

10,19

Изменение параметров образования вакансий и самодиффузии в кристалле с температурой и давлением

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 10 ноября 2021 г.

Принята к публикации 18 ноября 2021 г.

Предложен аналитический метод расчета параметров образования электронейтральных вакансий и самодиффузии атомов в однокомпонентном кристалле. Метод основан на парном 4-параметрическом потенциале межатомного взаимодействия Ми–Леннард–Джонса. Метод позволяет рассчитывать все параметры активационных процессов: энергию Гиббса, энтальпию, энтропию и объем, как для процесса образования вакансии, так и для процесса самодиффузии. Метод применим при любых давлениях (P) и температурах (T). Рассчитана температурная зависимость параметров активационных процессов золота от $T = 10$ до 1330 К вдоль двух изобар: $P = 0$ и 24 ГПа. Показано, что при низких температурах из-за квантовых закономерностей активационные параметры сильно зависят от температуры, причем энтропия активационных процессов в этой области отрицательная. В области высоких температур вероятность образования вакансии и коэффициент самодиффузии переходят в классические зависимости Аррениуса со слабо зависящей от температуры энтальпией и с положительным значением энтропии активационного процесса. Получено хорошее согласие с известными из литературы оценками активационных параметров для золота. Обсуждены значения активационных параметров при $T = 0$ К.

Ключевые слова: вакансия, самодиффузия, межатомный потенциал, золото, уравнение состояния, тепловое расширение.

DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52189.240

1. Введение

Изучение активационных процессов (т.е. образования электронейтральных вакансий и самодиффузии) в кристалле однокомпонентного вещества проводятся давно, и результаты этих работ представлены в обзорах [1–6]. Энтальпии образования вакансии (h_v) и самодиффузии (h_d) были измерены различными методами, что позволило получить объективную оценку этих энергетических параметров активационных процессов.

Но экспериментальное изучение этих процессов проведено только в области высоких температур ($T \gg \Theta$) и низких давлений ($P = 1$ атм), где эти активационные процессы оказывают максимальное влияние на свойства кристалла и потому величину активационных параметров можно экспериментально оценить. Здесь Θ — температура Дебая. Вместе с тем, если энтальпию образования вакансий и самодиффузии (h_i) еще можно достоверно измерить в области высоких температур, то объем активационного процесса (v_i) оценивается очень приближенно даже при $T \gg \Theta$ [7]. Экспериментальных методов для оценки энтропии (s_i) активационных процессов пока нет [8,9] ($i = v, d$).

Что касается теоретического изучения параметров активационных процессов, то было предложено много моделей как для образования электронейтральных ва-

кансий, так и для самодиффузии в кристалле [8–10]. Однако ни одна из предложенных методик расчета (ни аналитическая, ни компьютерная) не позволила описать как изобарную температурную зависимость, так и изотермическую барическую зависимость всех параметров активационного процесса в кристалле однокомпонентного вещества.

Между тем многие фундаментальные вопросы до сих пор не имеют ясного ответа:

Как происходит переход от высокотемпературной диффузии (описываемой формулой Аррениуса) к квантовой диффузии при низких температурах, где уравнение Аррениуса уже не работает?

Какова изобарная (при $P = 1$ атм) температурная зависимость функций $s_i(T)$ и $v_i(T)$, начиная от $T = 0$ К и до температуры плавления кристалла?

Как изменяются данные изобарные зависимости функций $s_i(T)$ и $v_i(T)$ при увеличении давления на изобаре?

В связи с этим в данной работе предложен аналитический метод для изучения термических и барических зависимостей активационных процессов в кристалле однокомпонентного вещества. На примере кристалла золота с помощью этого метода впервые рассчитаны зависимости всех активационных параметров от температуры, начиная от $T = 10$ К и до температуры плавления. При этом все расчеты были выполнены вдоль

двух изобар: при $P = 0 \text{ GPa} \cong 1 \text{ atm}$ (где были получены экспериментальные оценки) и при $P = 24 \text{ GPa}$.

2. Метод расчета вероятности образования вакансии

Представим монокристалл однокомпонентного вещества из N атомов в виде структуры из $N + N_v$ ячеек одинакового размера, в которой N_v ячеек вакантны и однородно распределены по объему кристалла V . При этом будем полагать, что атомы в системе могут находиться в двух состояниях: в локализованном (L-), и в делокализованном (D-). В L-состоянии атом локализован в ячейке, образованной ближайшими соседями, и имеет только колебательные степени свободы. В D-состоянии атому доступен весь объем системы, и он имеет только трансляционные степени свободы. Атомы в L- и D-состоянии для краткости будем называть L- и D-атомами.

Объем системы равен сумме объемов v_a , приходящих на одну (занятую либо вакантную) атомную ячейку, форму которой считаем сферической

$$V = \frac{\pi}{6k_p}(N + N_v) \cdot c^3 = \frac{v_a}{k_p} \frac{N}{(1 - \phi_v)}, \quad (1)$$

$$v_a = \frac{\pi}{6} \cdot c^3 = \frac{V}{N} \cdot k_p \cdot (1 - \phi_v),$$

$$c_0 = \left(\frac{6k_p V}{\pi N} \right)^{1/3} = \left[\frac{6v_a(\phi_v = 0)}{\pi} \right]^{1/3}. \quad (2)$$

Здесь $\phi_v = N_v/(N + N_v)$ — вероятность обнаружить вакантную ячейку в системе, $c = c_0(1 - \phi_v)^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших ячеек, k_p — коэффициент упаковки структуры из $N + N_v$ сферических ячеек, c_0 — расстояние между центрами ближайших ячеек в исходной (не срелаксировавшей в активированное вакансиями состояние) безвакансионной (при $N_v = 0$) виртуальной решетке (на это указывает индекс „0“).

При отсутствии различных градиентов для вероятности обнаружить атом в шаровом слое толщиной dr на расстоянии r от центра ячейки можно использовать выражение

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

где C_c — постоянная нормировки, $\langle r^2 \rangle$ — среднее квадратичное отклонение атома от центра ячейки.

Разделим шаровой слой на k_n^0 участков, где k_n^0 — число всех ячеек (как занятых, так и вакантных), ближайших к данному атому. Представляя атом как сгусток плотности вероятности и рассматривая величину $\phi_c(r)dr$ как вероятность одновременного смещения

атома во всех $k_n^0/2$ радиальных направлениях, для вероятности смещения атома в одном j -м направлении можно принять

$$\phi_j(r)dr = \frac{2}{(\pi k_n^0 \langle r^2 \rangle_j)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{2\langle r^2 \rangle_j}\right) dr.$$

Будем считать, что атом может покинуть ячейку, если амплитуда его колебания в ячейке превысит величину $c_{j0}/2$, где c_{j0} — расстояние между центрами ближайших ячеек в j -м направлении в исходной безвакансионной виртуальной решетке (поэтому индекс „0“). Тогда можно определить вероятность образования вакансии как среднее арифметическое из вероятностей покинуть ячейку в каком-либо из $k_n^0/2$ направлений. Для изотропной модели это приводит к выражению следующего вида [11,12]:

$$\begin{aligned} \phi_v(\rho, T) &= \frac{N_v(\rho, T)}{N + N_v} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{c_0/[2(k_n^0 \langle r^2 \rangle)^{1/2}]}^{\infty} \exp(-t^2) dt \\ &= 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{c}{2(k_n^0 \langle r^2 \rangle)^{1/2}}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\rho = N/V$ — плотность числа атомов; интеграл вероятностей имеет вид [13]:

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

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

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

Здесь $\langle r^2 \rangle_L$ и $\langle r^2 \rangle_D$ — среднее квадратичное смещение атома в L- и D-состоянии, соответственно, x_d — доля атомов, находящихся в D-состоянии.

Используя для определения функции $\langle r^2 \rangle_L$ модель гармонического осциллятора [14] и считая, что все L-атомы колеблются с одинаковой частотой (модель Эйнштейна), получим

$$\langle r^2 \rangle_L = \frac{\hbar^2 k_B T}{m(k_B \Theta_{E0})^2 f_y(\Theta_{E0}/T)}, \quad (6)$$

где \hbar — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана, m — масса атома, Θ_{E0} — температура Эйнштейна в безвакансионной решетке (поэтому индекс „0“), функция $f_y(y_w)$ появляется из-за учета квантовых эффектов и имеет вид

$$f_y(y_w) = \frac{2}{y_w} \cdot \frac{[1 - \exp(-y_w)]}{[1 + \exp(-y_w)]}, \quad y_w = \frac{\Theta_{E0}}{T}. \quad (7)$$

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

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

где U — потенциальная энергия взаимодействия рассматриваемого D-атома с его окружением.

Переходя к переменной $t = r/c_0$, с учетом (2) получим

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

Здесь верхний предел интегрирования α_3 определяет радиус (в относительных единицах) области для движения D-атома в решетке из $N + N_v$ одинаковых сферических ячеек. Его найдем из граничного условия, которому должна удовлетворять функция In :

$$\lim_{U/(k_B T) \rightarrow 0} In = 1.$$

Отсюда получаем значение: $\alpha_3 = 0.5/k_p^{1/3}$. Поэтому диаметр области доступности для D-атома в решеточной структуре за период колебания L-атома будет равным

$$\lambda_3 = 2c_0\alpha_3 = c_0/k_p^{1/3}. \quad (8)$$

С другой стороны, атом переходит из L- в D-состояние, когда его скорость позволяет ему за полпериода колебания в L-состоянии ($\tau/2$) пройти расстояние, равное радиусу области доступности для D-атома в исходной безвакансионной (не срелаксировавшей в активированное состояние) решеточной структуре: $\lambda_3/2$. Таким образом, скорость атома при переходе из L- в D-состояние должна превышать величину $v_{\min} = (\lambda_3/2)/(\tau/2)$. Так как в силу изотропности модели только треть смещений совершается в выбранном направлении, то для среднеквадратичного смещения D-атома за время полного периода колебания L-атома можно принять

$$\langle r^2 \rangle_D = \frac{(v_{\min} \tau)^2}{3} = \frac{1}{3} \left(\frac{c_0}{k_p^{1/3}} \right)^2. \quad (9)$$

Исходя из формул (3)–(9), получаем выражение для вероятности образования вакансии в виде [11,12]:

$$\begin{aligned} \phi_v &= 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{c_0}{2(k_p^0 \langle r^2 \rangle)^{1/2}}\right) \\ &= 1 - \operatorname{erf}\left[\left(\frac{E_v}{k_B T}\right)^{1/2}\right] = \operatorname{erfc}\left[\left(\frac{E_v}{k_B T}\right)^{1/2}\right]. \quad (10) \end{aligned}$$

Здесь E_v — энергия создания вакантной ячейки в безвакансионной решетке, которая определяется выражением

$$E_v = \frac{E_L}{1 + x_d[(C_D E_L/k_B T) - 1]}, \quad (11)$$

где введены обозначения

$$E_L = \frac{c_0^2 k_B T}{4k_n^0 \langle r^2 \rangle_L} = \frac{m}{k_n^0} \left(\frac{c_0^2 k_B \Theta_{E_0}}{2\hbar} \right)^2 f_y \left(\frac{\Theta_{E_0}}{T} \right), \quad (12)$$

$$C_D = \frac{4k_n^0}{3k_p^{2/3}}. \quad (13)$$

В случае $T > \Theta_{E_0}$ функция E_L не зависит от температуры, и вплоть до температуры плавления выполняется $E_v > k_B T$. Тогда выражение (10) можно с хорошей точностью заменить экспоненциальной аррениусовской зависимостью вида [13]:

$$\begin{aligned} \phi_v &= 1 - \operatorname{erf}\left[\left(\frac{E_v}{k_B T}\right)^{1/2}\right] \\ &\cong \left(\frac{k_B T}{\pi E_v}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_v}{k_B T}\right). \quad (14) \end{aligned}$$

Но при $T < \Theta_{E_0}$ функции E_L и E_v имеют линейную температурную зависимость, что нарушает аррениусовскую температурную зависимость для вероятности образования вакансии. При этом из (14) легко видеть, что выполняется неравенство

$$\phi_v(\rho, T = 0 \text{ K}) > 0.$$

3. Определение вероятности делокализации атома в кристалле

Для определения доли D-атомов мы используем распределение Максвелла для кинетической энергии атомов, которое справедливо не только для газа, но и для жидкой, аморфной и кристаллической фазы [15,16]. Долю D-атомов определим как доля атомов, имеющих кинетическую энергию выше порогового значения E_d — энергии делокализации атома

$$\begin{aligned} x_d(\rho, T) &= \frac{N_d(\rho, T)}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_d/(k_B T)}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt \\ &= 2 \left(\frac{E_d}{\pi k_B T} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) + 1 - \operatorname{erf}\left[\left(\frac{E_d}{k_B T}\right)^{1/2}\right], \quad (15) \end{aligned}$$

где E_d — это энергия, необходимая для перехода атома из L- в D-состояние.

Чтобы атом перешел из L-состояния в D-состояние, его скорость должна быть не менее чем $v_{\min} = \lambda_3/\tau$, где τ — период колебания L-атома в ячейке. Именно

начиная с такой скорости, атом может уйти из ячейки. Так как для эйнштейновской модели кристалла период колебания атома в ячейке равен [14]:

$$\tau = \frac{2\pi\hbar}{k_B\Theta_{E_0}} = \frac{8\pi\hbar}{3k_B\Theta_0}, \quad (16)$$

то функцию E_d можно определить в виде [17]:

$$E_d = \frac{3}{2} m v_{\min}^2 \cdot f_y(y_w) = \left(\frac{3}{8\pi^2}\right) m \left(\frac{c_0 k_B \Theta_{E_0}}{\hbar k_p^{1/3}}\right)^2 f_y(y_w) \\ = C_{LD} E_L = E_{d1} f_y(y_w). \quad (17)$$

Здесь введены обозначения

$$E_{d1} = E_d(f_y(y_w) = 1) = \frac{3m}{8k_p^{2/3}} \left(\frac{3c_0 k_B \Theta_0}{4\pi\hbar}\right)^2, \\ C_{LD} = \frac{3k_n^0}{2\pi^2 k_p^{2/3}} = \left(\frac{9}{8\pi^2}\right) C_D, \quad (18)$$

где Θ — температура Дебая, которая связана с температурой Эйнштейна соотношением: $\Theta = (4/3)\Theta_E$ [18, гл. 13; 19, гл. 2].

Вплоть до температуры плавления (T_m) для большинства веществ (кроме квантовых кристаллов) выполняется неравенство $E_d > E_v > k_B T_m$. Поэтому неполную гамма-функцию в (15) на всем температурном интервале от $T = 0\text{ K}$ до T_m можно аппроксимировать формулой аррениусовского типа [13]:

$$x_d(\rho, T) = 2 \left(\frac{E_d}{\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \left[1 + \frac{k_B T}{2E_d} - \left(\frac{k_B T}{2E_d}\right)^2 + \dots\right] \cong 2 \left(\frac{E_d}{\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right). \quad (19)$$

Функция E_d в (19), так же, как и E_v в (14), при $T < \Theta_{E_0}$ имеет линейную температурную зависимость, что нарушает аррениусовскую температурную зависимость для вероятности делокализации атома. При этом, из (14) следует неравенство: $x_d(\rho, T = 0\text{ K}) > 0$.

В наших работах [11,12,17,20–22] было показано, что вышеописанный формализм из (10)–(19) позволяет изучить активационные параметры от $T = 0\text{ K}$ и до перехода в жидкую фазу. Причем, как легко видеть, формализм из (10)–(19) позволяет изучить изменение функций $\phi_v(\rho, T)$ и $x_d(\rho, T)$ как при изохорическом изменении температуры, так и при изотермическом изменении плотности кристалла.

4. Термодинамические параметры активационных процессов

Термодинамическое определение активационных (образования вакансий и самодиффузии) параметров, осно-

ванное на формулах равновесной и обратимой термодинамики [1–6,19], имеет вид

$$g_i = -k_B T \ln(A_i), \\ h_i = -\left(\frac{\partial \ln(A_i)}{\partial [1/(k_B T)]}\right)_P = g_i + T s_i, \\ s_i = -\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)_V - \alpha_P V \left(\frac{\partial g_i}{\partial V}\right)_T = \frac{h_i - g_i}{T}, \\ v_i = -\left(\frac{\partial g_i}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{B_T} \left(\frac{\partial g_i}{\partial V}\right)_T. \quad (20)$$

Здесь g_i, h_i, s_i, v_i — энергия Гиббса, энтальпия, энтропия и объем активационного процесса (индекс $i = v$ или d для образования вакансии ($A_i = \phi_v$) или для самодиффузии ($A_i = x_d$)), соответственно. Функция $\alpha_P = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ — это изобарический коэффициент теплового расширения, $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$ — изотермический модуль упругости.

Из (10)–(19), предполагая, что характеристическая температура не изменяется при изохорическом нагреве (т.е. при условии $(\partial \Theta_0/\partial T)_V = 0$), и принимая приближения (14) и (19), можно получить выражения для энергии Гиббса, энтальпии, энтропии и объема активационного процесса в виде [11,12,17]:

для процесса образования вакансии

$$g_v = -k_B T \cdot \ln(\phi_v) = E_v \left[1 + \left(\frac{k_B T}{2E_v}\right) \ln\left(\frac{\pi E_v}{k_B T}\right)\right], \\ h_v = k_B T \phi_E \left\{1 - t_y + \alpha_P T \left[(2 - t_y)\gamma_0 - \frac{2}{3}\right]\right\}, \\ \frac{s_v}{k_B} = \frac{h_v - g_v}{k_B T}, \\ \frac{v_v}{v_0} = \frac{k_B T}{B_T v_0} \phi_E \left[(2 - t_y)\gamma_0 - \frac{2}{3}\right], \quad (21)$$

для процесса самодиффузии

$$g_d = -k_B T \cdot \ln(x_d) = E_d \left[1 - \left(\frac{k_B T}{2E_d}\right) \ln\left(\frac{4E_d}{\pi k_B T}\right)\right], \\ h_d = E_d \left\{1 - t_y + \alpha_P T \left[(2 - t_y)\gamma_0 - \frac{2}{3}\right]\right\}, \\ \frac{s_d}{k_B} = \frac{h_d - g_d}{k_B T} = \frac{E_d}{k_B T} \left\{\left(\frac{k_B T}{2E_d}\right) \ln\left(\frac{4E_d}{\pi k_B T}\right) - t_y + \alpha_P T \left[(2 - t_y)\gamma_0 - \frac{2}{3}\right]\right\}, \\ \frac{v_d}{v_0} = \frac{E_d}{B_T v_0} \left[(2 - t_y)\gamma_0 - \frac{2}{3}\right]. \quad (22)$$

Здесь $\gamma_0 = -[\partial \ln(\Theta_{E_0})/\partial \ln(V)]_T$ — первый параметр Грюнайсена для безвакансионного кристалла, v_0 — объем, приходящийся на атом при $P = 0$ и $T = 0$ К,

$$t_y(y_w) = -\frac{\partial \ln(f_y)}{\partial \ln(y_w)} = 1 - \frac{2y_w \exp(y_w)}{[\exp(2y_w) - 1]},$$

$$\phi_E = \left(\frac{E_v}{k_B T}\right) \left[1 + x_d C_D \left(\frac{E_v}{k_B T}\right) \frac{E_d}{k_B T} G_d\right],$$

$$G_d = 1 - \frac{k_B T}{C_D E_L} - \frac{k_B T}{E_d}. \quad (23)$$

Из выражений (11), (21)–(23) видно, что учет D-атомов (т.е. функции x_d) уменьшает величины E_v и g_v и увеличивает значения h_v , s_v и v_v/v_0 . Это связано с тем, что энергии, необходимой для изобарического создания вакансии, при учете возникновения D-атомов необходимо больше, ибо часть энергии идет на делокализацию атомов. Ни в одной из ныне существующих аналитических теорий этот факт не учитывался, что и не позволяло с помощью этих теорий корректно оценить вакансионные параметры в области плавления, где доля и роль D-атомов становится существенной [21,22].

5. Метод расчета коэффициента самодиффузии в кристалле

Коэффициент диффузии D_f равен числу атомов, переносимому через перпендикулярную выбранному направлению единичную площадку в единицу времени, при единичном в данном направлении градиенте концентрации. Таким образом, число атомов, перенесенное через площадь S_{kr} за время t при градиенте концентрации $\text{grad}(Conc)$, равно

$$M_{tr} = -D_f S_{kr} t \text{grad}(Conc). \quad (24)$$

Это первый закон Фика (Fick's Law) для стационарного потока [2–4,19]. Знак минус указывает на то, что вектор потока вещества противоположен вектору градиента скалярного поля концентрации.

Рассмотрим для простоты случай „плоской самодиффузии“ в объеме однокомпонентного кристалла, т.е. когда поток атомов направлен в одном направлении, перпендикулярном плоскости сечения. Тогда для градиента концентрации вакансий на расстоянии области доступности D-атома: $\lambda_3 = c_0/k_p^{1/3}$, можно принять следующее выражение:

$$-\text{grad}(Conc) = \frac{1}{\lambda_3} \left[\left(\frac{1}{\lambda_3}\right)^3 - \phi_v \left(\frac{1}{\lambda_3}\right)^3 \right]$$

$$= \frac{1 - \phi_v}{\lambda_3^4} = \frac{(1 - \phi_v) k_p^{4/3}}{c_0^4}. \quad (25)$$

Таким образом, выражение (24) сводится к виду

$$M_{tr} = S_{kr} k_p^{4/3} D_f \cdot \frac{\tau(1 - \phi_v)}{2c_0^4}. \quad (26)$$

Для модели кристалла Эйнштейна период колебания атома в безвакансионной (ибо λ_3 определяется для такой системы) решетке определен формулой (16). Площадь сечения кристалла равна $S_{kr} = N_{\text{cell}} s_{\text{cell}}/k_p^{2/3}$, где N_{cell} — число ячеек (как занятых атомами, так и вакантных), находящихся в плоскости сечения; коэффициент $k_p^{2/3}$ учитывает плотность упаковки сферических атомов в плоскости сечения; s_{cell} — средняя площадь одной ячейки (как занятой атомом, так и вакантной), которую, в соответствии с (1), определим следующим образом:

$$s_{\text{cell}} = \pi \left(\frac{c}{2}\right)^2 = \frac{\pi}{4} [c_0(1 - \phi_v)^{1/3}]^2 \cong \frac{\pi}{4} c_0^2.$$

Таким образом, из (11)–(16) получаем, что за время $t = \tau/2$ через площадь S_{kr} при градиенте концентрации вакансий (25) переносится количество атомов, равное [12,17]:

$$M_{tr} = N_{\text{cell}} \frac{\pi c^2}{4} D_f \cdot \frac{4\pi \hbar k_p^{2/3} (1 - \phi_v)}{3k_B \Theta_0 c_0^4}$$

$$\cong N_{\text{cell}} D_f \cdot \frac{\pi^2 \hbar k_p^{2/3}}{3k_B \Theta_0 c_0^2} (1 - \phi_v). \quad (27)$$

С другой стороны, из N_{cell} ячеек, лежащих в плоскости сечения, только $N_{\text{cell}}(1 - \phi_v)$ заняты атомами. Из них только $N_{\text{cell}}(1 - \phi_v)x_d$ находятся в D-состоянии. Из указанных $N_{\text{cell}}(1 - \phi_v)x_d$ атомов только 1/6 их часть будет переноситься перпендикулярно рассматриваемой площадке вдоль рассматриваемого направления. Отметим, что множитель 1/6 справедлив только для равновесной самодиффузии, ибо, если имеется движущая сила, то одно из шести направлений будет иметь больший приоритет перед другими направлениями. Таким образом, за время $\tau/2$ через выбранную площадку будет переноситься количество вещества, равное [12,17]:

$$M_{tr} = x_d \cdot N_{\text{cell}} \cdot f_{\text{cor}} \cdot \frac{(1 - \phi_v)}{6}. \quad (28)$$

Здесь f_{cor} — „фактор корреляции“, возникающий из-за учета ненулевой вероятности того, что ушедший в вакансию атом может сразу же вернуться обратно, не внося вклада в диффузию [2,3,12].

Сравнивая (27) и (28), легко получить выражение для коэффициента самодиффузии в объеме однокомпонентного кристалла, имеющее вид

$$D_f(\rho, T) = D_d(\rho) \cdot x_d(\rho, T) = D_d(\rho) \cdot \exp\left[-\frac{g_d(\rho, T)}{k_B T}\right]$$

$$= D_d(\rho) \cdot \exp\left[\frac{s_d(\rho, T)}{k_B}\right] \cdot \exp\left[-\frac{h_d(\rho, T)}{k_B T}\right]. \quad (29)$$

Здесь введен предэкспоненциальный множитель следующего вида:

$$D_d(\rho) = f_{\text{cor}} \cdot \frac{k_B \Theta_0 c_0^2}{2\pi^2 \hbar k_p^{2/3}}. \quad (30)$$

Физический смысл множителя $D_d(\rho)$ в том, что это такой коэффициент самодиффузии, который теоретически может быть при изохорической ($\rho = N/V = \text{const}$) делокализации всех атомов кристалла (т.е. при $x_d(\rho, T \rightarrow \infty) = 1$):

$$D_d(\rho) = \lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ \rho = \text{const}}} \frac{D_f(\rho, T)}{x_d(\rho, T)} = \lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ \rho = \text{const}}} D_f(\rho, T). \quad (31)$$

Отметим, что в экспериментах зависимость коэффициента самодиффузии от P – T -аргументов обычно описывают экспоненциальной зависимостью Аррениуса, которая имеет вид [2,3,5]:

$$D_f(P, T) = D_0(P) \exp \left[-\frac{h_d(P)}{k_B T} \right]. \quad (32)$$

При этом предполагается, что величины D_0 и h_d от температуры не зависят.

Выражения (15)–(19) и (29), (30) позволяют рассчитать зависимость коэффициента самодиффузии от плотности и температуры $D_f(\rho, T)$ для кристалла одноатомного вещества, исходя из его структуры (k_n^0), массы атома m и температуры Дебая Θ . Как было показано, данный метод позволяет хорошо описать функцию $D_f(\rho, T)$, как при температурах плавления [12,17], так и при $T = 0$ К [12,23].

6. Расчеты уравнения состояния и свойств кристалла золота

В формулы (10)–(23) и (29), (30) входят следующие функции: Θ_0 — температура Дебая для безвакансионного кристалла, $\gamma_0 = -[\partial \ln(\Theta_0)/\partial \ln(V)]_T$ — первый параметр Грюнайзена, $\alpha_P = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ — изобарический коэффициент теплового расширения, $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$ — изотермический модуль упругости. Ранее, в [11,12,17] при расчете активационных параметров для данных функций были использованы экспериментальные зависимости от температуры, полученные при $P = 0$. Это позволило получить температурные зависимости активационных параметров при $P = 0$. Но такой метод ограничивал P – T -диапазон расчета активационных параметров.

В дальнейшем мы использовали выражения для функций Θ_0 и γ_0 , полученные исходя из парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннард–Джонса, который имеет вид [18]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (33)$$

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ — параметры.

Тогда, как было показано в [12,24], в рамках приближения „взаимодействия только ближайших соседей“ температуру Дебая можно определить в виде

$$\Theta_0(k_n^0, c_0) = A_w(k_n, c_0) \xi \times \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n^0, c_0) \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (34)$$

где функция $A_w(k_n^0, c_0)$ возникает в связи с учетом энергии „нулевых колебаний“ атомов в кристалле

$$A_w(k_n^0, c_0) = K_R \cdot \frac{5k_n^0 a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c_0} \right)^{b+2},$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n^0}. \quad (35)$$

Из (34) можно найти выражения для первого (γ_0), второго (q_0) и третьего (z_0) параметров Грюнайзена. Они имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= - \left(\frac{\partial \ln \Theta_0}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \\ q_0 &= \left(\frac{\partial \ln \gamma_0}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma_0 \cdot \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+2X_w)^2}, \\ z_0 &= - \left(\frac{\partial \ln q_0}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma_0(1+4X_w) - 2q_0 \\ &= \gamma_0 \cdot \left(\frac{1+3X_w}{1+X_w} \right) = \frac{(b+2)(1+3X_w)}{6(1+X_w)^2}, \end{aligned} \quad (36)$$

где введена функция $X_w = A_w \xi / \Theta_0$, которая определяет роль квантовых эффектов.

Используя выражения (33)–(35), нам удалось в работах [20,25] изучить изменение энергетических характеристик активационных параметров при изотермическом сжатии объема кристалла: $V/V_0 = (c_0/r_0)^3$, вплоть до $V/V_0 \cong 0$. Здесь, в соответствии с (2) и (33): $V = N[\pi/(6k_p)]c_0^3$ — объем кристалла при P – T -аргументах, $V_0 = N[\pi/(6k_p)]r_0^3$ — объем кристалла при $P = 0$ и $T = 0$ К.

Но для изучения зависимости всех активационных параметров от P – T -аргументов необходимо было иметь дополнительный метод, позволяющий рассчитывать как уравнение состояния $P(T, V)$, так и функции $\alpha_P(T, P)$ и $B_T(T, P)$, исходя из параметров межатомного потенциала (33). Кроме этого, было необходимо в рамках данного метода расчета самосогласованно определить все четыре параметра межатомного потенциала (33). Эти задачи были решены в [26–28], где был разработан аналитический метод расчета свойств однокомпонентного кристалла, который не содержит вакансий и делокализованных атомов. Именно на основе этого метода в [28] были определены параметры межатомного потенциала для 15 однокомпонентных металлов.

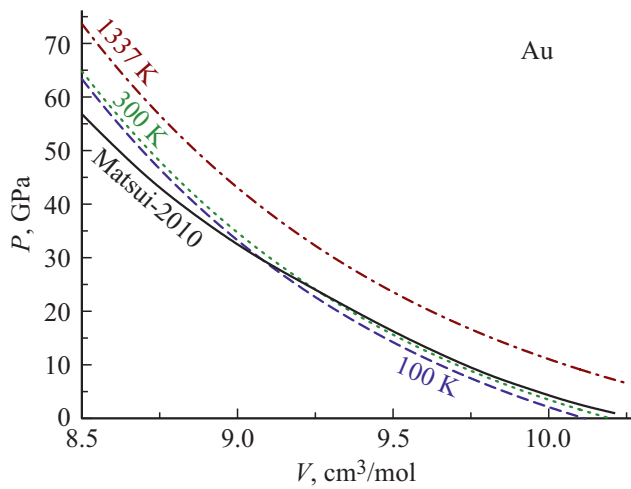


Рис. 1. Изотермы уравнения состояния золота. Сплошная кривая — экспериментальная зависимость для $T = 300$ К из [29]. Другие кривые — это результаты наших расчетов: нижняя штриховая кривая — для $T = 100$ К, средняя точечная кривая — при $T = 300$ К, верхняя штрих-пунктирная кривая — при $T = 1337$ К.

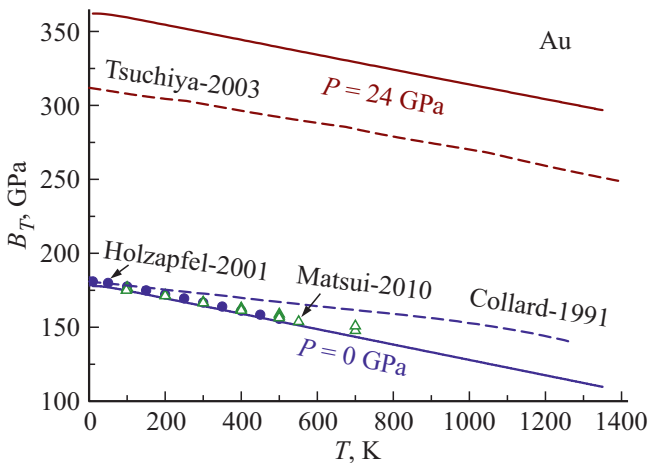


Рис. 2. Изобарные зависимости изотермического модуля упругости золота от температуры. Нижняя и верхняя сплошные линии — наши расчеты, полученные при $P = 0$ и 24 ГПа соответственно. Символы — экспериментальные данные при $P = 0$: сплошные кружки — данные из [30], открытые треугольники — данные из [29]. Нижняя штриховая линия — экспериментальная зависимость из [31], верхняя штриховая линия — теоретическая зависимость, полученная при $P = 24$ ГПа в [32].

В данной работе с помощью метода из [26–28] мы рассчитали свойства золота (Au , $m(\text{Au}) = 196.967$ a.m.u., $T_m(P = 0) = 1337.58$ К), которое имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру ($k_n^0 = 12$, $k_p = 0.7405$). Золото — это мало окисляемый, инертный и пластичный металл, который не испытывает полиморфных фазовых переходов. Для ГЦК- Au параметры парного межатомного потенциала (33) были определены

в [28], и они имеют следующие значения:

$$r_0 = 2.8700 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \quad D/k_B = 7446.04 \text{ K},$$

$$b = 15.75, \quad a = 2.79. \quad (37)$$

На рис. 1 представлены изотермические зависимости уравнения состояния от объема $P(T, V)$ для золота.

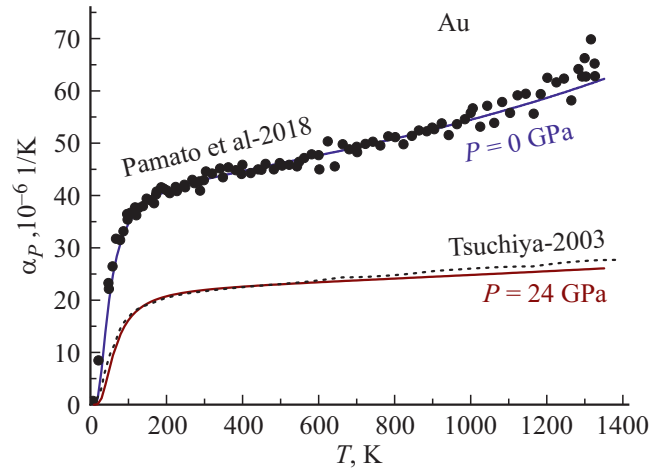


Рис. 3. Изобарные зависимости коэффициента теплового объемного расширения золота от температуры. Верхняя и нижняя сплошные линии — наши расчеты, полученные при $P = 0$ и 24 ГПа соответственно. Сплошные кружки — экспериментальные данные при $P = 0$ из [33]. Штриховая линия, которая сливается с нижней сплошной линией — теоретическая зависимость, полученная при $P = 24$ ГПа в [32].

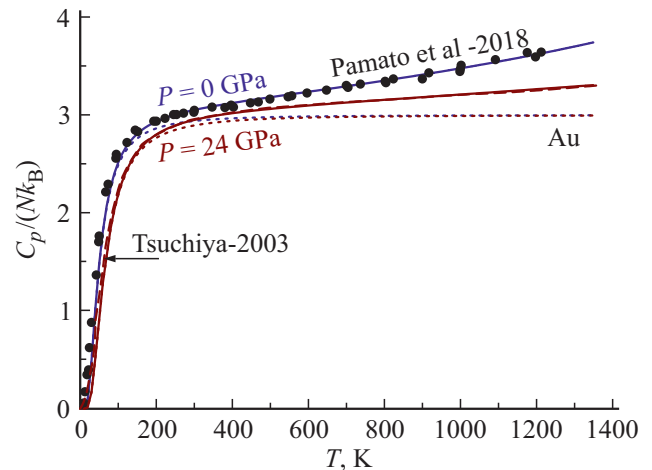


Рис. 4. Изобарные зависимости нормированной изобарной теплоемкости золота от температуры. Верхняя и нижняя сплошные линии — наши расчеты, полученные при $P = 0$ и 24 ГПа соответственно. Сплошные кружки — экспериментальные данные при $P = 0$ из [33]. Штриховая линия, которая сливается с нижней сплошной линией — теоретическая зависимость, полученная при $P = 24$ ГПа в [32]. Тонкими точечными линиями показаны наши расчетные зависимости для $C_v/(Nk_B)$ — нормированной изохорной теплоемкости при $P = 0$ и 24 ГПа соответственно, которые, в соответствии с законом Дюлонга–Пти, сливаются при высоких температурах в линию $C_v/(Nk_B) = 3$.

На рис. 2–4 представлены изобарные зависимости от температуры различных свойств ГЦК-Au: на рис. 2 представлена зависимость для модуля упругости $B_T(P, T)$, на рис. 3 — для коэффициента теплового расширения $\alpha_P(P, T)$, на рис. 4 — для изобарной теплоемкости: $C_P(P, T) = C_v(1 + \gamma \alpha_P T)$, где C_v — это изохорная теплоемкость.

Как видно из рис. 1–4, предложенный метод позволяет получить корректные изобарные температурные зависимости свойств золота как при $P = 0$, так и при 24 ГПа. Представленное на рис. 1–4 хорошее согласие с экспериментальными зависимостями для золота при $P = 0$ указывает на очень малый вклад вакансий и делокализации атомов в температурные зависимости указанных свойств при $P = 0$. Как было показано в [20,25], при изотермическом росте давления вклад активационных процессов в решеточные свойства кристалла уменьшается еще сильнее. Вместе с тем, как было показано в [21,22], именно активационные процессы ответственны за такие эффекты как сублимация и плавление кристалла, особенно при высоких давлениях.

7. Температурная и барическая зависимость активационных параметров

Расчет температурной зависимости активационных параметров для золота проведен от 10 К до 1330 К вдоль двух изобар: $P = 0$ и 24 ГПа. На рис. 5 кривыми 1–6 показаны рассчитанные нами изобарные зависимости от обратной температуры для активационных параметров золота. Кривые 1 и 2 — это логарифм вероятности образования вакансии (10), кривые 3 и 4 — это логарифм делокализации атома (15), кривые 5 и 6 — это логарифм коэффициента самодиффузии (29). Сплошные кривые 1, 3, 5 — это изобары $P = 0$, штриховые кривые 2, 4, 6 — это изобары $P = 24$ ГПа. Штрих-пунктирная прямая 7 указывает две экспериментальные зависимости для логарифма коэффициента самодиффузии, полученные при $P = 0$ по уравнению Аррениуса (32) на интервале температур от 600 до 1320 К в работах [34,35] со следующими параметрами:

$$D_0 = 0.091 \pm 0.001 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad h_d = 1.81 \pm 0.01 \text{ eV}, \quad [34],$$

$$D_0 = 0.107 \pm 0.002 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad h_d = 1.834 \pm 0.002 \text{ eV} \quad [35].$$

В масштабе рис. 5 данные зависимости сливаются в линию 7.

Из рис. 5 видно, что при высоких температурах наша зависимость 5 для функции $\lg(D_f/[\text{cm}^2/\text{s}])$ проходит несколько круче, чем экспериментальная прямая 7. Это обусловлено тем, что наша зависимость 5 рассчитана для идеального кристалла, а зависимость 7 измерена для реального кристалла, содержащего как дислокации, так и границы зерен, которые существенно увеличивают коэффициент самодиффузии при высоких температурах.

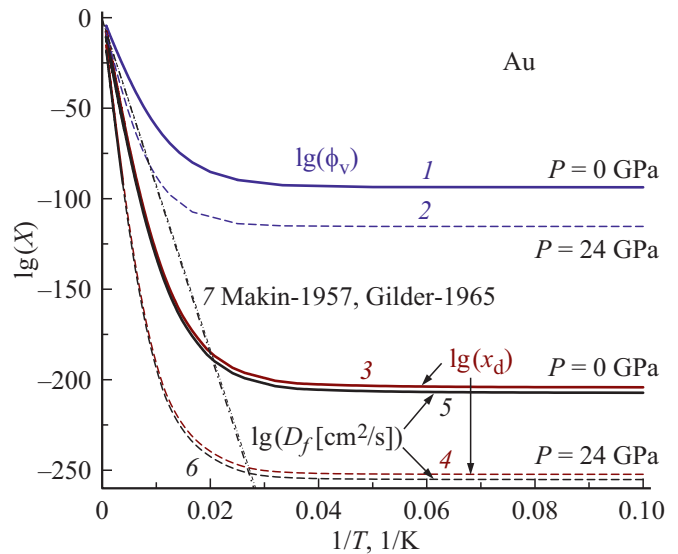


Рис. 5. Изобарные зависимости от обратной температуры для активационных параметров золота. Кривые 1 и 2 — расчет логарифма вероятности образования вакансии (10), кривые 3 и 4 — расчет логарифма делокализации атома (15), кривые 5 и 6 — расчет логарифма коэффициента самодиффузии (29). Сплошные кривые 1, 3, 5 — изобары $P = 0$, штриховые кривые 2, 4, 6 — изобары $P = 24$ ГПа. Штрих-пунктирная прямая 7 — экспериментальные зависимости для логарифма коэффициента самодиффузии, полученные при $P = 0$ в [34,35].

Именно поэтому в работах [36,37] было предложено представлять экспериментальный коэффициент самодиффузии в виде двух слагаемых:

$$D_f = D_{\text{perf}} + D_{\text{def}}, \quad (38)$$

где D_{perf} — это коэффициент самодиффузии в решетке „совершенного“ кристалла, D_{def} — коэффициент самодиффузии по дефектным местам: по дислокациям, по границам зерен и т. д.

На рис. 6–9 показаны температурные зависимости для термодинамических параметров активационных процессов, рассчитанные по формулам (20)–(23): энергии Гиббса (g_i), энтальпии ($h_i = g_i + T s_i$), энтропии (s_i) и объема (v_i) активационного процесса. Расчеты проведены при $P = 0$ (сплошные кривые 1, 3, 5) и при $P = 24$ ГПа (штриховые кривые 2, 4, 6).

Наряду с параметрами самодиффузии ($i = d$, кривые 3 и 4) и процесса образования вакансии ($i = v$, кривые 1 и 2) были также рассчитаны термодинамические параметры миграции ($i = m$, кривые 5 и 6). Они определялись как разность между параметрами самодиффузии и соответствующими параметрами для образования вакансии [1,4]:

$$\begin{aligned} g_m &= g_d - g_v, & h_m &= h_d - h_v, \\ s_m &= s_d - s_v, & v_m &= v_d - v_v. \end{aligned} \quad (39)$$

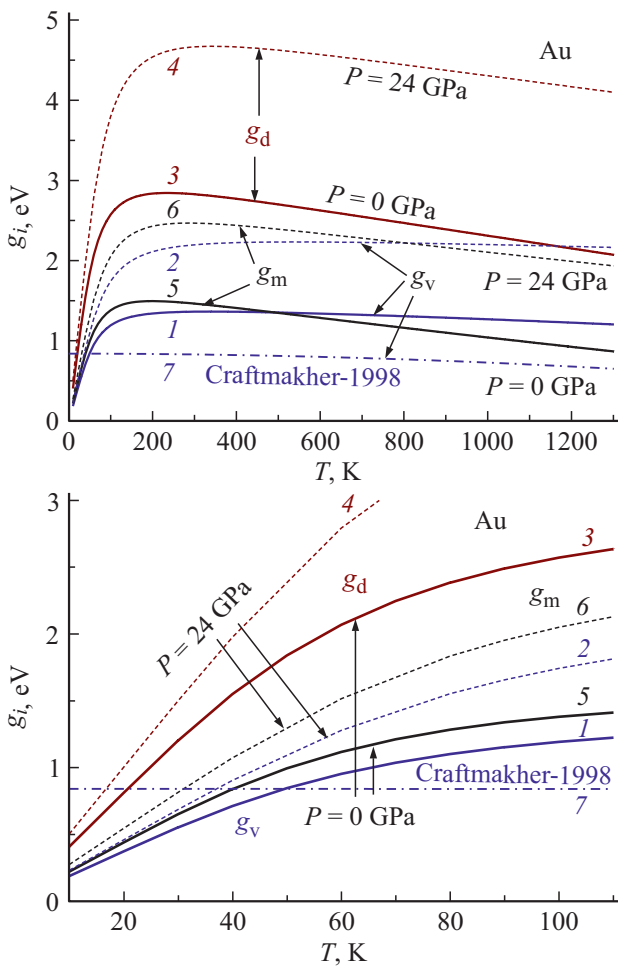


Рис. 6. Температурные зависимости энергии Гиббса активационного процесса для золота. Кривые 1 и 2 — расчет энергии Гиббса для образования вакансии (21), кривые 3 и 4 — расчет энергии Гиббса для делокализации атома (22), кривые 5 и 6 — расчет энергии Гиббса для миграции атома (39). Сплошные кривые 1, 3, 5 — изобары $P = 0$, штриховые кривые 2, 4, 6 — изобары $P = 24$ ГПа. Штрих-пунктирная прямая 7 — это зависимость (40) из [1, р. 164]. На верхнем графике показаны зависимости $g_i(T)$ для всей области температур, на нижнем графике — для области низких температур ($i = v, d, m$).

Штрих-пунктирные прямые 7 на рис. 6 и 7 — это температурные зависимости энергии Гиббса g_v и энтальпии h_v для процесса образования вакансии вида

$$g_v, \text{ eV} = 0.84 - 0.2 \left(\frac{T}{T_m} \right)^2,$$

$$h_v, \text{ eV} = 0.84 + 0.2 \left(\frac{T}{T_m} \right)^2. \quad (40)$$

Зависимости (40) были построены в [1, р. 164], по экспериментальным данным для h_v , полученного при $P = 0$, на интервале температур от 600 до 1320 К.

Из рис. 6 видно, что $g_i(P, T = 0 \text{ K}) = 0$, причем все изобарные зависимости $g_i(T)$ имеют максимумы, положение которых с ростом давления смещаются в сторону

больших температур. На всем температурном интервале выполняются неравенства

$$g_d(P, T) > g_m(P, T) \text{ и } g_d(P, T) > g_v(P, T).$$

Но зависимости $g_m(P, T)$ и $g_v(P, T)$ имеют точку пересечения, положение которой с ростом давления смещается в сторону больших температур. В области высоких температур все три функции $g_i(T)$ линейно уменьшаются с ростом температуры. При изотермическом росте давления все три энергии Гиббса активационного процесса возрастают на всем температурном интервале.

Из рис. 7 видно, что все изобарные зависимости $h_i(T)$ монотонно возрастают, причем $h_i(P, T = 0 \text{ K}) = 0$. На

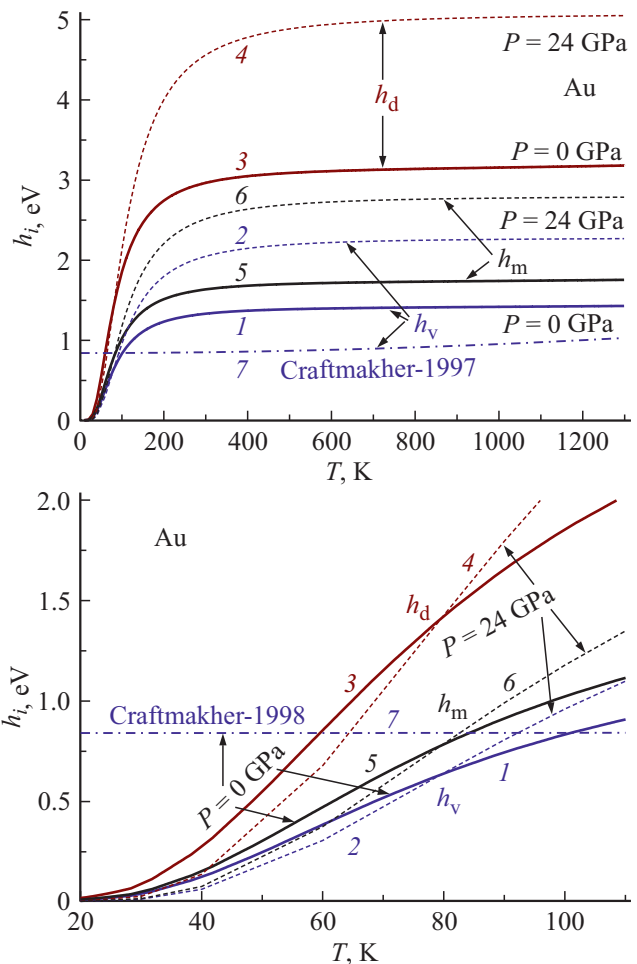


Рис. 7. Температурные зависимости энтальпии активационного процесса для золота. Кривые 1 и 2 — расчет энтальпии образования вакансии (21), кривые 3 и 4 — расчет энтальпии делокализации атома (22), кривые 5 и 6 — расчет энтальпии миграции атома (39). Сплошные кривые 1, 3, 5 — изобары $P = 0$, штриховые кривые 2, 4, 6 — изобары $P = 24$ ГПа. Штрих-пунктирная прямая 7 — это зависимость (40) из [1, р. 164]. На верхнем графике показаны зависимости $h_i(T)$ для всей области температур, на нижнем графике — для области низких температур ($i = v, d, m$).

всем температурном интервале выполняются следующие неравенства:

$$h_d(P, T) > h_m(P, T) > h_v(P, T). \quad (41)$$

При изотермическом росте давления энтальпия активационного процесса возрастает при высоких температурах, что физически понятно. Но, как видно из нижнего графика рис. 7, ниже определенной температуры (индивидуальной для процесса образования вакансий и самодиффузии), при изотермическом сжатии энтальпия активационного процесса уменьшается. Это обусловлено температурно-барической зависимостью энтропии активационного процесса в функции: $h_i = g_i + Ts_i$.

Энтальпия активационного процесса — это единственный измеримый параметр из 4-х, которые характеризуют активационный процесс. Однако эксперимен-

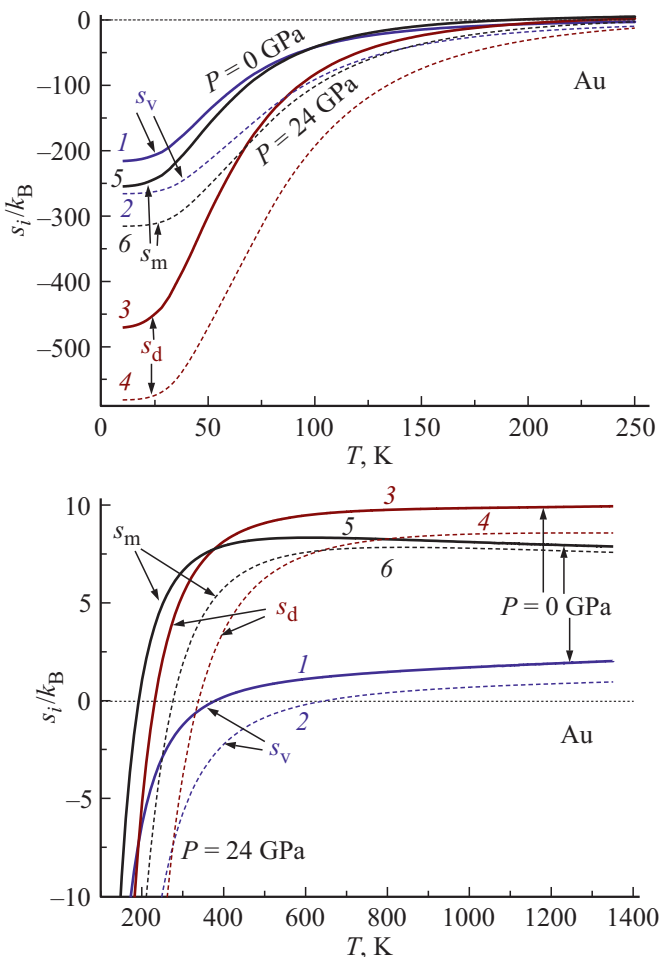


Рис. 8. Температурные зависимости энтропии активационного процесса, рассчитанные для золота. Кривые 1 и 2 — для энтропии образования вакансий из (21), кривые 3 и 4 — для энтропии делокализации атома из (22), кривые 5 и 6 — для энтропии миграции атома из (39). Сплошные кривые 1, 3, 5 — изобары $P = 0$, штриховые кривые 2, 4, 6 — изобары $P = 24$ GPa. На верхнем графике показаны зависимости $s_i(T) < 0$ в области низких температур, на нижнем графике — для области высоких температур ($i = v, d, m$).

тальное определение h_i было проведено только при высоких температурах ($T \gg \Theta$), где активационные процессы оказывают максимальное влияние на свойства кристалла и потому величину h_i можно экспериментально оценить. При этом используется экспоненциальная зависимость Аррениуса типа (32) и предполагается, что энтальпия активационного процесса от температуры не зависит.

Энтальпии образования вакансии и самодиффузии для золота были измерены при $P = 0$ на интервале температур от 600 до 1320 K разными методами. Они лежат в интервале

$$h_v(T \gg \Theta) = 0.89 - 1.02 \text{ eV} [1],$$

$$h_d(T \gg \Theta) = 1.71 - 1.833 \text{ eV} [5]. \quad (42)$$

Наши данные на указанном интервале температур превышают экспериментальные оценки. Это может быть обусловлено как отличием нашей модели бездефектного кристалла от реального кристалла, так и приближенностью наших расчетов, основанных только на 4-х параметрах (37) для парного потенциала межатомного взаимодействия (33).

Вместе с тем, современные методы компьютерного моделирования (first-principles density functional theory — DFT, embedded-atom method — EAM, и другие) позволили рассчитать энтальпию образования вакансии только при $T = 0$ K и при неопределенном давлении. Такими методами для золота были получены следующие значения [38]:

$$h_v(T = 0 \text{ K}), \text{ eV} = 0.42 - 0.67 \text{ (DFT-PBE}$$

(Perdew, Burke, Ernzerhof)) —

0.62–0.72 (DFT-LDA

(local density approximation)) —

0.71 (EAM and LSGF

(locally self-consistent Green's-function)) —

0.72 (DFT-HSE

(Heyd, Scuseria, Ernzerhof)) —

0.82 (FP-LMTO

(full potential linear muffin-tin orbital)) —

1.24 (TB (tight-binding method)).

В работе [39] вышеуказанные DFT-методы компьютерного моделирования были дополнены процедурой коррекции (Posteriori surface error correction), которая позволила приблизить результаты DFT-методов к экспериментальной величине $h_v(T \gg \Theta)$ из (42):

$$h_v(T = 0 \text{ K}), \text{ eV} = 0.84 \text{ (DFT-LDA)} - 0.87 \text{ (DFT-PBE)} -$$

$$0.92 \text{ (DFT-revTPSS (Tao, Perdew, Staroverov, Scuseria))} -$$

$$1.01 \text{ (DFT-PW91 (Perdew, Wang))}.$$

Из рис. 8 видно, что все изобарные зависимости $s_i(T)$ при низких температурах лежат в отрицательной

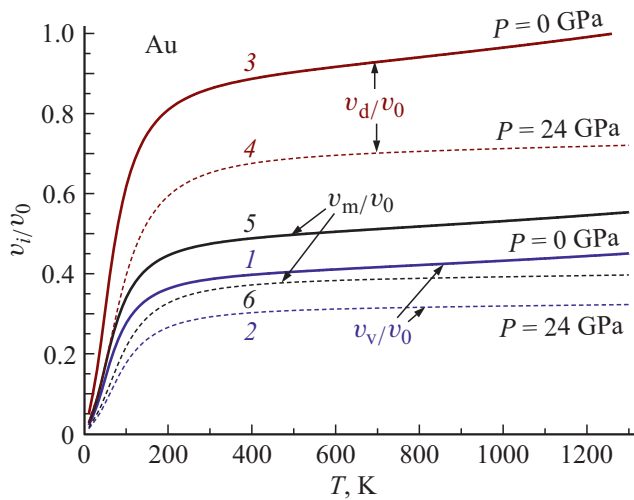


Рис. 9. Температурные зависимости объема активационного процесса, нормированного на объем атома, рассчитанные для золота. Кривые 1 и 2 — расчет объема образования вакансий по (21), кривые 3 и 4 — расчет объема делокализации атома по (22), кривые 5 и 6 — расчет объема миграции атома по (39). Сплошные кривые 1, 3, 5 — изобары $P = 0$ ГПа, штриховые кривые 2, 4, 6 — изобары $P = 24$ ГПа ($i = v, d, m$).

области, причем выполняются соотношения

$$s_d(P, T = 0 \text{ K}) < s_m(P, T = 0 \text{ K}) < s_v(P, T = 0 \text{ K}) < 0. \quad (43)$$

Но в области высоких температур эти соотношения изменяются к следующему виду:

$$s_d(P, T \gg \Theta) > s_m(P, T \gg \Theta) > s_v(P, T \gg \Theta) > 0. \quad (44)$$

При изотермическом росте давления энтропия активационного процесса уменьшается на всем температурном интервале.

Отметим, что до сих пор не разработано экспериментальных либо теоретических методов для корректной оценки не только температурной зависимости $s_i(T)$, но даже величины энтропии активационного процесса при $P = 0$ и $T \gg \Theta$ [8,9,33,40]. В связи с этим в литературе встречаются различные косвенные оценки для $s_i(T \gg \Theta)$, которые все положительные, но существенно различаются. Например, для золота используются следующие значения энтропии образования вакансий:

$$s_v(T \gg \Theta)/k_B = 3.15 [1, \text{ p. 164}], \quad 0.5 [19],$$

$$1.03\text{--}1.26 [33], \quad 0.5\text{--}3.1 [41], \quad 0.5\text{--}0.7 [42].$$

Найти в литературе каких-либо экспериментальных либо теоретических оценок величины $s_d(T \gg \Theta)$ для золота нам пока не удалось.

Из рис. 9 видно, что все изобарные зависимости $v_i(T)$ монотонно возрастают с ростом температуры, причем $v_i(P, T = 0 \text{ K}) = 0$. При расчетах мы брали $v_0 = \pi \cdot r_0^3 / (6k_p)$ — это объем атома в совершенном

кристалле при $P = 0$ и $T = 0 \text{ K}$. Из рис. 9 видно, что на всем температурном интервале выполняется следующее соотношение:

$$v_d(P, T) > v_m(P, T) > v_v(P, T) > 0. \quad (45)$$

Экспериментальное определение объема активационного процесса — это очень трудоемкий процесс, а теоретические оценки для v_i очень приближенные [43,44]. В литературе представлены следующие оценки для нормированного значения активационного объема золота (в скобках указаны теоретические оценки):

$$v_v(T \gg \Theta)/v_0 = (0.63\text{--}0.73), \quad 0.52 [1, \text{ p. 92}];$$

$$0.50\text{--}0.59 [7]; \quad 0.52\text{--}0.65 [33, 44];$$

$$(0.35\text{--}0.48), \quad 0.45\text{--}0.59 [42]; \quad 0.45\text{--}0.57 [43];$$

$$0.3\text{--}0.5 (\text{при } T < \Theta), \quad 0.5\text{--}0.7 (\text{при } T > \Theta) [45];$$

$$(0.73), \quad 0.52\text{--}0.85 [46]; \quad (0.73), \quad 0.85 [47];$$

$$v_d(T \gg \Theta)/v_0 = 0.706 [2]: \quad 0.65\text{--}0.90 [7];$$

$$0.60\text{--}0.72 [43]; \quad 0.73\text{--}0.77 [48].$$

Из рис. 9 видно, что при изотермическом сжатии объем активационного процесса уменьшается. Уменьшение объема образования вакансий при изотермическом сжатии отмечалась также в [49] для ОЦК-Ta и в [50] для ГЦК-Au, следующим образом:

$$v_d(T = 953 \text{ K})/v_0 = 0.65 \quad \text{при } P = 0.6 \text{ ГПа},$$

$$0.53 \quad \text{при } P = 1.1 \text{ ГПа}.$$

Кроме этого, в работах [42,51] для однокомпонентных металлов было получено соотношение $v_v(T \gg \Theta) \approx 8\Delta v_m$, где Δv_m — удельный скачок объема при плавлении. Так как величина Δv_m уменьшается с ростом давления, то это соотношение также указывает на уменьшение величины $v_v(T \gg \Theta)$ с ростом давления.

8. Поведение активационных параметров при низких температурах

При $T \ll \Theta$ — функции $f_y(T)$ и $t_y(T)$ из (7) и (23) сильно меняются с температурой, причем выполняются следующие предельные соотношения:

$$f_y(T = 0 \text{ K}) = \lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} f_y \left(\frac{\Theta_0}{T} \right) = \frac{8}{3} \lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{T}{\Theta_0} \right) = 0. \quad (46)$$

$$t_y(T = 0 \text{ K}) = \lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} t_y \left(\frac{\Theta_0}{T} \right) = 1 - \frac{6}{4} \lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{\Theta_0}{T} \right) \exp \left(-\frac{3\Theta_0}{4T} \right) = 1, \quad (47)$$

где $\Theta_0 = \Theta_0(T = 0 \text{ K})$ — температура Дебая, рассчитанная для бездефектного кристалла при $T = 0 \text{ K}$.

Учитывая, что при низких температурах выполняется: $\alpha_P(T) \sim T^3$ [14,18,19] (т.е. имеем: $\alpha_P(0) = 0$), из формул (3) и (15) можно получить следующие выражения для вероятности активационных процессов при $T = 0$ К [12,23,52]:

$$\begin{aligned} \phi_v(0) &= \frac{N_v(0)}{N + N_v(0)} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{(M_v)^{1/2}}^{\infty} \exp(-t^2) dt \\ &\cong \frac{1}{(\pi M_v)^{1/2}} \exp(-M_v), \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} x_d(0) &= \frac{N_d(0)}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{M_d}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt \\ &\cong 2 \left(\frac{M_d}{\pi} \right)^{1/2} \exp(M_d), \end{aligned} \quad (49)$$

где параметры M_v и M_d представляют следующие предельные отношения

$$M_v = \lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{E_v}{k_B T} \right) = \frac{M_L}{1 + x_d(0)(C_D M_L - 1)}, \quad (50)$$

$$M_d = \lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{E_d}{k_B T} \right) = \frac{8E_{d1}(0)}{3k_B \Theta_0} = C_{LD} M_L. \quad (51)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$M_L = \lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{E_L}{k_B T} \right) = \frac{8E_{L1}(0)}{3k_B \Theta_0} = \frac{3mk_B \Theta_0}{8k_n^o} \left[\frac{c_o(0)}{\hbar} \right]^2,$$

$$E_{L1}(0) = E_L(T = 0 \text{ К}, f_y = 1) = \frac{m}{k_n^o} \left[\frac{3c_o(0)k_B \Theta_0}{8\hbar} \right]^2,$$

$$E_{d1}(0) = E_d(T = 0 \text{ К}, f_y = 1) = \frac{27m}{128k_p^{2/3}} \left[\frac{c_o(0)k_B \Theta_0}{\pi \hbar} \right]^2. \quad (52)$$

Таким образом, при $T = 0$ К в кристалле существуют „нулевые вакансии“, а коэффициент самодиффузии отличен от нуля: $\phi_v(0) > 0$ и $x_d(0) > 0$. Этот эффект обусловлен наличием у атомов „нулевых колебаний“ и был предсказан еще Андреевым и Лифшицем в 1969 г. [53,54]. Соответственно, активационная формула Аррениуса с не зависящей от температуры энергией активации при низких температурах уже неприменима для описания активационных процессов.

Для термодинамических параметров активационных процессов при $T = 0$ К получим следующие предельные соотношения [12,23,52]:

для процесса образования вакансии

$$\lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{g_v}{k_B T} \right) = M_v + 0.5 \ln(\pi M_v), \quad \lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{h_v}{k_B T} \right) = 0,$$

$$\lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{s_v}{k_B} \right) = \frac{s_v(0)}{k_B} = -M_v - 0.5 \ln(\pi M_v),$$

$$\lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{v_v}{v_a} \right) = \frac{v_v(0)}{v_a(0)} = 0,$$

$$\begin{aligned} \lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{v_v B_T}{k_B T} \right) &= \phi_{E0} \left[\gamma_o(0) - \frac{2}{3} \right] \\ &= M_v [1 + x_d(0) C_D M_v M_d G_{d0}] \cdot \left[\gamma_o(0) - \frac{2}{3} \right], \\ \phi_{E0} &= M_v [1 + x_d C_D M_v M_d G_{d0}], \\ G_{d0} &= 1 - \frac{1}{C_D M_L} - \frac{1}{M_d}. \end{aligned} \quad (53)$$

для процесса самодиффузии

$$D_f(0) = D_d(\rho)_0 \cdot x_d(0), \quad D_d(\rho)_0 = f_{\text{cor}} \cdot \frac{k_B \Theta_0 c_o(0)^2}{2\pi^2 \hbar k_p^{2/3}},$$

$$\lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{g_d}{k_B} \right) = M_d - 0.5 \ln \left(\frac{4M_d}{\pi} \right), \quad \lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{h_d}{k_B T} \right) = 0,$$

$$\lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{s_d}{k_B} \right) = \frac{s_d(0)}{k_B} = -M_d + 0.5 \ln \left(\frac{4M_d}{\pi} \right),$$

$$\lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{v_d}{v_a} \right) = \frac{v_d(0)}{v_a(0)} = 0,$$

$$\lim_{\frac{T}{\Theta_0} \rightarrow 0} \left(\frac{v_d B_T}{k_B T} \right) = M_d \cdot \left[\gamma_o(0) - \frac{2}{3} \right]. \quad (54)$$

Как следует из формул (21) и (22), функции $s_v(T)$ и $s_d(T)$ положительны только при следующих условиях [55]:

$$\left(\frac{k_B T}{2E_L} \right) \ln \left(\frac{\pi E_L}{k_B T} \right) + \alpha_P T \left[(2 - t_y) \gamma_o - \frac{2}{3} \right] \geq t_y, \quad (55)$$

$$\left(\frac{k_B T}{2E_d} \right) \ln \left(\frac{4E_d}{\pi k_B T} \right) + \alpha_P T \left[(2 - t_y) \gamma_o - \frac{2}{3} \right] \geq t_y, \quad (56)$$

Так как выполняется неравенство $E_d/E_L = C_{LD} = 3k_n^o/(2\pi^2 k_p^{2/3}) > 1$, то равенство в условии (56) достигается при более низкой температуре ($T_{sd=0}$), чем в условии (55) для положительности энтропии образования вакансии. Таким образом, при изобарическом нагреве соблюдается неравенство: $T_{sv=0} > T_{sd=0} > 0$ К.

Отметим, что Varotsos и Alexopoulos еще в 1979 г. показали в [56], что отрицательное значение энтропии образования вакансии ($s_v < 0$) не противоречит термодинамическим условиям образования вакансии. Отрицательное значение энтропии образования вакансии при низких температурах экспериментально обнаружено у ОЦК- и ГПУ-модификаций кристаллов ^3He и ^4He в работах [57–61].

В работе [8] на примере алюминия теоретически показано, что если считать энтальпию образования вакансии зависимой от температуры, то энтропия образования вакансии получается отрицательной. В работе [62] при теоретическом изучении методом молекулярной динамики самодиффузии в ОЦК-Zr было показано, что ниже

600 К энтропия образования вакансии становится отрицательной. Таким образом, наш результат о переходе энтропии активационного процесса в отрицательную область при понижении температуры согласуется с экспериментальными и теоретическими работами других авторов, которые изучали активационные процессы при низких температурах.

Отметим, что наличие вакансий и D-атомов в кристалле при $T = 0$ К не нарушает третьего закона термодинамики, который гласит: удельная (на атом) энтропия кристалла при $T = 0$ К равна нулю: $s(T = 0 \text{ К}) = 0$. Из определения энтропии следует

$$s(T, P) = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{P, x_d, \phi_v} - \left(\frac{\partial g}{\partial \phi_v} \right)_P \left(\frac{\partial \phi_v}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial g}{\partial x_d} \right)_P \left(\frac{\partial x_d}{\partial T} \right)_P. \quad (57)$$

где $g(T, P)$ — удельная (на атом) свободная энергия Гиббса кристалла.

Первое слагаемое в (57) представляет собой энтропию (на атом) кристалла, возникающую за счет изменения температуры при неизменной доле активационных параметров. В случае модели кристалла Эйнштейна первое слагаемое в (57) убывает при $T \rightarrow 0$ К пропорционально зависимости [14,18,19]: $\exp(-\Theta/T)$. Второе и третье слагаемые в (57) представляют собой вклады в энтропию (на атом), возникающие только за счет изменения концентрации вакансий и D-атомов в кристалле. Как ясно видно из рис. 5, при $T = 0$ К функции $\phi_v(T)$ и $x_d(T)$ имеют минимумы. Поэтому второе и третье слагаемые в (57) при $T = 0$ К также исчезают.

Поскольку объем активационного процесса при $T = 0$ К равен нулю, наличие вакансий и D-атомов при $T = 0$ К не влияет на коэффициент теплового расширения кристалла.

Так как при $0 \text{ К} < T < T_{s_d=0} < T_{s_v=0}$ функции $s_d(T)$ и $s_v(T)$ имеют отрицательное значение, то здесь при изобарическом образовании в кристалле вакансии или D-атома происходит выделение тепла, равного T_{s_v} или T_{s_d} , соответственно. Это согласуется с выводом, полученным в [53,54]: при $T = 0$ К кристаллу энергетически выгоднее перейти в состояние, в котором часть узлов решетки вакантна, а часть атомов диффундирует по кристаллу. При $0 < T < T_{s_d=0} < T_{s_v=0}$ делокализация атома, как и образование вакансии, приводит к „упорядочению“ решетки кристалла. Отметим, что это свойство — не прерогатива квантовых кристаллов. Оно присуще всем веществам, но наиболее заметно проявляется у кристаллов ^3He и ^4He , ввиду относительно большой амплитуды „нулевых колебаний“ у атомов данных веществ.

При высоких температурах ($T/\Theta_{E_0} > 2$) можно принять $f_y \cong 1$ и $t_y \cong 0$. Поэтому в этой области температур энтропия активационного процесса всегда положительна. Возникающие в этих условиях вакансии и D-атомы переводят кристалл в более разупорядоченное состояние.

В заключение отметим, что в термодинамические определения активационных параметров (21) и (22) входят две функции: α_P — коэффициент теплового расширения и B_T — модуль упругости. Функции эти неудобны тем, что имеют особенности при фазовом переходе первого рода (ФП-I), например, при фазовом переходе кристалл–жидкость (ФП К–Ж). В области бинодали S-петли ФП К–Ж функция $\alpha_P(T, V)$ терпит разрыв II рода, т.е. уходит в бесконечность. Это ведет к тому, что на бинодали ФП К–Ж получаем: h_v, s_v, h_d и $s_d \rightarrow \infty$. С другой стороны, в точках спинодали S-петли ФП К–Ж выполняется $B_T = 0$, а в межспинодальной области $B_T < 0$. Это ведет к тому, что в точках спинодали функции v_v и v_d терпят разрыв II рода: v_v и $v_d \rightarrow \infty$, а в межспинодальной области получается v_v и $v_d < 0$. В связи с этим аппарат равновесной и обратимой термодинамики не работает в области ФП К–Ж (как впрочем, и в области бинодали S-петли любого ФП-I) применительно к описанию активационного процесса: образования вакансий или самодиффузии. Поэтому поведение функций h_v, s_v, v_v, h_d, s_d и v_d в области ФП К–Ж до сих пор невозможно было оценить. В этом смысле метод расчета функций $\phi_v(P, T)$ и $x_d(P, T)$ из выражений (10)–(19) имеет более широкую область применения. Это было показано в [21,22], при расчетах фазовой диаграммы аргона.

9. Выводы

1. Разработан аналитический метод для расчета зависимости активационных параметров в кристалле однокомпонентного вещества от давления и температуры.

2. Метод апробирован для ГЦК-кристалла золота при расчетах температурной зависимости активационных параметров вдоль двух изобар: $P = 0$ и 24 ГПа. Получено хорошее согласие с известными из литературы, как экспериментальными, так и теоретическими оценками.

3. Показано что при низких температурах ($T < \Theta$) зависимость активационных параметров от температуры очень существенная, что обусловлено квантовыми эффектами. При высоких температурах ($T > \Theta$) зависимость активационных параметров от температуры ослабляется и имеет почти линейный характер.

4. Показано, что энтропия активационных процессов возрастает с температурой, переходя при $T \gg \Theta$ из области отрицательных значений в положительную область.

5. Показано, что при низких температурах использование уравнение Аррениуса для определения энергетических параметров, как для образования вакансии, так и для самодиффузии, не корректно. Для золота использование уравнения Аррениуса некорректно уже при $T < 200$ К.

6. При изотермическом сжатии энергия Гиббса возрастает, а энтропия и объем активационного процесса

уменьшаются на всем температурном интервале. Энтальпия активационного процесса возрастает с ростом давления только при высоких температурах, а ниже определенной температуры (индивидуальной для процесса образования вакансий и самодиффузии) энтальпия активационного процесса при изотермическом сжатии уменьшается.

7. Показано, что при $T = 0$ К термодинамические параметры активационного процесса достигают минимума: энергия Гиббса, энтальпия и объем активационного процесса становятся равными нулю, а минимум энтропии активационного процесса лежит в отрицательной области.

Благодарности

Автор выражает благодарность С.П. Крамынину, К.Н. Магомедову, Н.Ш. Газановой, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013_мк).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Kraftmakher. Phys. Rep. **299**, 2–3, 79 (1998). DOI: 10.1016/S0370-1573(97)00082-3
- [2] Дж. Маннинг. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. Мир, М. (1971). 278 с. [J.R. Manning, Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals. D. Van Nostrand Comp., Toronto (1968). 257 p.]
- [3] Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. Изд-во МИСиС, М. (2005). 362 с.
- [4] P.A. Varotsos, K.D. Alexopoulos. Thermodynamics of point defects and their relation with bulk properties. Elsevier, Amsterdam, North Holland (2013). 489 p.
- [5] G. Neumann, C. Tuijn. Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals: handbook of experimental data. Pergamon/Elsevier, Boston (2009). 349 p.
- [6] C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, C.G. Van de Walle. First-principles calculations for point defects in solids. Rev. Mod. Phys. **86**, 1, 253 (2014). DOI: 10.1103/RevModPhys.86.253
- [7] H. Mehrer. The effect of pressure on diffusion. Defect and Diffusion Forum **129–130**, 57 (1996). DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.129-130.57
- [8] Н.П. Кобелев, В.А. Хоник. ЖЭТФ **153**, 3, 409 (2018). DOI: 10.7868/S0044451018030070 [N.P. Kobelev, V.A. Khonik. J. Exp. Theor. Phys. **126**, 3, 340 (2018). DOI: 10.1134/S1063776118030032]
- [9] G. Smirnov. Phys. Rev. B **102**, 18, 184110 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.184110
- [10] P.-W. Ma, S.L. Dudarev. Phys. Rev. Mater. **3**, 6, 063601 (2019). DOI: 10.1103/physrevmaterials.3.063601
- [11] М.Н. Магомедов. ФТП **42**, 10, 1153 (2008). [M.N. Magomedov. Semiconductors **42**, 10, 1133 (2008)]. DOI: 10.1134/S1063782608100011
- [12] М.Н. Магомедов. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. Физматлит, М. (2010). 544 с. [M.N. Magomedov, Study of Interatomic Interaction, Vacancy Formation and Self-Diffusion in Crystals. Fizmatlit, Moscow (2010)].
- [13] Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. Наука, М. (1979). 832 с. [Handbook of Mathematical Functions / Eds M. Abramowitz, I. Stegun. National Bureau of Standards, N.Y. (1964). 1046 p.] <https://www.math.hkbu.edu.hk/support/aands/intro.htm>
- [14] Р. Фейнман, Статистическая механика. Мир, М. (1978). 408 с. [R.P. Feynman, Statistical Mechanics. W.A. Benjamin Inc., Massachusetts (1972). 354 p.]
- [15] А.Г. Чирков, А.Г. Пономарев, В.Г. Чудинов. ЖТФ **74**, 2, 62 (2004). [A.G. Chirkov, A.G. Ponomarev, V.G. Chudinov. Tech. Phys. **49**, 2, 203 (2004).] DOI: 10.1134/1.1648956
- [16] Г.М. Полетаев, М.Д. Старостенков. ФТТ **51**, 4, 686 (2009). [G.M. Poletaev, M.D. Starostenkov. Phys. Solid State **51**, 4, 727 (2009).] DOI: 10.1134/S106378340904012X
- [17] М.Н. Магомедов. ФТП **44**, 3, 289 (2010). [M.N. Magomedov. Semiconductors **44**, 3, 271 (2010)]. DOI: 10.1134/S1063782610030012
- [18] Э.А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия. Изд-во ИЛ, М. (1962). 1148 с. [E.A. Moelwyn-Hughes. Physical Chemistry. Pergamon Press, London (1961). 1333 p.]
- [19] Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975). 382 с. [L.A. Girifalco. Statistical Physics of Materials. J. Wiley & Sons Ltd, N.Y. (1973). 346 p.]
- [20] М.Н. Магомедов. Физика металлов и металловедение **114**, 3, 227 (2013). [M.N. Magomedov. Phys. Met. Metallography **114**, 3, 207 (2013).] DOI: 10.1134/S0031918X13030113
- [21] M.N. Magomedov. J. Mol. Liquids **285**, 106 (2019). DOI: 10.1016/j.molliq.2019.04.032
- [22] М.Н. Магомедов. ФТТ **63**, 7, 966 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.07.51050.272 [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **63**, 7, 1111 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421070167]
- [23] М.Н. Магомедов. Письма в ЖТФ **28**, 10, 64 (2002). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. Lett. **28**, 5, 430 (2002).] DOI: 10.1134/1.1482758
- [24] М.Н. Магомедов. ЖТФ **83**, 9, 56 (2013). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. **58**, 9, 1297 (2013).] DOI: 10.1134/S106378421309020X
- [25] М.Н. Магомедов. ЖТФ **83**, 12, 87 (2013). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. **58**, 12, 1789 (2013).] DOI: 10.1134/S1063784213120153
- [26] М.Н. Магомедов. ФТТ **63**, 2, 191 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.02.50462.209 [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **63**, 215 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421020165]
- [27] М.Н. Магомедов. ФТТ **62**, 7, 998 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.07.49462.026 [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **62**, 7, 1126 (2020). DOI: 10.1134/S1063783420070136]

- [28] М.Н. Магомедов. ФТТ **63**, 9, 1415 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.09.51279.080 [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **63**, 9, 1595 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421090250]
- [29] M. Matsui. J. Phys.: Conf. Ser. **215**, 1, 012197 (2010). DOI: 10.1088/1742-6596/215/1/012197
- [30] W.B. Holzapfel, M. Hartwig, W. Sievers. J. Phys. Chem. Reference Data **30**, 2, 515 (2001). DOI: 10.1063/1.1370170
- [31] S.M. Collard, R.B. McLellan. Acta Metallurgica Mater. **39**, 12, 3143 (1991). DOI: 10.1016/0956-7151(91)90048-6
- [32] T. Tsuchiya. J. Geophys. Res. **108**, B10, 2462 (2003). DOI: 10.1029/2003JB002446
- [33] M.G. Pamato, I.G. Wood, D.P. Dobson, S.A. Hunt, L. Vočadlo. J. Appl. Crystallogr. **51**, 2, 470 (2018). DOI: 10.1107/S1600576718002248
- [34] S.M. Makin, A.H. Rowe, A.D. LeClaire. Proc. Phys. Soc. Section B **70**, 6, 545 (1957). DOI: 10.1088/0370-1301/70/6/301
- [35] H.M. Gilder, D. Lazarus. J. Phys. Chem. Solids **26**, 12, 2081 (1965). DOI: 10.1016/0022-3697(65)90250-7
- [36] E.W. Hart. Acta Metallurgica **5**, 10, 597 (1957). DOI: 10.1016/0001-6160(57)90127-x
- [37] H.M. Morrison, V.L.S. Yuen. Canadian J. Physics **49**, 21, 2704 (1971). DOI: 10.1139/p71-326
- [38] W. Xing, P. Liu, X. Cheng, H. Niu, H. Ma, D. Li, Y. Li, X.-Q. Chen. Phys. Rev. B **90**, 14, 144105 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.144105
- [39] B. Medasani, M. Haranczyk, A. Canning, M. Asta. Comput. Mater. Sci. **101**, C, 96 (2015). DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.01.018
- [40] Р.А. Кончаков, А.С. Макаров, А.С. Аронин, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник. Письма в ЖЭТФ **113**, 5, 341 (2021). DOI: 10.31857/S1234567821050086 [R.A. Konchakov, A.S. Makarov, A.S. Aronin, N.P. Kobelev, V.A. Khonik. J. Exp. Theor. Phys. Lett. **113**, 5, 345 (2021). DOI: 10.1134/S0021364021050064]
- [41] P. Varotsos, K. Alexopoulos. Phys. Rev. B **15**, 8, 4111 (1977). DOI: 10.1103/PhysRevB.15.4111
- [42] W. Bollmann, N.F. Uvarov, E.F. Hairetdinov. Cryst. Res. Technol. **24**, 4, 422 (1989). DOI: 10.1002/crat.2170240418
- [43] R.H. Dickerson, R.C. Lowell, C.T. Tomizuka. Phys. Rev. **137**, 2A, A613 (1965). DOI: 10.1103/physrev.137.a613
- [44] R.M. Emrick. Phys. Rev. B **22**, 8, 3563 (1980). DOI: 10.1103/PhysRevB.22.3563
- [45] P. Varotsos, W. Ludwig, K. Alexopoulos. Phys. Rev. B **18**, 6, 2683 (1978). DOI: 10.1103/PhysRevB.18.2683
- [46] G.J. Ackland, G. Tichy, V. Vitek, M.W. Finnis. Phil. Mag. **A56**, 6, 735 (1987). DOI: 10.1080/01418618708204485
- [47] P.A. Korzhavyi, I.A. Abrikosov, B. Johansson, A. Ruban, H.L. Skriver. Phys. Rev. B **59**, 18, 11693 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.11693
- [48] P. Knorr, J. Jun, W. Lojkowski, C. Herzig. Phys. Rev. B **57**, 1, 334 (1998). DOI: 10.1103/physrevb.57.334
- [49] S. Mukherjee, R.E. Cohen, O. Gülseren. J. Phys.: Condens. Matter **15**, 6, 855 (2003). DOI: 10.1088/0953-8984/15/6/312
- [50] M. Senoo, H. Mii, I. Fujishiro, T. Takeuchi. Jpn J. Appl. Phys. **12**, 10, 1621 (1973). DOI: 10.1143/JJAP.12.1621
- [51] T.D. Cuong, A.D. Phan. Vacuum **179**, 109444 (2020). DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109444
- [52] М.Н. Магомедов. Письма в ЖТФ **27**, 18, 36 (2001). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. Lett. **27**, 9, 773 (2001).] DOI: 10.1134/1.1407355
- [53] А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **56**, 6, 2057 (1969). [A.F. Andreev, I.M. Lifshitz. Sov. J. Exp. Theor. Phys. **29**, 6, 1107 (1969).] DOI: 10.1070/PU1971v013n05ABEH004235
- [54] A.F. Andreev. Prog. Low Temperature Phys. **8**, 67 (1982). DOI: 10.1016/s0079-6417(08)60005-0
- [55] М.Н. Магомедов. Письма в ЖТФ **34**, 10, 20 (2008). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. Lett. **34**, 5, 414 (2008).] DOI: 10.1134/S1063785008050167
- [56] P. Varotsos, K. Alexopoulos. J. Phys. C **12**, 19, L761 (1979). DOI: 10.1088/0022-3719/12/19/004
- [57] S.M. Heald, D.R. Baer, R.O. Simmons. Phys. Rev. B **30**, 5, 2531 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevB.30.2531
- [58] P.R. Granfors, B.A. Fraass, R.O. Simmons. J. Low Temperature Phys. **67**, 5/6, 353 (1987). DOI: 10.1007/BF00710349
- [59] I. Iwasa, H. Suzuki. J. Low Temperature Phys. **62**, 1/2, 1 (1986). DOI: 10.1007/BF00681316
- [60] I. Iwasa. J. Phys. Soc. Jpn **56**, 5, 1635 (1987). DOI: 10.1143/JPSJ.56.1635
- [61] M.E.R. Bernier, J.H. Hetherington. Phys. Rev. B **39**, 16, 11285 (1989). DOI: 10.1103/PhysRevB.39.11285
- [62] M.I. Mendeleev, B.S. Bokstein. Phil. Mag. **90**, 5, 637 (2010). DOI: 10.1080/14786430903219020

Редактор Е.В. Толстякова