

01;05

## Об особенностях образования вакансий при низких температурах

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
Махачкала  
E-mail: danterm@datacom.ru

Поступило в Редакцию 14 марта 2001 г.

Получены выражения для расчета термодинамического потенциала, энтальпии, энтропии ( $s_v$ ) и объема образования вакансии в кристалле простого вещества при температурах, близких к 0 К. Обнаружено, что концентрация вакансий ( $\Phi$ ) как функция температуры ( $T$ ) имеет минимум при определенном значении  $T_0$ . При  $T < T_0$  функция  $\Phi(T)$  возрастает с уменьшением  $T$ , поэтому при  $T_0$  функция  $s_v(T)$  меняет знак, а при  $T < T_0$  величина  $s_v$  становится отрицательной. Показано, что наличие "нулевых вакансий" не нарушает третьего начала термодинамики. Сделано предположение о трех новых эффектах и обсуждены перспективы их экспериментального обнаружения.

Возможность существования вакансий при  $T = 0$  К предсказана еще А.Ф. Андреевым и И.М. Лифшицем [1], однако свойства "нулевых вакансий" практически мало изучены. В частности, до сих пор не ясны температурная и барическая зависимости параметров образования вакансий в кристалле в области температур от нуля до температуры Дебая ( $\Theta_D$ ). Поэтому в данной работе будут изучены не только вероятности образования "нулевых вакансий", но и зависимости энтропии ( $s_v$ ) и объема ( $v_v$ ) образования вакансии в области низких температур ( $0 \text{ К} \leq T \ll \Theta_D$ ).

В работах [2–4] исходя из статистических закономерностей было получено выражение для термодинамического потенциала (свободной

энергии Гиббса) образования вакансии в виде

$$g_v = -k_b T \ln(\Phi), \quad \Phi = (2/\pi^{1/2}) \int_{(E_v/k_b T)^{1/2}}^{\infty} \exp(-t^2) dt, \quad (1)$$

где  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $\Phi$  — вероятность обнаружить вакансию,  $E_v$  — энергетический барьер для выхода атома из узла решетки. Исходя из модели кристалла Эйнштейна для  $E_v$  было получено [2–4]

$$E_v = m(k_b c \Theta)^2 f(y) / 4k_n \hbar^2, \quad (2)$$

где  $m$  — масса атома,  $c$  — расстояние между центрами ближайших атомов,  $\Theta$  — температура Эйнштейна,  $k_n$  — координационное число,  $\hbar$  — постоянная Планка,

$$f(y) = [1 - \exp(-y)] / \{y[1 + \exp(-y)]\}, \quad y = \Theta/T. \quad (3)$$

Для энтальпии, энтропии и объема образования вакансии используем общепринятые определения [5]

$$\begin{aligned} h_v &= -(d \ln(\Phi) / d(1/k_b T))_p = k_b T (\Phi_T + \alpha_p T \Phi_v), \\ s_v &= -(dg_v / dT)_p = h_v / T + k_b \ln(\Phi), \quad v_v = (dg_v / dP)_T = \Phi_v k_b T / B_T, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\alpha_p = V^{-1}(dV/dT)_p$  — изобарический коэффициент теплового расширения,  $B_T = -V(dP/dV)_T$  — изотермический модуль всестороннего сжатия,

$$\Phi_T = (d \ln(\Phi) / d \ln(T))_v = 1 - (d \ln(E_v) / d \ln(T))_v,$$

$$\Phi_v = (d \ln(\Phi) / d \ln(V))_T = -(d \ln(E_v) / d \ln(V))_T.$$

Как показано в [2–5], вплоть до температуры плавления ( $T_m$ ) для большинства веществ выполняется условие:  $E_v \gg k_b T_m$ . Поэтому для  $\Phi$  можно с хорошей точностью использовать разложение

$$\Phi \cong (k_b T / \pi E_v)^{1/2} \exp(-E_v / k_b T). \quad (5)$$

Тогда можно получить

$$\begin{aligned} \Phi_T &= (E_v / k_b T) [1 - t(1 + \eta) + 2\eta], \\ \Phi_v &= (E_v / k_b T) [\gamma(2 - t) - 2/3], \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\gamma = -(d \ln(\Theta)/d \ln(V))_T$  — изотермический параметр Грюнайзена,

$$t = -d \ln(f)/d \ln(y) = 1 - 2y \exp(-y)/[1 - \exp(-2y)], \quad (7)$$

$$\eta = -(d \ln(\Theta)/d \ln(T))_v.$$

При высоких температурах ( $T \gg \Theta$ ) величина  $f$  близка к единице, а функции  $t$  и  $\eta$  исчезающе малы. В этом случае функция  $E_v$  не зависит от  $T$  и (5) переходит в известное выражение Аррениуса [5]. Причем так как величина  $\alpha_p T_m$  на порядок меньше единицы, то значение  $E_v$  (как это видно из (4) и (6)) практически совпадает с энтальпией образования вакансии. Случай высоких температур был подробно изучен как для простых веществ [2–4], так и для бинарных кубических кристаллов [6–9]. Рассчитанные в этих работах величины  $h_v$ ,  $s_v$ ,  $v_v$  хорошо совпали с экспериментальными оценками как для вакансий, так и для дефектов Шоттки в бинарных кристаллах. Здесь же данная методика будет использована для изучения образования вакансий при низких температурах.

При  $T < \Theta$  функции  $f$  и  $t$  сильно меняются с температурой, причем

$$\lim_{T \rightarrow 0} (f) = \lim(T/\Theta) = 0,$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (t) = 1 - 2 \lim[(\Theta/T) \exp(-\Theta/T)] = 1. \quad (8)$$

Случай низких температур сложен еще и тем, что здесь функции  $\Theta(T)$  и  $\gamma(T)$  обнаруживают зависимости вида [10,11]:

$$\begin{aligned} \Theta(T) &\approx \Theta(0)(1 - \chi T^2), & \chi &= 3[\pi/2\Theta(0)]^2, \\ \gamma(T) &\approx \gamma(0)(1 + \chi T^2)/(1 - \chi T^2), \end{aligned} \quad (9)$$

где  $\Theta(0)$  и  $\gamma(0)$  — температура Эйнштейна и параметр Грюнайзена при 0 К. Учтя, что  $\alpha_p(0) = 0$  [5], из (1)–(9) можно получить

$$\begin{aligned} \Phi(0) &= \lim_{T \rightarrow 0} (\Phi) = (\pi M)^{1/2} \exp(-M), \\ \lim_{T \rightarrow 0} (g_v/k_b T) &= M + 0.5 \ln(\pi M), & \lim_{T \rightarrow 0} (h_v/k_b T) &= 0, \\ s_v(0)/k_b &= - \lim_{T \rightarrow 0} (g_v/k_b T) = -M - 0.5 \ln(\pi M), \\ \lim_{T \rightarrow 0} (v_v B_T/k_b T) &= M[\gamma(0) - 2/3], \end{aligned} \quad (10)$$

где введен параметр  $M$ , представляющий отношение энергетического барьера создания вакансии к энергии "нулевых колебаний", приходящейся на одну степень свободы:

$$M = \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} (E_v/k_b T) = 2E_{v0}/k_b \Theta(0), \quad (11)$$

$$E_{v0} = m[k_b c(0)\Theta(0)]^2/4k_n \hbar^2. \quad (12)$$

Здесь  $c(0)$  и  $\Theta(0)$  — значения расстояния между центрами ближайших атомов и температуры Эйнштейна при  $T = 0 \text{ K}$ :  $\Theta(0) = 3\Theta_D(0)/4$  [5].

Исходя из значений  $c(0)$  и  $\Theta_D(0)$ , приведенных в [12–18], можно получить следующие оценки:

$$\begin{aligned} M = 0.6 \div 0.9, \quad \Phi(0) = 0.4 \div 0.2 & \quad \text{для ОЦК или ГПУ } {}^3\text{He и } {}^4\text{He}; \\ M = 1.4 \div 4.0, \quad \Phi(0) = 0.1 \div 5 \cdot 10^{-3} & \quad \text{для ГПУ p-H}_2; \\ M = 2.3 \div 5.5, \quad \Phi(0) = 0.04 \div 9 \cdot 10^{-4} & \quad \text{для ГПУ o-D}_2; \\ M = 6.1 \div 7.3, \quad \Phi(0) = (5 \div 1.4) \cdot 10^{-4} & \quad \text{для ГЦК Ne}; \\ M = 23 \div 25, \quad \Phi(0) = 10^{-11} \div 10^{-12} & \quad \text{для ГЦК Ar}. \end{aligned}$$

Таким образом величина  $M$  возрастает, а  $\Phi(0)$  уменьшается по мере роста массы атома. Отметим также, что рассчитанная по формуле (12) величина  $E_{v0}$  отлично совпала для вышеуказанных кристаллов с экспериментально оцененной (при  $T \ll \Theta_D$ ) энергией создания моновакансии в кристалле.

Отрицательное значение энтропии образования вакансии при низких температурах экспериментально обнаружено у ОЦК и ГПУ модификаций кристаллов  ${}^3\text{He}$  и  ${}^4\text{He}$  [14–18]. Причем в [19] показано, что значение  $s_v < 0$  не противоречит термодинамическим условиям образования вакансии. Исходя из вышеприведенных результатов видно, что концентрация вакансий как функция температуры имеет минимум при определенном значении  $T_0$ . С уменьшением  $T$  ниже  $T_0$  функция  $\Phi(T)$  возрастает от значения  $\Phi(T_0)$  до величины  $\Phi(0)$ , определенной в (10). Возрастание функции  $\Phi(T)$  с уменьшением  $T$  в области  $0 < T < T_0$  обусловлено наличием у атомов кристалла "нулевых колебаний". Именно из-за этого в области  $0 < T < T_0$  энтропия образования вакансии имеет отрицательные значения. Переход функции  $s_v(T)$  в отрицательную область обусловлен только термодинамическими причинами, но никак не "ферромагнитной поляризацией ядерных спинов вокруг вакансии", как это предполагалось в работах [15,16].

Отметим, что наличие ”нулевых вакансий” никоим образом не нарушает третьего начала термодинамики. Это легко понять, если учесть, что энтропия (на атом) системы определяется выражением [5]:

$$s = -(dg/dT)_p = -(dg/dT)_{p,\Phi} - (dg/d\Phi)_{p,T}(d\Phi/dT)_p, \quad (13)$$

где  $g$  — термодинамический потенциал (на атом) кристалла. Первое слагаемое представляет собой энтропию (на атом) кристалла, возникающую за счет изменения термодинамических параметров. В случае модели Эйнштейна первое слагаемое в (13) убывает при  $T \rightarrow 0$  К пропорционально зависимости:  $\exp(-\Theta/T)$  [5]. Второе слагаемое в (13) представляет собой энтропию (на атом), возникающую только за счет изменения концентрации вакансий. С учетом того, что  $g_v = (dg/d\Phi)_{p,T}$  [5], второе слагаемое в (13) можно преобразовать к виду:  $(g_v/k_b T)\Phi(h_v/T)$ . Данная функция, согласно (10), исчезает при  $T = 0$  К, поэтому наличие ”нулевых вакансий” не противоречит третьему началу термодинамики в формулировке Планка:  $s(0) = 0$  [20].

Таким образом, исходя из полученных результатов можно сделать вывод о наличии при низких температурах трех эффектов, которые должны обнаруживаться в экспериментах.

1. Концентрация вакансий как функция температуры имеет минимум в определенной точке  $T_0$ . В области  $0 < T < T_0$  функция  $\Phi(T)$  возрастает от  $\Phi(T_0)$  до значения  $\Phi(0)$  при уменьшении  $T$  до 0 К.

2. В области  $0 < T < T_0$  функция  $s_v(T)$  имеет отрицательное значение. Это ведет к тому, что при изобарическом образовании в кристалле вакансии (при  $T < T_0$ ) происходит выделение тепла, равного  $Ts_v$ .

3. При приближении температуры к нулю концентрация вакансий все меньше зависит от давления (т.е. от плотности). Причем при  $T = 0$  К объем образования вакансий равен нулю:  $v_v(0) = (dg_v/dP)_{T=0} = 0$ .

Обсудим вопрос экспериментального выявления вышеописанных эффектов конкретнее. По поводу наличия минимума у функции  $\Phi(T)$  можно отметить, что его легко обнаружить, если последовательно соединить экспериментальные точки зависимости  $\Delta a/a_0$  от  $T$ , приведенные на рис. 5 в работе [14] для ОЦК  ${}^3\text{He}$ . (Здесь  $\Delta a = a - a_0$  — изменение параметра решетки за счет образования вакансий). К сожалению, авторы [14] подгоняли вышеуказанные точки под экспоненциальную (аррениусовскую) зависимость концентрации вакансий и минимум (из-за этого) не обнаружили.

По поводу второго эффекта можно сказать следующее: выделение тепла при образовании вакансии при  $T < T_0$  согласуется с выводом, полученным еще А.Ф. Андреевым и И.М. Лифшицем в [1]: при  $T = 0$  К кристаллу энергетически выгоднее перейти в состояние, в котором часть узлов решетки вакантна. Отметим, что свойство это не прерогатива только лишь квантовых кристаллов. Оно присуще всем веществам, но наиболее заметно оно проявляется у кристаллов  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  ввиду относительно большой амплитуды "нулевых колебаний" у атомов данных веществ. Поэтому и искать подтверждение эффекта выделения тепла при образовании вакансии перспективнее всего для гелия, тем более что для него давно обнаружено, что  $s_v < 0$  [14–18].

Относительно третьего эффекта ( $v_v(0) = 0$ ) можно сказать, что он является следствием того, что, согласно (1), функция  $g_v$  при  $T = 0$  К становится независимой от давления константой:  $g_v = 0$  (но  $g_v/k_bT$  при  $T \rightarrow 0$  К стремится к постоянной величине, определенной в (10)). Результат  $v_v(0) = 0$  говорит о том, что конечное число "нулевых вакансий" ( $N_v(0)$ ) не вносит вклада в общий объем системы, т.е. образование "нулевой вакансии" должно приводить к такой релаксации параметров решетки, при которой общий объем системы совпадал бы с объемом идеального безвакансионного кристалла при  $T = 0$  К. Таким образом, при образовании "нулевой вакансии" среднее расстояние между атомами должно уменьшаться. Именно из-за этого сжатия и происходит выделение тепла  $Ts_v$ . Можно полагать, что из-за данного сжатия и получаются отрицательные значения коэффициента теплового расширения, которые обнаружены для ОЦК  $^3\text{He}$  при  $T < 0.2$  К и при любых значениях давления [12].

В заключение отметим, что переход от использованной здесь модели Эйнштейна к более сложной модели Дебая не изменит физической сути вышеописанных эффектов, ибо "нулевые колебания" в обеих моделях имеют одну и ту же квантовую природу и обусловлены принципом неопределенности Гейзенберга.

Автор благодарит профессора К.М. Магомедова, а также К.Н. Магомедова и З.М. Сурхаеву за всестороннюю помощь в работе.

## Список литературы

- [1] Андреев А.Ф., Лифшиц И.М. // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. № 6. С. 2057–2068.
- [2] Магомедов М.Н. // Теплофиз. высок. т-р. 1989. Т. 27. № 2. С. 279–281.
- [3] Магомедов М.Н. // Металлофизика. 1991. Т. 13. № 5. С. 106–114.
- [4] Магомедов М.Н. // Изв. РАН: Металлы. 1992. № 5. С. 73–79.
- [5] Girifalco L.A. Statistical physics of materials. N.Y.: Wiley, 1973. 382 p.
- [6] Магомедов М.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 12. С. 3718–3729.
- [7] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 661–668.
- [8] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 589–594.
- [9] Магомедов М.Н. // Теплофиз. высок. т-р. 1994. Т. 32. № 5. С. 686–691.
- [10] Problems in solid state physics / Ed. H.J. Goldsmid. N.Y.: Acad. Press, 1968. 430 p.
- [11] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003–1009.
- [12] Trickey S.B., Kirk Q.P., Adams E.D. // Rev. Mod. Phys. 1972. V. 44. N 4. P. 668–715.
- [13] Криокристаллы / Под ред. Б.И. Веркина и А.Ф. Приходько. Киев: Наук. думка, 1983. 526 с.
- [14] Heald S.M., Baer D.R., Simmons R.O. // Phys. Rev. 1984. V. B30. N 5. P. 2531–2541.
- [15] Iwasa I., Suzuki H. // J. Low Temp. Phys. 1986. V. 62. N 1/2. P. 1–9.
- [16] Iwasa I. // J. Phys. Soc. Japan. 1987. V. 56. N 5. P. 1635–1637.
- [17] Granfors P.R., Fraass B.A., Simmons R.O. // J. Low Temp. Phys. 1987. V. 67. N 5/6. P. 353–375.
- [18] Bernier M.E.R., Hetherington J.H. // Phys. Rev. 1989. V. B39. N 16. P. 11285–11295.
- [19] Varotsos P., Alexopoulos K. // J. Phys. C. 1979. V. 12. N 19. P. L761–L764.
- [20] Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.