

01;05

## О роли вакансий в процессе самодиффузии при низких температурах

© М.Н. Магомедов

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

Поступило в Редакцию 19 ноября 2001 г.

Получены выражения для расчета параметров самодиффузии в кристалле простого вещества при температурах, близких к абсолютному нулю. Обнаружено, что в „рыхлых“ кристаллических структурах (где первое координационное число меньше 12) количество атомов, участвующих в диффузионном движении, превышает число вакантных узлов в решетке кристалла при  $T = 0$  К. Конкретные расчеты вакансионных и диффузионных параметров при  $T = 0$  К для 10 кристаллов показали, что данный „эффект вневакансионной самодиффузии при  $T = 0$  К“ может реализоваться только у ОЦК-гелия.

Особенности диффузии атомов в кристаллах при температурах ( $T$ ), близких к абсолютному нулю, были указаны еще в работах [1,2]. Но многие детали данного процесса до конца не ясны. В частности, до сих пор не ясны как температурная и барическая зависимости термодинамических параметров самодиффузии, так и роль в данном процессе при  $T \approx 0$  К „нулевых вакансий“. Прояснению этих вопросов и посвящена настоящая работа.

В работах [3,4] было получено выражение для коэффициента самодиффузии в объеме кристалла простого вещества, имеющее вид

$$D = D_0^* x; \quad D_0^* = f_c (c/k_y^{1/3})^2 k_b \Theta / 8\pi \hbar, \quad (1)$$

где  $f_c$  — фактор корреляции, определяемый структурой кристалла [5];  $k_y$  — коэффициент упаковки атомов в структуре;  $\hbar$  — постоянная Планка,  $c = (6k_y V / \pi N)^{1/3}$  — расстояние между центрами ближайших атомов в кристалле,  $V$  и  $N$  — объем кристалла и число атомов в нем,  $\theta$  — температура Дебая.

Функция  $x(V, T)$  представляет собой долю атомов, находящихся в делокализованном ( $D$ -) состоянии, т. е. имеющих кинетическую энер-

гию выше некоторого порогового значения ( $E_d$ ), называемого энергией делокализации [6–8]:

$$x = N_D/N = (2/\pi^{1/2}) \int_{E_d/k_bT}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt$$

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

Выражение для энергии делокализации, полученное в работах [6–8] для эйнштейновской модели кристалла, имеет вид

$$E_d = (3/8k_y^{2/3}) m f_y (3ck_b\Theta/4\pi\hbar)^2, \quad (3)$$

где  $m$  — масса атома,

$$f_y = (2/y)[1 - \exp(-y)]/[1 + \exp(-y)], \quad y = 3\Theta/4T. \quad (4)$$

Процесс равновесной самодиффузии можно описать на основе формул равновесной термодинамики. При этом свободная энергия Гиббса ( $g_d$ ), энтальпия ( $h_d$ ), энтропия ( $s_d$ ) и объем ( $v_d$ ) самодиффузии при произвольных значениях температуры и давления ( $P$ ) определяются выражениями [3,4]:

$$D = D_0^* \exp(-g_d/k_d T) = D_0^* \exp(s_d/k_d) \exp(-h_d/k_d T), \quad (5)$$

$$g_d = E_d[1 - (k_b T/2E_d) \ln(4E_d/\pi k_b T)], \quad (6)$$

$$h_d = E_d\{1 - t + (2 - t)\eta + \alpha_p T[\gamma(2 - t) - (2/3)]\}, \quad (7)$$

$$s_d = E_d \alpha_p [\gamma(2 - t) - (2/3)]$$

$$- (E_d/T)[1 - t + (2 - t)\eta] + (k_b/2) \ln(4E_d/\pi k_b T), \quad (8)$$

$$v_d = (E_d/B_T)[\gamma(2 - t) - (2/3)], \quad (9)$$

где  $\gamma$  — изотермический параметр Грюнайзена:  $\gamma = -[d \ln(\Theta)/d \ln(V)]_T$ ,  $\eta = -[d \ln(\Theta)/d \ln(T)]_V$ ,  $\alpha_p = [d \ln(V)/dT]_p$  — изобарический коэффициент теплового расширения,  $B_T = -[dP/d \ln(V)]_T$  — изотермический модуль всестороннего сжатия,

$$t = -d \ln(f_y)/d \ln(y) = 1 - \{2y \exp(-y)/[1 - \exp(-2y)]\}.$$

При высоких температурах ( $T \gg \Theta$ ) величина  $f_y$  близка к единице, а функции  $t$  и  $\eta$  исчезающе малы. В этом случае функция  $E_d$  не зависит от  $T$ , поэтому и (1), и (5) переходят в известные выражения Аррениуса [5]. Причем, так как величина  $\alpha_p T$ , вплоть до температуры плавления, на порядок меньше единицы, то значение  $E_d$  практически совпадает с энтальпией самодиффузии (7). Случай высоких температур был подробно изучен в [3,4,6–8], где было получено хорошее согласие рассчитанных диффузионных параметров с экспериментальными оценками. Здесь же мы используем данную методику для изучения поведения диффузионных параметров в кристалле простого вещества при низких температурах.

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

$$f_y(0) = \lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (f_y) = (8/3) \lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (T/\Theta) = 0,$$

$$t(0) = \lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (t) = 1 - (6/4) \lim_{T/\Theta \rightarrow 0} [(\Theta/T) \exp(-3\Theta/4T)] = 1. \quad (10)$$

Случай низких температур сложен еще и тем, что здесь функции  $\Theta(T)$  и  $\gamma(T)$  обнаруживают зависимости вида [9,10]:

$$\Theta(t) \cong \Theta(0)(1 - \chi T^2), \quad \gamma(T) \cong \gamma(0)(1 + \chi T^2)/(1 - \chi T^2), \quad (11)$$

где  $\Theta(0)$  и  $\gamma(0)$  — температура Дебая и параметр Грюнайзена, рассчитанные для кристалла при  $T = 0$  К. Согласно [10], для функции  $\chi$  можно принять:  $\chi = (4/3)[\pi/\Theta(0)]^2$ . Тогда для функции  $\eta$  получим выражение

$$\eta = 2\chi T^2[\Theta(0)/\Theta(T)] = 8(\pi T)^2/3\Theta(0)\Theta(T). \quad (12)$$

Учитывая, что при низких температурах коэффициент теплового расширения изменяется пропорционально кубу температуры [11, с. 225]:  $\alpha_p(T) \sim T^3$  (т.е. имеем  $\alpha_p(0) = 0$ ), из (1)–(12) можно получить для параметров самодиффузии при 0 К выражения

$$D = D_0^*(0)x(0); \quad D_0^*(0) = f_c [c(0)/k_y^{1/3}]^2 k_b \Theta(0)/8\pi\hbar, \quad (13)$$

$$x(0) = N_D(0)/N = (2/\pi^{1/2}) \int_{M_d}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt \cong 2(M_d/\pi)^{1/2} \exp(-M_d), \quad (14)$$

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (g_d/k_b T) = M_d - 0.5 \ln(4M_d/\pi), \quad (15)$$

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow 0} [h_d/(k_b T)^3] = M_d \lim_{T/\Theta \rightarrow 0} [\eta/(k_b T)^2] = 8\pi^2 M_d / 3 [k_b \Theta(0)]^2, \quad (16)$$

$$s_d(0)/k_b = -M_d + 0.5 \ln(4M_d/\pi), \quad (17)$$

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (v_d B_T / k_b T) = M_d [\gamma(0) - 2/3], \quad (18)$$

где введен параметр  $M_d$ , представляющий предельное отношение

$$M_d = \lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (E_d/k_b T) = 8E_{d0}/3k_b \Theta(0), \quad (19)$$

$$E_{d0} = (3/8k_y^{2/3})m[3c(0)k_b \Theta(0)/4\pi \hbar]^2. \quad (20)$$

Таким образом, даже при  $T = 0$  К коэффициент самодиффузии отличен от нуля. Этот эффект обусловлен наличием у атомов „нулевых колебаний“ и предсказывался еще в работах [1,2]. Для того чтобы уяснить, какую роль в процессе самодиффузии при 0 К играют вакансии, изучим соотношение числа атомов, участвующих в диффузионном движении (т.е. находящихся в  $D$ -состоянии), к числу вакантных узлов в решетке кристалла при  $T = 0$  К.

Как было показано в [12], вероятность образования „нулевых вакансий“ определяется выражением

$$\phi(0) = (2/\pi^{1/2}) \int_{M_v}^{\infty} \exp(-t^2) dt \cong (\pi M_v)^{-1/2} \exp(-M_v), \quad (21)$$

где введен параметр  $M_v$ , представляющий предельное отношение

$$M_v = \lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (E_v/k_b T) = 8E_{v0}/3k_b \Theta(0), \quad (22)$$

причем  $M_d$  связано с  $M_v$  соотношением

$$M_d/M_v = \lambda = E_{d0}/E_{v0} = 3k_n/2\pi^2 k_y^{2/3}, \quad (23)$$

где  $k_n$  — первое координационное число в решетке кристалла.

Исходя из этих выражений, можно получить соотношение  $D$ -атомов и числа „нулевых вакансий“ в решетке кристалла при 0 К:

$$x(0)/\phi(0) = \exp[-M_v(\lambda - 1) + 0.5 \ln(4\lambda M_v^2)] \cong N_d(0)/N_v(0). \quad (24)$$

**Таблица 1.** Рассчитанные для различных структур значения:  $M_v(\max)$  — координата максимума выражения (24);  $[N_d(0)/N_v(0)]_{\max}$  — величина максимума выражения (24);  $M_v(N_d/N_v \geq 1)$  — область значений  $M_v$ , при которых наблюдается  $N_d(0) \geq N_v(0)$

Структура	$k_n$	$k_y$	$\lambda$	$M_v(\max)$	$[N_d(0)/N_v(0)]_{\max}$	$M_v(N_d/N_v \geq 1)$
ГЦК, ГПУ	12	0.7405	2.2285	0.8140	0.8941	Нет
ОЦТ*	10	0.6981	1.9315	1.07335	1.0977	0.675 ÷ 1.604
ОЦК	8	0.6802	1.5722	1.7476	1.6123	0.545 ÷ 4.052
ПКУ**	6	0.5236	1.4039	2.4760	2.1585	0.521 ÷ 6.928
Алмазная	4	0.3401	1.2479	4.0345	3.3160	0.508 ÷ 13.842

\*Объемно центрированная тетрагональная.

\*\*Простая кубическая упаковка.

Данное выражение имеет максимум, если  $M_v$  достигает значения:  $M_v(\max) = (\lambda - 1)^{-1}$ . При этом если  $k_n < 12$ , то имеется область значений  $M_v$ , где наблюдается:  $x(0)/\phi(0) \geq 1$  или  $N_d(0)/N_v(0) \geq 1$ .

В табл. 1 представлены рассчитанные для различных кристаллических структур параметры „области вневакансионной диффузии“ (где наблюдается:  $N_d(0) \geq N_v(0)$ ). Из данных результатов легко видеть, что для плотноупакованных структур (ГЦК или ГПУ: гранецентрированных кубических, гексагональных плотноупакованных) самодиффузия при  $T = 0$  К всегда осуществляется по вакансионному механизму, ибо в этом случае имеем  $N_d(0) < N_v(0)$ . В менее плотных структурах при определенных значениях  $M_v$  возможна ситуация, когда самодиффузия, помимо вакансионного механизма, реализуется и другими „вневакансионными“ путями: путем обмена ближайших атомов местами без образования вакансии, путем кольцевого перемещения атомов и др. (см. [5]). Причем, как явствует из табл. 1, по мере разрыхления структуры растет как область  $M_v(N_d/N_v \geq 1)$ , так и величина максимума  $[N_d(0)/N_v(0)]_{\max}$ . Отметим, что аналогичный эффект ( $N_d > N_v$ ) наблюдается при высоких температурах: в газовой-жидкой фазе аргона [13], при представлении структуры газовой-жидкой фазы виртуальной решеточной моделью с  $N + N_v$  ячейками, в которых  $N_d$  атомов делокализованы (т.е. участвуют в трансляционном движении по всему объему системы),

**Таблица 2.** Экспериментальные значения объема и температуры Дебая при  $T = 0$  К и рассчитанные на их основе по формулам (13)–(23) вакансионные и диффузионные параметры различных кристаллов

Вещество	Структура	$V$ , cm <sup>3</sup> /mol	$\Theta(0)$ , К	$E_{v0}$ , К	$M_v$	$\phi(0)$	$E_{d0}$ , К	$M_d$	$x(0)$	$N_d(0)/N_v(0)$	$D(0)$ , cm <sup>2</sup> /s
<sup>3</sup> He	ГПУ	11.42	128.2 [14]	106.7	2.22	$4 \cdot 10^{-2}$	237.9	4.95	$2 \cdot 10^{-2}$	0.433	$1.02 \cdot 10^{-5}$
		19.00	40.0 [14]	14.6	0.97	0.216	32.5	2.17	0.190	0.879	$4.76 \cdot 10^{-5}$
	ОЦК	19.00	34.0 [14]	14.9	1.17	0.161	23.5	1.84	0.243	1.503	$4.80 \cdot 10^{-5}$
		24.00	19.0 [14]	5.5	0.77	0.300	8.6	1.20	0.372	1.239	$4.80 \cdot 10^{-5}$
<sup>4</sup> He	ГПУ	12.00	100.0 [14]	89.5	2.39	$3 \cdot 10^{-2}$	199.5	5.32	$1.3 \cdot 10^{-2}$	0.380	$0.59 \cdot 10^{-5}$
		21.00	20.0 [14]	5.2	0.69	0.339	11.6	1.55	0.299	0.883	$4.00 \cdot 10^{-5}$
	ОЦК	20.927	21.2 [14]	8.3	1.04	0.196	13.0	1.63	0.282	1.438	$3.71 \cdot 10^{-5}$
		21.028	20.8 [14]	8.0	1.02	0.201	12.5	1.61	0.287	1.429	$3.71 \cdot 10^{-5}$
<i>p</i> -H <sub>2</sub>	ГПУ	9.00	534.0 [15]	1053.6	5.26	$10^{-3}$	2348.0	11.73	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$6.33 \cdot 10^{-8}$
		23.40	94.0 [15]	61.7	1.75	$7 \cdot 10^{-2}$	137.6	3.90	$4.5 \cdot 10^{-2}$	0.608	$3.04 \cdot 10^{-5}$
<i>o</i> -D <sub>2</sub>	ГПУ	9.00	370.9 [15]	1016.6	7.31	$10^{-4}$	2265.5	16.29	$4.0 \cdot 10^{-7}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$5.40 \cdot 10^{-10}$
		20.40	87.0 [15]	96.5	2.96	$2 \cdot 10^{-2}$	215.1	6.59	$4.0 \cdot 10^{-3}$	0.233	$2.26 \cdot 10^{-6}$
Ne	ГЦК	13.53	74.6 [15]	272.3	9.73	$10^{-5}$	606.8	21.69	$10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-13}$
Ar	ГЦК	22.57	93.3 [15]	1185.9	33.89	$10^{-16}$	2642.7	75.53	$10^{-32}$	$8 \cdot 10^{-17}$	$10^{-35}$
Kr	ГЦК	27.13	71.7 [15]	1650.9	61.40	$10^{-28}$	3679.0	136.83	$10^{-59}$	$3 \cdot 10^{-31}$	$10^{-62}$
Xe	ГЦК	34.55	64.0 [15]	2435.9	101.5	$10^{-46}$	5428.4	226.18	$10^{-97}$	$2 \cdot 10^{-52}$	$10^{-100}$
<sup>14</sup> N <sub>2</sub>	ГЦК	27.128	83.5 [15]	752.6	24.04	$4 \cdot 10^{-12}$	1677.2	53.56	$4.5 \cdot 10^{-23}$	$1.1 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-26}$
<sup>15</sup> N <sub>2</sub>	ГЦК	27.027	81.0 [15]	756.9	24.92	$2 \cdot 10^{-12}$	1686.7	55.53	$6.4 \cdot 10^{-24}$	$3.8 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-27}$
Li	ОЦК	12.806	344.0 [16]	2720.6	21.09	$8 \cdot 10^{-11}$	4277.3	33.16	$2.6 \cdot 10^{-14}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-17}$
	ГПУ	12.806	344.0 [16]	1813.7	14.06	$10^{-7}$	4041.9	31.33	$1.6 \cdot 10^{-13}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-16}$

а  $(N - N_d)$  атомов локализованы в ячейках виртуальной решетки, совершая колебательные движения около их центров равновесия.

В табл. 2 представлены результаты расчетов вакансионных и диффузионных параметров для 10 веществ. Легко видеть, что заметные величины  $\phi(0)$  и  $x(0)$  наблюдаются только у гелия. Причем величины  $M_v$  и  $M_d$  возрастают, а  $\phi(0)$  и  $x(0)$  уменьшаются по мере роста массы атома. Отметим также, что рассчитанные величины  $E_{v0}$  и  $E_{d0}$  хорошо совпадают для приведенных в табл. 2 кристаллов с экспериментально оцененными энергиями создания моновакансии и энергиями активации самодиффузии в кристаллах при  $T \ll \Theta$ . „Эффект вневакансионной самодиффузии“ при  $T = 0\text{ К}$  (т. е. ситуация, когда имеем  $N_d(0) \geq N_v(0)$ ) реализуется только у объемно центрированных кубических (ОЦК) структур гелия. Ни у какого другого криоскрystalла (или ОЦК-Li) данный эффект уже не обнаруживается. Суть „эффекта вневакансионной самодиффузии при 0 К“ состоит в том, что атомам ОЦК-гелия при 0 К энергетически выгоднее транслироваться по объему кристалла без образования вакансий в структуре. При этом энтальпия и объем самодиффузии оказываются равными нулю (см. (16) и (18)).

Твердая фаза гелия при  $T = 0\text{ К}$  (как это и отмечалось ранее в работах [1,2,14,15,16]) представляет собой некое промежуточное состояние вещества, находящееся между классическим твердым телом и жидкостью. Природа этого состояния обусловлена большой ролью „нулевых колебаний“ в гелии по сравнению с другими веществами (табл. 2). Можно полагать, что поэтому в ОЦК-гелии и реализуется эффект „вневакансионной самодиффузии при  $T = 0\text{ К}$ “, который наблюдается также при высоких температурах для решеточной модели газовой фазы аргона [13].

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] Андреев А.Ф. // УФН. 1976. Т. 118. № 2. С. 251–271.
- [3] Магомедов М.Н. // Физика металлов и металловедение. 1995. Т. 80. № 4. С. 36–50.
- [4] Магомедов М.Н. // Известия РАН: Металлы. 1996. № 5. С. 21–36.

- [5] *Manning J.R.* Diffusion kinetics for atoms in crystals. Toronto: D. van Nostrand Comp. 1968. 278 p.
- [6] *Магомедов М.Н.* // Физика металлов и металловедение. 1992. Т. 77. № 10. С. 13–16.
- [7] *Магомедов М.Н.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 669–672.
- [8] *Магомедов М.Н.* // Теплофиз. высок. т-р. 1993. Т. 31. № 5. С. 731–734.
- [9] *Problems in solid state physics* / Ed. H.J. Goldsmid. N.Y.: Acad. Press, 1968. 430 p.
- [10] *Магомедов М.Н.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003–1009.
- [11] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [12] *Магомедов М.Н.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 18. С. 36–42.
- [13] *Магомедов М.Н.* // Теплофиз. высок. т-р. 2001. Т. 39. № 4. С. 559–565.
- [14] *Trickey S.B., Kirk Q.P., Adams E.D.* // Rev. Mod. Phys. 1972. V. 44. N 4. P. 668–715.
- [15] *Криокристаллы* / Под ред. Б. И. Веркина и А.Ф. Приходько. Киев: Наук. думка, 1983. 526 с.
- [16] *Kittel Ch.* Introduction to solid state physics. N.Y.: J. Wiley & Sons, Inc. 1978. 792 p.