theta_f\theta_g]^{1/2}, \quad x_{fg} = \exp(\beta\varepsilon_{fg}) - 1, \\ t_{fg}^{AV} &= 1 - t_{fg}^{AA}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\theta_f = \theta_g = \theta_A$ — доля занятых узлов в объеме кристалла.

Решеточный вклад в свободную энергию $F_{\text{lat}} = E_{\text{pot}} - TS_{\text{lat}}$ выражается как [48]

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \theta_f^A \sum_{\text{conf}} \sum_g k_A^*(\text{conf}) \varepsilon_{fg}^{AA}(\text{conf}) \Lambda_A(\text{conf}), \quad (3)$$

$$S_{\text{lat}} = S_2 + S_2 - S_3, \quad S_1 = k \sum_{i=A,V} \theta_i \ln \theta_i,$$

$$S_3 = k \sum_{r=1}^R z(r) \sum_{r=1}^V \theta_i \ln \theta_i, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} S_2 &= \frac{k}{2} \sum_{\text{conf}} \sum_g \sum_{i=A}^V \theta_f^i \{ k_i^*(\text{conf}) \ln \theta_{fg}^{iA}(\text{conf}) \\ &+ k_r^V(\text{conf}) \ln \theta_{fg}^{iV}(\text{conf}) \} \Lambda_i(\text{conf}), \end{aligned}$$

где $k_A^*(\text{conf})$ — число связей между атомами в данной конфигурации. В E_{pot} присутствуют только функции θ и $\theta_{fg}^{AA}(r)$ для атомов A , тогда как в энтропии S_{lat} присутствуют все типы состояний занятости узла (атомы и вакансии). В этом случае в формуле $\Lambda_V(\text{conf}) = \prod_g t_{fg}^{VX(g)}$ первый индекс относится к вакансии V , $k_V^*(\text{conf})$ — число связей между вакансией и атомами A в данной конфигурации. Функции θ_{fg}^{AA} определяются формулой (2), а остальные функции $\theta_{fg}^{ij}(r)$ выражаются через $\theta_{fg}^{AA} = \theta_f^A t_{fg}^{AA}$ с помощью нормировочных соотношений $\sum_j \theta_{fg}^{ij} = \theta_f^i$, $\theta_f^A + \theta_f^V = 1$ (в формулах (2)–(4) узел g может

быть любым узлом внутри R координационных сфер). Здесь r — номер координационной сферы, $z(r)$ — число узлов в r -й координационной сфере.

Выражения для функции распределения частот дефектного кристалла $\rho_d(\omega)$ (1) и для свободной энергии решеточного вклада (3), (4) с учетом коррелированного распределения вакансий в дефектном кристалле (2) позволяет использовать выписанное выше выражение для расчета теплоемкости C_v при постоянном объеме.

4. Результаты расчетов

Основное отличие вакансий проявляется в том, что, с одной стороны, повышается потенциальная энергия атомов, располагающихся вблизи вакансии, с другой стороны, смещается само положение равновесия этих атомов, а оба фактора вместе возмущают спектр частот гармонических колебаний. Вакансии меняют число допустимых конфигураций расположения атомов и следовательно повышают энтропию решетки. В рассматриваемой модели дефектных кристаллов это возмущение спектра учитывается через локальные частоты колебания атомов.

Анализировалось влияние доли вакансий θ_V при постоянной решетке λ (без оптимизации) на температурные зависимости C_v дефектных кристаллов. Такие кривые отвечают экспериментальным данным, полученным при быстрой закалке кристалла и относительно быстром проведении измерения теплоемкости, по сравнению с временами, обсуждаемыми ниже. На рис. 2 показаны типовые зависимости $C_v(\theta_V)$ для случая $\lambda = 0.99$.

Одновременно рассмотрен вопрос о влиянии разных участков колебательного спектра на величины C_v при аппроксимации фононного спектра. Такого рода предположения продолжают поступать и в настоящее время. В работе [26] было предложено перейти только к сумме эйнштейновских вкладов, число, величина вклада и величины частот которых являются эмпирическими параметрами. Эти построения, конечно, могут обеспечить заданную точность совпадения экспериментальной и рассчитываемой кривой по любой из термодинамических характеристик, в частности для теплоемкости, но параметры таких модельных спектров могут сильно отличаться от реального колебательного спектра. Модельный расчет проведен для четырех диапазонов значений частот кристаллов: полный спектр [0–1.0] (1); исключению акустических колебаний отвечает диапазон частот [0.45–1.0] (2); исключению антифазных колебаний отвечает диапазон частот [0–0.7] (3), и одновременно исключение акустических и антифазных колебаний — диапазон частот [0.45–0.7] (4). Для сравнения все усеченные спектры были нормированы на единицу.

Кривые на рис. 2 показывают, что необходимо использовать полный спектр колебательных движений, несмотря на усложнение расчетов. Отличия кривых наиболее существенны при низких температурах: исключение

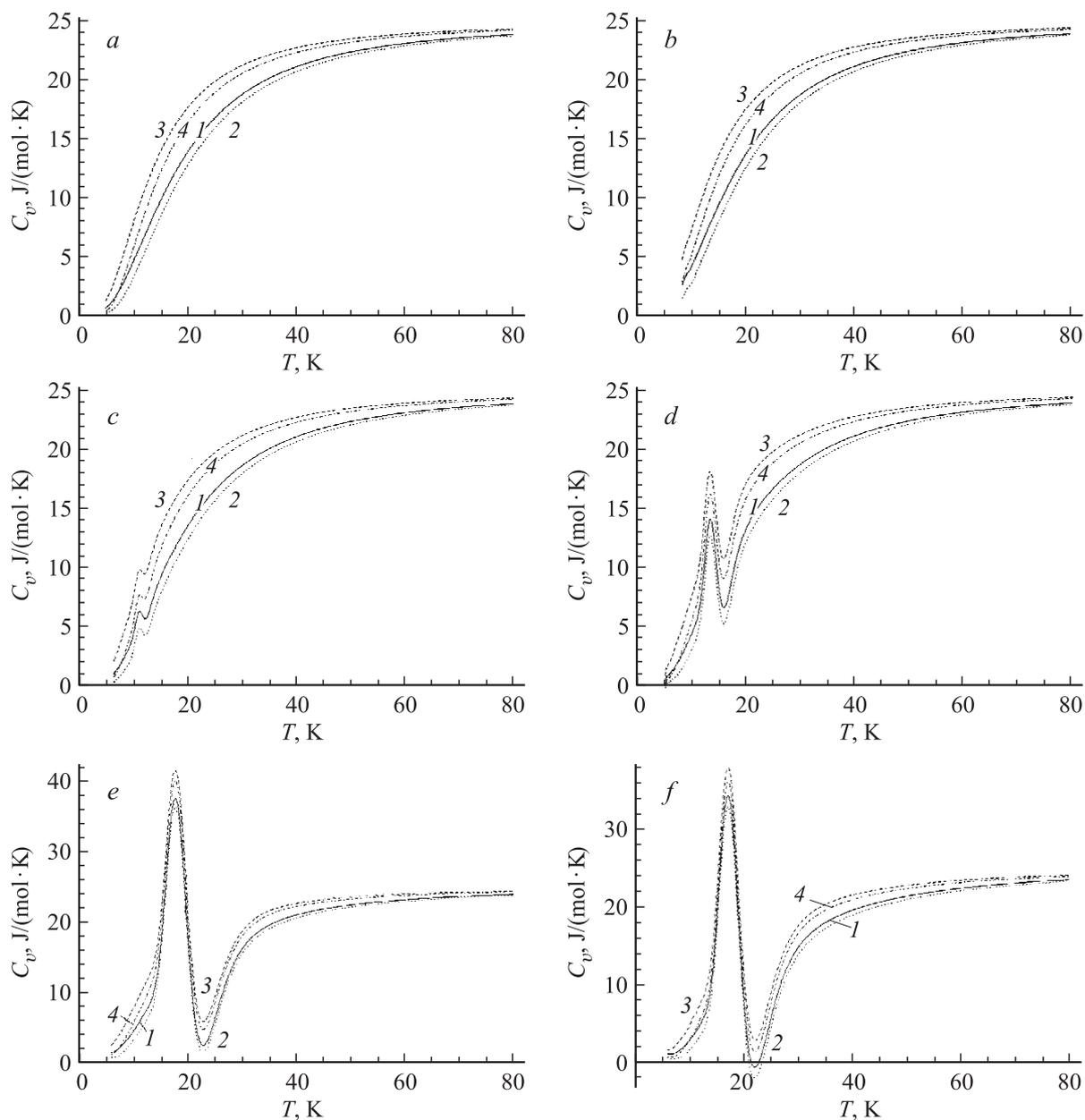


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости при постоянном объеме кристаллов аргона для $\lambda = 0.99$, $\theta_v = 0$ (a), 10^{-6} (b), 10^{-5} (c), 10^{-4} (d), 10^{-3} (e) и $\lambda = 0.97$, $\theta_v = 10^{-3}$ (f). Использованы разные участки функции распределения плотностей частот ω : 1 — полный интервал частот [0–1.0]; 2 — интервал частот [0.45–1.0]; 3 — интервал частот [0–0.7]; 4 — интервал частот [0.45–0.7].

акустических колебаний понижает теплоемкость (кривые 2), а исключение антифазных колебаний (кривые 3) значительно повышает теплоемкость по сравнению с кривыми 1. Кривая 4 занимает промежуточное положение между кривыми 1 и 3, т.е. влияние антифазных колебаний на теплоемкость значительно более существенно, чем влияние акустических колебаний. Анализ локальных колебаний дефектных кристаллов $\omega_{loc}(conf, j)$ показал, что они располагаются в области средних значений частот полного спектра нормальных колебаний между нулем и ω_{max} . Это обстоятельство важно для понимания

традиционных эмпирических подходов с целью учета колебательных движений в твердых телах [8,29].

Получено, что для любых типов спектров вклад колебательных движений в свободную энергию не приводит к появлению дополнительных точек перегиба (для бездефектного кристалла есть всегда одна точка перегиба) или немонотонностей на кривых температурных зависимостей теплоемкости дефектных кристаллов. Эти особенности есть результат вклада решеточной части свободной энергии, обусловленной дефектностью кристалла.

Варьирование доли вакансий показало, что для $\theta_V = 10^{-7}$ отличия кривых от температурных зависимостей теплоемкости идеального кристалла меньше, чем точность эксперимента, поэтому эту величину можно считать за нижний предел чувствительности теплоемкости к присутствию вакансий, что совпадает с величиной нижнего предела для позитронной аннигиляционной спектроскопии [10]. Увеличение доли вакансий показано на полях *b-f* рис. 2. Для $\theta_V = 10^{-6}$ (поле *b*) наблюдается небольшое изменение хода кривых по мере увеличения температуры от аналогичных кривых для идеального кристалла — появляются точки перегиба.

Наиболее важное отличие полученных кривых для C_v с увеличением доли вакансий состоит в том, что нарушается их монотонность. Чем больше доля вакансий, тем больше увеличивается немонотонность кривых C_v . При $\theta_V = 10^{-5}$ (поле *c*) и 10^{-4} (поле *d*) немонотонность не меняет знак теплоемкости, а при $\theta_V = 10^{-3}$ (поле *f*) появляются отрицательные значения C_v (причем в одной области частот для точного и первого усеченного спектров).

Отрицательные значения C_v есть прямое проявление неравновесности состояния твердого тела при данных значениях θ и λ . Известно, что условие $C_v > 0$ является обязательным условием реализации устойчивого равновесного состояния вещества [7]. Поэтому, когда появляются отрицательные значения теплоемкости, это свидетельствует об отсутствии равновесия в системе. Для устранения отрицательных величин C_v необходимо либо уменьшение плотности вакансий при данном значении λ (это поле *b*), либо изменение λ таким образом, чтобы система стремилась к минимуму свободной энергии при данном значении θ , т.е. необходимо, чтобы величина λ определялась из условия механического равновесия $\partial F/\partial \lambda = 0$.

Однако из факта $C_v > 0$ при заданных значениях параметров θ и λ автоматически не следует нахождение системы в устойчивом равновесном состоянии. Неравновесное состояние возможно не только для поля *b* в области скачка теплоемкости, но и для участков кривых $C_v(T)$, отвечающих большим значениям температур, чем температура скачка. Для нахождения истинного равновесного состояния требуется удовлетворение не только условия механического равновесия, но и условия химического равновесия [7].

Полученный диапазон значений вакансий θ_V , непосредственно определяемых в разных экспериментальных методах, укладывается в диапазон концентраций от 10^{-3} до 10^{-7} . (Этот диапазон значительно меньше, чем диапазон, оцененный выше, с нижним пределом порядка до $\sim 10^{-16}$.) Ниже приведены значения времен, необходимых для достижения указанных значений равновесных концентраций вакансий, фиксируемых в экспериментах. Знание таких времен позволяет оценить степень неконтролируемости состояний дефектных кристаллов при понижении температуры из-за диффузионных торможений и их зависимость от размера образца.

5. Времена установления равновесия

В работе [45] дана методика оценки времени установления равновесного состояния кристалла при его охлаждении, начиная от температуры плавления, в предположении, что процесс охлаждения является квазиравновесным. Обозначим через t_0 время, необходимое для установления в кристалле равновесного распределения вакансий $\theta_V^0(T_i)$ с момента его образования при $T = T_i$. Обозначим через δT шаг по температуре при ее понижении. Процесс охлаждения начинается с поверхности $R = R_s$ (на которой устанавливается новая концентрация вакансий $\theta_V^0(T_i - \delta T)$) и распространяется в глубь сферы. Тепловое равновесие устанавливается много быстрее, чем концентрационное, поэтому процесс идет при фиксированной температуре. Будем обозначать концентрацию вакансий в центре сферы $R = 0$ в начальный момент времени (равновесную концентрацию вакансий при температуре T_i) через θ_V^1 . В ходе установления вакансионного равновесия по истечении некоторого времени t в центре сферы концентрация должна стать достаточно близкой к значению $\theta_V^0(T_i - \delta T)$, чтобы считать весь образец имеющим одну концентрацию вакансий, равную $\theta_V^0(T_i - \delta T)$, отвечающую температуре $T_i - \delta T$. И далее процесс охлаждения образца продолжается таким же ступенчатым образом.

Для сферического образца такая постановка задачи отвечает одномерной задаче на радиальную диффузию вакансий с граничным условием $\theta_V^0(T)$ при $R = R_s$, которая описывается уравнением

$$\frac{\partial \theta_V}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \theta_V}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial \theta_V}{\partial R} \right), \quad (5)$$

где θ_V — концентрация вакансий в момент времени t в точке с радиусом R , $0 \leq R \leq R_s$, D — коэффициент диффузии [1–3], выражаемый как $D = D_0 \exp(-\beta E)$, где E — энергия активации коэффициента диффузии, D_0 — предэкспонента коэффициента диффузии, $\beta = (kT)^{-1}$. В первом приближении выписанное выражение для D сохраняется во всем температурном интервале (квантовые кристаллы исключаются), и его температурная зависимость обусловлена отношением βE в экспоненте. Величины E и D_0 являются основными параметрами, определяемыми в экспериментах и представляемыми в литературе [8–10]. Параметры коэффициента диффузии, температурный интервал измерений коэффициентов диффузии для десяти рассмотренных кристаллов и начальные значения концентрации вакансий θ_V^0 указаны в табл. 1.

Если в начальный момент времени $t = 0$ концентрация вакансий на сферической поверхности равна $\theta_V = \theta_V^0$, а внутри сферы при любом R концентрация $\theta_V = \theta_V^1$, то согласно [60], решение уравнения (5) в любой момент времени t будет иметь вид

$$\frac{\theta_V - \theta_V^1}{\theta_V^0 - \theta_V^1} = 1 + \frac{2R_s}{\pi R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi R}{R_s}\right) \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{R_s^2}\right). \quad (6)$$

Опуская обсуждения [7], связанные с анализом уравнения (6), табл. 2 показывает времена достижения равновесных распределений вакансий в образцах разного размера в практически равновесном режиме охлаждения. Температурная зависимость времен проявляется через температурную зависимость коэффициента диффузии.

В табл. 2 приведены значения времени установления равновесия t в зависимости от концентрации вакансий θ_V и радиуса образца R_s . В первом столбце табл. 2 указаны кристаллы, во втором — размеры образцов. Далее в первой строке приведены величины концентрации вакансий θ_V от $\theta_V = \theta_V^0$ и кончая $\theta_V = 10^{-8}$, для которых находились значения времени (в секундах) установления равновесия по указанной выше ступенчатой процедуре понижения изменения температуры на один градус.

Каждой концентрации вакансий отвечает величина $\Delta^* = T/T_i$, характеризующая температуру, достигаемую в указанном процессе понижения температуры начиная от T_i . Процесс охлаждения на каждом шаге по температуре начинается со стороны поверхности, поэтому Δ^* не зависит от радиуса. Время установления равновесия внутри всего образца зависит от его размера. Чем

меньше R_s , тем до более низких температур можно было охладить образец за время реального эксперимента.

Равновесные концентрации вакансий по мере уменьшения их значений достигаются за достаточно большие времена ($3.15 \cdot 10^7 \text{ s} \sim 1 \text{ year}$), которые сильно зависят от размера образца и часто превосходят времена экспериментальных измерений. Из табл. 2 видно, что достижение малых концентраций вакансий связано с резким увеличением времени квазиравновесного процесса охлаждения.

Для малых систем с R_s порядка 10 nm и ниже нельзя применять уравнение диффузии (модель сплошной среды) и от континуального описания миграции в уравнении (5) необходимо переходить к дискретным моделям для описания равновесного состояния кристалла и миграции атомов [12,40]. В табл. 2 для наглядности приведены данные и при $R_s = 1 \text{ nm}$. С уменьшением θ_V время достижения равновесия увеличивается так же, как и для больших радиусов. В работе [45] показано, что нижний предел достижимости равновесного состояния существует даже для малых размеров образцов $R_s = 1-10 \text{ nm}$ при температурах порядка $T \sim (0.3-0.5)T_i$, т.е. в ши-

Таблица 1. Параметры диффузии D_0 и E для рассмотренных кристаллов в температурном диапазоне $T_{\min}-T_{\max}$ (верхняя граница T_{\max} максимально приближена к точке плавления) и использованные начальные значения концентрации вакансий θ_V^0

Кристалл	T_{melt} , К	$T_{\min}-T_{\max}$, К	D_0 , cm^2/s	E , kcal/mol	θ_V^0	Лит. ссылка
Ag	83.8	72–83	4.0	3.9	$1.0 \cdot 10^{-3}$	[10,25,26,27]
Kr	116	90–115	5.0	4.8	$1.0 \cdot 10^{-3}$	[10,25,26,27]
Xe	133	130–133	9.7	7.4	$9.7 \cdot 10^{-4}$	[10,25,26,27]
Na	370.7	274–367	0.242	10.45	$7.5 \cdot 10^{-4}$	[10,24,28]
K	336.1	273–333	0.16	9.35	$1.0 \cdot 10^{-3}$	[10,24,29]
Al	931.5	729–916	1.71	33.9	$9.4 \cdot 10^{-4}$	[10,24,30]
Ag	1235	914–1228	0.67	45.2	$1.7 \cdot 10^{-4}$	[10,24,31]
Au	1337	1031–1333	0.084	41.6	$7.2 \cdot 10^{-4}$	[10,24,32]
Cu	1356	1163–1334	0.78	50.45	$1.9 \cdot 10^{-4}$	[10,24,33]
Si	1688	1498–1673	0.18	109.8	$1.0 \cdot 10^{-3}$	[10]

Таблица 2. Зависимость времени установления равновесия t^* (в с) от концентрации вакансий θ_V и радиуса образца R_s

Кристалл	R_s , cm	$\theta_V = \theta_V^0$	$\theta_V = 10^{-5}$	$\theta_V = 10^{-6}$	$\theta_V = 10^{-7}$	$\theta_V = 10^{-8}$
Ar	1 10^{-2} 10^{-4} 10^{-6} 10^{-7}	$\Delta_* = 1.000$	$\Delta_* = 0.713$	$\Delta_* = 0.618$	$\Delta_* = 0.546$	$\Delta_* = 0.496$
		$2.59 \cdot 10^9$	$3.22 \cdot 10^{11}$	$5.14 \cdot 10^{13}$	$7.30 \cdot 10^{15}$	$4.60 \cdot 10^{17}$
		$2.59 \cdot 10^5$	$3.22 \cdot 10^9$	$5.14 \cdot 10^{11}$	$7.30 \cdot 10^{13}$	$4.60 \cdot 10^{15}$
		$2.59 \cdot 10^1$	$3.22 \cdot 10^5$	$5.14 \cdot 10^7$	$7.30 \cdot 10^9$	$4.60 \cdot 10^{11}$
		$2.59 \cdot 10^{-3}$	$3.22 \cdot 10^1$	$5.14 \cdot 10^3$	$7.30 \cdot 10^5$	$4.60 \cdot 10^7$
		$2.59 \cdot 10^{-5}$	$3.22 \cdot 10^{-1}$	$5.14 \cdot 10^1$	$7.30 \cdot 10^3$	$4.60 \cdot 10^5$
Kr	1 10^{-2} 10^{-4} 10^{-6} 10^{-7}	$\Delta_* = 1.000$	$\Delta_* = 0.724$	$\Delta_* = 0.636$	$\Delta_* = 0.567$	$\Delta_* = 0.508$
		$1.83 \cdot 10^8$	$5.67 \cdot 10^{11}$	$2.95 \cdot 10^{13}$	$1.61 \cdot 10^{15}$	$1.26 \cdot 10^{17}$
		$1.83 \cdot 10^4$	$5.67 \cdot 10^7$	$2.95 \cdot 10^9$	$1.61 \cdot 10^{11}$	$1.26 \cdot 10^{13}$
		$1.83 \cdot 10^0$	$5.67 \cdot 10^3$	$2.95 \cdot 10^5$	$1.61 \cdot 10^7$	$1.26 \cdot 10^9$
		$1.83 \cdot 10^{-4}$	$5.67 \cdot 10^{-1}$	$2.95 \cdot 10^1$	$1.61 \cdot 10^3$	$1.26 \cdot 10^5$
		$1.83 \cdot 10^{-6}$	$5.67 \cdot 10^{-3}$	$2.95 \cdot 10^{-1}$	$1.61 \cdot 10^1$	$1.26 \cdot 10^3$

Таблица 2 (продолжение)

Кристалл	R_s, cm	$\theta_V = \theta_V^0$	$\theta_V = 10^{-5}$	$\theta_V = 10^{-6}$	$\theta_V = 10^{-7}$	$\theta_V = 10^{-8}$
Xe		$\Delta_* = 1.000$	$\Delta_* = 0.759$	$\Delta_* = 0.676$	$\Delta_* = 0.609$	$\Delta_* = 0.556$
	1	$1.27 \cdot 10^{11}$	$1.00 \cdot 10^{15}$	$9.53 \cdot 10^{16}$	$9.79 \cdot 10^{18}$	$7.91 \cdot 10^{20}$
	10^{-2}	$1.27 \cdot 10^7$	$1.00 \cdot 10^{11}$	$9.53 \cdot 10^{12}$	$9.79 \cdot 10^{14}$	$7.91 \cdot 10^{16}$
	10^{-4}	$1.27 \cdot 10^3$	$1.00 \cdot 10^7$	$9.53 \cdot 10^8$	$9.79 \cdot 10^{10}$	$7.91 \cdot 10^{12}$
	10^{-6}	$1.27 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \cdot 10^3$	$9.53 \cdot 10^4$	$9.79 \cdot 10^6$	$7.91 \cdot 10^8$
	10^{-7}	$1.27 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^1$	$9.53 \cdot 10^2$	$9.79 \cdot 10^4$	$7.91 \cdot 10^6$
Na		$\Delta_* = 1.000$	$\Delta_* = 0.892$	$\Delta_* = 0.843$	$\Delta_* = 0.800$	$\Delta_* = 0.760$
	1	$4.81 \cdot 10^6$	$2.78 \cdot 10^7$	$7.09 \cdot 10^7$	$1.79 \cdot 10^8$	$4.65 \cdot 10^8$
	10^{-2}	$4.81 \cdot 10^2$	$2.78 \cdot 10^3$	$7.09 \cdot 10^3$	$1.79 \cdot 10^4$	$4.65 \cdot 10^4$
	10^{-4}	$4.81 \cdot 10^{-2}$	$2.78 \cdot 10^{-1}$	$7.09 \cdot 10^{-1}$	$1.79 \cdot 10^0$	$4.65 \cdot 10^0$
	10^{-6}	$4.81 \cdot 10^{-6}$	$2.78 \cdot 10^{-5}$	$7.09 \cdot 10^{-5}$	$1.79 \cdot 10^{-4}$	$4.65 \cdot 10^{-4}$
	10^{-7}	$4.81 \cdot 10^{-8}$	$2.78 \cdot 10^{-7}$	$7.09 \cdot 10^{-7}$	$1.79 \cdot 10^{-6}$	$4.65 \cdot 10^{-6}$
K		$\Delta_* = 1.000$	$\Delta_* = 0.875$	$\Delta_* = 0.824$	$\Delta_* = 0.779$	$\Delta_* = 0.738$
	1	$6.07 \cdot 10^6$	$4.67 \cdot 10^7$	$1.27 \cdot 10^8$	$3.44 \cdot 10^8$	$9.61 \cdot 10^8$
	10^{-2}	$6.07 \cdot 10^2$	$4.67 \cdot 10^3$	$1.27 \cdot 10^4$	$3.44 \cdot 10^4$	$9.61 \cdot 10^4$
	10^{-4}	$6.07 \cdot 10^{-2}$	$4.67 \cdot 10^{-1}$	$1.27 \cdot 10^0$	$3.44 \cdot 10^0$	$9.61 \cdot 10^0$
	10^{-6}	$6.07 \cdot 10^{-6}$	$4.67 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-4}$	$3.44 \cdot 10^{-4}$	$9.61 \cdot 10^{-4}$
	10^{-7}	$6.07 \cdot 10^{-8}$	$4.67 \cdot 10^{-7}$	$1.27 \cdot 10^{-6}$	$3.44 \cdot 10^{-6}$	$9.61 \cdot 10^{-6}$
Al		$\Delta_* = 1.000$	$\Delta_* = 0.897$	$\Delta_* = 0.860$	$\Delta_* = 0.822$	$\Delta_* = 0.786$
	1	$4.02 \cdot 10^7$	$3.45 \cdot 10^8$	$8.36 \cdot 10^8$	$2.32 \cdot 10^9$	$6.45 \cdot 10^9$
	10^{-2}	$4.02 \cdot 10^3$	$3.45 \cdot 10^4$	$8.36 \cdot 10^4$	$2.32 \cdot 10^5$	$6.45 \cdot 10^5$
	10^{-4}	$4.02 \cdot 10^{-1}$	$3.45 \cdot 10^0$	$8.36 \cdot 10^0$	$2.32 \cdot 10^1$	$6.45 \cdot 10^1$
	10^{-6}	$4.02 \cdot 10^{-5}$	$3.45 \cdot 10^{-4}$	$8.36 \cdot 10^{-4}$	$2.32 \cdot 10^{-3}$	$6.45 \cdot 10^{-3}$
	10^{-7}	$4.02 \cdot 10^{-7}$	$3.45 \cdot 10^{-6}$	$8.36 \cdot 10^{-6}$	$2.32 \cdot 10^{-5}$	$6.45 \cdot 10^{-5}$
Ag		$\Delta_* = 1.000$	$\Delta_* = 0.867$	$\Delta_* = 0.806$	$\Delta_* = 0.758$	$\Delta_* = 0.713$
	1	$9.65 \cdot 10^7$	$1.71 \cdot 10^9$	$8.89 \cdot 10^9$	$3.84 \cdot 10^{10}$	$1.79 \cdot 10^{11}$
	10^{-2}	$9.65 \cdot 10^3$	$1.71 \cdot 10^5$	$8.89 \cdot 10^5$	$3.84 \cdot 10^6$	$1.79 \cdot 10^7$
	10^{-4}	$9.65 \cdot 10^{-1}$	$1.71 \cdot 10^1$	$8.89 \cdot 10^1$	$3.84 \cdot 10^2$	$1.79 \cdot 10^3$
	10^{-6}	$9.65 \cdot 10^{-5}$	$1.71 \cdot 10^{-3}$	$8.89 \cdot 10^{-3}$	$3.84 \cdot 10^{-2}$	$1.79 \cdot 10^{-1}$
	10^{-7}	$9.65 \cdot 10^{-7}$	$1.71 \cdot 10^{-5}$	$8.89 \cdot 10^{-5}$	$3.84 \cdot 10^{-4}$	$1.79 \cdot 10^{-3}$
Au		$\Delta_* = 1.000$	$\Delta_* = 0.886$	$\Delta_* = 0.835$	$\Delta_* = 0.790$	$\Delta_* = 0.749$
	1	$4.95 \cdot 10^7$	$3.85 \cdot 10^8$	$1.16 \cdot 10^9$	$3.48 \cdot 10^9$	$1.05 \cdot 10^{10}$
	10^{-2}	$4.95 \cdot 10^3$	$3.85 \cdot 10^4$	$1.16 \cdot 10^5$	$3.48 \cdot 10^5$	$1.05 \cdot 10^6$
	10^{-4}	$4.95 \cdot 10^{-1}$	$3.85 \cdot 10^0$	$1.16 \cdot 10^1$	$3.48 \cdot 10^1$	$1.05 \cdot 10^2$
	10^{-6}	$4.95 \cdot 10^{-5}$	$3.85 \cdot 10^{-4}$	$1.16 \cdot 10^{-3}$	$3.48 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$
	10^{-7}	$4.95 \cdot 10^{-7}$	$3.85 \cdot 10^{-6}$	$1.16 \cdot 10^{-5}$	$3.48 \cdot 10^{-5}$	$1.05 \cdot 10^{-4}$
Cu		$\Delta_* = 1.000$	$\Delta_* = 0.906$	$\Delta_* = 0.844$	$\Delta_* = 0.790$	$\Delta_* = 0.743$
	1	$1.13 \cdot 10^8$	$8.17 \cdot 10^8$	$3.83 \cdot 10^9$	$1.78 \cdot 10^{10}$	$8.39 \cdot 10^{10}$
	10^{-2}	$1.13 \cdot 10^4$	$8.17 \cdot 10^4$	$3.83 \cdot 10^5$	$1.78 \cdot 10^6$	$8.39 \cdot 10^6$
	10^{-4}	$1.13 \cdot 10^0$	$8.17 \cdot 10^0$	$3.83 \cdot 10^1$	$1.78 \cdot 10^2$	$8.39 \cdot 10^2$
	10^{-6}	$1.13 \cdot 10^{-4}$	$8.17 \cdot 10^{-4}$	$3.83 \cdot 10^{-3}$	$1.78 \cdot 10^{-2}$	$8.39 \cdot 10^{-2}$
	10^{-7}	$1.13 \cdot 10^{-6}$	$8.17 \cdot 10^{-6}$	$3.83 \cdot 10^{-5}$	$1.78 \cdot 10^{-4}$	$8.39 \cdot 10^{-4}$
Si		$\Delta_* = 1.000$	$\Delta_* = 0.876$	$\Delta_* = 0.824$	$\Delta_* = 0.778$	$\Delta_* = 0.738$
	1	$6.16 \cdot 10^{14}$	$6.85 \cdot 10^{16}$	$7.30 \cdot 10^{17}$	$7.68 \cdot 10^{18}$	$8.09 \cdot 10^{19}$
	10^{-2}	$6.16 \cdot 10^{10}$	$6.85 \cdot 10^{12}$	$7.30 \cdot 10^{13}$	$7.68 \cdot 10^{14}$	$8.09 \cdot 10^{15}$
	10^{-4}	$6.16 \cdot 10^6$	$6.85 \cdot 10^8$	$7.30 \cdot 10^9$	$7.68 \cdot 10^{10}$	$8.09 \cdot 10^{11}$
	10^{-6}	$6.16 \cdot 10^2$	$6.85 \cdot 10^4$	$7.30 \cdot 10^5$	$7.68 \cdot 10^6$	$8.09 \cdot 10^7$
	10^{-7}	$6.16 \cdot 10^0$	$6.85 \cdot 10^2$	$7.30 \cdot 10^3$	$7.68 \cdot 10^4$	$8.09 \cdot 10^5$

роком диапазоне температур от нуля до $T \sim (0.3-0.5)T_f$ за обычные времена экспериментов нельзя достигнуть равновесного состояния кристаллов.

6. Заключение

Полученные результаты показывают, что использование термодинамических характеристик, в частности теплоемкости при постоянном объеме, позволяет контролировать достижение состояния вакансионного равновесия в простых кристаллах по наличию перегибов и немонотонностей на ее температурной зависимости в диапазоне θ_V от 10^{-3} до 10^{-6} . Этот диапазон перекрывает диапазон применения дифференциальной дилатометрии и сравним с наиболее чувствительной областью применения позитронной аннигиляционной спектроскопии.

Для задач, связанных с расчетом термодинамических функций, необходимой является процедура усреднения по всем равновесным конфигурациям атомов и вакансий (или точечным дефектам), и для каждой конфигурации необходим свой расчет колебательного спектра. Вероятности разных многочастичных конфигураций рассчитываются в рамках статистической теории многокомпонентных кристаллов, с теми же самыми потенциальными взаимодействиями, как и при расчете динамического спектра колебаний. Расчеты для вакансионного равновесия демонстрируют важность полного расчета колебательного спектра. Использование разных упрощенных описаний колебательного движения приводит к заметным отличиям именно в области низких температур, где наиболее вероятен переход тела в неравновесное состояние из-за диффузионных торможений и где возможна неправильная оценка вкладов теплоемкости.

При низких температурах существуют значительные диапазоны температур, в которых равновесие недостижимо за время экспериментов (до одного года) с помощью существующих методик. Это выделяет широкую область термодинамических параметров состояния кристаллов с неконтролируемым количеством вакансий $\theta_V < 10^{-7}$ (в общем случае то же самое относится к любым точечным дефектам). Для количественного описания состояния кристалла необходимо отслеживать временную эволюцию внутренних перераспределений вакансий в ходе формирования и при проведении измерения лабораторных образцов с помощью микроскопических кинетических уравнений [12,40], которые позволяют описать все переходные режимы, включая процесс замораживания теплового движения [40], требующий явного учета динамики парных функций.

Список литературы

- [1] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит, М. (2001). 234 с.
- [2] А.П. Жилиев, А.И. Пшеничнюк. Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. Физматлит, М. (2008). С. 320.
- [3] Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев. Успехи химии **70**, 307 (2001).
- [4] У. Мюллер. Структурная неорганическая химия. Интеллект, Долгопрудный (2011). 352 с.
- [5] А.Б. Ярославцев. Химия твердого тела. Научный мир, М. (2009). 382 с.
- [6] И.П. Суздаев. Нанотехнология: физико-химия кластеров, наноструктур и наноматериалов. КомКнига, М. (2006). 588 с.
- [7] И.П. Базаров. Термодинамика. МГУ, М. (1991). 376 с.
- [8] Л. Жирифалько. Статистическая теория твердого тела. Мир, М. (1975). 382 с.
- [9] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. Металлургия, М. (1974). 280 с.
- [10] Х. Мерер. Диффузия в твердых телах. Интеллект, Долгопрудный (2011). 536 с.
- [11] H.I. Aaronson, M. Enomoto, J.K. Lee. Mechanisms of Diffusional Phase Transformations in Metals and Alloys. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL (2010). 667 p.
- [12] К.П. Гуров, Б.А. Карташкин. Ю.Э. Угасте. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. Наука, М. (1981). 350 с.
- [13] И.М. Лифшиц. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем. Избр. тр. Наука, М. (1987). С. 552.
- [14] I.M. Lifshitz. Nuovo Cimento Suppl. **3**, 716 (1956).
- [15] I.M. Lifshitz, A.M. Kosevich. Rep. Progr. Phys. **29**, 217 (1966).
- [16] А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Мир, М. (1968). 431 с.
- [17] А.М. Косевич. Основы механики кристаллической решетки. Наука, М. (1972). 280 с.
- [18] Н.М. Плакида. Статистическая физика и квантовая теория поля. Наука, М. (1973). С. 205.
- [19] В.К. Федянин. Статистическая физика и квантовая теория поля. Наука, М. (1973). С. 241.
- [20] В.А. Загребнов, В.К. Федянин. ТМФ **10**, 127 (1972).
- [21] В.Н. Бондарев, Д.В. Тарасевич. ФТТ **52**, 1156 (2010).
- [22] П.Е. Львов, В.В. Светухин, А.В. Обухов. ФТТ **53**, 394 (2011).
- [23] Л.С. Васильев. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 1130 (2008).
- [24] V.I. Zubov, I.V. Zubov. Phys. Status Solidi B **243**, 2711 (2006).
- [25] A.I. Karasevskii, V.V. Lubashenko. Phys. Rev. B **71**, 012 107 (2005).
- [26] G.F. Voronin, I.B. Kutsenok. J. Chem. Eng. Data **58**, 2083 (2013).
- [27] T.J. V Holland, R.J. Powell. Metamorph. Geol. **29**, 333 (2011).
- [28] T. Matsuo, N. Tanaka, M. Fukai, O. Yamamuro, A. Inaba, Ichikawa. Thermochim. Acta **403**, 137 (2003).
- [29] Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. ГИФМЛ, М.-Л. (1963). 313 с.
- [30] П. Дин. Вычислительные методы в теории твердого тела. Мир, М. (1975). С. 209.
- [31] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.А. Филиппенко, И.В. Жихарев, И.И. Горбенко. ФТТ **55**, 2218 (2013).
- [32] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко. ФТТ **51**, 1999 (2009).
- [33] G.E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rosciszewski. Phys. Rew. B **75**, 024 101 (2007).
- [34] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 341 (2009).

- [35] P. Heino. Thermal conductivity and temperature in solid argon by nonequilibrium molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B* **71**, 144 302 (2005).
- [36] J.E. Turney, E.S. Landry, A.J.H. McGaughey, C.H. Amon. *Phys. Rev. B* **79**, 064 301 (2009).
- [37] L.V. Kulik, C. Guedj, M.W. Dashiell, J. Kolodzey, A. Hairie. *Phys. Rev. B* **59**, 15 753 (1999).
- [38] C. Cazorla, D. Errandonea, E. Sola. *Phys. Rev. B* **80**, 064 105 (2009).
- [39] E. Kabliman, P. Blaha, K. Schwarz. *Phys. Rev. B* **82**, 125 308 (2010).
- [40] Ю.К. Товбин. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. Наука, М. (1990). 288 с.
- [41] V.S. Pervov, E.V. Manokhina, Zh.V. Dobrokhotova, A.E. Zotova, A.Yu. Zavrazhnov. *Inorganic Mater.* **47**, 1407 (2011).
- [42] В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин. *Физика металлов и металловедение* **110**, 486 (2010).
- [43] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [44] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. ГИТТЛ, М.–Л. (1950). 384 с.
- [45] Ю.К. Товбин, В.Н. Комаров. *ФТТ* **56**, 341 (2014).
- [46] Е.А. Мелвин-Хьюз. *Физическая химия*. ИЛ, М. (1962). 1148 с.
- [47] К. Хир. *Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы*. Мир, М. (1976). 600 с.
- [48] Ю.К. Товбин. *ЖФХ* **88**, 1266 (2014).
- [49] Ю.К. Товбин, С.В. Титов. *ЖФХ* **88**, 1874 (2014).
- [50] G. Neumann, C. Tuijn. *Self-Diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals: Handbook of Experimental Data*. Pergamon Materials Series (2009). V. 14. 349 p.
- [51] N.P. Tishchenko. *Phys. Status Solidi A* **73**, 279 (1982).
- [52] A. Berne, G. Boato, M. De Paz. *Nuovo Cimento* **24**, 1179 (1962).
- [53] A. Berne, G. Boato, M. De Paz. *Nuovo Cimento* **46**, 182 (1966).
- [54] N.H. Nachtrieb, E. Catalano, J.A. Weil. *J. Chem. Phys.* **20**, 1185 (1952).
- [55] J.N. Mundy, L.W. Barr, F.A. Smith. *Phil. Mag.* **15**, 411 (1967).
- [56] T.S. Lundy, J.F. Murdock. *J. Appl. Phys.* **33**, 1671 (1962).
- [57] S.J. Rothman, N.L. Peterson, J.T. Robinson. *Phys. Status Solidi* **39**, 635 (1970).
- [58] Ch. Herzig, H. Eckseler, W. Bussmann, D. Cardis. *J. Nucl. Mater.* **69/70**, 61 (1978).
- [59] S.J. Rothman, N.L. Peterson. *Phys. Status Solidi* **35**, 305 (1969).
- [60] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Clarenton Press, Oxford (1975). 414 p.