Л.А. БУЛАВІН, Ю.Ф. ЗАБАШТА, М.М. ЛАЗАРЕНКО, Л.Ю. ВЕРГУН, К.І. ГНАТЮК, О.М. АЛЄКСЄЄВ, В.І. КОВАЛЬЧУК

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет, кафедра молекулярної фізики
(Просп. Глушкова, 6, Київ 03022)

УДК 538.9

НЕФЛУКТУАЦІЙНИЙ МЕХАНІЗМ ПОЯВИ МІЖВУЗЛОВИХ АТОМІВ У ДЕФОРМОВАНОМУ КРИСТАЛІ

Пропонується механізм появи міжвузлових атомів, відповідно до якого згадані атоми з'являються в результаті дії стискаючих деформацій. Показано, що поява міжвузлових атомів відбувається, коли відносна об'ємна деформація перевищує деяке критичне значення. Розрахована рівноважна концентрація міжвузлових атомів, які з'являються внаслідок запропонованого механізму. Характерною особливістю останнього є швидке, протікаюче зі швидкістю звуку, встановлення вказаної концентрації.

Ключові слова: термічні флуктуації, вакансія, міжвузлові атоми, нефлуктуаційний механізм.

1. Вступ

Як відомо (див., наприклад, [1–3] та ін.) в кристалі, існує два основні типи точкових дефектів – вакансії та міжвузлові атоми. Прийнято (див., наприклад, [1–3] та ін.), що ці дефекти утворюються внаслідок термічних флуктуацій. Такий підхід до теперішнього часу використовується в більшості робіт, присвячених вивченню точкових дефектів (див., наприклад, [4] та ін.)

В роботах [5–7] було встановлено, що крім згаданого флуктуаційного механізму для вакансій можливий і інший – нефлуктуаційний механізм їх утворення. Відповідно до цього механізму вакансії з'являються в кристалі, до якого прикладений всебічний рівномірний розтяг, коли відносна об'ємна деформація перевищує деяке критичне значення.

Метою даної роботи є встановлення нефлуктуаційного механізму появи міжвузлових атомів в кристалі, на який діє всебічний рівномірний стиск.

2. Рівноважний стан деформованого кристала, який містить міжвузлові атоми

Питання щодо можливості нефлуктуаційного утворення міжвузлових атомів в результаті деформації кристала фактично зводиться до питання про можливість існування міжвузлових атомів в деформованому кристалі, який знаходиться в стійкій рівновазі. При цьому важливим є знаходження концентрації таких атомів. Відповідь на це питання будемо шукати, використовуючи традиційні підходи термодинаміки (див., наприклад, [8] та ін.).

Відповідно до умови, кристал піддається рівномірному всебічному стиску. В силу цієї умови як зовнішній параметр виберемо V – об'єм кристала.

Цитування: Булавін Л.А., Забашта Ю.Ф., Лазаренко М.М., Вергун Л.Ю., Гнатюк К.І., Алєксєєв О.М., Ковальчук В.І. Нефлуктуаційний механізм появи міжвузлових атомів у деформованому кристалі. *Укр. фіз. журн.* **68**, №6, 369 (2023).

Citation: Bulavin L.A., Zabashta Yu.F., Lazarenko M.M., Vergun L.Yu., Hnatiuk K.I., Alekseev O.M., Kovalchuk V.I. Mechanism of non-fluctuational formation of interstitial atoms in deformed crystals. *Ukr. J. Phys.* **68**, No. 6, 369 (2023).https://doi.org/10.15407/ujpe68.6.369.

Зважаючи на такий вибір характеристичною термодинамічною функцією, як відомо, повинна бути вільна енергія.

Вільна енергія F'_E стійкого рівноважного стану є функцією двох змінних: об'єму та температури T, тобто

$$F_E = F'_E(V,T). \tag{1}$$

Позначимо через V_0 об'єм недеформованого кристала та, вводячи в розгляд відносну зміну об'єму

$$\theta = -\frac{V - V_0}{V_0}, \tag{2}$$

виконаємо у виразі (1) заміну змінних

$$F_E = F_E(\theta, T). \tag{3}$$

Позначимо через N загальне число атомів в кристалі, а через n – число міжвузлових атомів. Для концентрації c міжвузлових атомів в кристалі запишемо вираз

$$c = \frac{n}{N}. \tag{4}$$

У випадку, коли кристал містить деяку кількість міжвузлових атомів, його вільна енергія F є вже функцією трьох змінних: θ, T і c, тобто

$$F = F(\theta, T, c). \tag{5}$$

Такий стан кристала не є стійкою рівновагою. Тепер ми маємо справу з відносно стійким рівноважним станом, і, за визначенням, кристал, що знаходиться в такому стані, повинен релаксувати, прямуючи до рівноважного стану системи, який характеризується вільною енергією F_E. Однак ця енергія, як уже згадувалось, є функцією лише двох змінних, так що, якщо міжвузлові атоми залишаються в кристалі, який знаходиться в стані стійкої рівноваги, то їх концентрація c_E повинна залежати від θ та T. Тому справедливою є формула

$$F_E = F(\theta, T, c_E(\theta, T)), \tag{6}$$

в якій функція $c_E(\theta, T)$ визначається із рівняння

$$\left.\frac{\partial F}{\partial c}\right|_{\theta = \mathrm{const},\, T = \mathrm{const}} = 0. \tag{7}$$

Оскільки, як уже згадувалось, мова йде про можливість виникнення міжвузлових атомів лише внаслідок деформації, виключимо із розгляду температуру T, прийнявши, що деформація кристала відбувається при $T = 0$. При цьому відомий вираз $F = U - TS$, де U – енергія, а S – ентропія, перетворюється в рівність $F = U$. Іншими словами, роль характеристичної термодинамічної функції тепер переходить до енергії, а вирази (3), (5)–(7) замінюються формулами

$$U_E = U_E(\theta), \tag{8}$$

$$U = U(\theta, c), \tag{9}$$

$$U_E = U(\theta, c_E(\theta)), \tag{10}$$

$$\left.\frac{\partial U}{\partial c}\right|_{\theta = \mathrm{const}} = 0, \tag{11}$$

де U і U_E – відповідно енергії відносно-стійкого та стійкого рівноважних станів кристала, який містить міжвузлові атоми. Як було зазначено вище, реальність утворення міжвузлових атомів тільки за рахунок деформації буде підтверджена, якщо в стані стійкої рівноваги деформований кристал містить певну кількість міжвузлових атомів. Таке підтвердження можна отримати, розв'язуючи рівняння (11) та визначаючи тим самим функцію $c_E(\theta)$. Однак для цього необхідно знати аналітичний вираз для функції (9).

3. Об'єм деформованого кристала, що містить міжвузлові атоми

За визначенням, недеформований кристал характеризується значеннями $\theta = 0$ і $c = 0$. Його об'єм представимо у вигляді

$$V_0 = N v_0, \tag{12}$$

де v_0 – об'єм, що припадає на атом недеформованого кристала.

Представимо об'єм деформованого кристала у вигляді

$$V = V_1 + V_2, \tag{13}$$

де V_1 – об'єм, який займає ґратка, V_2 – об'єм, зайнятий міжвузловими атомами.

Доданки цієї суми визначаються формулами

$$V_1 = (N - n)\, v, \tag{14}$$

$$V_2 = n v', \tag{15}$$

де v – об'єм, що його займає атом у вузлі, v' – об'єм, що його займає міжвузловий атом.

Будемо вважати, що має місце рівність

$$v' = \alpha v, \tag{16}$$

де $\alpha < 1$ – константа.

Підставляючи рівності (14)–(16) в формулу (13), враховуючи рівність (4) та приймаючи позначення

$$\beta = 1 - \alpha, \tag{17}$$

отримуємо

$$V = Nv\,(1 - \beta c). \tag{18}$$

Враховуючи рівності (2) та (12), перепишемо останню формулу у вигляді

$$1 - \theta = \frac{v}{v_0}\,(1 - \beta c). \tag{19}$$

4. Енергія деформованого кристала, що містить міжвузлові атоми

Енергію U деформованого кристала представимо у вигляді суми

$$U = U_1 + U_2, \tag{20}$$

де U_1 – енергія атомів, які знаходяться у вузлах ґратки, U_2 – енергія міжвузлових атомів.

Для доданків цієї суми запишемо рівності

$$U_1 = (N - n)\,w, \tag{21}$$

$$U_2 = nw', \tag{22}$$

де w і w' – енергії, що відповідають енергії атома у вузлі і енергії міжвузлового атома. Будемо вважати, що має місце рівність

$$w' = \gamma w, \tag{23}$$

де $\gamma > 1$ – константа. Враховуючи рівності (4) та (21)–(23) та приймаючи позначення

$$\phi = \gamma - 1, \tag{24}$$

перепишемо формулу (20) у вигляді

$$U = Nw\,(1 + \phi c). \tag{25}$$

Нехай взаємодія між атомами ґратки є центральною. Запишемо для енергії ґратки формулу

$$U_1 = \sum_{i=1}^{\mu} E_i, \tag{26}$$

де E_i – енергія i-ї в'язі, μ – число в'язей, які з'єднують атоми ґратки, що взаємодіють один із одним.

Будемо наближено вважати, що при всебічному рівномірному стиску в ґратці відбувається перетворення подібності. При цьому, як відомо, всі лінійні розміри повинні зменшитися в однакове число разів. Позначимо це число через λ.

Приймаючи, що залежність $E_i\,(\lambda)$ для всіх в'язей носить однаковий – степеневий характер, запишемо для енергії i-ї в'язі вираз

$$E_i = \frac{\varepsilon_i}{m - q}\left(-q\lambda^{-m} + m\lambda^{-q}\right), \tag{27}$$

де q і m – константи, ε_i – енергія розриву і-ї в'язі.

Підставляючи вираз (27) в формулу (26), отримуємо рівність

$$U_1 = \frac{1}{m - q}\left(-q\lambda^{-m} + m\lambda^{-q}\right)\sum_{i=1}^{\mu} \varepsilon_i, \tag{28}$$

із якої випливає, що

$$w = \frac{1}{m - q}\left(-q\lambda^{-m} + m\lambda^{-q}\right)\frac{\sum_{i=1}^{\mu} \varepsilon_i}{N - n}. \tag{29}$$

Для енергії w_0 – енергії атома недеформованого кристала ($\lambda = 1$), отримуємо

$$w_0 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{\mu_0} \varepsilon_i, \tag{30}$$

де μ_0 – число в'язей в недеформованому кристалі.

Враховуючи виконання умови

$$c \ll 1, \tag{31}$$

в нульовому наближенні по малому параметру c, будемо передбачати існування рівності

$$\frac{1}{N - n}\sum_{i=1}^{\mu} \varepsilon_i \approx w_0, \tag{32}$$

так що формула (29) набуває вигляду

$$w = \frac{w_0}{m - q}\left(-q\lambda^{-m} + m\lambda^{-q}\right). \tag{33}$$

При перетворенні подібності, якому піддавалася ґратка при стискові, коли всі лінійні розміри зменшуються в λ раз, об'єм ґратки зменшується в λ^3 раз, тобто

$$\frac{V_1}{V_{10}} = \lambda^3, \tag{34}$$

де V_{10} – об'єм, що його займає $(N - n)$ атомів у недеформованому кристалі. Зазначені два об'єми в рівності (34) пропорційні $N-n$, так що цю рівність можна переписати у вигляді

$$\frac{\nu}{\nu_0} = \lambda^3. \tag{35}$$

Відповідно формула (33) набуває вигляду

$$w = \frac{w_0}{m-q}\left(-q\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^{-\frac{m}{3}} + m\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^{-\frac{q}{3}}\right). \tag{36}$$

Підставляючи співвідношення (36) в формулу (25) і враховуючи рівність (19), для енергії деформованого кристала, що містить міжвузлові атоми, отримуємо вираз

$$U = \frac{Nw_0}{m-q}\left[-q\left(\frac{1-\beta c}{1-\theta}\right)^{\frac{m}{3}} + m\left(\frac{1-\beta c}{1-\theta}\right)^{\frac{q}{3}}\right](1+\phi c). \tag{37}$$

5. Рівноважна концентрація міжвузлових атомів у деформованому кристалі

В зв'язку із умовою (31) наближено можна записати

$$(1+\phi) \approx (1-\beta)^{-\xi}, \tag{38}$$

де прийнято позначення

$$\xi = \frac{\phi}{\beta}. \tag{39}$$

При цьому вираз (37) приймає вигляд

$$U = \frac{Nw_0}{m-q}\left[-q\left(\frac{1-\beta c}{1-\theta}\right)^{\frac{m}{3}-\xi} + m\left(\frac{1-\beta c}{1-\theta}\right)^{\frac{q}{3}-\xi}\right]. \tag{40}$$

Диференціюючи останній вираз по c у відповідності до умови (11), отримуємо для рівноважної концентрації міжвузлових атомів c_E формулу

$$c_E = \frac{\theta - \theta_C}{\beta\,(\lambda - \theta_c)}\,H\,(\theta - \theta_c), \tag{41}$$

де $H\ (\theta - \theta_c)$ – одинична функція Хевісайда і де прийнято позначення

$$\theta_c = 1 - \left[\frac{m\left(\frac{q}{3} - \xi\right)}{q\left(\frac{m}{3} - \xi\right)}\right]^{-\frac{3}{m-q}}. \tag{42}$$

6. Особливості утворення міжвузлових атомів у деформованому кристалі

Міркування, що привели до формули (41), дозволяють зробити висновок про те, що під дією зовнішнього тиску може виникнути рівноважний стан кристала, в якому кристал повинен містити певну кількість міжвузлових атомів. В принципі, цей процес може протікати за сталої температури. Іншими словами, утворення міжвузлових атомів у даному випадку не пов'язане з термічними флуктуаціями: причина виникнення таких атомів в кристалі – деформація кристала, що створена зовнішнім тиском. Тому, на думку авторів, логічно, називати пропонований механізм утворення міжвузлових атомів нефлуктуаційним.

Як це випливає із формули (41), утворення міжвузлових атомів в деформованому кристалі має пороговий характер: вони починають з'являтись, коли деформація θ досягає деякого критичного значення θ_c. Подальше збільшення θ супроводжується зростанням концентрації міжвузлових атомів.

Оцінимо величину критичної деформації θ_c. Відповідно до роботи [9] виберемо значення $m = 24$, $q = 6$. Зважаючи на формули (16), (17), (23) приймемо для γ та β значення 1,5 і 0,5, що приводить до рівності $\xi \approx 1$. Підставляючи наведене числове значення в формулу (29), отримуємо оцінку $\theta_c \approx 0.1$.

Виникнення міжвузлових атомів в деформованому кристалі визначається поведінкою енергії U. Якщо при $\theta < \theta_c$ мінімум енергії U відповідає ситуації, коли всі атоми деформованого кристала, залишаються у вузлах ґратки, то при $\theta > \theta_c$ становище змінюється: тепер вже мінімум енергії U досягається, коли в кристалі з'являються міжвузлові атоми.

Пояснюється така поведінка тим, що поява міжвузлового атома спричиняє зменшення енергії ґратки, що його оточує. При $\theta > \theta_c$ цей процес стає превалюючим, і, тому, незважаючи на те, що утворення міжвузлових атомів супроводжується збільшенням енергії, рівноважному кристалу енергетично вигідно містити в своєму складі певну кількість міжвузлових атомів.

Причиною, яка змушує кристал перейти із початкового рівноважного стану, що характеризується $\theta = 0$, в новий рівноважний стан, який характеризується значенням $\theta > 0$, є зовнішній тиск.

Деформація, яка створюється на межі кристала, зовнішнім тиском розповсюджується в кристалі зі швидкістю звуку. Відповідно для часу τ встановлення деформації θ в об'ємі всього кристала отримаємо оцінку

$$\tau \approx \frac{L}{c_s}, \tag{43}$$

де L – розмір кристала, c_s – швидкість звуку в кристалі. Приймаючи за оцінку значення $\approx 10^3$ м/с для кристала розміром $L \approx 10^{-2}$ м, отримуємо $\tau \approx 10^{-5}$ с.

Відповідно до формули (41) запізнювання концентрації c_E по відношенню до деформації θ є відсутнім. Як наслідок, час τ, що визначається наближеною рівністю (43) – це також і час, за який в кристалі встановлюється рівноважна концентрація c_E.

Як відомо [1–3] рівноважна концентрація c_f міжвузлових атомів, які утворюються згідно з флуктуаційним механізмом, визначається формулою

$$c_f = \exp\left(-\frac{U_f + pv'}{k_{\rm B}T}\right), \tag{44}$$

де $p = p(\theta)$ – тиск, U_f – енергія утворення міжвузлового атома, $k_{\rm B}$ стала Больцмана.

Як видно із цієї формули, деформування кристала впливає на концентрацію міжвузлових атомів, що утворюються по флуктуаційному механізму, причому збільшення тиску, а значить і θ, приводить до зменшення c_f. Тут деформація впорядковує кристал у відмінності від нефлуктуаційного механізму, де при $\theta > \theta_c$ концентрація c зростає із збільшенням θ, і відповідно, кристал розпорядковується. При $T > 0$ можуть реалізуватися обидва вищезгаданих механізма – і флуктуаційний, і нефлуктуаційний. Час τ_f, за який в кристалі встановлюється рівноважна концентрація міжвузлових атомів, що виникають за флуктуаційним механізмом, визначається [1–3] формулою

$$\tau_f \approx \frac{L^2}{D}, \tag{45}$$

де D – коефіцієнт дифузії міжвузлових атомів.

Очевидною є нерівність

$$\frac{D}{L} \ll c_s, \tag{46}$$

із якої випливає нерівність

$$\tau \ll \tau_f. \tag{47}$$

Нехай швидкість деформації $\frac{d\theta}{dt}$, де t – час, який задовольняє нерівність

$$\frac{1}{\tau_f} \ll \frac{d\theta}{dt} \ll \frac{1}{\tau}. \tag{48}$$

Очевидно те, що в цьому випадку деформування кристала практично не змінює концентрації міжвузлових атомів, що утворюються за флуктуаційним механізмом. Іншими словами, нефлуктуаційний механізм – це механізм утворення міжвузлових атомів при швидких деформаційних процесах. За порядком величини об'ємний модуль пружності К твердих тіл становить 10^{10}–10^{11} Па. Відповідно тиск, що створює критичну деформацію $\theta_c = 0{,}1$, за порядком величини дорівнює 10^9–10^{10} Па. В [10] показано, що при таких тисках внаслідок сильної взаємодії електронної та ґратчастої підсистем кристал переходить в "сильнозбуджений" "рідинно-подібний" стан. Утворюється структура, в якій може виникати конвективна течія. Наводяться приклади кристалічних систем, в яких спостерігається поява згаданих станів. На думку авторів, пропонований в даній статті нефлуктуаційний механізм утворення міжвузлових атомів може дати суттєвий внесок в утворення вказаних "сильнозбуджених" станів.

7. Висновки

Поряд із флуктуаційним механізмом утворення міжвузлових атомів у кристалі, викликаних термічними флуктуаціями, існує також нефлуктуаційний механізм, відповідно до якого утворення міжвузлових атомів відбувається внаслідок деформації всебічного рівномірного стиску, яка створюється зовнішнім тиском. Відповідно до цього механізму міжвузлові атоми утворюються, коли відносна об'ємна деформація θ перевищує певне критичне значення θ_c. При цьому в стані стійкої рівноваги кристал містить деяку кількість міжвузлових атомів, яка збільшується із зростанням

θ. Критична деформація θ_c по порядку величини становить 0,1. Встановлення рівноважної концентрації міжвузлових атомів відбувається із швидкістю звуку.

В силу перерахованих особливостей нефлуктуаційний механізм утворення міжвузлових атомів може дати істотний внесок в утворення так званих "сильнозбуджених" станів кристала, наприклад, таких, які можуть виникнути в кристалі, підданого дії значних швидких стискаючих деформацій, які характерні, наприклад, вибуховим процесам.

1. Y.J. Frenkel. *Kinetic theory of Liquids* (Clarendon Press, 1946).
2. L.A. Girifalco. *Statistical Physics of Materials* (Wiley Interscience, 1973) [ISBN-10: 0471302309].
3. H. V. Keer. *Principles of the Solid State* (New Age International Publisher, 1993).
4. J. Spitaler, S.K. Estreicher. Perspectives on the Theory of Defects. *Comput. Mater. Sci.* **5**, 1 (2018).
5. Yu.F. Zabashta, O.Yu. Aktan, L.A. Bulavin. Vacancies in a strongly strained crystal at low temperatures. *Phys. Solid State* **50**, 2270 (2008).
6. Yu.F. Zabashta, O.Yu. Aktan, L.A. Bulavin. Role of vacancies of a strongly strained crystal in the melting process. *Phys. Solid State* **52**, 712 (2010).
7. Yu.F. Zabashta, L.Y. Vergun, L.A. Bulavin. Melting mechanism during fast heating. *Phys. Solid State* **61**, 1246 (2019).
8. D.N. Zubarev. *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics* (Springer, 1974) [ISBN: 0-306-10895-X].
9. V.Yu. Bardic, N.P. Malomuzh, K.S. Shakun, V.M. Sysoev. Modification of an inverse-power potential for simple liquids and gases. *J. Mol. Liq.* **127**, 96 (2006).
10. *Cooperative Deformation Processes and Deformation Localization. Edited by V.V. Nemoshkalenko* (Naukova Dumka, 1989) (in Russian).

Одержано 02.04.23

L.A. Bulavin, Yu.F. Zabashta,
M.M. Lazarenko, L.Yu. Vergun, O.M. Alekseev,
K.I. Hnatiuk, V.I. Kovalchuk

MECHANISM OF NON-FLUCTUATIONAL FORMATION OF INTERSTITIAL ATOMS IN DEFORMED CRYSTALS

We have proposed a mechanism according to which interstitial atoms appear in the crystal lattice as a result of compressive strains. This occurs, when the relative volume strain exceeds a certain critical value. The equilibrium concentration of interstitial atoms appearing due to the proposed mechanism is calculated. A characteristic feature of this effect is the rapid, at the sound velocity, establishment of the indicated concentration over the crystal volume.

Keywords: thermal fluctuations, vacancy, interstitial atoms, non-fluctuation mechanism.