

## К ВОПРОСУ ОБ ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ

*Н. П. Кобелев<sup>а</sup>, В. А. Хоник<sup>б\*</sup>*

<sup>а</sup> *Институт физики твердого тела Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

<sup>б</sup> *Воронежский государственный педагогический университет  
394043, Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию 25 октября 2017 г.

Стандартный способ определения энтальпии  $H$  и энтропии  $S$  формирования точечных дефектов в кристаллах состоит в применении уравнения Аррениуса для концентрации дефектов. Показано, что формальное использование такого метода дает эффективные (кажущиеся) значения этих величин, которые оказываются существенно завышенными. Основная физическая причина этого состоит в зависимости энтальпии формирования дефектов от температуры, которая контролируется температурной зависимостью упругих модулей. Мы выполнили оценку «истинных» значений  $H$  и  $S$  для алюминия на основе экспериментальных данных с учетом температурной зависимости энтальпии образования, обусловленной температурной зависимостью упругих модулей. Знание «истинных» активационных параметров необходимо для корректного расчета концентрации дефектов и представляет, таким образом, проблему особой важности для различных фундаментальных и прикладных вопросов физики конденсированного состояния и химии.

DOI: 10.7868/S0044451018030070

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Собственные равновесные точечные дефекты — вакансии и междоузлия — играют важную роль в формировании физических свойств кристаллических материалов. В частности, это связано с фундаментальным явлением плавления. Понимание того, что плавление может быть связано с термоактивированной генерацией точечных дефектов кристаллической решетки, было достигнуто давно [1–3]. Между тем, детальный механизм этого явления остается предметом многочисленных дискуссий и какое-либо общепринятое представление о природе дефектов, вовлеченных в плавление, и их взаимодействиях до сих пор отсутствует [4]. В 1992 г. Гранато [5] предложил междоузельную теорию, которая предполагает, что дефектами, ответственными за плавление, являются междоузлия в гантельной (расщепленной) конфигурации. Хотя впоследствии было установлено, что эта теория дает качественные и количественные объяснения значительного числа важных явлений, наблюдающих-

ся в жидкостях и стеклах [6–8], она не получила какого-либо широкого признания. Одна из причин этого состоит в широко распространенном убеждении, что концентрация равновесных гантельных междоузлий (interstitialcies) пренебрежимо мала даже вблизи температуры плавления  $T_m$  [9]. Однако недавние экспериментальные исследования, выполненные на монокристаллическом алюминии [10] и поликристаллическом индии [11], дают убедительные доказательства того, что концентрация междоузлий начинает быстро увеличиваться при приближении к точке плавления и становится сравнимой с концентрацией вакансий в районе  $T_m$ , в соответствии с теорией Гранато. Было показано, что это происходит благодаря как высокой энтропии формирования расщепленных междоузлий, так и уменьшению энтальпии их формирования с температурой вблизи  $T_m$ , которое создает выраженный дополнительный эффект снижения модуля сдвига [10]. С другой стороны, повышение концентрации междоузлий проявляется также в нелинейном росте теплоемкости алюминия при высоких температурах [12]. Такой рост характерен для многих металлов, но его происхождение до сих пор считается неясным [13].

\* E-mail: v.a.khonik@vspsu.ac.ru

При сравнении с теорией Гранато было отмечено, что если энтальпия формирования дефекта является температурно-зависимой, то стандартная оценка ее величины, основанная на формуле Аррениуса, приводит к существенно завышенным значениям [10]. В настоящей работе мы показали, что формальное использование уравнения Аррениуса в случае температурно-зависимой энтальпии формирования ведет также и к значительному завышению энтропии формирования и появлению ее кажущейся температурной зависимости. Мы предлагаем метод оценки «истинного» значения энтропии формирования, который учитывает температурную зависимость энтальпии формирования, связанную с температурной зависимостью упругих модулей.

Следует подчеркнуть, что знание «истинных» активационных параметров — энтальпии формирования  $H$  и энтропии формирования  $S$  — необходимо для правильной оценки концентрации точечных дефектов при использовании уравнения Аррениуса,

$$c = \exp(S/k_B) \exp(-H/k_B T)$$

( $k_B$  — постоянная Больцмана), расчетов самодиффузии, гетеродиффузии и т. п. Эти вопросы имеют жизненно важное значение для различных фундаментальных и прикладных задач физики конденсированного состояния и химии. Кроме того, концентрация точечных дефектов при высоких гомологических температурах имеет прямую связь с проблемой плавления.

## 2. ТЕОРИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Одним из основных постулатов теории Гранато является утверждение о том, что энтальпия формирования междоузлия  $H_i$  пропорциональна модулю сдвига  $G$ , т. е.  $H_i = \alpha G \Omega$ , где безразмерный параметр  $\alpha$  близок к единице, а  $\Omega$  — объем, приходящийся на атом [5] (в действительности, эта идея впервые была давно предложена Вертом и Зинером, которые считали, что изменение свободной энергии Гиббса междоузлия пропорционально изменению модуля сдвига [14, 15]). Происхождение этой формулы легко понять, если разложить внутреннюю энергию  $U$  (на единицу массы) системы, содержащей точечные дефекты, в ряд по степеням упругой деформации, вызываемой дефектами. Для изотропного тела это разложение может быть записано как [16]

$$\rho U = \rho U_0 + \frac{1}{2} I_1^2 \left( \lambda + \frac{2}{3} \mu \right) + I_2 \mu + \dots, \quad (1)$$

где  $U_0$  — внутренняя энергия из бездефектного материала,  $\rho$  — плотность,  $\lambda$  и  $\mu$  — константы Ламе,

$$I_1^2 = \frac{\int \varepsilon_{ii}^2 dV}{V}, \quad I_2 = \frac{\int \left( \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ji} - \frac{1}{3} \varepsilon_{ii}^2 \right) dV}{V}$$

— инварианты деформационного поля дефектов, а  $\varepsilon_{ij}$  — тензор деформации, создаваемой дефектами. Для анизотропного тела разложение является более сложным, но основная идея остается той же. Для малой концентрации дефектов формулу (1) можно переписать как

$$\rho \Delta U = \rho(U - U_0) = \alpha_2 \left( \frac{\lambda}{2} + \frac{\mu}{3} \right) c + \alpha \mu c + \dots, \quad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{\partial I_2}{\partial c} = \frac{N \partial I_2}{\partial n} = \frac{\partial \int \left( \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ji} - \frac{1}{3} \varepsilon_{ii}^2 \right) dV}{\Omega \partial n},$$

$$\alpha_2 = \frac{\partial I_1^2}{\partial c} = \frac{N \partial I_1^2}{\partial n},$$

$N$  — число атомов, а  $n$  — количество дефектов в объеме  $V$ . Тогда, пренебрегая первым слагаемым в разложении (2) (т. е. игнорируя вклад дилатационной компоненты во внутреннюю энергию, как аргументируется в [16]), приходим к выводу о том, что приведенная выше формула Гранато на самом деле постулирует равенство энтальпии формирования междоузлия энергии поля упругих сдвиговых деформаций  $\varepsilon_{ij}^d$  дефекта, т. е.

$$H_i = \mu \Omega \frac{\int \left[ \varepsilon_{ij}^d \varepsilon_{ji}^d - \frac{(\varepsilon_{ii}^d)^2}{3} \right] dV}{\Omega} = \mu \int \left[ \varepsilon_{ij}^d \varepsilon_{ji}^d - \frac{(\varepsilon_{ii}^d)^2}{3} \right] dV,$$

где  $\mu = G$  — модуль сдвига.

Хотя соотношение Гранато для энтальпии формирования междоузлия  $H_i$  не является абсолютно точным, он показал, что, например, для меди оно выполняется с точностью около 3% [5]. Важный вывод, который следует из этой формулы, заключается в следующем. Поскольку модуль сдвига зависит от температуры, оценка энтальпии формирования дефекта  $H_i$  из температурной зависимости концентрации дефектов на основе стандартного соотношения Аррениуса,

$$\ln c_i = -\frac{H_i - T S_i}{k_B T}, \quad (3)$$

где  $c_i$  — концентрация междоузлий, а  $S_i$  — энтропия формирования междоузлия (которая равна изменению колебательной энтропии кристалла при создании дефекта и не включает в себя конфигурационную компоненту), приводит к завышенным значениям энтальпии формирования [10]. Действительно, если  $H_i$  не зависит от температуры, то это соотношение дает

$$H_i = -\frac{\partial(\ln c_i)}{\partial(1/k_B T)}. \quad (4)$$

Однако если энтальпия формирования зависит от температуры, то использование соотношения Аррениуса (3) приводит к эффективной (кажущейся) энтальпии формирования,

$$\begin{aligned} -\frac{\partial(\ln c_i)}{\partial(1/k_B T)} &= H_i^{eff} = H_i + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial H_i}{\partial(1/k_B T)} = \\ &= H_i \left[ 1 + \frac{1}{T} \frac{\partial(\ln G)}{\partial(1/T)} \right], \quad (5) \end{aligned}$$

которая значительно больше «истинной» энтальпии формирования  $H_i$  [10]. Было показано [10], что в то время как величина  $H_i$  согласно температурной зависимости модуля сдвига должна уменьшаться примерно в два раза при повышении температуры от 0 К до  $T_m$ , величина  $H_i^{eff}$ , определяемая уравнением (5), почти не зависит от температуры и оказывается близкой к  $H_i$  при  $T = 0$ . Кроме того, важен еще один момент, который не был установлен в работе [10]. Если  $H_i$  зависит от температуры, то соотношение Аррениуса (3) приводит также к завышению энтропии формирования дефекта  $S_i$ . Действительно, если считать, что  $S_i$  не зависит от температуры, то формула Аррениуса приводит к некоторой эффективной (кажущейся) энтропии  $S_i^{eff}$ , которая отличается от  $S_i$ , т. е.

$$\begin{aligned} S_i^{eff} &= \frac{\partial(k_B T \ln c_i)}{\partial T} = S_i - H_i \frac{\partial \ln G}{\partial T} = \\ &= S_i - \frac{H_i(T=0)}{G(T=0)} \frac{\partial G}{\partial T}. \quad (6) \end{aligned}$$

Анализ этого выражения показывает, что в диапазоне от дебаевской температуры до температур, близких к температуре плавления,  $S_i^{eff}$  отличается от  $S_i$  на некоторую величину, которая близка к константе, как показано ниже.

На рис. 1 представлена температурная зависимость концентрации гантельных междоузлий в алюминии, полученная экспериментально [10] и рассчитанная с помощью формулы

$$\ln c_i(T) = \frac{S_i}{k_B} - \frac{H_i(T=0)}{k_B T G(T=0)} G(T). \quad (7)$$

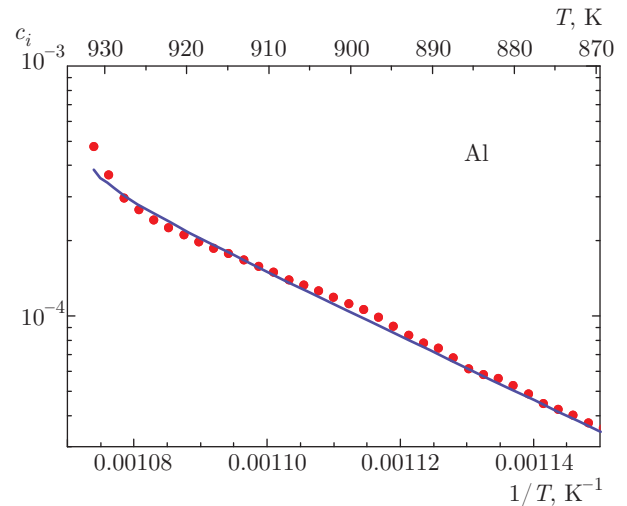


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации гантельных междоузлий в алюминии, полученная экспериментально [10] (точки) и рассчитанная по уравнению (7) (сплошная линия)

В этой формуле величина  $H_i(T=0)$  была взята равной 2.27 эВ [10], в то время как температурно-зависимый модуль сдвига  $G$  был принят равным модулю упругости  $C_{44}(T)$  [10]. Величина  $S_i/k_B$  интерпретировалась как подгоночный параметр. Методом последовательных приближений было установлено, что наилучшему совпадению соответствует  $S_i/k_B = 7.13$ .

Рисунок 1 показывает, что кривая  $\ln c_i(T^{-1})$ , полученная таким образом, дает хорошую аппроксимацию экспериментальных данных. В то же время, это значение  $S_i/k_B$  существенно меньше, чем эффективная энтропия формирования  $S_i^{eff}/k_B = 22$ , полученная в работе [10], но достаточно близка к оценке энтропии формирования междоузлия  $S_i/k_B \approx 5-10$ , полученной Гранато для меди [5, 7]. На рис. 2 показаны температурные зависимости величин  $H_i^{eff}$ ,  $H_i$ ,  $S_i^{eff}$  и  $S_i$  для алюминия, рассчитанные с учетом температурной зависимости модуля сдвига. Видно, что эффективные (кажущиеся) значения этих величин в зависимости от температуры примерно от 1.3 до 3 раз больше соответствующих «истинных» значений. Такую большую разницу необходимо учитывать при расчете концентрации дефектов.

Следует также обратить внимание на резкое увеличение  $H_i^{eff}$  и  $S_i^{eff}$  при приближении к температуре плавления. Это связано с производной  $dG/dT$  в уравнениях (5) и (6). Абсолютное значение этой производной быстро увеличивается выше  $T = 900$  К [10], отражая тот факт, что концентрация междоузлий демонстрирует увеличивающуюся скорость рос-

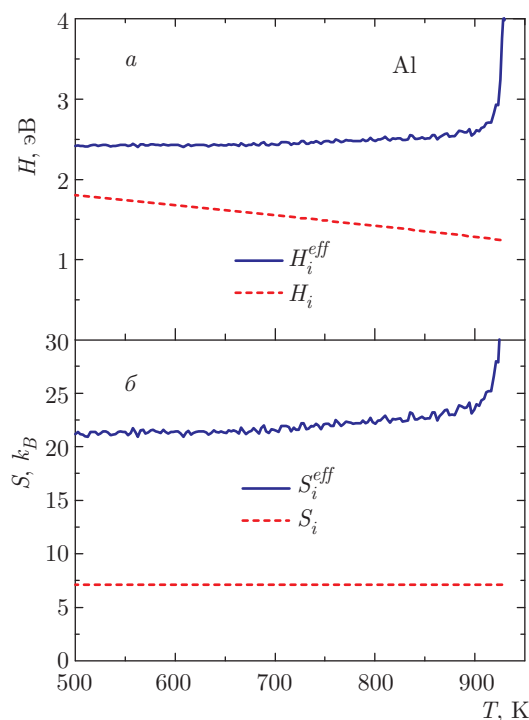


Рис. 2. Температурная зависимость эффективной (кажущейся) и «истинной» энтальпии (а) и энтропии (б) формирования междоузельных атомов в алюминии

та при приближении к  $T_m$  (рис. 1). Поскольку

$$S_i^{eff} - H_i^{eff}/T = S_i - H_i/T$$

(по их определению), физическая причина быстрого роста  $c_i$  состоит, как показано в [10], в понижении свободной энергии формирования Гиббса  $G_i = H_i - TS_i$  при повышении температуры вблизи  $T_m$ .

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ

Точно такой же анализ можно провести и для вакансий. Основная причина такой возможности заключается в том, что, как известно, основной вклад в упругую энергию точечного дефекта любой природы вдали от него дает упругая сдвиговая (девиаторная) деформация, которая контролируется модулем сдвига [17]. Поэтому энтальпия формирования для вакансий также должна быть пропорциональна модулю сдвига.

Это приводит к нелинейной температурной зависимости свободной энергии Гиббса. В недавней работе Гленск с соавт. [18] провели расчеты *ab initio* свободной энергии Гиббса для вакансий в алюминии и меди. Они обнаружили, что, действительно, температурная зависимость свободной энергии Гиббса

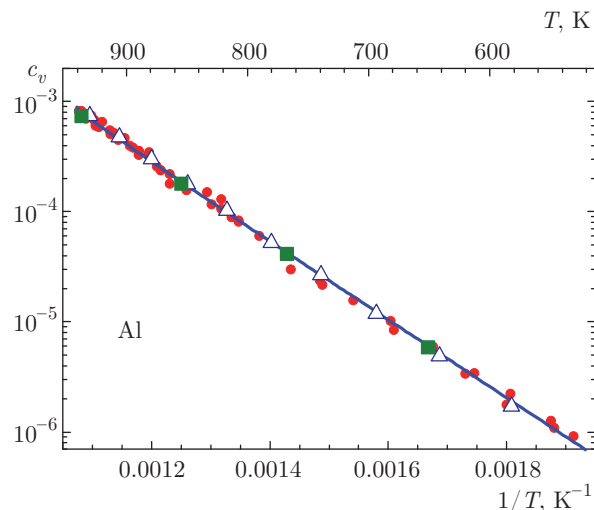


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации вакансий в алюминии по данным [19–23] (точки) вместе с результатом расчета по уравнению (7) (сплошная линия). Показана также концентрация вакансий, рассчитанная в рамках  $cB\Omega$ -модели [34–36] с использованием данных Таллона и Вольфендена [37]  $\triangle$  и Вавры [38] ( $\blacksquare$ ) по температурной зависимости объемного модуля

существенно нелинейна. Однако, эта нелинейность была связана ими с сильной температурной зависимостью энтропии формирования  $S_v$ . Они предположили, что  $S_v \sim T$  при условии постоянства энтальпии формирования  $H_v$ . Мы показываем в настоящей работе, что существует другой, полностью естественный источник нелинейного температурного поведения энергии формирования Гиббса для вакансий, обусловленный нелинейной температурной зависимостью их энтальпии формирования  $H_v$  вследствие температурной зависимости модуля сдвига и связанной с ней температурной зависимостью упругой энергии поля их сдвиговых деформаций. Ниже приведены свидетельство того, что учет температурной зависимости  $H_v$  вполне достаточен для описания экспериментальных данных по концентрации вакансий.

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости концентрации вакансий  $c_v$  согласно [19–23] вместе с кривой, рассчитанной по формуле (7) (с индексами «i», замененными на «v»), и  $H_v(T=0) = 0.67$  эВ, как получено в [10]. Метод проб и ошибок показал, что наибольшее согласие наблюдается при  $S_v/k_B = -2.5$ . С этими параметрами расчетная кривая  $c_v(T)$  практически совпадает с феноменологической зависимостью  $c_v(T)$ , предложенной Зигелем [24], где учтены моно- и дивакансии в Al.

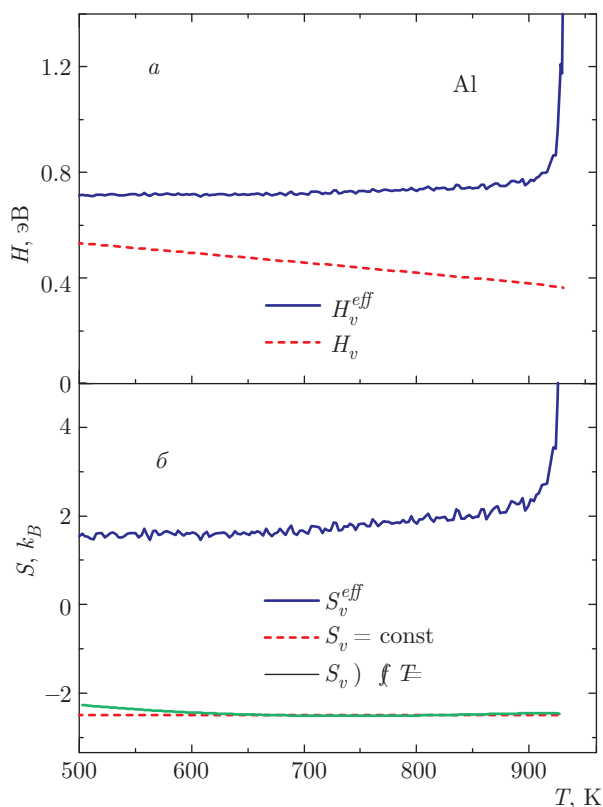


Рис. 4. Температурные зависимости эффективной (кажущейся) и «истинной» энтальпии (а) и энтропии (б) формирования вакансий. На рис. б показаны «истинная» температурно-независимая энтропия формирования и «истинная» энтропия формирования, рассчитанная с учетом ее возможной температурной зависимости

На рис. 4 показаны эффективные (кажущиеся) и «истинные» энтальпия и энтропия формирования вакансий для алюминия, рассчитанные с использованием формул (5) и (6) (с индексами « $i$ », замененными на индексы « $v$ »). В принципе, эти зависимости аналогичны таковым, показанным на рис. 2 для междоузлий. Вновь, эффективные энтальпия и энтропия являются существенно завышенными по сравнению с их «истинными» значениями.

Единственным фактом, который кажется странным на первый взгляд, является отрицательная энтропия формирования вакансий. Следует отметить, однако, что какие-либо точные расчеты энтропии формирования вакансий, насколько нам известно, до сих пор отсутствуют (см. также обсуждение этого вопроса в работе [25]). Известные оценки ориентировались на «экспериментальную» (кажущуюся) энтропию формирования (например, [26]), которая, как показано выше, может быть значительно выше ее «истинного» значения. Хотя принято счи-

тать, что энтропия формирования вакансий всегда положительна [27, 28] (однако теоретических запретов для ее отрицательного значения нет [29]), имеется несколько экспериментальных [30, 31] и теоретических [32, 33] исследований, которые показывают, что энтропия формирования вакансий в некоторых простых веществах может быть отрицательной. Поскольку вопрос об «истинной» энтропии формирования вакансий важен для оценки их концентрации, желательны дальнейшие теоретические и вычислительные работы в этом направлении.

На самом деле уравнения, полученные выше, являются достаточно общими и не ограничиваются случаем, когда энтальпия формирования дефекта пропорциональна модулю сдвига. Например, так называемая  $cB\Omega$ -модель [34–36] предполагает, что энтальпия формирования дефекта пропорциональна модулю объемной упругости. С целью тестирования нашего подхода мы проверили, может ли эта модель описать экспериментальные данные о вакансиях в алюминии с использованием уравнения (7) и температурно-зависимого изотермического объемного модуля  $B_T$  вместо сдвигового модуля, использованного выше. К сожалению, имеющиеся данные об изотермическом объемном модуле в Al довольно скудны и отчасти противоречивы. Чтобы рассчитать концентрацию вакансий, мы взяли данные Таллона и Вольфендена [37] и Вавры [38] и использовали уравнение (7) с температурной зависимостью  $B_T$  вместо  $G(T)$ , приняв энтропию формирования  $S_v$  в качестве подгоночного параметра. Поскольку в работе Таллона и Вольфендена [37] не содержится данных о  $B_T$  для температур ниже 300 К, мы приняли значение  $B_T(T = 4.2 \text{ К}) = 75 \text{ ГПа}$ , полученное путем экстраполяции температурной зависимости  $B_T$  к низким температурам. На рисунке 3 приведена полученная таким образом концентрация вакансий. Наилучшее согласие с экспериментом имеет место при  $S_v/k_B = -0.90$  для данных Таллона и Вольфендена [37] и  $S_v/k_B = -1.35$  для данных Вавры [38]. Энтропия формирования в обоих случаях отрицательна (как и выше, при использовании зависящего от температуры модуля сдвига) и, несмотря на небольшое количество точек, расчеты с температурной зависимостью  $B_T(T)$  [37, 38] приводят к весьма хорошему согласию с экспериментом. Большие значения энтропии формирования по сравнению со случаем использования температурно-зависимого модуля сдвига согласуются с меньшей производной  $d \ln B_T/dT$  по сравнению с производной  $d \ln G/dT$  в соответствии с формулой (6). Более того, характер соответствия расчетных и экс-



периментальных температурных зависимостей концентрации вакансий указывает на то, что температурной зависимости энтальпии формирования (которая почти линейна в этом температурном диапазоне) вполне достаточно для описания экспериментальных зависимостей концентрации вакансий и какой-либо необходимости введения в этом диапазоне температур какой-либо существенной температурной зависимости энтропии формирования нет.

Тем не менее, поскольку выражения (5) и (6) были получены в предположении, что «истинная» энтропия формирования  $S_i = \text{const}$ , мы сделали оценку с целью понять, действительно ли это предположение приемлемо для вакансий. Обобщение исходных уравнений путем введения температурно-зависимой энтропии  $S_v$  приводит к соотношению

$$\frac{S_v}{k_B} = \frac{H_v}{k_B T} + \frac{\partial(T \ln c_v)}{\partial T} - T \frac{\partial \ln c_v}{\partial T}. \quad (8)$$

Для численного расчета по этой формуле мы использовали упомянутую выше феноменологическую температурную зависимость  $c_v$ , предложенную Зигелем [24], и температурно-зависимую энтальпию в виде

$$H_v(T) = H_v(T=0)C_{44}(T)/C_{44}(T=0).$$

Температурная зависимость энтропии формирования вакансий, рассчитанная с помощью формулы (8), показана на рис. 4б. Видно, что величина  $S_v$  действительно слабо зависит от температуры и, в общем, очень близка к значению температурно-независимой энтропии, упомянутой выше (штриховая линия на рис. 4). Если энтальпия формирования  $H_v$  рассчитывается по температурной зависимости модуля объемного сжатия в рамках  $cB\Omega$ -модели, то получается приблизительно такой же результат ( $S_v$  слабо зависит от температуры), но со значениями  $S_v/k_B$ , лежащими около  $-0.9$  или  $-1.35$ , аналогично случаю, изложенному выше для этой модели.

Касааясь вопроса о том, какая модель для энтальпии формирования более приемлема (на основе сдвигового или объемного модулей), мы полагаем, что это составляет предмет будущих исследований. Имеющиеся к настоящему времени данные указывают больше в пользу модели Гранато, базирующейся на модуле сдвига. Тем не менее, стоит отметить, что эффективный модуль упругости, определяющий энтальпию формирования дефектов в ГЦК-металлах (и, в частности, в Al), определяется комбинацией трех упругих модулей (не рассматривая их относительный вклад), например, двумя модулями сдвига,

$C_{44}$  и  $(C_{11}-C_{12})/2$ , и объемным модулем. Соотношения (5) и (6) между «истинными» и эффективными энтальпией и энтропией остаются теми же, но величина  $G$  должна быть заменена соответствующим упругим модулем, который в любом случае зависит от температуры. Кроме того, следует отметить, что температурная зависимость упругих модулей может влиять на энтальпию и энтропию формирования в других типах веществ (полупроводниках, оксидах и т. д.). Более того, эта зависимость может оказывать влияние на другие термодинамические параметры точечных дефектов (энтальпия и энтропия миграции, коэффициенты диффузии и т. д. [39–42]), а также изменять взаимодействие с другими дефектами кристаллической решетки (дислокациями, двойниками, границами зерен и др.).

В принципе, дополнительный учет ангармоничности межатомного потенциала (основной ангармонический вклад учитывается температурной зависимостью энтальпии формирования, определяемой температурной зависимостью упругих модулей), связанный со следующими членами разложения в уравнении (1) (например, рассмотрение модулей упругости третьего порядка), может привести к некоторой перенормировке эффективного модуля упругости, но не вызовет каких-либо существенных изменений сделанных выше выводов.

В любом случае, приведенный выше анализ наглядно показывает, что формальное применение стандартного уравнения Аррениуса к экспериментальным данным по температурной зависимости концентрации точечных дефектов приводит к значительно завышенным значениям энтальпии и энтропии их формирования и этот факт необходимо принимать во внимание. Вполне вероятно, что многие предшествующие данные по определению энтальпии и энтропии формирования точечных дефектов в кристаллах следует пересмотреть в свете изложенного выше анализа. В определенном смысле сделанные выше выводы согласуются с работой Гленска с соавт. [18], которая также делает вывод о том, что формальное применение соотношения Аррениуса приводит к неверной оценке энтальпии и энтропии формирования точечных дефектов в кристаллах. Более того, температурно-зависимую энтальпию формирования точечных дефектов можно рассмотреть не только для собственных точечных дефектов (вакансий и междоузлий), но также и для примесных точечных дефектов. Соответственно, этот факт должен быть учтен при анализе их диффузионной подвижности и взаимодействий с другими дефектами решетки.

Наконец, важно отметить, что кристалличность материала не является глобальной отправной точкой в вышеприведенных рассуждениях. Релаксационные процессы в некристаллических материалах часто происходят посредством точечно-подобных структурных перестроек, которые можно рассматривать как эволюцию «дефектной» структуры стекла. Общеизвестно, что эти перестройки контролируются локальной упругостью стекла (см., например, [43, 44]) и, следовательно, энтальпия формирования «дефекта» должна быть температурно-зависимой, в соответствии с изложенным выше. Следовательно, уравнение Аррениуса следует использовать с определенной осторожностью и для некристаллических материалов.

#### 4. ВЫВОДЫ

Показано, что стандартное применение соотношения Аррениуса (3) к экспериментальным данным о температурном изменении концентрации равновесных точечных дефектов (вакансий и междоузлий) дает эффективные (кажущиеся) энтальпию и энтропию формирования, которые существенно завышены по сравнению с их «истинными» значениями, определяемыми на основе экспериментальных данных при учете температурной зависимости энтальпии формирования. Физическая причина этой зависимости заключается в температурной зависимости упругих модулей.

С использованием известных экспериментальных данных по концентрации междоузлий и вакансий в алюминии выполнен расчет «истинных» энтальпии и энтропии формирования. Этот расчет показывает, что кажущиеся энтальпия и энтропия существенно больше «истинных» значений. Показано, что энтропию формирования вакансий можно приблизительно считать температурно-независимой. Обсуждаются следствия рассматриваемого подхода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.1310.2017/4.6).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, New York (1946).
2. J. E. Lennard-Jones and A.F. Devonshire, Proc. R. Soc. London, Ser. A **170**, 464 (1939).
3. F. H. Stillinger and K. A. Weber, J. Chem. Phys. **81**, 5095 (1984).
4. K. S. Mei and K. Lu, Progr. Mater. Sci. **52**, 1175 (2007).
5. A. V. Granato, Phys. Rev. Lett. **68**, 974 (1992).
6. A. V. Granato, J. Non-Cryst. Sol. **352**, 4821 (2006).
7. A. V. Granato, Eur. J. Phys. B **87**, 18 (2014).
8. V. A. Khonik, Chin. Phys. B **26**, 016401 (2017).
9. G. Gottstein, *Physical Foundations of Materials Science*, Springer, Berlin (2004).
10. E. V. Safonova, Yu. P. Mitrofanov, R. A. Konchakov et al., J. Phys.: Cond. Matter **28**, 215401 (2016).
11. Е. В. Гончарова, А. С. Макаров, Р. А. Кончаков и др., Письма в ЖЭТФ **106**, 39 (2017).
12. Е. В. Сафонова, Р. А. Кончаков, Ю. П. Митрофанов и др., Письма в ЖЭТФ **103**, 861 (2016).
13. J. Rogal, S. V. Divinski, M. W. Finnis et al., Phys. Stat. Sol. B **251**, 97 (2014).
14. C. Wert and C. Zener, Phys. Rev. **76**, 1169 (1949).
15. C. Zener, J. Appl. Phys. **22**, 372 (1951).
16. N. P. Kobelev and V. A. Khonik, J. Non-Cryst. Sol. **427**, 184 (2015).
17. J. C. Dyre, Phys. Rev. B **75**, 092102 (2007).
18. A. Glensk, B. Grabowski, T. Hickel et al., Phys. Rev. X **4**, 011018 (2014).
19. R. O. Simmons and R. W. Balluffi, Phys. Rev. **117**, 52 (1960).
20. G. Bianchi, D. Mallejac, C. Janot et al., Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) B **263**, 1404 (1966).
21. B. von Guérard, H. Peisl, and R. Zitzmann, Appl. Phys. **3**, 37 (1974).
22. A. S. Berger, S. T. Ockers, M. K. Chason et al., J. Nucl. Mater. **69** & **70**, 734 (1978).
23. J. Bass, Phil. Mag. **15**, 717 (1967).
24. R. W. Siegel, J. Nucl. Mater. **69** & **70**, 117 (1978).
25. P. H. Dederichs, C. Lehmann, H. R. Schober et al., J. Nucl. Mater. **69** & **70**, 176 (1978).
26. K. Kuribayashi, S. Tanigawa, S. Nanao et al., Sol. St. Comm. **12**, 1179 (1973).
27. P. Wynblatt, J. Phys. Chem. Sol. **30**, 2201 (1969).

28. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (2005).
29. P. Varotsos and K. Alexopoulos, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **12**, L761 (1979).
30. P. R. Granfors, B. A. Fraass, and R. O. Simmons, *J. Low Temp. Phys.* **67**, 353 (1987).
31. I. Iwasa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 1635 (1987).
32. М. Н. Магомедов, *Письма в ЖТФ* **27**, 36 (2001).
33. М. Н. Магомедов, *Письма в ЖТФ* **34**, 20 (2008).
34. P. A. Varotsos and K. D. Alexopoulos, *Thermodynamics of Point Defects and Their Relation with Bulk Properties*, in: *Defects in Solids*, ed. by S. Amelinckx, R. Gevers, and J. Nihoul, North-Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1986).
35. P. Varotsos, *J. Appl. Phys.* **101**, 123503 (2007).
36. P. Varotsos, *J. Appl. Phys.* **105**, 083524 (2009).
37. J. L. Tallon and A. Wolfenden, *J. Phys. Chem. Sol.* **49**, 831 (1979).
38. H. Wawra, *Z. Metallkd.* **69**, 518 (1978).
39. V. Saltas, A. Chroneos, and F. Vallianatos, *Mat. Chem. Phys.* **181**, 204 (2016).
40. V. Saltas, A. Chroneos, and F. Vallianatos, *RSC Adv.* **6**, 53324 (2016).
41. V. Saltas, A. Chroneos, M. W. D. Cooper et al., *RSC Adv.* **6**, 103641 (2016).
42. V. Saltas, A. Chroneos, and F. Vallianatos, *Sci. Rep.* **7**, 1374 (2017).
43. S. V. Nemilov, *J. Non-Cryst. Sol.* **352**, 2715 (2006).
44. J. C. Dyre, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 953 (2006).