

## Фазовые превращения в пентагональных нанокристаллах

© Н.М. Власов, Ю.Г. Драгунов

Подольский институт (филиал) Московского государственного открытого университета имени В.С. Черномырдина, 142114 Подольск, Россия  
e-mail: chelyarina@pochta.ru

(Поступило в Редакцию 1 июня 2012 г.)

Рассмотрена кинетика фазовых превращений в пентагональных нанокристаллах с логарифмической координатной зависимостью полей внутренних напряжений. Такая зависимость позволяет получить точное аналитическое решение задач диффузионной кинетики.

Локальное нарушение симметрии присуще некоторым кристаллам с ГЦК-структурой. Это приводит к появлению внутренних напряжений. Последние оказывают влияние на кинетику фазовых превращений. Один из вариантов нарушения локальной симметрии нанокристаллов при сохранении глобальной рассмотрим на примере образования двойников [1]. Схема расположения пяти двойниковых кристаллов и соответствующие кристаллографические плоскости приведены на рис. 1. В такой системе возникают внутренние напряжения, которые идентичны полю напряжений клиновидной дисклинации. При этом внутренняя поверхность кристалла находится в состоянии сжатия, а внешняя — в состоянии растяжения. Угол между соседними плоскостями двойникования  $(111)$  и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  для ГЦК-кристалла составляет  $\alpha = \arccos 1/3 \cong 70^\circ 32'$ . Кристалл с пентагональной симметрией возникает, когда пять когерентных двойников встречаются на одной линии (точка  $A$  в плоскости рис. 1). При этом остается невязка контура с углом раствора  $2\pi - 5 \arccos 1/3 \cong 7^\circ 20'$  (клин  $BAB'$ , рис. 1). После соединения берегов разреза образуется пентагональный кристалл с внутренними напряжениями дисклинационной природы (рис. 2). Упругая энергия пентагонального кристалла возрастает по мере увеличения его характерного размера. Поэтому такие кристаллы имеют конечные размеры, совместимые с предельным значением упругой энергии (например, пентагональные нанопроволоки). Релаксация внутренних напряжений в таких кристаллах происходит вследствие образования новых фаз. Такой процесс имеет место, если пентагональный кристалл существенно неоднороден, т.е. имеются атомы примеси разного характерного размера. При этом примесные атомы большого атомного радиуса (по отношению к основному атому) диффузионно мигрируют в область напряжений растяжения, а соответствующие примеси малого атомного радиуса — в область напряжений сжатия. Так происходит расслоение твердого раствора из атомов примеси разного сорта. Если концентрация атомов примеси превышает предел растворимости при данной температуре, то образуются зародыши новой фазы. Их дальнейший рост происходит за счет диффузионной миграции атомов примеси.

Энергетический подход при исследовании пентагональных кристаллов с исчерпывающей полнотой представлен в работах [2–4]. Кинетика фазовых превращений применительно к пентагональным кристаллам исследована в меньшей степени. Целью данной работы является математическое описание фазовых превращений в пентагональных кристаллах (например, образование квантовых точек в неоднородных пентагональных нанопроволоках). Для количественного описания соответствующих процессов использован математический формализм, развитый в работах [5,6].

Упругой моделью пентагонального кристалла является клиновидная дисклинация. Диффузионная кинетика

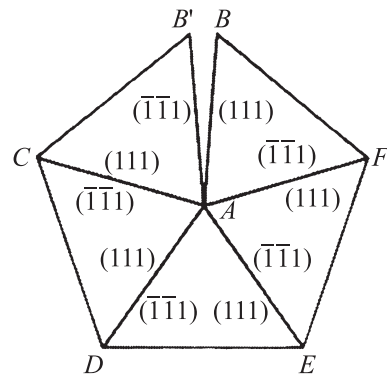


Рис. 1. Расположения пяти двойниковых кристаллов при образовании пентагональной системы [1].

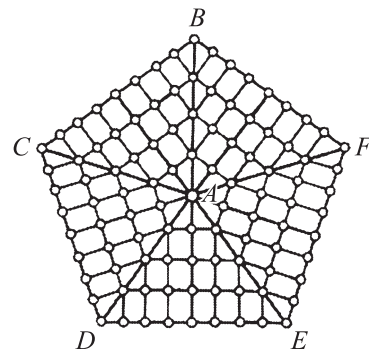


Рис. 2. Дисклинационный характер внутренних напряжений в пентагональном кристалле [1].

фазового превращения зависит от первого инварианта тензора напряжений этого структурного дефекта. Величина  $\sigma_{II}$  находится из решения задачи теории упругости (состояние плоской деформации)

$$\sigma_{II} = \frac{\mu\omega(1+\nu)}{2\pi(1-\nu)} \left( 1 + 2 \ln \frac{r}{R} \right), \quad (1)$$

где  $\mu$  — модуль сдвига,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $\omega$  — угол невязки контура при образовании пентагонального кристалла (измеряется в радианах),  $R$  — внешний радиус пентагонального кристалла. Логарифмическая расходимость соотношения (1) при  $r \rightarrow 0$  устраняется путем введения ядра клиновой дисклинации  $r_0$  с характерным размером в несколько межатомных расстояний. Анализ выражения (1) показывает, что внешняя поверхность кристалла ( $r = R$ ) находится в состоянии растяжения, а внутренняя ( $R/r_0 \gg 1$ ) — в состоянии сжатия. Неоднородность поля дилатации может сопровождаться протеканием следующих диффузионных процессов. Если в области ядра клиновой дисклинации имеется полость, то туда направлен диффузионный поток вакансий. Напряжения сжатия ( $\sigma_{II} < 0$  при  $r \rightarrow r_0$ ) усиливают поступление вакансий в полость. Образование пористой структуры в пентагональных кристаллах представляет собой один из механизмов релаксации внутренних напряжений. Другими механизмами релаксационных процессов являются расслоение твердого раствора и образование новых фаз. Их основу составляют процессы диффузии при наличии внутренних напряжений. Естественно, существуют и другие механизмы релаксаций внутренних напряжений (например, скольжение и переползание краевых дислокаций). Однако в данной работе основное внимание уделено процессам диффузии с учетом внутренних напряжений. По мере увеличения отношения  $R/r_0$  возрастают напряжения сжатия в окрестности внутренней области пентагонального кристалла. Сжимающие напряжения переходят в растягивающие при нулевом их значении для определенной величины отношения  $R/r$ . Это отношение одинаково для любой величины  $R/r_0$  и составляет  $R/r_{кр} = \sqrt{e}$ , где  $e$  — основание натуральных логарифмов,  $r_{кр}$  — критическое значение текущего радиуса.

Потенциал взаимодействия (энергии связи) атома примеси с полем напряжений пентагонального кристалла (упругая модель — клиновая дисклинация) определяется известным соотношением

$$V = -\frac{\sigma_{II}}{3} \delta v, \quad (2)$$

где  $\sigma_{II}$  — первый инвариант тензора внутренних напряжений,  $\delta v$  — изменение объема кристалла при размещении атома примеси. Для  $\sigma_{II} < 0$  (отрицательная дилатация) и  $\delta v < 0$  (атом примеси уменьшает параметр кристаллической решетки) потенциал  $V$  принимает отрицательное значение. Это соответствует притяжению атома примеси к области напряжений сжатия и его вытеснению из области напряжений растяжения. Если

концентрация атомов примеси в окрестности ядра клиновой дисклинации превышает предел растворимости при данной температуре, то образуется зародыш новой фазы из примеси замещения малого атомного радиуса (по отношению к основным атомам кристалла). Атомы примеси большого атомного радиуса диффузионно мигрируют в зону растягивающих напряжений, т. е. на границу пентагонального кристалла. При определенных условиях в приграничной области кристалла также образуется зародыш новой фазы из примесей замещения большого атомного радиуса.

Диффузионная кинетика фазового превращения включает уравнение диффузии с учетом поля напряжений клиновой дисклинации и уравнение массового баланса на межфазной границе

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \Delta C + \frac{\nabla(C\nabla V)}{kT},$$

$$C(R, t) = C_1 (0 < t \leq \infty), \quad C(r, 0) = C_0 (r \geq R_0),$$

$$C(R_1, t) = C_0 (0 < t \leq \infty),$$

$$(C_p - C_1) \frac{dR}{dt} = D \left( \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{C}{kT} \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=R}, \quad (3)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии атомов примеси,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $R(t)$  — радиус новой фазы,  $R_0$  — радиус зародыша новой фазы,  $R_1$  — радиус пентагонального кристалла,  $C_p$  — концентрация атомов примеси в новой фазе,  $C_1$  — концентрация примесных атомов в матрице на межфазной границе,  $C_0$  — исходная концентрация атомов примеси. На межфазной границе концентрация примесных атомов меняется скачкообразно:  $C = C_p$  для новой фазы и  $C = C_1$  в окружающей матрице ( $C_p > C_1$ ,  $C_1 < C_0$ , где  $C_0$  — средняя концентрация атомов примеси). Физически это означает, что межфазная граница мгновенно захватывает атомы примеси из твердого раствора и поставляет их в новую фазу с более высокой концентрацией соответствующих примесей. Влияние поля напряжений клиновой дисклинации состоит в том, что помимо градиента концентрации атомы примеси дополнительно переносятся за счет поля напряжений. Поэтому скорость перемещения межфазной границы возрастает.

Физический смысл начального и граничных условий для уравнения диффузии в поле напряжений задачи (3) вполне очевиден. В начальный момент времени концентрация атомов примеси в окрестности зародыша новой фазы постоянна и равна среднему значению. Такая же концентрация атомов примеси поддерживается и на внешней границе пентагонального кристалла. Принятие этого условия вполне оправдано, поскольку радиус кристалла существенно превышает размер зародыша новой фазы. Это позволяет рассматривать рост зародыша новой фазы в неограниченной матрице. На перемещающейся межфазной границе сохраняется постоянная концентрация атомов примеси. Последнее означает, что граница новой фазы мгновенно поглощает

атомы примеси из твердого раствора и далее происходит фазовое превращение.

Потенциал  $V$  имеет логарифмическую зависимость от радиальной координаты. Такая зависимость позволяет более просто записать уравнение диффузии, поскольку логарифмическая функция является гармонической ( $\Delta V = 0$ ), а ее градиент обратно пропорционален радиусу в цилиндрической системе координат ( $\nabla V \sim 1/r$ ). Теперь математическая формулировка задачи (3) принимает вид (неограниченная матрица)

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1 + \alpha}{r} \frac{\partial C}{\partial r},$$

$$C(R, t) = C_1, \quad C(r, 0) = C_0(r \geq R_0), \quad C(\infty, t) = C_0,$$

$$(C_p - C_1) \frac{dR}{dt} = D \left( \left| \frac{\partial C}{\partial r} \right| + \left| \frac{\alpha C}{r} \right| \right)_{r=R},$$

$$\alpha = \frac{\mu \omega (1 + \nu) \delta v}{3\pi (1 - \nu) kT}. \quad (4)$$

Все обозначения соответствуют принятым ранее. Безразмерный параметр  $\alpha$  характеризует отношение энергии связи атома примеси с полем напряжений к энергии теплового движения. Для  $\alpha \ll 1$  рост новой фазы происходит преимущественно за счет градиента концентрации атомов примеси. При  $\alpha \gg 1$  преобладающий вклад в кинетику фазового превращения дает поле напряжений клиновидной дисклинации. Если же  $\alpha \cong 1$ , то диффузионные потоки атомов примеси за счет градиентов концентрации и поля напряжений сопоставимы.

Для решения уравнения диффузии в поле напряжений воспользуемся интегральным преобразованием Лапласа–Карсона и получим концентрационное поле атомов примеси (в изображении)

$$\frac{\bar{C} - C_0}{C_1 - C_0} = \left( \frac{r}{R} \right)^{-\alpha/2} \frac{K_{\alpha/2}(\sqrt{\frac{p}{D}} r)}{K_{\alpha/2}(\sqrt{\frac{p}{D}} \bar{R})}, \quad (5)$$

где  $\bar{R}$  — изменение радиуса новой фазы (в изображении),  $p$  — параметр интегрального преобразования,  $K_n(x)$  — модифицированные функции Бесселя второго рода произвольного порядка. Далее из уравнения массового баланса получим трансцендентное уравнение (в изображении) для определения закона перемещения межфазной границы

$$\sqrt{\frac{p}{D}} \bar{R} = \left| \frac{C_1 - C_0}{C_p - C_0} \right| \frac{K_{\alpha/2+1}(\sqrt{\frac{p}{D}} \bar{R})}{K_{\alpha/2}(\sqrt{\frac{p}{D}} \bar{R})} + \left| \frac{\alpha C_1}{C_p - C_1} \right| \frac{1}{\sqrt{\frac{p}{D}} \bar{R}}. \quad (6)$$

Если процесс образования новой фазы лимитируется диффузией атомов примеси, то изменение характерного размера подчиняется закону  $R(t) = \beta \sqrt{Dt}$ , где  $\beta$  — безразмерный параметр задачи. Уравнение (6) с учетом правил выполнения математических операций над функциями в изображении позволяет получить зависимость  $\beta(\alpha)$  при различных значениях граничных концентраций

атомов примеси. Однако для более наглядного влияния поля напряжений клиновидной дисклинации на кинетику фазового превращения рассмотрим задачу (4) для  $\alpha = -1$  и  $\alpha = 0$ . Первый случай соответствует отрицательному значению потенциала  $V$  для атомов примеси малого атомного радиуса. Новая фаза из таких примесей формируется в поле сжимающих напряжений пентагонального кристалла. Второй случай иллюстрирует фазовое превращение без учета внутренних напряжений при локальном нарушении симметрии кристалла. Диффузионный поток атомов примеси к зародышу новой фазы происходит только за счет градиента концентрации. Сравнение двух кинетик при идентичности краевых условий позволяет достаточно зримо почувствовать влияние поля напряжений пентагонального кристалла на фазовое превращение в его окрестности. Оценки показывают, что для реальных систем величина  $\alpha$  близка к единице. Так, например, для системы (Zr–H) имеем:  $\mu = 3 \cdot 10^{10}$  Па;  $\nu = 0.35$ ;  $\delta v = 2.9 \cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup>;  $kT = 10^{-20}$  Дж;  $\omega = 0.12$  рад и  $\alpha \cong 1$ . Для поля напряжений пентагонального кристалла (напряжения сжатия в окрестности зародыша новой фазы) и примесных атомов малого атомного радиуса принимаем  $\alpha = -1$ .

В этом случае кинетика фазового превращения находится из решения задачи

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2},$$

$$C(R, t) = C_1, \quad C(r, 0) = C_0(r \geq R_0), \quad C(\infty, t) = C_0,$$

$$(C_p - C_1) \frac{dR}{dt} = D \left( \left| \frac{\partial C}{\partial r} \right| + \left| \frac{C}{r} \right| \right)_{r=R}. \quad (7)$$

Все обозначения идентичны принятым ранее. Интересно отметить, что поле напряжений пентагонального кристалла переводит задачу с цилиндрической симметрией в плоскую. Цилиндрический зародыш новой фазы растет по закону для плоской поверхности. Принимая  $R(t) = \beta_1 \sqrt{Dt}$  ( $\beta_1$  — безразмерный параметр задачи), из уравнения массового баланса получим квадратное уравнение для определения параметра  $\beta_1$

$$\beta_1^2 + \frac{2\beta_1}{\sqrt{\pi}} \left| \frac{C_1 - C_0}{C_p - C_0} \right| + \frac{4}{\pi} \left| \frac{C_1}{C_p - C_1} \right| = 0. \quad (8)$$

Без учета поля внутренних напряжений пентагонального кристалла соответствующая задача математически формулируется следующим образом:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r},$$

$$C(R, t) = C_1, \quad C(r, 0) = C_0(r \geq R_0), \quad C(\infty, t) = C_0,$$

$$(C_p - C_1) \frac{dR}{dt} = D \left| \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R}. \quad (9)$$

По аналогии с предыдущей задачей принимаем  $R(t) = \beta_2 \sqrt{Dt}$  ( $\beta_2$  — безразмерный параметр этой задачи). Далее из уравнения массового баланса на межфазной

границе получим трансцендентное уравнение для определения параметра  $\beta_2$

$$\beta_2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left| \frac{C_1 - C_0}{C_p - C_0} \right| \frac{K_1(\beta_2 \frac{\sqrt{\pi}}{2})}{K_0(\beta_2 \frac{\sqrt{\pi}}{2})}, \quad (10)$$

где  $K_0(x)$  и  $K_1(x)$  — модифицированные функции Бесселя второго рода нулевого и первого порядков соответственно.

Для количественного описания процесса введем некоторые условные значения концентрации атомов примеси:  $C_0 = 2 \cdot 10^{-4}$  ат.,  $C_1 = 10^{-4}$  ат.,  $C_p = 3 \cdot 10^{-4}$  ат., тогда получим

$$\left| \frac{C_1 - C_0}{C_p - C_1} \right| = \frac{1}{2}, \quad \left| \frac{C_1}{C_p - C_1} \right| = \frac{1}{2}$$

и для определения параметров  $\beta_1$  и  $\beta_2$  имеем

$$\beta_1^2 - \frac{\beta_1}{\sqrt{\pi}} - \frac{2}{\pi} = 0, \quad \beta_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{K_1(\beta_2 \frac{\sqrt{\pi}}{2})}{K_0(\beta_2 \frac{\sqrt{\pi}}{2})}. \quad (11)$$

Из решения этих уравнений получим условные значения параметров  $\beta_1$  и  $\beta_2$ :  $\beta_1 = 1.13$ ;  $\beta_2 = 0.8$ . Для этих параметров кинетика изменения радиусов новой фазы описывается соотношениями

$$R(t) - R_0 = 1.13\sqrt{Dt}, \quad R(t) - R_0 = 0.8\sqrt{Dt}.$$

Физически это означает, что поле напряжений пентагонального кристалла оказывает существенное влияние на кинетику фазовых превращений. Использование иных значений граничных концентраций атомов примеси не изменит качественную картину фазовых превращений, а сведется лишь к количественному уточнению параметров  $\beta_1$  и  $\beta_2$ .

Решение уравнения диффузии задачи (3) для разных значений потенциала  $V$  представляет значительные математические трудности. Они далее переносятся и на получение скорости перемещения межфазной границы, поскольку в уравнение массового баланса входит член  $\partial C/\partial r$ . Однако для исследования начальной стадии фазового превращения можно ограничиться только градиентом потенциала  $V$ . Такой подход неоднократно использовался при анализе примесных сегрегаций в окрестности различных структурных дефектов: дислокаций, вершин микротрещин, клиновых дисклинаций [7–9]. Его сущность заключается в следующем. В уравнении диффузии не учитывается слагаемое  $\Delta C$ , что приводит к дифференциальному уравнению первого порядка для определения концентрации атомов примеси. Соответствующие аналитические зависимости приведены в упомянутых работах. Поэтому начальная стадия кинетики фазового превращения в окрестности пентагонального кристалла достаточно просто находится из уравнения массового баланса без решения уравнения диффузии. При этом для одномерного случая (учитывается только радиальная координата) аналитические зависимости

точно совпадают с полученными ранее другим методом (из решения дифференциального уравнения первого порядка). Такое совпадение позволяет предположить, что для всех полей внутренних напряжений (включая и поле напряжений пентагонального кристалла) начальную кинетику фазового превращения можно получить из уравнения массового баланса на межфазной границе. Для принятых значений граничных концентраций атомов примеси получим

$$R(t) - R_0 = \sqrt{Dt}.$$

Видно, что приведенное значение изменения радиуса новой фазы мало отличается от полученных ранее значений. Внутренние напряжения пентагонального кристалла ускоряют процесс фазового превращения в неоднородном кристалле.

Итак, локальное нарушение симметрии кристалла при сохранении глобальной сопровождается появлением внутренних напряжений. Для иллюстрации рассмотрено образование двойников в кристалле цилиндрической формы. Внутренние напряжения оказывают влияние на кинетику фазовых превращений в пентагональном кристалле. Упругой моделью поля напряжений является клиновидная дисклинация. Для логарифмической координатной зависимости получены точные аналитические решения соответствующих уравнений. Результаты теоретического анализа могут рассматриваться в виде тестового примера при исследовании фазовых превращений в кристаллах с произвольными полями внутренних напряжений.

## Список литературы

- [1] *de Wit R.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1972. Vol. 5. P. 529–534.
- [2] *Гуткин М.Ю., Овидько И.А.* Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. II. Нанослойные структуры. СПб.: Янус, 2005. 352 с.
- [3] *Ясников И.С., Викарчук А.А.* // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 8. С. 1352–1357.
- [4] *Romanov A.E., Polonsky L.A., Gryznov V.G., Nepijko S.A., Junghanns T., Vitryknovski N.I.* // J. Cryst. Growth. 1993. Vol. 129. P. 691–698.
- [5] *Власов Н.М., Зазноба В.А.* // ДАН. 1998. Т. 363. № 4. С. 472–474.
- [6] *Власов Н.М., Гонтарь А.С., Зазноба В.А.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 63–66.
- [7] *Баллоу Р., Ньюмен Р.* Термически активированные процессы в кристаллах. Пер. с англ. М.: Мир, 1973. С. 75–145.
- [8] *Chou Y.T., Wu R.S., Wei R.P.* // Scripta Metall. 1978. Vol. 12. P. 249–254.
- [9] *Любов Б.Я., Власов Н.М.* // ФММ. 1979. Т. 47. Вып. 1. С. 140–157.