

# Роль вакансий сильнодеформированного кристалла в процессе плавления

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

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
Киев, Украина

E-mail: aktan1@univ.kiev.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 26 августа 2009 г.)

Показано, что наряду с классическими вакансиями, возникающими вследствие тепловых флуктуаций, в кристалле могут существовать и так называемые неклассические вакансии, имеющие нефлуктуационную природу. Последние появляются, когда температура превышает некоторое критическое значение  $T_c$ . Причиной их образования является механическая неустойчивость идеального кристалла. Температура  $T_c$  является точкой фазового перехода второго рода. Образовавшиеся в результате этого перехода вакансии объединены в малые кластеры с размерами порядка нескольких атомов. Указанный переход вносит существенный вклад в наблюдаемый экспериментально процесс предплавления.

## 1. Введение

Основы теории вакансий, изложенной в монографии [1], до настоящего времени остаются незыблемыми (см., например, [2]), что по праву позволяет называть эту теорию классической. Ее главный тезис: вакансии возникают вследствие тепловых флуктуаций, что отражено в формуле

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U_A}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $\tau^{-1}$  — вероятность образования вакансии в данном узле в единицу времени,  $\tau_0$  — период тепловых колебаний частицы,  $U_A$  — энергия активации,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура.

В нашей работе [3] показано, что кроме флуктуационного механизма, предлагаемого классической теорией, возможен и другой — нефлуктуационный — механизм образования вакансий. Нами был рассмотрен случай  $T = 0$ , когда, как это следует из формулы (1), вакансии вследствие тепловых флуктуаций заведомо появиться не могут.

Концентрация вакансий обозначалась величиной  $c = \frac{n}{N}$ , где  $n$  — количество вакансий,  $N$  — число частиц — силовых центров — в решетке кристалла. Деформация кристалла обозначалась через  $\theta = \frac{V-V_0}{V_0}$ , где  $V$  и  $V_0$  — объем кристалла в деформированном и недеформированном состояниях. Для энергии кристалла было принято обозначение  $U(\theta, c)$ .

В качестве расчетной была выбрана простейшая модель: кристалл, обладающий простой кубической решеткой со степенным потенциалом  $u$  межчастичного взаимодействия

$$u = \varepsilon \left( -\frac{m}{m-q} \left(\frac{a}{a_0}\right)^{-q} + \frac{q}{m-q} \left(\frac{a}{a_0}\right)^{-m} \right), \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  — энергия разрыва связи,  $a$  и  $a_0$  — трансляционные периоды решетки в деформированном и недеформированном состояниях,  $q$  и  $m$  — показатели степени

притягивающего и отталкивающего членов в степенном потенциале взаимодействия между двумя атомами.

При этом энергия модели, рассчитанная в изинговом приближении, оказалась равной

$$U(\theta, c) = N \frac{\varepsilon z}{2} \times \left[ \frac{q}{m-q} \left(\frac{1+c}{1+\theta}\right)^{\frac{m}{3}} - \frac{m}{m-q} \left(\frac{1+c}{1+\theta}\right)^{\frac{q}{3}} \right] (1-c), \quad (3)$$

где  $z$  — число ближайших соседей.

Из условия равновесия

$$\frac{\partial U}{\partial c} (c = c_{UE}) = 0 \quad (4)$$

было получено для равновесной концентрации вакансий выражение

$$c_{UE} = \begin{cases} 0 & |_{\theta \leq \theta_c}, \\ \beta(\theta - \theta_c) & |_{\theta > \theta_c}, \end{cases} \quad (5)$$

в котором коэффициенты  $\beta$  и  $\theta_c$  определяются равенствами

$$\beta = \left[ \frac{m\left(\frac{q}{3} - 1\right)}{q\left(\frac{m}{3} - 1\right)} \right]^{\frac{3}{(m-q)}}, \quad (6)$$

$$\theta_c = \beta^{-1} - 1. \quad (7)$$

Согласно формуле (5), вакансии в кристалле появляются при  $\theta > \theta_c$ , т.е. когда деформация превысит некоторое критическое значение  $\theta_c$ . Из условия (4) следует, что в этом интервале деформаций на зависимости энергии от концентрации вакансий существует минимум.

Появление этого минимума объясняется просто. Дело в том, что при больших деформациях вакансии оказывают двойное влияние на величину энергии. С одной стороны, разрывы связей, сопровождающие возникновение вакансий, приводят к увеличению энергии системы. С другой стороны, возникновение вакансий способствует

уменьшению растяжения связей, окружающих вакансию, что ведет к уменьшению энергии. Противодействие этих факторов и обуславливает появление минимума на зависимости энергии от концентрации вакансий.

По определению энергия идеального кристалла  $W_{ID}$  описывается выражением  $W_{ID} = U(\theta, 0)$ . Наличие минимума при  $\theta > \theta_C$  означает существование неравенства

$$W_{ID} > U(\theta, c = c_{UE}). \quad (8)$$

Из неравенства (8) следует, что при  $T = 0$  и деформации  $\theta > \theta_C$  появление вакансий является результатом механической неустойчивости идеального кристалла по отношению к образованию вакансий.

Указанные вакансии условимся называть неклассическими, или сокращенно  $N$ -вакансиями, в отличие от вакансий, фигурирующих в классической теории, которые будем именовать классическими, или сокращенно  $C$ -вакансиями.

Поскольку появление  $N$ -вакансий обусловлено механической неустойчивостью идеального кристалла, при достижении некоторой деформации  $\theta > \theta_C$  соответствующее этой деформации количество вакансий  $n = N\beta(\theta - \theta_C)$  образуется практически мгновенно (со скоростью звука). Этим  $N$ -вакансии существенно отличаются от  $C$ -вакансий, для образования которых необходимо значительно большее время, как это следует из формулы (1).

Это же обстоятельство (механическая неустойчивость идеального кристалла при  $\theta > \theta_C$ ) позволяет утверждать, что значение  $\theta = \theta_C$  является точкой фазового перехода второго рода.

## 2. Постановка вопроса

Продолжая тематику [3], в настоящей работе попытаемся ответить на вопрос, будут ли появляться в кристалле  $N$ -вакансии при  $T > 0$ .

Иными словами, если в работе [3] рассматривался случай, как правило, не реализуемый в эксперименте: температура близка к абсолютному нулю, кристалл находится под действием внешней нагрузки, создающей в кристалле деформацию  $\theta$ , то теперь будем рассматривать случай, соответствующий реальному эксперименту: температура имеет достаточно высокое значение (смысл выражения „достаточно высокое“ станет ясным из дальнейшего изложения), внешняя нагрузка на кристалл не действует.

Теперь роль деформации  $\theta$ , вызванной внешней нагрузкой, будет играть деформация, связанная с тепловым расширением.

## 3. Временная иерархия, исключая образование $C$ -вакансий

Теперь, когда температура считается отличной от нуля, наряду с  $N$ -вакансиями образуются и  $C$ -вакансии.

Нас будет интересовать поведение  $N$ -вакансий в „чистом виде“. Поэтому создадим для кристалла условия, исключая появление  $C$ -вакансий.

Как видно из формулы (1), процесс образования  $C$ -вакансий может начаться только после того, как в кристалле установится определенная температура  $T$ . Естественно связать температуру кристалла с энергией фононов и считать, что процесс установления температуры представляет собой процесс установления равновесия между колебательными степенями свободы. Обозначим через  $\tau_T$  время этого релаксационного процесса. В силу приведенного выше определения температуры очевидным является неравенство

$$\tau_T \ll \tau. \quad (9)$$

Обозначим через  $\tau_S$  характерное время, на протяжении которого существенно меняется температура термостата, окружающего кристалл. Будем называть процесс такого изменения быстрым в случае, когда выполняется неравенство

$$\tau_T \ll \tau_S \ll \tau. \quad (10)$$

Введем в рассмотрение временную шкалу с масштабом  $\Delta t$ , удовлетворяющим условию

$$\tau_T \ll \Delta t \ll \tau_S. \quad (11)$$

При использовании такой шкалы в каждый момент времени в кристалле для данной температуры термостат успевает установить равновесие между колебательными степенями свободы кристалла, так что его температура становится равной температуре термостата. При этом частицы успевают занять новые положения равновесия, соответствующие данной температуре. Иными словами, в кристалле в каждый момент времени успевает сформироваться деформация, которая представляет собой тепловое расширение, связанное с колебательным движением частиц. Обозначим последнюю посредством  $\theta(T)$ .

Будем считать, что изменение температуры термостата, с которым контактирует кристалл, является быстрым. При таком условии, как это следует из неравенств (10), (11),  $C$ -вакансии образоваться не успевают.

## 4. Критическая деформация, связанная с образованием единичных $N$ -вакансий

По своей структуре к расчетной модели кристалла, использованной в работе, ближе всего твердый аргон. Вычислим для него значение критической деформации  $\theta_C$ , пользуясь формулой (6).

Между атомами аргона действуют ван-дер-ваальсовы силы. Поэтому для аргона всегда принимают значения  $q = 6$ . По поводу значения показателя  $m$  высказываются различные мнения. Наиболее убедительной нам представляется аргументация в пользу значения  $m = 24$ ,

приведенная в ряде недавно вышедших работ (см., например, [4]). Подставляя указанные значения показателя в формулу (6), получаем для аргона расчетное значение  $\theta_C \approx 0.09$ .

Как видно, значение критической деформации достаточно велико. Ангармонические же эффекты малы, что априори вызывает законные сомнения в достижимости указанного значения деформации за счет теплового расширения. В принципе температура  $T_C$ , соответствующая такому большому значению деформации, вообще может оказаться температурой, при которой вещество уже находится в газообразном состоянии. Чтобы разрешить эти сомнения, сравним полученное расчетное значение критической деформации с экспериментальными данными по тепловому расширению аргона.

Для того чтобы выполнить такое сравнение, мы должны иметь в своем распоряжении полученную экспериментальную функцию  $\alpha(T)$  — зависимость объемного коэффициента расширения  $\alpha$  от температуры. Зная вид этой функции, можно вычислить объемную деформацию  $\theta$ , связанную с тепловым расширением, для любой температуры, воспользовавшись формулой

$$\theta(T) = \int_0^T \alpha(T) dT. \quad (12)$$

Зависимость  $\theta(T)$  является монотонно возрастающей функцией, так что, строго говоря, наибольшее значение  $\theta$  должно наблюдаться при температуре плавления  $T_M$ . Соответственно условие существования вакансионного фазового перехода имеет вид

$$\theta_C \leq \theta(T_M). \quad (13)$$

Однако, как правило, в литературе экспериментальные значения коэффициента теплового расширения приводятся для температурного интервала  $T \leq T_1 < T_M$ . Поэтому ничего другого не остается, как сравнивать с расчетным значением критической деформации  $\theta_1 = \theta(T_1)$ . Соответственно условие, при котором должен наблюдаться вакансионный фазовый переход, приходится записывать „с запасом“ в виде

$$\theta_C \leq \theta_1. \quad (14)$$

Естественно, мы стремились опереться на современные экспериментальные данные по тепловому расширению аргона. Однако в публикациях последних лет обнаружить такие данные нам не удалось. Поэтому мы вынуждены были воспользоваться работами сорокалетней давности [5–7]. Верхняя граница  $T_1$  температурного интервала, в котором были измерены значения коэффициента теплового расширения, составила 83 К (температура плавления аргона при атмосферном давлении  $T_M \approx 84$  К). Интегрируя экспериментальную зависимость  $\alpha(T)$ , построенную по данным [5–7], получаем  $\theta_1 \approx 0.04$ .

Как видно, высказанные выше сомнения оправдываются: наибольшее значение  $\theta_1$  деформации, обусловленной тепловым расширением, оказывается существенно меньше рассчитанного значения  $\theta_C$  критической деформации.

Подчеркнем, однако, что в нашей работе [3] рассматривались единичные  $N$ -вакансии. Поэтому обнаруженное невыполнение условия (14) не отвергает существование вакансионного перехода вообще — отрицательный вывод, к которому мы пришли, означает лишь невозможность вакансионного перехода, связанного с образованием единичных  $N$ -вакансий.

## 5. Критическая деформация, связанная с образованием кластеров $N$ -вакансий

Видоизменим расчетную модель, допустив возможность образования вакансионных кластеров. Идея такого видоизменения модели очевидна: поскольку объединение вакансий в кластеры уменьшает энергию кристалла, соответственно должна уменьшиться и критическая деформация.

Будут рассматриваться малые кластеры, размер которых имеет порядок нескольких межчастичных расстояний.

Обозначим через  $n$  число пустых узлов в кристалле, через  $N_A$  — число связей между частицами, через  $N_B$  — число связей, разорванных вследствие появления вакансий.

Очевидным является соотношение

$$N_A + N_B = \frac{1}{2} z(N + n). \quad (15)$$

Очевидна также и формула для энергии кристалла

$$U = uN_A. \quad (16)$$

Подставляя соотношение (15) в формулу (16), получаем

$$U = u \left\{ \frac{1}{2} z(N + n) - N_B \right\}. \quad (17)$$

Обозначим через  $x$  количество вакансий в кластере, через  $N'(x)$  — число „разорванных“ связей, содержащихся в таком кластере. Количество кластеров, содержащих  $x$  вакансий, обозначим через  $Q(x)$ , так что

$$n = \sum_x Q(x)x. \quad (18)$$

При этом общее количество „разорванных“ связей определится выражением

$$N_B = \sum_x Q(x)N'(x). \quad (19)$$

Подставляя выражение (19) в формулу (17), получаем

$$U = u \left\{ \frac{1}{2} z(N + n) - \sum_x Q(x)N'(x) \right\}. \quad (20)$$

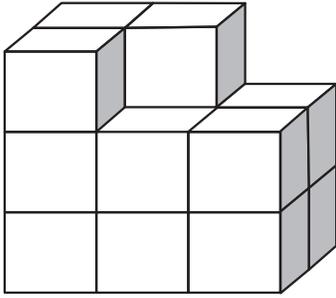


Рис. 1. Компактный кластер вакансий.

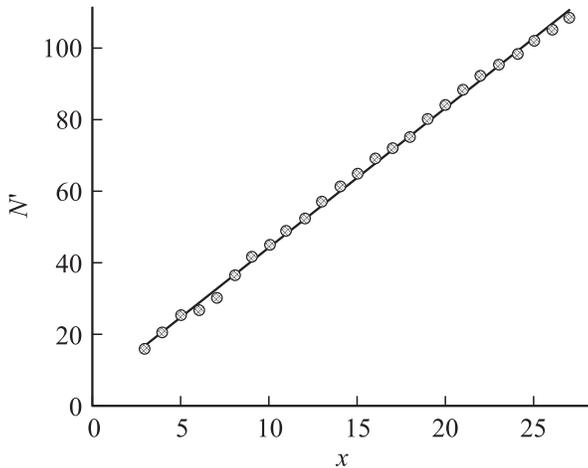


Рис. 2. Зависимость числа разорванных связей  $N'$ , содержащихся в кластере, от числа вакансий  $x$ , образовавших кластер.

В случае единичных  $N$ -вакансий, рассмотренном в нашей работе [3], когда  $x = 1$ ,  $Q(x) = n$ ,  $N'(x) = z$ , равенство (20) переходит в выражение

$$U = u \frac{1}{2} z N (1 - c), \quad (21)$$

тождественное соотношению (3), из которого и была получена формула (7) для критической деформации.

Теперь будем считать, что при превышении критической деформации в кристалле возникают малые кластеры, в которых количество  $N$ -вакансий удовлетворяет условию  $x \geq 3$ .

Данному значению  $x$  соответствуют кластеры разной формы, для которых количество „разорванных“ связей  $N'(x)$  различно. Из этой совокупности отбирался кластер наиболее компактной формы, для которого число „разорванных“ связей было минимальным при заданном числе  $x$ .

Очевидно, что для малых кластеров, которые рассматриваются здесь, идеальной в указанном смысле является форма куба. Естественно, что для значений  $x = m^3$  ( $m = 2, 3 \dots$ ), когда такая форма оказывалась возможной, считалось, что кластер является кубом.

Для значений же  $x \neq m^3$  выбиралась форма кластера, наиболее близкая к кубической. При этом если значение  $x$  удовлетворяло условию

$$m^3 < x < (m + 1)^3, \quad (22)$$

то такой кластер должен был включать в себя куб с ребром  $ma$ , но не выходить за пределы куба с ребром  $(m + 1)a$ . Примером такого компактного кластера может служить вакансионный кластер, изображенный на рис. 1 и соответствующий  $x = 15$ .

Для отобранных таким образом кластеров был произведен непосредственный подсчет числа „разорванных“ связей  $N'(x)$ . Результаты подсчета приведены на рис. 2, из которого видно, что полученная зависимость с хорошей точностью может быть аппроксимирована линейной функцией

$$N'(x) = 4.1x. \quad (23)$$

Подставляя равенство (23) в формулу (20), имеем равенство

$$U = u \left\{ \frac{1}{2} z (N + n) - 4.1 \sum_x Q(x)x \right\}, \quad (24)$$

из которого с учетом выражения (18) получаем

$$U = u \{ 0.5z(N + n) - 4.1n \}. \quad (25)$$

Перепишем последнюю формулу в виде

$$U = u \frac{1}{2} z N (1 - \xi c), \quad (26)$$

вводя обозначения

$$\xi = \frac{8.2}{z} - 1. \quad (27)$$

Теперь для критической деформации имеем выражение

$$\theta_C = \left[ \frac{q \left( \frac{m}{3} - \xi \right)}{m \left( \frac{q}{3} - \xi \right)} \right]^{\frac{3}{(m-q)}} - 1, \quad (28)$$

из которых, принимая  $m = 24$ ,  $q = 6$ ,  $z = 6$ , получаем для аргона оценку  $\theta_C \leq 0.04$ .

Вспоминая, что для аргона  $\theta_1 \approx 0.04$ , приходим к выводу: тепловое расширение может быть причиной вакансионного перехода, если указанный переход будет сопровождаться образованием кластеров  $N$ -вакансий.

## 6. Вакансионный фазовый переход и предплавление

Обозначим через  $T_C$  температуру вакансионного фазового перехода — температуру, при которой деформация, вызванная тепловым расширением, становится равной

критической деформации  $\theta_C$ . Приведенная выше числовая оценка для аргона подсказывает, что величина  $T_C$  близка к температуре плавления. Однако известно, что это температурная область, где происходит процесс предплавления. Поэтому логичным представляется вопрос, не связан ли вакансионный фазовый переход с предплавлением?

Основные представления о предплавлении сформировались давно — около сорока лет назад [8]. Тем не менее до настоящего времени эти представления существенных изменений пока не претерпели.

По определению предплавление — это процесс, обуславливающий аномальное возрастание вторых производных термодинамического потенциала в узком интервале температур, примыкающих к  $T_M$ .

Чаще всего для изучения предплавления используется температурная зависимость теплоемкости. При этом с началом предплавления связывают пик, непосредственно предшествующий пику плавления. Пик предплавления может сливаться с пиком плавления. Тогда в окрестности температуры плавления будет наблюдаться один достаточно широкий асимметричный пик, обладающий низкотемпературным плечом.

Дискуссионным остается вопрос о молекулярном механизме предплавления.

В настоящее время (см., например, [9,10]) предпочтение отдается гипотезе, связывающей предплавление с межзеренными границами. Считается, что, поскольку возникновение границы связано с повышением поверхностной энергии, кристаллит конечных размеров плавится при меньшей температуре, чем бесконечный кристалл, причем температура плавления кристалла тем выше, чем больше размер кристаллитов. Иными словами, согласно этой гипотезе, предплавление — это не что иное, как плавление кристаллитов малых размеров.

Однако недавно появилась работа [11], заставившая засомневаться в справедливости указанной гипотезы. Экспериментально исследовалось плавление кластеров, содержащих около 55 атомов алюминия. Оказалось, что зависимость температуры плавления кластера от числа атомов в кластере не является монотонно возрастающей, как это предполагалось в упомянутой гипотезе: температура плавления кластера увеличивается только при изменении числа атомов от 50 до 55; при числе же атомов, равном 55, указанная температура достигает максимума и монотонно уменьшается при дальнейшем увеличении числа атомов в кластере. В работе [11] этот эффект объясняется тем, что перед плавлением в рамках твердой фазы происходит некоторый фазовый переход, понижающий потенциальную энергию кластера.

Этот экспериментальный результат можно рассматривать как аргумент в пользу нашего предположения об образовании  $N$ -вакансий за счет теплового расширения. Действительно, выполненные в настоящей работе расчеты предсказывают существование фазового перехода в окрестности температуры плавления. Независимо

от наших расчетов эксперимент тоже обнаруживает в указанной окрестности некий фазовый переход. Поэтому есть основания предположить, что в эксперименте, изложенном в [11], наблюдается вакансионный фазовый переход.

Следует отметить, что ранее в литературе [6,9] возможная связь предплавления с появлением вакансий уже обсуждалась и была отвергнута на том основании, что концентрация вакансий в температурном интервале предплавления оказывается недостаточной, чтобы обеспечить наблюдаемые в эксперименте эффекты. Однако при этом имелись в виду классические  $C$ -вакансии. Действительно, их концентрация чрезвычайно мала в указанном температурном интервале. По-иному обстоит дело с неклассическими  $N$ -вакансиями. Их появление носит характер фазового перехода, благодаря чему они образуются в большом по сравнению с  $C$ -вакансиями количестве.

Что же касается предплавления, главное, чтобы по результатам работы [11] можно с достаточной уверенностью утверждать: предплавление не связано с плавлением малых кристаллитов. В дополнение к этому утверждению наши расчеты при их сопоставлении с результатами [11] позволяют предполагать, что предплавление связано с образованием  $N$ -вакансий, которые если и не обуславливают предплавление полностью, то по крайней мере вносят существенный вклад в этот процесс.

## 7. Заключение

При некоторой температуре  $T_C$ , близкой к температуре плавления, в кристалле происходит фазовый переход второго рода, сопровождающийся образованием вакансий.

Причина перехода состоит в том, что идеальный кристалл при этой температуре теряет механическую устойчивость, и более устойчивым с точки зрения механики оказывается кристалл, содержащий вакансии. Соответственно возникшие при этом вакансии имеют нетепловую природу. Они названы неклассическими в отличие от вакансий, фигурирующих в классической теории и возникающих вследствие тепловых флуктуаций.

Возникшие при упомянутом переходе неклассические вакансии образуют малые кластеры с размерами порядка нескольких размеров частиц. С появлением неклассических вакансий связан наблюдаемый в эксперименте процесс предплавления.

## Список литературы

- [1] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, М.-Л. (1945). 458 с.
- [2] L. Mihaly, M.C. Martin. Solid state physics: problems and solutions. John Wiley and Sons, Inc., N.Y. (1996). 275 p.

- [3] Л.А. Булавин, О.Ю. Актан, Ю.Ф. Забашта. ФТТ **50**, 2174 (2008).
- [4] V.Yu. Bardik, N.P. Malomuch, K.S. Shakun, V.M. Sysoev. J. Mol. Liq. **127**, 96 (2006).
- [5] G.L. Pollack. Rev. Mod. Phys. **36**, 748 (1964).
- [6] O.G. Peterson, D.N. Batshelder, R.O. Simmons. Phil. Mag. **12**, 1193 (1965).
- [7] В.Г. Манжелий, В.Г. Гаврилко, Е.Й. Войтович. ФТТ **9**, 1483 (1967).
- [8] A.R. Ubbelohde. Melting and crystal structure. Clarendon Press, Oxford (1965). P. 325.
- [9] A. Boutin. Europhys. Lett. **18**, 245 (1992).
- [10] A.M. Alsayed, M.F. Islam, J. Zhang, P.J. Collings, A.G. Yodh. Sciece **309**, 1207 (2005).
- [11] G.A. Breaux, C.M. Neal, B. Cao, M.F. Jarrold. Phys. Rev. Lett. **94**, 173401 (2005).