Письма в ЖЭТФ, том 103, вып. 12, с. 861 – 865 © 2016 г. 25 июня

Вклад межузельных дефектов и ангармонизма в предплавильный рост теплоемкости монокристаллов алюминия

Е. В. Сафонова[+], *Р. А. Кончаков*[+1)], *Ю. П. Митрофанов*[+], *Н. П. Кобелев*[*], *А. Ю. Виноградов*[×], *В. А. Хоник*[+]

[+]*Воронежский государственный педагогический университет, 394043 Воронеж, Россия*

[*]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[×]*Norwegian University of Science and Technology – NTNU, N-7491 Trondheim, Norway*

Поступила в редакцию 5 мая 2016 г.

На основе экспериментальных данных по температурной зависимости концентрации межузельных атомов в рамках межузельной теории показано, что предплавильный нелинейный рост теплоемкости алюминия может быть обусловлен интенсивной генерацией межузельных дефектов в гантельной конфигурации.

DOI: 10.7868/S0370274X16120067

В настоящее время надежно установленным фактом является значительный нелинейный рост теплоемкости простых металлов вблизи их температуры плавления [1–7]. Это утверждение справедливо как для легкоплавких, так и для тугоплавких металлов. На рис. 1 в качестве примера приведены несколько

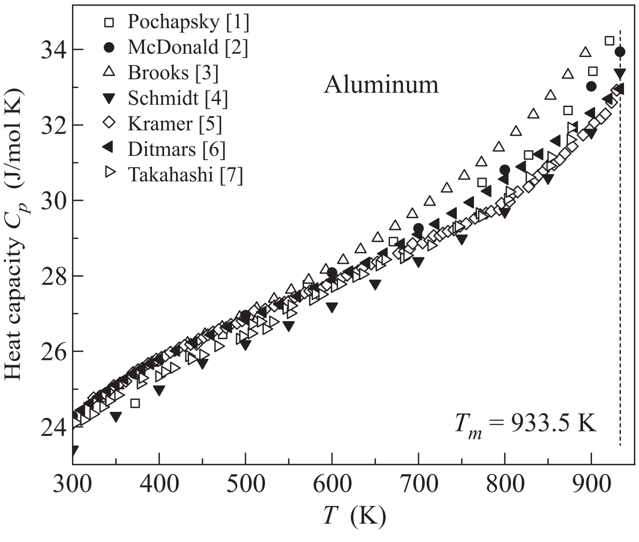

Рис. 1. Температурная зависимость молярной теплоемкости C_p алюминия, взятая из работ [1–7]. Пунктирной линией показана температура плавления

температурных зависимостей молярной теплоемкости алюминия, взятых из разных литературных источников. Несмотря на заметный разброс экспериментальных данных, связанный, по-видимому, с методиками измерения теплоемкости (например, адиабатическая [3, 5] и изотермическая [6] калориметрия) и разной степенью чистоты экспериментальных образцов, указанный рост при температурах $T > 800$ K виден вполне отчетливо. Природа этого роста, как неоднократно отмечалось, остается в целом невыясненной [8].

Теплоемкость при постоянном давлении C_p можно записать как [6, 9, 10]

$$C_p = C_v + VT\gamma^2 K_T, \tag{1}$$

где V – молярный объем, T – абсолютная температура, γ – коэффициент объемного расширения и K_T – изотермический модуль всестороннего сжатия. Теплоемкость одноатомного металла C_v при постоянном объеме можно представить в виде суммы различных вкладов:

$$C_v = C^{\mathrm{qh}} + C^{\mathrm{ah}} + C^{\mathrm{el}} + C^{\mathrm{vac}} + C^{\mathrm{int}}, \tag{2}$$

где C^{qh} – дебаевская теплоемкость, C^{ah} – вклад в теплоемкость, обусловленный ангармонизмом колебательного движения атомов, C^{el} – электронная теплоемкость, C^{vac} и C^{int} – вклады в теплоемкость равновесных точечных дефектов – вакансий и межузельных атомов, соответственно. Подчеркнем, что все попытки интерпретации предплавильного нелинейного роста теплоемкости полностью игнорируют межузельные дефекты, аргументируя это слишком малой их концентрацией [11, 12]. Действительно, утверждение о пренебрежимо малой равновесной концентрации межузельных дефектов вошло даже в современные учебники по физическому материаловедению (см., например, [13]). Соответственно, помимо

1)e-mail: konchakov.roman@gmail.com

очевидных вкладов C^{qh} и C^{el}, внимание уделяется лишь вакансионному и ангармоническому вкладам.

В работах [1, 3, 9] предплавильный нелинейный рост теплоемкости связывают с ангармонизмом, так как вакансии обеспечивают лишь около 1 % наблюдаемого роста теплоемкости сверх вкладов C^{qh} и C^{el}. Соответственно, делается вывод о положительном вкладе ангармонизма в теплоемкость. Наоборот, в работах [4, 14, 15] утверждается, что ангармонический вклад в теплоемкость отрицателен. С другой стороны, авторы молекулярно-динамического моделирования монокристаллического алюминия [10] делают вывод о том, что ангармонический вклад в теплоемкость также мал и не превышает нескольких процентов.

Таким образом, происхождение нелинейного роста высокотемпературной теплоемкости металлов остается предметом дискуссий. Мы полагаем, что проблема состоит в правильном учете вклада в теплоемкость равновесных точечных дефектов и ангармонизма. Между тем, различие между этими вкладами определено не вполне четко. Некоторые авторы считают [16], что вакансионный вклад не может быть отделен от ангармонического вклада. Мы предлагаем способ решения указанной проблемы путем корректного учета вклада межузельных дефектов.

Наиболее устойчивой конфигурацией межузельного дефекта в моноатомных ГЦК, ОЦК и ГПУ металлах является гантельная (расщепленная) конфигурация [17–19]. Основным свойством межузельных гантелей является их способность эффективно взаимодействовать с полем сдвиговых напряжений, вызывая дополнительную неупругую деформацию. Это приводит к снижению модуля сдвига в сравнении с бездефектным кристаллом, которое, согласно основному уравнению межузельной теории Гранато [20], может быть описано уравнением

$$G = G_{\mathrm{perf}} \exp\left(-\beta n^{\mathrm{int}}\right), \tag{3}$$

где G и G_{perf} – модули сдвига кристалла, содержащего межузельные дефекты концентрации n^{int}, и "идеального" (бездефектного) кристалла, соответственно, β – безразмерная сдвиговая восприимчивость, равная 27 для алюминия [21].

Уравнение (3) показывает, что концентрацию межузельных гантелей можно отслеживать посредством прецизионных измерений модуля сдвига. Такие измерения были недавно проведены на монокристаллах алюминия [22], позволившие установить, что выше ≈ 870 K начинается интенсивная генерация межузельных гантелей. При этом вблизи температуры плавления T_m их концентрация оказывается всего лишь в 2–3 раза меньше концентрации вакансий. Определенная в [22] температурная зависимость концентрации межузельных гантелей показана на рис. 2 совместно (для сравнения) с концентрацией вакансий по данным работы [23].

Увеличение концентрации межузельных гантелей с температурой связано как с аррениусовской тепловой активацией, так и со снижением их энтальпии образования (в силу уменьшения модуля сдвига с температурой), что, в совокупности с большой энтропией образования, вызывает значительное снижение энергии Гиббса, так что непосредственно вблизи T_m она лишь немного превышает энергию Гиббса вакансий [22]. Соответственно, концентрация межузельных гантелей вблизи T_m лишь ненамного меньше концентрации вакансий, что и показано на рис. 2.

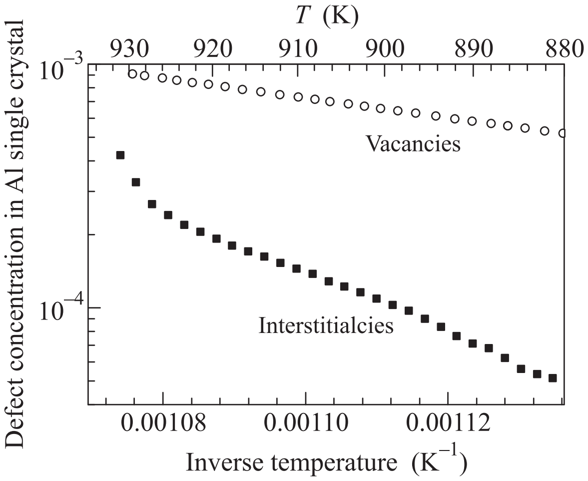

Рис. 2. Температурная зависимость концентрации межузельных гантелей n^{int} [22] и вакансий n^{vac} [23] в алюминии

Таким образом, необходимость учета вклада межузельных гантелей в теплоемкость становится вполне очевидной. Этот вклад можно оценить в рамках межузельной теории [20], согласно которой энтальпия межузельных гантелей H_f^{int} связана с их концентрацией n^{int} соотношением

$$dH_f^{\mathrm{int}}/dn^{\mathrm{int}} = \alpha\Omega G, \tag{4}$$

где безразмерный параметр $\alpha \approx 1$ и Ω – объем, приходящийся на атом. Тогда межузельные гантели дают добавку в молярную теплоемкость, которую можно представить в виде

$$C^{\mathrm{int}} = \alpha\Omega G N_a \frac{dn^{\mathrm{int}}}{dT}, \tag{5}$$

где N_a – число Авогадро. Вакансионный вклад в теплоемкость можно оценить по формуле

$$C^{\text{vac}} = H_f^{\text{vac}} N_a \frac{dn^{\text{vac}}}{dT}, \qquad (6)$$

где H_f^{vac} – энтальпия формирования вакансий [23] и n^{vac} – концентрация вакансий.

На рис. 3 показаны вклады межузельных гантелей и вакансий в теплоемкость монокристалла алю-

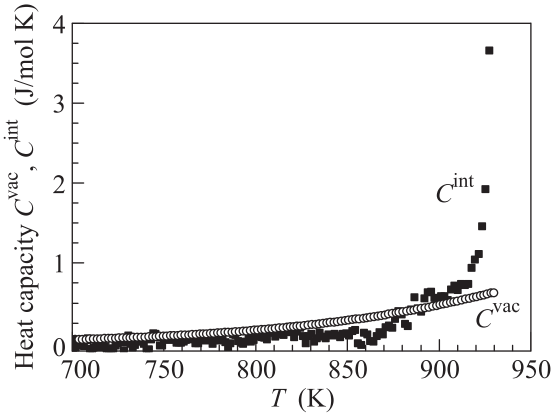

Рис. 3. Вклад в молярную теплоемкость алюминия от межузельных гантелей C^{int} и вакансий C^{vac}

миния, рассчитанные по формуле (5) с учетом температурной зависимости G [22] эВ и по соотношению (6) при $H_f^{\text{vac}} = 0.67$, соответственно.

Видно, что при $T > 870$ К вклад межузельных гантелей в теплоемкость резко возрастает, что связано, как отмечалось выше, с быстрым ростом их концентрации по мере приближения к T_m. Таким образом, пренебрежение вкладом межузельных дефектов в теплоемкость является слишком грубым приближением.

Для учета всех слагаемых в соотношении (2) определим ангармонический C^{ah} и электронный C^{el} вклады в теплоемкость. На рис. 4 показаны температурные зависимости C^{ah} и C^{el} для алюминия, взятые из разных источников [4, 15, 24, 25].

Электронная теплоемкость C^{el} зависит от температуры почти линейно так, что отрицательный ангармонический вклад C^{ah} в основном компенсируется положительным вкладом от электронных возбуждений. В дальнейших расчетах использовались более подробные и точные данные (в сравнении с работами [4, 15, 25]) по электронному и ангармоническому вкладам в теплоемкость, представленные в работе [24].

Для расчета величины $VT\gamma^2 K_T$ в формуле (1) использовались температурная зависимость молярного объема V, коэффициент объемного расширения γ

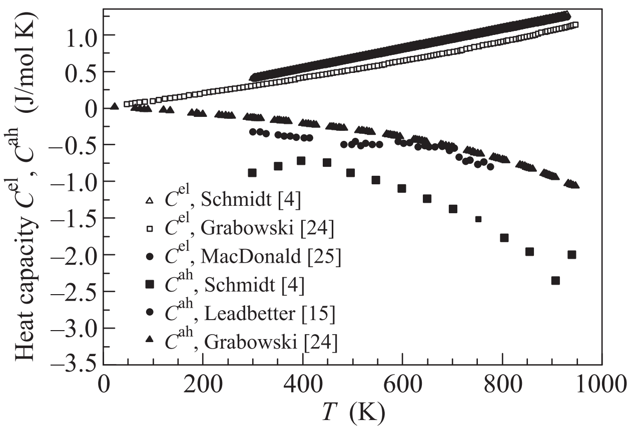

Рис. 4. Электронный C^{el} и ангармонический C^{ah} вклады в молярную теплоемкость алюминия [4, 15, 24, 25].

и изотермический модуль K_T для алюминия из работ [26], [27] и [28], соответственно. На рис. 5 пока-

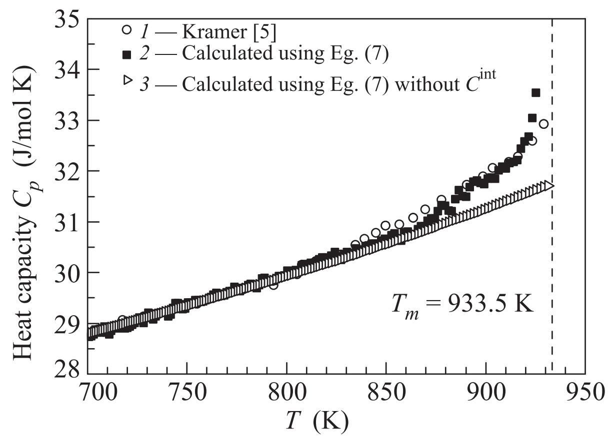

Рис. 5. Сравнение расчетных температурных зависимостей молярной теплоемкости алюминия (кривые *2* и *3*) с литературными данными [5]. Кривые *2* и *3* получены с помощью формулы (7) с учетом вклада межузельных дефектов и без него, соответственно

заны экспериментальная зависимость теплоемкости от температуры (кривая *1*) из работы [5] и теплоемкость, рассчитанная по формуле

$$C_p = C^{\text{qh}} + C^{\text{ah}} + C^{\text{el}} + C^{\text{vac}} + C^{\text{int}} + VT\gamma^2 K_T, \quad (7)$$

с учетом вклада межузельных гантелей C^{int} (кривая *2*). Там же приведена теплоемкость, вычисленная по формуле (7) без учета вклада межузельных гантелей (кривая *3*).

Видно, что при температурах более 850 К наблюдается расхождение кривых *1* и *3*, которое растет по мере приближения к температуре плавления T_m. Это расхождение устраняется путем учета вклада в теплоемкость от межузельных гантелей (кривая *2*).

Некоторое расхождение кривых *1* и *2* непосредственно вблизи температуры плавления можно объяснить следующим образом. Ангармонический вклад в теплоемкость алюминия был взят из работы [24], в которой он вычислен путем *ab initio* моделирования через вторую производную от свободной энергии по температуре. При этом функциональный вид свободной энергия конструировался с учетом только вакансий. При моделировании [24] использовалась система размером 500 атомов, которая представляется недостаточной для полноценного учета теплоемкости межузельных гантелей. Между тем, концентрация межузельных гантелей вблизи T_m составляет величину $\approx 10^{-4}$ (рис. 2). Следовательно, для адекватного учета генерации межузельных гантелей и их вклада в теплоемкость, требуется модельная система не в 500 атомов (которая достаточна для моделирования вакансионного вклада в теплоемкость), а система значительного большего размера – порядка 10^4 атомов. Вследствие этого, вычисление теплоемкости по формуле (7) со вкладом C^{ah}, взятым из работы [24] (завышенным по абсолютной величине), дает завышенное в сравнении с экспериментом значение C_p вблизи T_m.

Связь интенсивной генерации межузельных гантелей с резким нелинейным ростом теплоемкости алюминия служит косвенным подтверждением межузельного механизма плавления простых веществ, как предполагает межузельная теория Гранато [20]. Поскольку межузельные гантели являются наиболее устойчивой конфигурацией межузельных дефектов и существуют во всех основных кристаллических моноатомных решетках, есть основание ожидать аналогичной связи и для любых других простых металлов. Принципиальной сложностью при проверки такого предположения является необходимость прецизионного измерения модуля сдвига вблизи температуры плавления, что является чрезвычайно сложной экспериментальной задачей. Поэтому мы ограничились только анализом теплоемкости монокристаллического алюминия, для которого удалось получить надежные экспериментальные данные по температурной зависимости модуля сдвига (и, соответственно, температурной зависимости концентрации межузельных гантелей) [22].

Насколько нам известно, предплавильный нелинейный рост теплоемкости металлов с генерацией межузельных дефектов ранее не связывался, поскольку считалось, что их равновесная концентрация слишком мала. Полученные нами результаты показывают необходимость учета межузельных дефектов в гантельной конфигурации при анализе высокотемпературного роста теплоемкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание 3.114.2014/K).

1. T. E. Pochapsky, Acta Metall. **1**, 747 (1953).
2. R. A. McDonald, J. Chem. Eng. **12**, 115 (1967).
3. C. R. Brooks and R. E. Bingham, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1553 (1968).
4. U. Schmidt, O. Vollmer, and R. Kohlhaas, Z. Naturforsch., A: Phys. Sci. **25**, 1258 (1970).
5. W. Kramer and J. Nolting, Acta Metall. **20**, 1353 (1972).
6. D. A. Ditmars, C. A. Plint, and R. C. Shukla, Int. J. Thermophys. **6**, 499 (1985).
7. Y. Takahashi, T. Azumi, and Y. Sekine, Thermochim. Acta **139**, 133 (1989).
8. J. Rogal, S. V. Divinski, M. W. Finnis, A. Glensk, J. Neugebauer, J. H. Perepezko, S. Schuwalow, M. H. F. Sluiter, and B. Sundman, Phys. Stat. Sol. B **251**, 97 (2014).
9. R. C. Shukla and C. A. Plint, Int. J. Thermophys. **1**, 299 (1980).
10. M. Forsblom, N. Sandberg, and G. Grimvall, Phys. Rev. B **69**, 165106 (2004).
11. R. O. Simmons and R. W. Balluffi, Phys. Rev. **117**, 52 (1960).
12. R. O. Simmons and R. W. Balluffi, Phys. Rev. **129**, 1533 (1963).
13. Г. Готтштайн, *Физико-химические основы материаловедения*, БИНОМ. Лаборатория знаний, М. (2009).
14. J. M. Keller and D. C. Wallace, Phys. Rev. **126**, 1275 (1962).
15. A. J. Leadbetter, J. Phys. C **1**, 1489 (1968).
16. Y. Kraftmakher, Phys. Rep. **299**, 79 (1998).
17. В. В. Кирсанов, А. Н. Орлов, УФН **142**, 219 (1984).
18. P. Ehrhart, P. Jung, H. Schultz, and H. Ullmaier, *Atomic Defects in Metals*, in: *Landolt-Börnstein New Series III*, ed. by O. Madelung, Springer, Berlin (1991), v. 25.
19. W. G. Wolfer, *Fundamental Properties of Defects in Metals*, in: *Comprehensive Nuclear Materials*, ed. by R. Konings, Elsevie, Amsterdam, The Netherlands (2012), v. 1, p. 1.
20. A. V. Granato, J. Phys. Chem. Sol. **55**, 931 (1994).
21. C. A. Gordon and A. V. Granato, Mater. Sci. Eng. A **370**, 83 (2004).
22. E. V. Safonova, Yu. P. Mitrofanov, R. A. Konchakov, A. Yu. Vinogradov, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik, J. Phys. Cond. Matter **28**, 215401 (2016).
23. R. W. Siegel, J. Nucl. Mater. **69–70**, 117 (1978).

24. B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel, and J. Neugebauer, Phys. Rev. B **79**, 134106 (2009).
25. R. A. MacDonald and W. M. MacDonald, Phys. Rev. B **24**, 1715 (1981).
26. N. Saunders, X. Li, A. P. Miodownik, and J. P. Schille, *Modelling of the Thermo-Physical and Physical Properties for Solidification of Al-Alloys*, in: *Essential Readings in Light Metals*, ed. by J. Grandfield, John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, USA, 2013, v. 3, p. 519–526.
27. A. Debernardi, M. Alouani, and H. Dreysse, Phys. Rev. B **63**, 064305-1 (2001).
28. J. L. Tallon and A. Wolfenden, J. Phys. Chem. Solids **40**, 831 (1979).