



Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

M. N. Magomedov, The behavior of self-diffusion coefficient under conditions of varying isotope composition of crystal,  
*TVT*, 2006, Volume 44, Issue 6, 868–876

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt1471>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.82

April 29, 2025, 07:13:18



УДК 539.183.2+539.219.3

## ПОВЕДЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ ПРИ ВАРИАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КРИСТАЛЛА

© 2006 г. М. Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, г. Махачкала

E-mail: mahmag@iwt.ru

Поступила в редакцию 25.08.2005 г.

С учетом зависимости параметров межатомного потенциала от массы атома изучено изменение диффузионных параметров при вариации изотопного состава кристалла как в области высоких, так и в области низких температур. Показано, что при высоких температурах изотопная зависимость коэффициента самодиффузии незначительна. Однако при переходе к низким температурам отличие коэффициентов самодиффузии в изотопно-различных кристаллах становится заметным. Расчеты для алмаза и лития показали, что коэффициент самодиффузии в области низких температур при переходе от  $^{12}\text{C}$  к  $^{13}\text{C}$  уменьшается на один–три порядка, а при переходе от  $^7\text{Li}$  к  $^6\text{Li}$  возрастает на порядок. Этот эффект связан с квантовым туннелированием при низких температурах и обусловлен наличием у атомов “нулевых колебаний”. Показано, что в области высоких температур учет изотопной зависимости параметров межатомного потенциала оказывает заметное влияние на коэффициент самодиффузии. Рассчитана температурная зависимость коэффициента самодиффузии и оценены температуры, ниже которых закон Аррениуса уже не соблюдается.

PACS: 66.30.-h, 66.35.+a

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из экспериментальных способов определения коэффициента самодиффузии ( $D$ ) в кристаллах является метод “изотопной метки” [1–3]. При этом предполагается, что изменение массы изотопа ( $m$ ) влияет только на величину предэкспоненциального множителя  $D_0$  в зависимости Аррениуса:  $D_0 \sim m^{1/2}$ . В этом случае легко получить

$$L_D = -\partial \ln D / \partial \ln m = -\partial \ln D_0 / \partial \ln m = \\ = -\partial \ln D_0^*(X) / \partial \ln m^*(X) = 1/2. \quad (1)$$

Здесь, так же как и в работе [4], используются обозначения:  $X = [^{k+1}\text{A}] / ([^k\text{A}] + [^{k+1}\text{A}])$  – атомная концентрация тяжелого изотопа,  $[^{k+1}\text{A}]$  – количество тяжелых изотопов в кристалле, состоящем как из  $[^k\text{A}]$ , так и из  $[^{k+1}\text{A}]$  изотопов. Функция со звездочкой  $F^*(X)$  представляет собой приведенное значение, определяемое выражением:  $F^*(X) = [F(X)/F(X=0)]$ , где  $F(X)$  соответствует кристаллу с изотопным составом, равным  $X$ , а величина  $F(X=0)$  – изотопно-чистому кристаллу, где  $X=0$ . Так как атомные массы изотопов (в а.е.м.) связаны соотношением  $m[^{k+1}\text{A}] \cong m[^k\text{A}] + 1 - \delta$ , то приведенная величина средней (по всем атомам кристалла) массы атома равна

$$m^* = \{(1-X)m[^k\text{A}] + Xm[^{k+1}\text{A}]\} / m[^k\text{A}] = \\ \{m[^k\text{A}] + X(1-\delta)\} / m[^k\text{A}] = 1 + \Delta_m X,$$

где  $\delta$  – дефект массы для ядра изотопа,  $\Delta_m = (1 - \delta)/m[^k\text{A}] \cong 1/m[^k\text{A}]$ . При этом предполагается, что аргумент  $X$  изменяется непрерывно на интервале  $0 \leq X \leq 1$ .

Несмотря на то что полученные экспериментальные результаты [1–3] показывают  $L_D > 1/2$ , причина, лежащая в основе этого неравенства, до конца не ясна. Изучению этого вопроса и посвящена данная работа.

### МЕТОД РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ В КРИСТАЛЛЕ

В работах [4, 5] было получено выражение для коэффициента самодиффузии в объеме кристалла простого вещества при плотности числа атомов  $\rho$  и температуре  $T$ , имеющее вид

$$D = D_d \chi_d(\rho, T), \quad D_d = f_c (c/k_p^{1/3})^2 k_B \Theta / 8\pi \hbar. \quad (2)$$

Здесь  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры,  $k_B$  и  $\hbar$  – постоянные Больцмана и Планка,  $\rho = N/V$  – плотность числа атомов,  $V$  и  $N$  – объем кристалла и число атомов в нем,  $c = (6k_p/\pi\rho)^{1/3}$  – расстояние между центрами ближайших атомов в кристалле,  $\Theta$  – температура Дебая. Величина  $f_c$  представляет собой “фактор корреляции”, зависящий от структуры кристалла [2, 3]:  $f_c \approx [1 - (1/k_n)]^2 \approx 1 - 2/k_n$ , где  $k_n$  – первое координационное число. Функция  $\chi_d(\rho, T)$  определяет долю атомов, находящихся в делока-

лизованном состоянии, т.е. когда их кинетическая энергия выше некоторого порогового значения  $E_d$ :

$$x_d(\rho, T) = N_d(\rho, T)/N = (2/\pi^{1/2}) \int_{E_d/k_B T}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt. \quad (3)$$

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

$$E_d = E_{\infty} f_y, \quad E_{\infty} = (3/8) k_p^{-2/3} m (3ck_B \Theta / 4\pi \hbar)^2, \\ f_y = (2/y) [1 - \exp(-y)] / [1 + \exp(-y)], \quad (4) \\ y = 3\Theta / 4T,$$

где  $E_{\infty}$  – энергия делокализации при  $f_y = 1$ . Причем при высоких температурах ( $T \gg \Theta$ ) величина  $E_d$  практически совпадает с экспериментально определяемой энтальпией самодиффузии [5–7]. Множитель  $f_y$  описывает переход от “классической” высокотемпературной диффузии, когда  $f_y \approx 1$  и функция  $E_d$  не зависит от  $T$ , к “квантовой” низкотемпературной диффузии, где  $f_y \approx 8T/3\Theta$ , а функция  $E_d/k_B T$  при  $T \rightarrow 0$  К стремится к величине  $0.128/\Lambda k_p^{2/3}$ . Здесь  $\Lambda \cong (a_0/c)^2$  – параметр де Бура,  $a_0$  – амплитуда “нулевых колебаний”, которая для модели Дебая равна  $a_0 = (9\hbar^2/4mk_B \Theta)^{1/2}$ .

Зависимость функции  $f_y$  и ее логарифмической производной  $t_y = -(\partial \ln f_y / \partial \ln y) = 1 - 2y \exp(-y) / [1 - \exp(-2y)]$  от относительной температуры  $1/y = 4T/3\Theta$  представлена на рис. 1. Видно, что при  $1/y > 2$  можно принять  $f_y \cong 1$ ,  $t_y \cong 0$ . При  $1/y < 0.4$  для  $f_y$  имеем линейную зависимость:  $f_y \cong 8T/3\Theta$ , а при  $1/y < 0.2$  имеем  $t_y \cong 1$ . Как показано в [5–9], для большинства веществ вплоть до температуры плавления  $T_m$  выполняется условие  $E_d \gg k_B T_m$ . Поэтому функцию (3) на всем температурном интервале от  $T = 0$  К и до  $T_m$  можно с хорошей точностью аппроксимировать формулой аррениусовского (этот термин применим только в том случае, если  $E_d$  не зависит от температуры) вида

$$x_d(\rho, T) \cong 2(E_d/\pi k_B T)^{1/2} \exp(-E_d/k_B T). \quad (5)$$

#### УЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ МЕЖАТОМНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТ МАССЫ ИЗОТОПА

Представим парное взаимодействие атомов в кристалле в виде потенциала Ми–Леннарда–Джонса [1–5]:  $\varphi(r) = [\epsilon/(b-a)][a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a]$ . Здесь  $\epsilon$  и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенци-

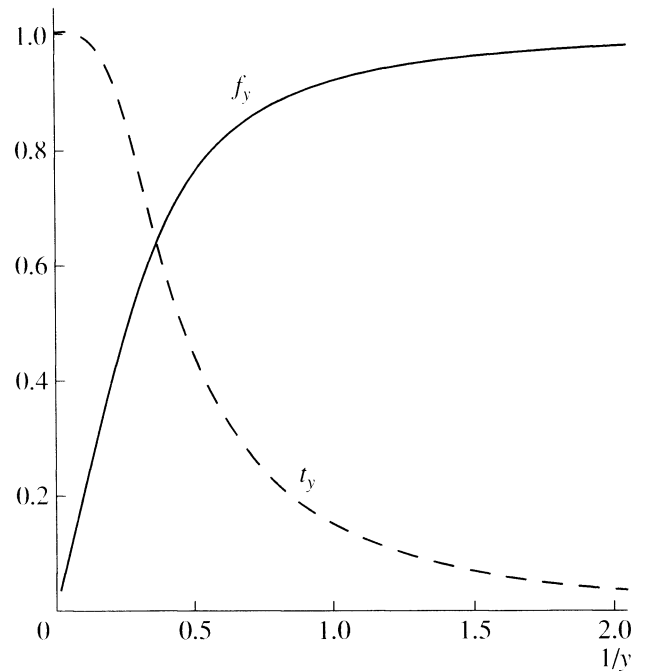


Рис. 1. Поведение функции  $f_y$  и ее логарифмической производной  $t_y$  в зависимости от приведенной температуры  $1/y = 4T/3\Theta$ .

альной ямы,  $b$  и  $a$  – параметры, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала.

В работе [4] было показано, что при энергии “нулевых колебаний”, много меньшей энергии межатомной связи, параметры  $b$  и  $a$  в кристалле можно считать независимыми от изотопного состава. Для  $\epsilon$  и  $r_0$ , а также для расстояния между центрами ближайших атомов и температуры Дебая получено

$$\epsilon^*(X) = (1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3,$$

$$c^*(X) \text{ или } r_0^*(X) = (1 - \Delta_C X), \quad \Theta^*(X) \cong \quad (6)$$

$$\cong [\epsilon^*/(r_0^*)^2 m^*]^{1/2} = [(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)/(1 + \Delta_m X)]^{1/2},$$

где величины  $\Delta_C$  и  $\Delta_B$  определяют изотопную зависимость межатомного расстояния и модуля упругости в линейном по величине  $X$  приближении:  $B^*(X) = 1 + \Delta_B X$ .

Используя (4), для энергии диффузионного процесса можно получить

$$E_d^*(X) \cong m^*(X) [c^*(X) \Theta^*(X)]^2 f_y^*(X). \quad (7)$$

Чтобы аналитически изучить функцию  $E_d^*(X)$  в области низких и высоких температур, для  $f_y^*(X)$  в соответствии с (4) можно принять

$$f_y^*(X) = f_y(X)/f_y(0) = \begin{cases} 1/\Theta^*(X) \text{ при низких температурах } (T \ll \Theta) \\ 1 \text{ при высоких температурах } (T \gg \Theta) \end{cases} = [\Theta^*(X)]^{-z}. \quad (8)$$

Здесь параметр  $z$  может принимать два значения:  $z = 1$  при  $T \ll \Theta$  и  $z = 0$  при  $T \gg \Theta$ .

Тогда из (6)–(8) для  $E_d^*(X)$  получим изотопную зависимость вида

$$E_d^*(X) \cong (m^*)^{z/2} (c^*)^{3-z/2} (B^*)^{1-z/2} \cong 1 + [\Delta_B - 3\Delta_C + (z/2)(\Delta_m - \Delta_B + \Delta_C)]X. \quad (9)$$

Отсюда видно, что энергия самодиффузии при высоких температурах не будет иметь изотопной зависимости (как это обычно и полагают при получении (1)) только при условии: или  $3\Delta_C = \Delta_B$ , или  $\Delta_C = \Delta_B = 0$ . Именно малость величин:  $\Delta_m$ ,  $\Delta_C$  и  $\Delta_B \ll 1$  обосновывает использование как в (9), так и в дальнейшем приближения вида  $(1 + \chi^k) \cong 1 + k\chi$ , при  $\chi \ll 1$ .

С учетом (2), (5) и (6) для изотопных зависимостей функций  $D_d$  и  $x_d$  имеем выражения

$$D_d^* = (m^*)^{-1/2} (c^*)^{5/2} (B^*)^{1/2} \cong 1 - (1/2)[\Delta_m + 5\Delta_C - \Delta_B]X,$$

$$x_d^* = (E_d^*) \exp\{-[E_d(0)/k_B T](E_d^* - 1)\}.$$

Здесь  $E_d(0)$  – энергии делокализации в изотопно-чистом кристалле, где  $X = 0$ .

Принимая во внимание, что  $(1/2)[\Delta_m + 5\Delta_C - \Delta_B] \ll 1$ , и используя приближения  $(1 + \chi^k) \cong 1 + k\chi$  и  $\ln(1 + k\chi) \cong k\chi$ , получим соотношения

$$\ln \Theta^* \cong -(1/2)[\Delta_m + \Delta_C - \Delta_B]X,$$

$$\ln D_d^* \cong -(1/2)[\Delta_m + 5\Delta_C - \Delta_B]X,$$

$$\ln E_\infty^* \cong [\Delta_B - 3\Delta_C]X,$$

$$\ln x_d^* \cong -[\Delta_B - 3\Delta_C + (z/2)(\Delta_m + \Delta_C - \Delta_B)] \times \{[E_d(0)/k_B T] - (1/2)\}X, \quad (10)$$

$$\ln D^* \cong -(1/2) \times [\Delta_m - 2\Delta_B + 8\Delta_C - (z/2)(\Delta_m + \Delta_C - \Delta_B)]X - [E_d(0)/k_B T][\Delta_B - 3\Delta_C + (z/2)(\Delta_m + \Delta_C - \Delta_B)]X.$$

Из последнего выражения следует

$$L_D(T) \cong -(1/\Delta_m)(\partial \ln D^*/\partial X) = 1/2 + R_D(T)/\Delta_m, \quad (11)$$

$$R_D(T) = [E_d(0)/k_B T][\Delta_B - 3\Delta_C + (z/2)(\Delta_m + \Delta_C - \Delta_B)] - [\Delta_B - 4\Delta_C + (z/4)(\Delta_m + \Delta_C - \Delta_B)].$$

В случае высоких (при  $z = 0$ ) и низких (при  $z = 1$ ) температур имеем

$$R_D(T \gg \Theta) = (E_\infty/k_B T)(\Delta_B - 3\Delta_C) - \Delta_B + 4\Delta_C, \quad (12)$$

$$R_D(0) = (M_d/2)(\Delta_m + \Delta_B - 5\Delta_C) - (1/4)(\Delta_m + 3\Delta_B - 15\Delta_C).$$

Здесь введен параметр  $M_d$ , представляющий собой предельное отношение [6]:

$$M_d = \lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (E_d/k_B T) = k_p^{-2/3} m(3c_0/4\pi\hbar)^2 k_B \Theta_0, \quad (13)$$

где  $\Theta_0$  и  $c_0$  – температура Дебая и расстояние между центрами ближайших атомов при  $T = 0$  К.

Легко показать, что  $M_d = [9/(8\pi k_p^{1/3})]^2 \Lambda^{-1}$ . Таким образом, функция  $x_d(0)$  определяет вероятность квантового туннелирования, которая пропорциональна  $\exp(-1/\Lambda)$ . Поэтому даже при  $T = 0$  К коэффициент самодиффузии отличен от нуля. Этот эффект обусловлен наличием у атомов “нулевых колебаний” и предсказывался еще в работе [10]. Отметим, что в “классическом пределе” (т.е. при  $\hbar \rightarrow 0$ ,  $\Lambda \rightarrow 0$  и  $M_d \rightarrow \infty$ ) из формул (2), (3), (5) и (13) следует:

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} D(T) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} D(0) = f_c (c_0/k_p^{1/3})^2 (k_B/4\pi)^{3/2} \lim_{\hbar \rightarrow 0} (\Theta_0 M_d^{1/2}/\hbar) \exp(-M_d) = 0. \quad (14)$$

Из (14) однозначно следует обусловленность процесса самодиффузии при  $T = 0$  К (как и наличие “нулевых колебаний”) квантовыми эффектами.

Рассчитанные по формулам (2), (4) и (10) при  $X = 1$  диффузионные параметры для алмаза и лития при вариации изотопного состава кристалла представлены в табл. 1. При проведении расчетов значения структурных констант принимались следующими: для алмаза  $k_p = 0.3401$ ,  $f_c = 0.5$ , для ОЦК лития  $k_p = 0.6802$ ,  $f_c = 0.72722$  [2, 3]. Для температур Дебая взяты низкотемпературные значения. Единица измерения энергии 1 эВ соответствует 11604 К.

#### РАСЧЕТЫ ДИФФУЗИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ АЛМАЗА И ОЦК ЛИТИЯ

В табл. 1 также представлены результаты расчетов температуры Дебая, множителя  $D_d$  и энергии самодиффузии при переходе от кристаллов с изотопами  $^{12}\text{C}$  или  $^7\text{Li}$  к кристаллам из  $^{13}\text{C}$  или  $^6\text{Li}$ . При этом в первой строке приводятся значения с учетом величин  $\Delta_m$ ,  $\Delta_C$  и  $\Delta_B$ , а во второй – при  $\Delta_C = \Delta_B = 0$ . Из табл. 1 видно, что  $D_d$  и  $E_\infty$  изменяются незначительно.

В работе [14] было показано, что глубина потенциала Ми–Леннарда–Джонса  $\epsilon$  для полупро-

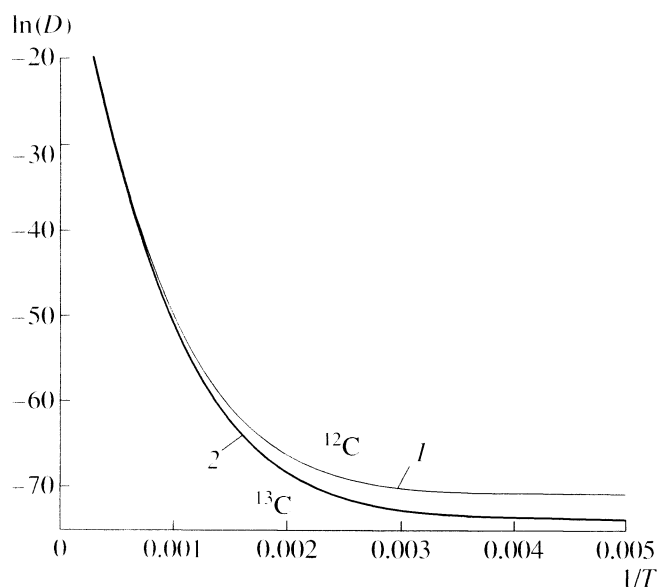
**Таблица 1.** Результаты расчета диффузионных параметров для алмаза и лития при вариации изотопного состава кристалла

Диффундирующий изотоп	$\Delta_C \times 10^4$	$\Delta_B \times 10^4$	$\ln \Theta^* \times 10^4$ (10)	$\ln D_d^* \times 10^4$ (10)	$\ln E_\infty^* \times 10^4$ (10)	$\Theta [^kA], K$	$\Theta [^{k+1}A], K$	$D_d [^kA] \times 10^3$ , см <sup>2</sup> /с (2)	$D_d [^{k+1}A] \times 10^3$ , см <sup>2</sup> /с (2)	$E_\infty [^kA]$ , эВ (4)	$E_\infty [^{k+1}A]$ , эВ (4)
<sup>13</sup> C в <sup>12</sup> C	1.5 [12]	15 [12]	-409.75	-412.75	10.5	2230	2140.47	2.842	2.727	11.085 эВ =	11.097
$\Delta_m = 0.0833$	0	0	-416.5	-416.5	0	<sup>12</sup> C [11]	2139.03	<sup>12</sup> C	2.726	= 128629 K	11.085
$c = 0.1544$ нм [11]											
<sup>7</sup> Li в <sup>6</sup> Li	5.0 [13]	200 [4]	-736	-746	185	370.27	344	1.659	1.540	0.3648	0.3716 эВ =
$\Delta_m = 0.1667$	0	0	-833.5	-833.5	0	373.90	<sup>7</sup> Li [11]	1.674	<sup>7</sup> Li	0.3716	= 4312.2 K
$c = 0.0.3023$ нм [11]											<sup>7</sup> Li

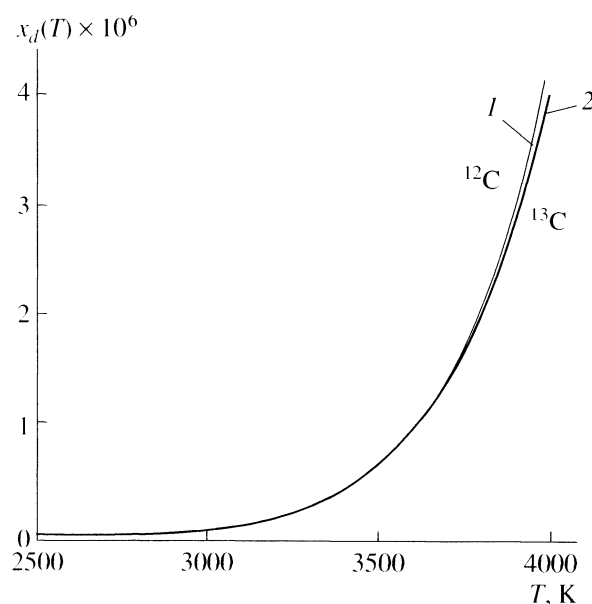
Примечание. Для температур Дебая взяты низкотемпературные значения. Единицы энергии: 1 эВ = 11604 К.

водниковых кристаллов (в отличие от металлов) существенно зависит от вида деформации (упругой или пластической), которой подвергается кристалл. Это обусловлено тем, что ковалентная связь состоит из двух звеньев: сильного и слабого, причем энергия слабого звена приблизительно вдвое меньше, чем сильного. Энергия всей межатомной связи равна  $\epsilon = \epsilon_s + \Delta\epsilon$ , где  $\epsilon_s/2 = L_0/k_n$  является энергией связи электрона с “чужим” ионом, т.е. одним из двух звеньев слабой связи;  $L_0$  – энергия сублимации при  $T = 0$  К,  $k_n$  – координационное число. Величина  $\Delta\epsilon/2 = \epsilon_s/2 + d$  – это энергия связи электрона со “своим” ионом или од-

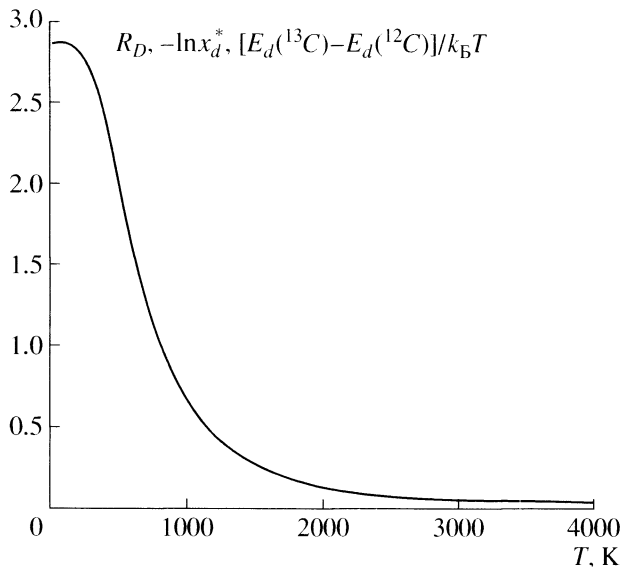
но из двух звеньев сильной связи (см. рис. 4 в [14]). При упругой (обратимой) деформации ковалентных кристаллов работают одновременно сильное и слабое звенья ковалентной связи и глубина потенциала равна  $\epsilon$ . При пластической (необратимой) деформации структуры кристалла рвутся только слабые звенья связи и глубина потенциала определяется величиной  $\epsilon_s$ . Именно поэтому из величины  $\epsilon_s$  рассчитываются такие (связанные с разрывом межатомных связей) параметры, как энергия сублимации  $L_0$ , поверхностная энергия и энергия активационных процессов (в частности, энергия самодиффузии). В общем случае изотоп-



**Рис. 2.** Зависимость логарифма коэффициента самодиффузии (в см<sup>2</sup>/с) для алмаза из изотопов <sup>12</sup>C – 1 и из <sup>13</sup>C – 2 от обратной температуры (в градусах Кельвина).



**Рис. 3.** Зависимость доли делокализованных атомов  $x_d(T)$  от температуры. 1 – расчет для изотопно-чистого кристалла из <sup>12</sup>C, 2 – для кристалла из <sup>13</sup>C.



**Рис. 4.** Зависимость функций  $R_D$ ,  $-\ln x_d^*$  и  $[E_d(^{13}\text{C}) - E_d(^{12}\text{C})]/k_B T$  для алмаза от температуры (в градусах Кельвина).

ные зависимости у функций  $\epsilon(X)$  и  $\epsilon_s(X)$  могут отличаться. В данной работе, как и в [4], функция  $\epsilon^*(X)$  для алмаза определялась по экспериментальной изотопной зависимости модуля упругости (см. (6)), т.е. фактически по  $\epsilon(X)$ . Изотопная зависимость  $\epsilon_s(X)$  должна определяться по экспериментальной изотопной зависимости энергии сублимации. Однако ввиду отсутствия такой информации для алмаза в данной работе предполагается, что  $\epsilon^*(X) = \epsilon_s^*(X)$ . Для металлов  $\Delta\epsilon = 0$ , т.е.

энергия, локализуя электрон у “своего” иона, отсутствует и данное равенство ( $\epsilon^*(X) = \epsilon_s^*(X)$ ) выполняется тождественно. Отметим, что рассчитанная при использовании  $\epsilon_s$  энергия делокализации хорошо согласуется с экспериментально определенной в области высоких температур энергией активации самодиффузии (см. результаты сравнения с экспериментом в работах [5, 14]).

В дальнейших расчетах для кристалла  $^7\text{Li}$  использовалось одно значение  $E_\infty$ , а для кристалла  $^{12}\text{C}$  – две величины энергии делокализации. Первое для  $^{12}\text{C}$  значение  $E_\infty$  в табл. 2 вычислялось через температуру Дебая, т.е. на основе функции  $\epsilon$ , а второе значение  $E_\infty/2.29$  получается при использовании величины  $\epsilon_s$ , поскольку для алмаза наблюдается соотношение  $\epsilon/\epsilon_s \cong 2.29$  [14].

Доля делокализованных атомов  $x_d(T_m)$  и коэффициент самодиффузии  $D(T_m)$  при высоких температурах ( $z = 0$ ) рассчитывались на основе взятой из опытов температуры плавления  $T_m$  для кристаллов  $^{12}\text{C}$  и  $^7\text{Li}$ . Результаты расчета диффузионных параметров по формулам (2), (4), (5), (10)–(12) для  $X = 1$  при вариации изотопного состава кристалла в области высоких ( $T \gg \Theta$ ,  $z = 0$ ) температур приведены в табл. 2. Значения структурных констант для алмаза принимались равными  $k_p = 0.3401$ ,  $f_c = 0.5$ , а для ОЦК лития –  $k_p = 0.6802$ ,  $f_c = 0.72722$  [2, 3]. Температура соответствовала температуре плавления [15].

Как видно из табл. 2, отличие  $x_d(T_m)$  и  $D(T_m)$  в кристаллах из разных изотопов незначительно, хотя величина  $L_D(T_m)$  при учете значений  $\Delta_C$  и  $\Delta_B$  заметно больше чем  $1/2$ , особенно для более лег-

**Таблица 2.** Результаты расчета изменения диффузионных параметров для алмаза и лития при вариации изотопного состава кристалла в области высоких ( $T \gg \Theta$ ,  $z = 0$ ) температур

Диффундирующий изотоп	$T_m$ , К [15]	$E_\infty/k_B T_m$ (4)	$\ln x_d^*(T_m)$ (10)	$\ln D^*(T_m)$ (10)	$R_D(T_m)$ (12)	$L_D(T_m)$ (11)	$x_d(T_m)^{k_A}$ (5)	$x_d(T_m)^{k+1A}$ (5)	$D(T_m)^{k_A}$ , $\text{см}^2/\text{с}$ (2)	$D(T_m)^{k+1A}$ , $\text{см}^2/\text{с}$ (2)
$^{13}\text{C}$ в $^{12}\text{C}$	4100	31.373*	-0.0324	-0.0737	0.032	0.885	$1.5 \times 10^{-13}$	$1.45 \times 10^{-13}$	$4.62 \times 10^{-16}$	$3.96 \times 10^{-16}$
	$^{12}\text{C}$	$^{12}\text{C}$	0	-0.0417	0	0.5	$^{12}\text{C}$	$1.5 \times 10^{-13}$	$^{12}\text{C}$	$4.08 \times 10^{-16}$
		13.700**	-0.0139	-0.0551	0.013	0.660	$4.69 \times 10^{-6}$	$4.62 \times 10^{-6}$	$1.33 \times 10^{-8}$	$1.26 \times 10^{-8}$
		$^{12}\text{C}$	0	-0.0417	0	0.5	$^{12}\text{C}$	$4.69 \times 10^{-6}$	$^{12}\text{C}$	$1.28 \times 10^{-8}$
$^7\text{Li}$ в $^6\text{Li}$	454	9.498*	-0.1665	-0.2411	0.158	1.446	$3.08 \times 10^{-4}$	$2.61 \times 10^{-4}$	$5.11 \times 10^{-7}$	$4.02 \times 10^{-7}$
	$^7\text{Li}$	$^7\text{Li}$	0	-0.0834	0	0.5	$^7\text{Li}$	$4.36 \times 10^{-7}$	$^7\text{Li}$	$^7\text{Li}$

\* Величина  $E_\infty$  рассчитана по температуре Дебая (см. табл. 1), т.е. по значению  $\epsilon$ .

\*\* Величина  $E_\infty/2.29$  для алмаза получается при использовании значения  $\epsilon_s = \epsilon/2.29$  [14]. Для лития  $\epsilon_s = \epsilon$ .

**Таблица 3.** Результаты расчета диффузионных параметров для алмаза и лития при вариации изотопного состава кристалла в области низких температур ( $T \ll \Theta, z = 1$ )

Диффундирующий изотоп	$M_d^{kA} (13)$	$M_d^{k+1A} (13)$	$x_d(0)^{kA} (5)$	$x_d(0)^{k+1A} (5)$	$\ln x_d^*(0)$	$D(0)^{kA} [\text{см}^2/\text{с}] (2)$	$D(0)^{k+1A} [\text{см}^2/\text{с}] (2)$	$\ln D^*(0)$	$R_D(0) (12)$	$L_D(0) (11)$
$^{13}\text{C}$ в $^{12}\text{C}$	153.82*	160.42	$2.2 \times 10^{-66}$	$3.06 \times 10^{-69}$	-6.581	$6.28 \times 10^{-69}$	$8.35 \times 10^{-72}$	-6.62	6.443	77.85
	$^{12}\text{C}$	160.36	$^{12}\text{C}$	$3.25 \times 10^{-69}$	-6.521	$^{12}\text{C}$	$8.87 \times 10^{-72}$	-6.56	6.386	77.16
	67.17**	70.05	$6.2 \times 10^{-29}$	$3.57 \times 10^{-30}$	-2.862	$1.77 \times 10^{-31}$	$9.72 \times 10^{-33}$	-2.90	2.801	34.13
	$^{12}\text{C}$	70.03	$^{12}\text{C}$	$3.66 \times 10^{-30}$	-2.836	$^{12}\text{C}$	$9.98 \times 10^{-33}$	-2.88	2.777	33.83
$^7\text{Li}$ в $^6\text{Li}$	30.49	33.42*	$3.6 \times 10^{-13}$	$2 \times 10^{-14}$	-2.895	$5.94 \times 10^{-16}$	$3.05 \times 10^{-17}$	-2.97	2.753	17.02
	30.76	$^7\text{Li}$	$2.8 \times 10^{-13}$	$^7\text{Li}$	-2.632	$4.61 \times 10^{-16}$	$^7\text{Li}$	-2.71	2.522	15.63

\* Величина  $M_d$  рассчитана по температуре Дебая (см. табл. 1), т.е. по значению  $\epsilon$ .  
 \*\* Величина  $M_d/2.29$  для алмаза получается при использовании значения  $\epsilon_s = \epsilon/2.29$  [14]. Для лития  $\epsilon_s = \epsilon$ .

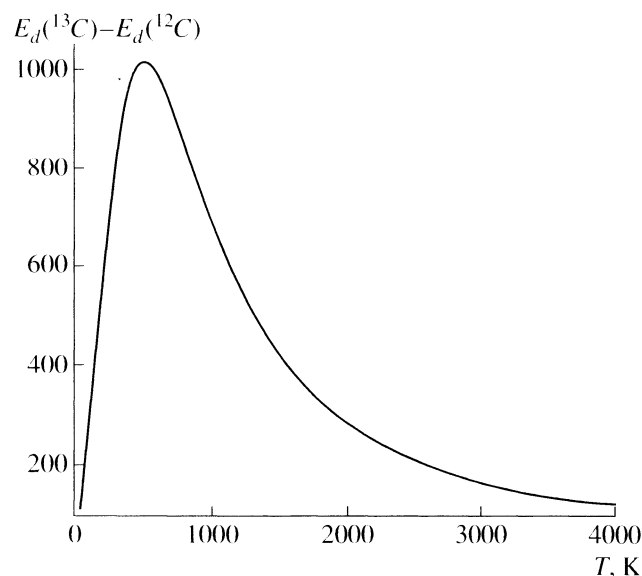
кого лития. Так как с ростом температуры или давления наблюдается уменьшение величин  $\Delta_C$  и  $\Delta_B$  [12, 16, 17], значение  $L_D(T_m)$  будет еще ближе к 1/2.

Отметим, что в области высоких температур величины температур Дебая  $\Theta_\infty$  отличаются от низкотемпературных значений  $\Theta_0$  из [11], которые приведены в табл. 1. Для алмаза  $^{12}\text{C}$  имеем  $\Theta_\infty = 1860 \text{ K}$  [12, 18] и  $\Theta_\infty/\Theta_0 = 0.834$ , а для  $^7\text{Li}$ :  $\Theta_\infty = 448 \text{ K}$  [19] и  $\Theta_\infty/\Theta_0 = 1.3$ . Поэтому для области высоких температур энергия делокализации для  $^{12}\text{C}$  будет в 0.7 раза меньше, а для  $^7\text{Li}$  в 1.7 раза больше тех величин, которые рассчитаны исходя из значений  $\Theta_0$  и представлены в табл. 1. Таким образом, для алмаза из изотопов  $^{12}\text{C}$  при использовании  $\Theta_\infty$  получаются следующие значения энергии делокализации:  $E_\infty = 7.76 \text{ эВ}$  (при использовании величины  $\epsilon$ ) и  $3.39 \text{ эВ}$  (при  $\epsilon_s = \epsilon/2.29$  [14]), а для ОЦК кристалла из  $^7\text{Li} - E_\infty = 0.63 \text{ эВ}$ . Приведем для сравнения экспериментальные значения энергии активации самодиффузии в области высоких температур [3]:  $Q_d = 7.07 \text{ эВ}$  – для графита и  $Q_d = 0.57 \text{ эВ}$  – для лития. Для алмаза экспериментальные данные по  $Q_d$  нам неизвестны, а теоретические оценки энергии активации самодиффузии изменяются в интервале 3.45–5.17 эВ [14], 6.96 эВ [20]. В данной работе с целью изучения изотопной зависимости параметров диффузии используем низкотемпературные значения температур Дебая и следующие из них значения  $E_\infty$ , которые представлены в табл. 1.

В области низких температур поведение функций  $x_d(T)$  и  $D(T)$  в зависимости от изотопного состава кардинально отличается от того, что наблюдается при высоких температурах. Результаты расчета диффузионных параметров по формулам (2),

(5), (11)–(13) при вариации изотопного состава кристалла в области низких температур ( $T \ll \Theta, z = 1$ ) показаны в табл. 3. Значения структурных констант оставались такими же, что и для случая высоких температур. Значение температуры принималось равным 0 К.

Как видно из табл. 3, для алмаза коэффициенты самодиффузии  $D(0)^{kA}$  и  $D(0)^{k+1A}$  различаются на три порядка, если использовать при расчете  $E_\infty$  величину  $\epsilon$ , либо на один порядок при  $\epsilon_s = \epsilon/2.29$  [14]. Отметим, что для ОЦК лития эти коэффициенты отличаются на порядок. При этом



**Рис. 5.** Зависимость разности  $E_d(^{13}\text{C}) - E_d(^{12}\text{C})$  для алмаза от температуры (в градусах Кельвина).

$L_D(T_m)$  как при учете, так и без учета  $\Delta_C$  и  $\Delta_B$  существенно превышает значение 1/2, например для алмаза в 155 раз при  $\epsilon$  или 68 раз при  $\epsilon_s = \epsilon/2.29$ , а для лития в 31–34 раза.

### О ПРЕДЕЛАХ ПРИМЕНИМОСТИ ЗАКОНА АРРЕНИУСА

Как видно из табл. 2 и 3, при использовании в расчетах для алмаза величины  $\epsilon_s = \epsilon/2.29$  диффузионные параметры получаются более реальными. Поэтому представленные на рис. 2–5 температурные зависимости рассчитывались по значению  $E_\infty/2.29$ , соответствующему глубине потенциала  $\epsilon_s$ .

При получении всех нижеприведенных результатов  $\epsilon_s = \epsilon/2.29$ ,  $\Delta_C$  и  $\Delta_B$  определялись из табл. 1, а температура Дебая равнялась  $\Theta(^{12}\text{C}, T = 0 \text{ K}) = 2230 \text{ K}$  [11]. На рис. 2 представлено изменение логарифма коэффициента самодиффузии от обратной температуры. Именно с помощью зависимости  $\ln(D) \sim 1/T$  определяются как энергия активации самодиффузии  $Q_d$ , так и предэкспоненциальный множитель  $D_0$  в законе Аррениуса [1–3]

$$D(T) = D_0 \exp(-Q_d/k_B T). \quad (15)$$

При таком вычислении  $D_0$  и  $Q_d$  предполагается, что значения  $D_0$  и  $Q_d$  не зависят от температуры, что, в частности, подтверждается показанной на рис. 2 зависимостью  $\ln(D)$  от  $1/T$  при высоких температурах. Из рис. 1 и 2 можно сделать вывод о справедливости закона Аррениуса при  $1/y > 0.8$  или при  $T > 0.6\Theta$ . Таким образом, закон Аррениуса для алмаза будет выполняться при  $T > 1338 \text{ K}$  (т.е. на рис. 2 при  $1/T < 0.00075$ ), а для лития – при  $T > 206 \text{ K}$ . Если учесть, что для алмаза  $\Theta_\infty/\Theta_0 = 0.834$ , а для лития  $\Theta_\infty/\Theta_0 = 1.3$ , то для области справедливости закона Аррениуса имеем  $T > 1116 \text{ K}$  для алмаза и  $T > 268 \text{ K}$  для лития.

Как видно из рис. 1 и 2, при  $1/y < 0.2$  или при  $T < 0.15\Theta$  коэффициент самодиффузии не зависит от температуры и определяется квантовыми закономерностями. Для алмаза такая закономерность будет наблюдаться при  $T < 333 \text{ K}$  (т.е. при  $1/T > 0.003$ ), а для лития – при  $T < 52 \text{ K}$ .

На рис. 3 для алмаза показана зависимость доли делокализованных атомов  $x_d(T)$  (см. соотношение (3)) от температуры. Из рис. 3 следует, что существенные изменения  $x_d(T)$  начинаются при высоких температурах  $T > 2750 \text{ K}$ , т.е. при  $T/\Theta > 1.23$ . Поэтому измерения зависимости  $D(T)$  проще осуществлять в этой области температур (для Li при  $T > 423 \text{ K}$ ).

Физический смысл функции  $R_D(T)$  из (11) и (12) можно выявить из следующего соотношения, которое справедливо при  $X \ll 1$ :

$$D^*(X) \cong 1 + (\partial \ln D^*/\partial X)_{X=0} X = 1 - \Delta_D X. \quad (16)$$

Здесь коэффициент  $\Delta_D$ , определяющий изотопное смещение относительного коэффициента самодиффузии с ростом  $X$  (доли тяжелого изотопа), равен  $\Delta_D = \Delta_m L_D(T) = (\Delta_m/2) + R_D(T)$ . При этом очевидно, что первое слагаемое от температуры не зависит, а второе  $R_D(T)$  существенно зависит от температуры, уменьшаясь с ростом  $T$  от значения  $R_D(T = 0 \text{ K}) \gg 1$  до нуля при  $T \rightarrow \infty$  (см. табл. 2, 3 и рис. 4). Очевидно, что множитель  $D^*(X) \cong 1 - \Delta_D X$  необходимо учитывать при определении коэффициента самодиффузии с помощью методов, основанных на использовании радиоактивных изотопов, особенно в области низких температур, где закон Аррениуса не справедлив. Например, при данной температуре  $T$  коэффициент диффузии тяжелого радиоактивного изотопа в кристалле легкого изотопа равен  $D(X, T)$ . Тогда коэффициент самодиффузии в чистом кристалле из легких изотопов будет определяться из соотношения  $D(0, T) \cong D(X, T) \{1 + [(\Delta_m/2) + R_D(T)]X\}$ . Таким образом, если в области высоких температур еще можно принять  $D(0, T) \cong D(X, T)$ , то при низких температурах второе слагаемое с  $R_D(T)$  необходимо учитывать.

Используя (10) и (11), можно получить взаимосвязь функций, которые представлены на рис. 4:

$$\begin{aligned} R_D(T) &= -\ln x_d^*(T) - (1/2)(\Delta_B - 5\Delta_C), \\ -\ln x_d^*(T) &= \{[E_d(X=1) - E_d(0)]/k_B T\} - \\ &- (1/2)[\Delta_B - 3\Delta_C + (z/2)(\Delta_m + \Delta_C - \Delta_B)], \quad (17) \\ [E_d(X=1) - E_d(0)]/k_B T &= \\ &= [E_d(0)/k_B T][\Delta_B - 3\Delta_C + (z/2)(\Delta_m + \Delta_C - \Delta_B)]. \end{aligned}$$

Из первого соотношения (17) видно, что  $R_D(T) \leq -\ln x_d^*(T)$ , причем знак равенства соблюдается только при выполнении какого-либо из двух условий: или  $\Delta_C - 5\Delta_B = 0$ , или  $\Delta_C = \Delta_B = 0$ . Тогда в области высоких температур  $R_D(T_m) = -\ln x_d^*(T_m) = 0$  (см. табл. 2), а при низких температурах:  $-\ln x_d^*(0) \cong R_D(0) \gg 0$ . Фактически величина  $-\ln x_d^*(0)$  лежит между двумя предельными значениями  $R_D(0, X=0)$  и  $R_D(0, X=1)$ , которые очень близки. В табл. 3  $R_D(0, X=0)$  несколько меньше (на ~4%), чем  $R_D(0, X=1) = 2.896$  (при  $\epsilon_s = \epsilon/2.29$ ).

Из второго выражения (17) следует неравенство:  $-\ln x_d^*(T) \leq [E_d(X=1) - E_d(0)]/k_B T$ , причем знак равенства соответствует только области высоких температур, когда выполняется какое-либо из двух условий:  $\Delta_B - 3\Delta_C = 0$  или  $\Delta_C = \Delta_B = 0$ . Именно при соблюдении этих условий в области высоких температур будет справедлив закон Аррениуса в виде (15), а энергия делокализации  $E_d$  не будет зависеть от массы атома (см. (10)). Исходя из



вышеприведенных положений, анализ соотношений (17) позволяет сделать вывод о причине одинаковой температурной зависимости  $R_D(T)$ ,  $-\ln x_d^*(T)$  и  $[E_d(^{13}\text{C}) - E_d(^{12}\text{C})]/k_B T$  (на рис. 4 они сливаются при выбранном масштабе в одну кривую).

На рис. 5 показана температурная зависимость разности энергий делокализации атома в кристаллах алмаза из тяжелого и легкого изотопов углерода  $E_d(X=1) - E_d(0)$ . Максимум наблюдается при  $T \cong 520$  К (т.е. при  $T/\Theta \cong 0.233$ ) и  $E_d(^{13}\text{C}) - E_d(^{12}\text{C}) \cong 1015$  К = 0.09 эВ. Наличие максимума объясняется наибольшим уменьшением при  $T \cong 520$  К энергии делокализации легких изотопов при снижении  $T$ . Но величина максимума разности энергий делокализации в изотопно-чистых кристаллах  $E_d(X=1) - E_d(0)$  относительно мала: ~2% от значения  $E_{\infty}[^{12}\text{C}] = 4.84$  эВ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Так как при повышении концентрации тяжелого изотопа координата минимума потенциала Ми-Леннарда-Джонса  $r_0^*(X)$  убывает, а глубина минимума  $\varepsilon^*(X)$  возрастает, то при увеличении  $X$  наблюдается рост энергии делокализации  $E_d^*(X)$ , а также функций  $L_D(X)$  и  $R_D(X)$ . Но температура Дебая  $\Theta^*(X)$ , коэффициенты самодиффузии  $D^*(X)$  и  $D_d^*(X)$ ,  $x_d^*(X)$  с ростом  $X$  убывают.

Если модуль упругости и параметр решетки не зависят от изотопного состава кристалла (т.е. при  $\Delta_B = \Delta_C = 0$ ), то должны выполняться равенства

$$\ln \Theta^* = \ln D_d^* = \ln D^*(T \gg \Theta) = -(\Delta_m/2)X,$$

$$\ln E_d^*(T \gg \Theta) = R_D(T \gg \Theta) = -\ln x_d^*(T \gg \Theta) = 0,$$

$$L_D(T \gg \Theta) \cong -(\partial \ln D^*/\partial m^*) = 1/2,$$

а при зависимости от изотопного состава, когда  $\Delta_B > 5\Delta_C > 0$ , справедливы следующие неравенства:

$$\ln \Theta^* < \ln D_d^* < -(\Delta_m/2)X, \quad \ln D^*(T) \ll -(\Delta_m/2)X,$$

$$0 < \ln E_d^*(T) \ll R_D(T) < -\ln x_d^*(T),$$

$$L_D(T) \cong -(\partial \ln D^*/\partial m^*) > 1/2.$$

Закон Аррениуса (15) выполняется при условии  $T > 0.6\Theta$ , например для алмаза при  $T > 1116-1338$  К, а для лития при  $T > 206-268$  К. Однако чем ближе температура к абсолютному нулю, тем больше отклонение от закона Аррениуса. При этом для кристалла из легкого изотопа это отклонение начинается при более высоких температурах.

При  $T < 0.15\Theta$  коэффициент самодиффузии в кристалле не зависит от температуры и определяется квантовыми закономерностями. Для алмаза

эта закономерность будет наблюдаться при  $T < 333$  К, а для лития – при  $T < 52$  К.

При высоких температурах коэффициенты самодиффузии в изотопно-чистых кристаллах из легкого и тяжелого изотопов различаются незначительно ( $\ln D^*(T \gg \Theta) = -\Delta_m/2$ ), а при низких температурах данная разница очень существенна, например, для алмаза это отличие может составлять три порядка, а для ОЦК лития – порядок.

Функция  $R_D(T)$ , входящая в определение коэффициента, характеризующего изотопное смещение относительного коэффициента самодиффузии  $\Delta_D = (\Delta_m/2) + R_D(T)$ , существенно зависит от температуры, увеличиваясь от нуля при  $T \gg \Theta$  до значения много больше единицы при  $T = 0$  К, а именно  $R_D(0) \cong [(M_d - 0.5)/2](\Delta_m + \Delta_B - 5\Delta_C)$ .

Множитель  $D^*(X) \cong 1 - \Delta_D X$  необходимо учитывать при определении коэффициента самодиффузии методами, основанными на использовании радиоактивных изотопов, особенно в области низких температур, где закон Аррениуса не выполняется.

В соответствии с (16) чем больше в кристалле тяжелых изотопов, тем меньше дефектов в его объеме и на поверхности при одинаковых значениях температуры. Поэтому с ростом  $X$  поверхность кристалла становится более гладкой и менее подвижной, а следовательно, и менее химически активной. Наиболее заметно данный эффект должен проявляться при  $T \approx 0$  К.

Критерий, полученный в работах [21, 22], определяет, что величина коэффициента самодиффузии, при котором начинается кристаллизация, есть величина постоянная, зависящая от структуры кристалла. Так как  $D^{[k+1]A} < D^{[k]A}$ , то при кристаллизации с большей вероятностью должны образовываться нанокристаллы из тяжелых изотопов. Поэтому образующиеся из смеси разных изотопов нанокристаллы должны быть обогащены тяжелым изотопом по сравнению с исходной фазой. Именно это и было экспериментально выявлено в работе [23] при осаждении алмазов в процессе высокотемпературного разложения углеводородов. Этот же факт был обнаружен в работе [24] при экспериментальном изучении изотопного состава конденсатов неона с числом атомов от 4 до 22. Кластеры неона содержали изотопов  $^{22}\text{Ne}$  заметно больше (~12.5%), чем исходная газовая фаза натурального изотопного состава, где  $^{22}\text{Ne}$  составлял ~8.7%.

Автор благодарит А.Д. Филенко, К.Н. Магомедова и З.М. Сурхаеву за полезные дискуссии и всестороннюю помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения ЭММПУ РАН (контракт № ИПГ-06-ОЭ) и РФФИ (грант № 05-08-33468а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герцикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М.: ГИФМЛ, 1960. 564 с.
2. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах: Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 278 с. (Manning J.R. Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals. Toronto: D. Van Nostrand Comp., 1968.)
3. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
4. Магомедов М.Н. Об изменении свойств алмаза при вариации изотопного состава углерода // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 9. С. 50.
5. Магомедов М.Н. О термодинамических параметрах самодиффузии // Физика металлов и металловедение. 1995. Т. 80. № 4. С. 36.
6. Магомедов М.Н. О вычислении энергии активации самодиффузии в объеме простого вещества // Физика металлов и металловедение. 1992. № 10. С. 13.
7. Магомедов М.Н. Об энергии активации самодиффузии // ТВТ. 1993. Т. 31. № 5. С. 731.
8. Магомедов М.Н. Об изменении координационного числа при плавлении и в жидкой фазе // ТВТ. 2001. Т. 39. № 4. С. 559.
9. Магомедов М.Н. О роли вакансий в процессе самодиффузии при низких температурах // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 10. С. 64.
10. Андреев А.Ф., Лифшиц И.М. Квантовая теория дефектов в кристаллах // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. № 6. С. 2057.
11. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: Пер. с англ. М.: Наука, 1978. 792 с. (Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics. 5th ed. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1976.)
12. Плеханов В.Г. Изотопические эффекты в динамике решетки // УФН. 2003. Т. 173. № 7. С. 711.
13. Громницкая Е.Л., Стальгорова О.В., Стишов С.М. Уравнение состояния и упругие свойства лития: изотопические эффекты // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. № 1. С. 36.
14. Магомедов М.Н. Об энергии межатомного взаимодействия для кристаллов из элементов подгруппы углерода // ТВТ. 2005. Т. 43. № 2. С. 202.
15. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. шк., 1976. 296 с.
16. Стишов С.М. Квантовые эффекты в конденсированных телах при высоких давлениях // УФН. 2001. Т. 171. № 3. С. 229.
17. Herrero C.P. Isotopic Effect in the Lattice Parameter of Rare-Gas Solids // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. № 3. P. 475.
18. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. шк., 1968. 487 с.
19. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Спр. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
20. De' Munari G.M., Gabba L., Giusiano F., Mambriani G. Migration Energy of Vacancies in Semiconductors // Phys. Status Solidi. (a). 1976. V. 34. № 2. P. 455.
21. Adams J.P., Stratt R.M. Instantaneous Normal Mode Analysis as a Probe of Cluster Dynamics // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 2. P. 1332.
22. Магомедов М.Н. Об изменении вакансионных и диффузионных параметров при плавлении металлов // Металлы. 2001. № 6. С. 27.
23. Дерягин Б.Ф., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977.
24. Scheier P., Mark T.D. Isotope Enrichment in Ne Clusters // J. Chemical Physics. 1987. V. 87. № 9. P. 5238.