

УДК 539.21

© 1993

## САМОДИФфуЗИЯ ПО НЕСОРАЗМЕРНОЙ МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ ГРАНИЦЕ

Б. М. Даринский, С. В. Муштенко

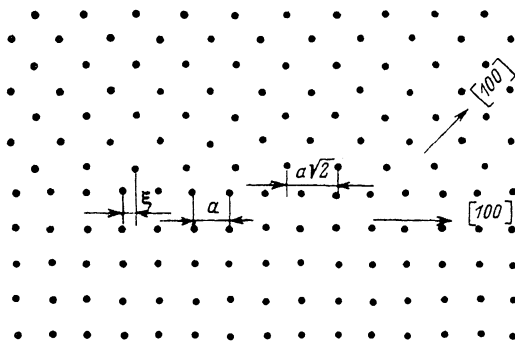
Для несоответственной границы найдена температурная зависимость равновесной концентрации вакансий, которые образуются в границе за счет выкрашивания атомов. Подробно рассмотрена граница, у которой в одном направлении наблюдается периодический мотив, а в перпендикулярном направлении периоды решеток контактирующих кристаллов несоответственны. Для данной границы получены выражения для коэффициентов самодиффузии вакансий вдоль и перпендикулярно несоответственному направлению. Показано, что рассмотренная межкристаллитная граница анизотропна по отношению к процессу самодиффузии. Главные значения тензора диффузии имеют различные энергии активации и частотные факторы.

В настоящее время структура межкристаллитных границ (МГ) со специальной разориентацией является хорошо изученной [1, 2]. Вместе с тем специальные границы составляют лишь десятую часть от всех возможных границ, которые в последнее время получили название границ общего типа или несоответственных границ [3, 4]. Большой интерес сейчас вызывает изучение диффузии по межкристаллитным и межфазным границам [5, 6]. В этом направлении имеются значительные теоретические и экспериментальные результаты [7, 8], а также расчеты по машинному моделированию [9, 10]. Но на сегодняшний день нам неизвестно ни одной работы по диффузии в несоответственной границе. Кроме того, хотя совершенно очевидно, что энергия образования вакансий зависит от их местоположения в границе (это подтверждает машинное моделирование [11]), но тем не менее остается открытым вопрос о том, как влияет структура границы на концентрацию вакансий и межкристаллитную диффузию.

В данной работе рассматривается диффузия атомов по границе, у которой в одном направлении периоды контактирующих кристаллов соразмерны, а в перпендикулярном направлении — несоответственны [12]. Прежде всего выясним температурную зависимость равновесной концентрации вакансий для границ такого типа (см. рисунок).

Положение атомов в несоответственной структуре может быть описано параметром несоответствия (misfit parameter) или дистанцией  $\xi$  [12]. После того как кристаллы приведены в контакт, атомы начнут переходить в энергетически более выгодные положения, и поэтому на каждой из атомных линий верхнего кристалла будут образовываться вакансии. Учитывая, что распределение атомов по параметру  $\xi$  в несоответственной границе равновероятно, процесс образования вакансий будет полностью определяться энергией образования вакансий  $U(\xi)$ , которая по порядку величины равна энергии связи пары атомов. Поэтому концентрация вакансий также является функцией параметра  $\xi$  и может быть записана в виде

$$C(\xi) \sim \exp(-U(\xi)/kT). \quad (1)$$



Несообразная граница, полученная в результате контакта плотноупакованной поверхности (001) (нижний кристалл) с верхним кристаллом, у которого в одном направлении (перпендикулярно плоскости чертежа) — периодическая структура из плотноупакованных линий [010], а в перпендикулярном направлении — отношение периодов решеток несообразно.

Зависимость энергии образования вакансий от параметра несоответствия  $\xi$  не может быть описана аналитически и носит название «дьявольской лестницы». Дело в том, что сдвиг кристаллов относительно друг друга на конечное значение  $\Delta\xi = a_1 a_2 / L$ , где  $a_1$ ,  $a_2$  — параметры решеток кристаллов вдоль несообразного направления ( $a_1 / a_2 \neq m/n$ ),  $L$  — характерный размер кристалла, вызывает перестройку в структуре расположения атомов граничащих кристаллов и, следовательно, приводит к скачкообразному изменению величины  $U(\xi)$  [12]. Однако энергия образования вакансий как функция параметра несоответствия  $\xi$  обладает минимумом, который соответствует тому, что положение атомов с  $\xi \rightarrow 0$  энергетически невыгодно. Вид функции  $U(\xi)$  вблизи минимума (при малых  $\xi$ ) может быть получен в континуальном пределе исходя из приближения среднего поля в теории упругости. Действительно, пусть при относительном сдвиге кристаллов на малое расстояние  $\xi$  в данном месте МГ произошел перескок атома через вершину потенциального барьера в соседний минимум потенциального рельефа. Тогда на далеких расстояниях от этого места (порядка  $R \sim a_1 a_2 / \xi$ ) возникнет напряжение, которое можно описать как напряжение, создаваемое дислокацией с вектором Бюргерса  $\xi$

$$\sigma \sim \mu \xi / R \sim \mu \xi^2 / (a_1 a_2).$$

Упругая энергия такого дефекта  $E = \sigma a_1 a_2$ . Поэтому, исходя из квадратичной зависимости энергии от  $\xi$ , вблизи минимума  $U(\xi)$  можно разложить в ряд

$$U(\xi) = U_0 + (1/2) (\partial^2 U / \partial \xi^2) \xi^2, \quad (2)$$

где энергия  $U_0$  определяется конкретным видом межатомного взаимодействия. Тогда средняя концентрация вакансий

$$\langle C \rangle = (1/N_2) \sum_{i=1}^{N_2} C(\xi_i), \quad (3)$$

где  $N_2$  — число атомных линий верхнего кристалла. Переходя от суммирования по атомным линиям к интегрированию по параметру  $\xi$ , получаем

$$\begin{aligned} \langle C \rangle &= (a_2 / L) \int C(\xi) d\xi / \Delta\xi = \\ &= (2\pi kT / a_1^2 \alpha)^{1/2} \exp(-U_0 / kT), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\alpha \equiv \partial^2 U / \partial \xi^2 > 0$ . Заметим, что по порядку величины  $kT \approx 0.02$  эВ ( $T \sim 300$  К),  $\alpha \approx \mu a_1$  ( $\mu a^3 = 5$  эВ). Видно, что частотный фактор уменьшается в несколько раз. Эта оценка указывает также на правомерность разложения (2). Отметим, что аналогичная зависимость получается в случае МГ типа сопрягающихся плоскостей [13].

Рассмотрим теперь механизм самодиффузии вакансий в МГ, изображенной на рисунке. Энергия активации для процесса самодиффузии  $W(\xi)$  будет складываться из энергии образования вакансий  $U(\xi)$  и энергии миграции  $V(\xi)$

$$W(\xi) = U(\xi) + V(\xi).$$

При самодиффузии вдоль несоизмеренного направления вакансии будут последовательно преодолевать потенциальные барьеры с разными значениями параметра  $\xi$ . Учитывая, что при последовательном включении каналов диффузии поток вакансионных атомов постоянен, и проводя все рассуждения по аналогии с работой [14], получим эффективный коэффициент самодиффузии

$$1/D_1^{(sd)} = (1/N_2) \sum_{i=1}^{N_2} (1/D_1^{(sd)}(\xi_i)) = (1/N_2) \sum_{i=1}^{N_2} (1/C(\xi_i) D_1(\xi_i)). \quad (5)$$

Здесь коэффициент диффузии  $D_1(\xi)$  можно представить в виде  $D_1(\xi) = D_{01} \exp(-W(\xi)/kT)$ . Процесс диффузии будет определяться той областью значений параметра  $\xi$ , при которых атомами будет преодолеваться вершина потенциального барьера. Поэтому при  $\xi \rightarrow 0$  энергию можно разложить вблизи максимума

$$W_1(\xi) = U + V_1 = W(0) - \alpha_1 \xi^2 / 2, \quad (6)$$

где

$$\alpha_1 \equiv -\partial^2 W / \partial \xi^2 |_{\xi=0} > 0.$$

Заменяя далее в (5) суммирование интегрированием, аналогично (4) получаем

$$D_1^{(sd)} = a_1 D_0 (\alpha_1 / 2\pi kT)^{1/2} \exp(-W(0)/kT). \quad (7)$$

Таким образом, энергия активации в выражении для эффективного коэффициента самодиффузии вдоль несоизмеренного направления равна максимальному значению энергии в несоизмеренной структуре. Кроме того, видно, что предэкспоненциальный фактор увеличивается с понижением температуры и по порядку величины

$$(\alpha_1 / 2\pi kT)^{1/2} \sim (W/a_1^2 kT)^{1/2} \gg 1/a_1. \quad (8)$$

В случае же диффузии вакансий в соразмерном направлении (перпендикулярно плоскости; см. рисунок) эффективный коэффициент самодиффузии  $D_{\perp}$  получается усреднением коэффициентов самодиффузии по атомным линиям, лежащим на поверхности верхнего кристалла. Это происходит в результате параллельного включения каналов диффузии

$$D_{\perp}^{(sd)} = (1/N_2) \sum_{i=1}^{N_2} C(\xi_i) D_{\perp}(\xi_i). \quad (9)$$

После уже известной процедуры замены суммирования интегрированием по параметру  $\xi$  и взятия интеграла методом перевала, окончательно получаем

$$D_{\perp}^{(s,d)} = D_0 (2\pi kT/a_{\perp}^2 \alpha_{\perp})^{1/2} \exp(-W_{\perp}/kT), \quad (10)$$

где  $W_{\perp}$  — минимальная энергия самодиффузии вакансий по МГ. Как видно из (10), при диффузии вдоль соразмерного направления предэкспоненциальный множитель возрастает с ростом температуры, оставаясь в несколько раз меньше  $D_0$ .

Таким образом, рассмотренная граница является анизотропной средой по отношению к самодиффузии. Главные значения тензора диффузии имеют разные энергии активации и частотные факторы. Оценим отношение частотных факторов по порядку величины

$$(\alpha_{\parallel}/2\pi kT)^{1/2}/(2\pi kT/\alpha_{\perp})^{1/2} \sim 10^2. \quad (11)$$

Такое различие частотных факторов позволяет говорить о возможности экспериментального наблюдения анизотропии диффузии в МГ. Косвенным подтверждением рассмотренного выше эффекта можно, по-видимому, считать результаты работы [15], где экспериментально наблюдалась анизотропия диффузии по отношению к соразмерно-несоразмерному направлению, хотя в этой работе и не конструировалась специальная структура МГ, аналогичная структуре, приведенной на рисунке. Для правильного описания результатов этой работы необходимо использовать два параметра несоответствия и рассмотреть двумерную диффузию по МГ, что является самостоятельной задачей.

#### Список литературы

- [1] Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В. Границы зерен в металлах. М.: Metallurgia, 1980. 154 с.
- [2] Копецкий Ч. В., Орлов А. Н., Фионова Л. К. Границы зерен в чистых материалах. М.: Наука, 1987. 158 с.
- [3] Даринский Б. М., Сайко Д. С., Федоров Ю. А. // Изв. вузов. Физика. 1987. Т. 30. № 9. С. 53—57.
- [4] Штрель М. А., Маркович А. Л. // ФММ. 1991. № 6. С. 25—32.
- [5] Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Наука, 1991. 230 с.
- [6] Brown A. M., Ashby M. F. // Acta Met. 1980. V. 28. P. 1085—1091.
- [7] Benoist P., Martin G. // J. Physique C4. 1975. V. 36. P. 213—217.
- [8] Aifantis E. S. // Acta Met. 1979. V. 27. P. 683—689.
- [9] Клиnger Л. М., Горбунов Д. А. Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах. М.: Metallurgia, 1988. 169 с.
- [10] Sutton A. P., Vitek V. // Acta Met. 1982. V. 30. P. 2011—2017.
- [11] Balluffi R. W., Kwok T., Brestowe P. D. et al. // Scripta Met. 1981. V. 15. P. 951—960.
- [12] Даринский Б. М., Сайко Д. С., Федоров Ю. А. // ФММ. 1988. Т. 65. № 3. С. 610—613.
- [13] Горбунов В. В. // Автореф. канд. дис. Воронеж, ВПИ, 1989. 106 с.
- [14] Архинчев В. Е. // ЖЭТФ. 1991. Т. 99. № 3. С. 803—809.
- [15] Sommer J., Herzig G., Muschik T., Gust W. // International Conference on Diffusion and Defects in Solids. USSR, 1991. C-21. P. 62.

Воронежский  
политехнический институт

Поступило в Редакцию  
23 марта 1992 г.  
В окончательной редакции  
6 августа 1992 г.