

01;05

©1993 г.

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ВДОЛЬ ДИСЛОКАЦИИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ ВЫДЕЛЕНИЙ НОВОЙ ФАЗЫ

И.Т.Супрун

Методом численного моделирования исследуется одномерная диффузия примесных атомов вдоль дислокации с учетом возможности объединения дефектов в одномерные комплексы. Показано, что при типичных значениях параметров около 20% примесных атомов, лежащих на линии дислокации, могут объединяться в комплексы.

Введение

В кристаллах, содержащих примесные атомы или вакансии, точечные дефекты могут объединяться в комплексы, образующие зародыши выделений другой фазы (для вакансий поры). Кинетика образования и роста комплексов определяется диффузионными процессами в кристалле. В зависимости от характера образующихся комплексов диффузия может быть объемной, поверхностной или линейной [1,2].

Известно, что дислокации являются путями ускоренной диффузии примесных атомов (дефектов) [3]. Это связано с тем, что энергия активации E_0 для скачков точечного дефекта вдоль дислокации меньше соответствующей энергии E_v скачков дефекта в объеме кристалла ($E_0 = (0.1-0.9)E_v$) [4]), а также с тем, что вероятность образования вакансий в ядре дислокации выше, чем в объеме кристалла.

При изучении диффузии вдоль дислокации обычно не учитывалась возможность объединения точечных дефектов в комплексы. Некоторые оценки возможности образования комплексов на линии дислокации сделаны в [5], где отмечается необходимость учета этих процессов при изучении взаимодействия дислокаций с точечными дефектами. В математическом плане задача изучения образования комплексов на линии дислокации сводится к решению системы нелинейных дифференциальных уравнений и представляет значительные трудности.

В настоящей работе численно моделируется процесс диффузии примесных атомов вдоль дислокации с учетом возможности образования, роста и распада комплексов, состоящих из нескольких точечных дефектов. Рассматривается влияние внешнего напряжения, а также других параметров на кинетику диффузионных процессов.

Рассмотрим прямолинейный отрезок дислокации, жестко закрепленный в точках $x = 0$ и $x = L$, содержащий N_0 подвижных примесных атомов. Будем считать, что дефекты могут перемещаться только вдоль дислокации, т.е. не учитывается обмен дефектами между ядром дислокации и объемом кристалла. На дислокацию действует внешнее напряжение σ , причем рассматриваются такие значения напряжения, при которых не происходит отрыва дислокации от точек закрепления. Со стороны прогнувшейся дислокации на точечный дефект действует сила, вызванная линейным натяжением дислокации [6]. Эта сила вносит дополнительный вклад в диффузию дефектов вдоль дислокации.

Для точечного дефекта, диффундирующего вдоль дислокации, существует периодический потенциальный рельеф, который будем считать одномерным и одногорбым. Если $f(x, t)$ — плотность вероятности найти дефект в точке x в момент времени t , то для $f(x, t)$ можно записать кинетическое уравнение

$$\frac{df}{dt}(x, t) = -(w_{x,x-a} + w_{x,x+a})f(x, t) + w_{x-a,x}f(x-a, t) + w_{x+a,x}f(x+a, t), \quad (1)$$

где $w_{x,y}$ — частота скачков дефекта из x в y , a — расстояние между ближайшими равновесными положениями дефекта на линии дислокации.

В (1) предполагается, что дефект при единичном скачке может перемещаться на расстояние a .

Для частоты скачков можно записать

$$w_{x,x\pm a} = \frac{1}{2}\nu_0 \exp\left(-\frac{E_0 + \Delta F_{x,x\pm a/2}}{kT}\right). \quad (2)$$

Здесь ν_0 — частота колебаний примесного атома вдоль дислокации, k — постоянная Больцмана, T — температура, $\Delta F_{x,x\pm a/2}$ — изменение свободной энергии кристалла при переходе точечного дефекта из равновесного положения x на вершину потенциального барьера, разделяющего точки x и $x \pm a$. Изменение свободной энергии кристалла при перемещении дефекта связано с изменением длины прогнувшейся дислокации и работой, совершенной приложенным напряжением при перемещении дислокации, и определяется формулой [6,7]

$$\Delta F_{x,x\pm a/2} = \Phi\left(l_1 \pm \frac{a}{2}, l_2 \mp \frac{a}{2}\right) - \Phi(l_1, l_2), \quad (3)$$

где

$$\Phi(l_1, l_2) = \frac{\sigma^2 b^2}{24C} (l_1^3 + l_2^3), \quad (4)$$

b — модуль вектора Бюргерса, C — линейное натяжение дислокации, l_1 и l_2 — расстояния до ближайших точек закрепления слева и справа от рассматриваемого дефекта.

Разлагая функции f и w по малому параметру a и используя уравнения (2)–(4), можно получить уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{b^2 \sigma^2}{8CkT} D_0 (l_1^2 - l_2^2) \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{b^2 \sigma^2}{4CkT} D_0 (l_1 + l_2) f, \quad (5)$$

где

$$D_0 = \frac{1}{2} a^2 \nu_0 \exp \left(-\frac{E_0}{kT} \right) \quad (6)$$

— коэффициент диффузии примесного атома вдоль дислокации.

В [7,8] уравнение вида (5) использовалось для описания усредненно по длинам диффузионного перемещения точечных дефектов. Возможность образования и распада комплексов в этом уравнении не учитывалась. Но уравнение (5) можно использовать для моделирования процесса диффузии с учетом образования комплексов, если дополнить его условиями образования одномерных зародышей выделений, присоединения примесных атомов к зародышам и их отрыва от этих зародышей.

Будем считать, что точечные дефекты образуют комплекс, если они находятся в соседних ямках потенциального рельефа. Дефекты, расположенные вблизи от существующих комплексов, могут присоединиться к ним. Аналогично точечные дефекты, лежащие на границах одномерных комплексов, имеют отличную от нуля вероятность отрыва от комплексов (для комплекса, состоящего из двух атомов, это вероятность распада комплекса).

Для изолированного примесного атома вероятность скачка из точки x в точку $x+a$ за время t_1 можно записать в виде $p_1 = w_{x,x+a} t_1$ для интервалов $t_1 \ll w_{x,x+a}^{-1}$. Используя формулы (2)–(4), для p_1 можно записать

$$p_1 = \frac{1}{2} \nu_0 t_1 \exp \left[-\frac{E_0}{kT} + \frac{\sigma^2 b^2 a (l_1^2 - l_2^2 + 0.5a(l_1 + l_2))}{16CkT} \right]. \quad (7)$$

Для вероятности скачка из точки x в точку $x-a$ надо в формуле (7) поменять индексы y l_1 и l_2 .

Если в образовавшемся комплексе примесные атомы связаны между собой и E_1 — энергия связи двух соседних атомов, то вероятность отрыва правого граничного атома от комплекса описывается формулой

$$p_2 = \nu_0 t_1 \exp \left[-\frac{E_0 + E_1}{kT} + \frac{\sigma^2 b^2 a (a^2 - l_2^2 + 0.5a(a + l_2))}{16CkT} \right]. \quad (8)$$

Эта формула получается из (7) при замене ориентационного фактора $1/2$ на 1 , учете энергии связи E_1 и условия $l_1 = a$. Аналогичную формулу можно записать для левого граничного атома.

Рассматривая скачки каждого из N_0 примесных атомов за время t_1 и применяя формулу (8) для граничных дефектов, входящих в комплекс, и формулу (7) для несвязанных дефектов, можно найти положения атомов в момент времени t_1 . За конечное число шагов длительностью t_1 можно найти распределение дефектов вдоль дислокации в момент времени t . При этом в процессе вычислений учитываются как образование новых комплексов из примесных атомов, когда дефекты попадают в соседние положения равновесия, так и изменение или распад существующих комплексов.

Однако такой процесс вычислений является весьма длительным. Его можно существенно сократить, если для описания достаточно удаленных между собой дефектов использовать уравнение (5). С помощью этого уравнения можно описать изменение положения каждого из рассматриваемых дефектов за время t_2 , достаточно малое, чтобы при решении

уравнения можно было не учитывать изменение l_1 и l_2 в течение этого процесса.

Для описания положения данного точечного дефекта поместим начало координат в точку, где в момент времени $t = 0$ расположен этот дефект. Тогда начальное условие для уравнения (5) можно записать в виде

$$f(x, 0) = \delta(x), \quad (9)$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака.

При $t \leq t_2$ функция $f(x, t)$ в точках $x = -l_1$ и $x = l_2$ принимает значения, близкие к нулю, и уравнение (5) можно считать определенным на всей бесконечной прямой ($-\infty < x < \infty$). Используя преобразование Фурье, можно найти решение уравнения (5) с начальным условием (9). Запишем это решение в безразмерных координатах

$$f(\xi, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \exp \left\{ -\rho^2(\lambda_1 + \lambda_2)\tau - \frac{1}{4\tau} \left[\xi - \frac{\rho^2}{2}(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)\tau \right]^2 \right\}, \quad (10)$$

где

$$\xi = \frac{x}{a}, \quad \tau = \frac{D_0 t}{a^2}, \quad \lambda_i = \frac{l_i}{a}, \quad \rho = \frac{\sigma}{\sigma_c}, \quad \sigma_c = \left(\frac{4CkT}{b^2 a^3} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (11)$$

Вероятность того, что дефект, расположенный в точке $\xi = 0$ при $\tau = 0$, будет находиться на отрезке $[\xi_1, \xi_2]$ в момент времени τ , определяется формулой

$$P(\xi_1, \xi_2, \tau) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} f(\xi, \tau) d\xi = \frac{1}{2} e^{-\rho^2(\lambda_1 + \lambda_2)\tau} [\Phi(\eta_2) - \Phi(\eta_1)], \quad (12)$$

где

$$\eta_i = \frac{1}{2\sqrt{\tau}} \left[\xi_i - \frac{\rho^2}{2}(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)\tau \right], \quad (13)$$

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

— интеграл вероятности.

Используя обозначения (11), запишем формулы (7) и (8) в виде

$$p_1 = \tau \exp \left[\frac{\rho^2}{4}(\lambda_1^2 - \lambda_2^2) + \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2) \right], \quad (7')$$

$$p_2 = 2\tau \exp \left[-\frac{E_1}{kT} + \frac{\rho^2}{4} \left(\frac{3}{2} - \lambda_2^2 + \frac{1}{2}\lambda_2 \right) \right]. \quad (8')$$

Метод численного моделирования процесса образования комплексов на линии дислокации основан на использовании формул (12), (7') и (8'), зависящих от параметров ρ и $\varepsilon_1 = E_1/kT$. График плотности вероятности $f(\xi, \tau)$ при фиксированных значениях τ имеет вид колоколообразной кривой и существуют такие значения τ , при которых вероятность перехода дефекта в точку $|\xi| > \tau$ для данного значения τ пренебрежимо мала. Для выбранного значения τ время t_2 оценивалось из условия $P(-\tau, \tau, \tau) \geq 0.999$. В этих оценках использовались значения $\lambda_1 = \lambda_2 = M/N_0$, где $M = L/a$ — число возможных равновесных положений для примесного атома на отрезке L .

В дальнейшем моделирование производилось по следующей схеме.

1. Задавались численные значения параметров $M, N_0, \tau, \tau_1, \tau_2$. Здесь τ_1 — нормированное время для скачков дефектов, определяемых формулами (7') и (8'), τ_2 — нормированное время при определении диффузионного смещения по формуле (12).

2. С помощью программы случайных чисел задавались координаты x_i ($0 < x_i \leq M$, значения $x_0 = 0, x_{N_0+1} = M + 1$ считались фиксированными) всех N_0 точечных дефектов.

3. Для каждого из дефектов вычислялись вероятности его перехода в другие ячейки и в соответствии с найденными вероятностями моделировалось его новое положение. Процесс моделирования производился по-разному в зависимости от того, являлся дефект единичным или входил в состав комплекса, а также в зависимости от значений λ_1 и λ_2 . Рассмотрим эти возможные случаи.

а) Дефект единичный, причем соседние дефекты находятся на расстояниях $\lambda_1 > 3\tau$ и $\lambda_2 > 3\tau$. Вероятность попадания дефекта в i -ю ячейку ($|i| \leq \tau$) определяется выражением

$$P_i = P\left(i - \frac{1}{2}, i + \frac{1}{2}, \tau_2\right), \quad (14)$$

где правая часть определяется формулой (12).

Выбранное случайное число g ($0 < g < 1$) определяло новое положение дефекта. При выполнении условий $g < P_{-\tau+1}$ и $g > P_{\tau-1}$ дефект переходил в ячейки с номерами $-\tau$ и τ соответственно. Для перехода в i -ю ячейку ($-\tau < i < \tau$) необходимо выполнение условия

$$\sum_{j=-\tau}^i P_j \leq g < \sum_{j=-\tau}^{i+1} P_j. \quad (15)$$

б) Группа дефектов, в которых соседние примесные атомы удалены один от другого не более чем на 3τ . В этом случае вероятности скачков примесных атомов определялись по формулам (7') и (8') для интервала времени τ_1 . Если выбранное случайное число g удовлетворяло условию $g < p_2$, то считалось, что граничный примесный атом оторвался от комплекса. Положение единичного дефекта при использовании формулы (7') определялось аналогично (14). Вычисления для данной группы дефектов

повторялись $m = \tau_2/\tau_1$ раз, при этом получившееся на k -м шаге распределение дефектов считалось исходным для $k + 1$ -го шага. Для дефектов, входящих в состав комплексов на каждом шаге, подвижными считались только граничные примесные атомы.

4. После определения положений всех N_0 дефектов выполнялся следующий цикл вычислений по схеме пункта 3. При этом в качестве начальных положений дефектов использовались координаты, найденные в предыдущем цикле. За конечное число шагов длительностью τ_2 можно получить распределение примесных атомов для заданного момента времени τ .

Для каждого набора параметров вычисления производились несколько раз при различном выборе случайных чисел для начальных положений дефектов. Затем полученные результаты усреднялись.

Специальный анализ показал, что используемые в работе значения параметров τ , τ_1 , τ_2 ($\tau \leq 10$, $\tau_1/\tau_2 \leq 0.2$), не связанные с физическими процессами диффузии, практически не влияют на результаты моделирования. Для ускорения вычислений в пункте 3б использовалась также программа, аналогичная всему пункту 3 со значениями $\tau_1 < \tau$ и $\tau_3 < \tau_1$.

Результаты моделирования

Оценим значения параметров, входящих в (7'), (8') и (12). Полагая $C = Gb^2/2$, где $G = 5 \cdot 10^{11}$ дин/см² — модуль сдвига, $a = b = 3 \cdot 10^{-8}$ см, $\nu_0 = 10^{11}$ с⁻¹, $E_0 = 0.3$ эВ, $E_1 = 0.1$ эВ, $T = 300$ К, получим $\sigma_c \simeq 0.1G$, $D_0 = 4 \cdot 10^{-10}$ см²/с, $\varepsilon_1 = 3.9$. Если величина приложенного напряжения меняется в пределах $(10^{-6} - 10^{-4})G$, то параметр ρ принимает значения $10^{-5} - 10^{-3}$. Для M и N_0 примем значения $M = 10^4$, $N_0 = 10^2$.

На рис. 1 приведены графики временной зависимости числа единичных дефектов $N_1(\tau)$, полученных при различных значениях ρ . Видно, что с течением времени число единичных дефектов на линии дислокации уменьшается: часть дефектов объединяется в комплексы. Действие приложенного напряжения проявляется, начиная с напряжения $\rho_0 = 5 \cdot 10^{-4}$. С увеличением ρ число свободных дефектов уменьшается.

Временные зависимости числа примесных атомов, объединенных в комплексы, содержащие два ($N_2(\tau)$) и более ($N_k(\tau)$, $k > 2$) примесных

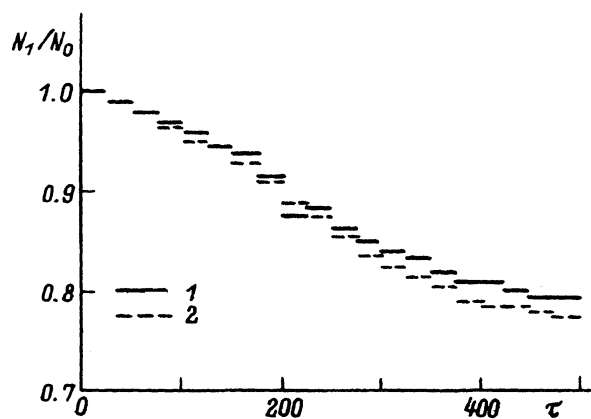


Рис. 1. Временная зависимость числа единичных дефектов на линии дислокации при $\rho = 0$ (1) и $\rho = 0.001$ (2).

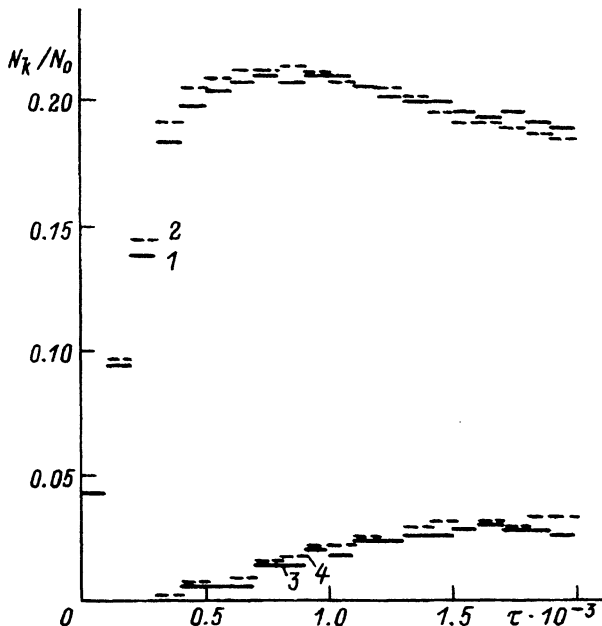


Рис. 2. Временная зависимость числа примесных атомов, объединенных в двойные комплексы (1,2) и комплексы более высоких порядков (3,4). $\rho = 0$ (1,3), 0.001 (2,4).

атомов, показаны на рис. 2. Из рисунка видно, что временная зависимость концентрации двойных комплексов является немонотонной. Уменьшение числа двойных комплексов связано с присоединением к ним единичных дефектов и ростом числа комплексов, содержащих более двух дефектов.

Внешнее напряжение, приложенное к кристаллу, ускоряет процессы образования комплексов при напряжениях $\rho \geq \rho_0$. С увеличением числа дефектов в комплексе увеличивается время достижения равновесного числа таких комплексов.

Обсуждение результатов

Результаты моделирования показывают, что процессы образования комплексов точечных дефектов на линии дислокации играют важную роль в процессах диффузии точечных дефектов вдоль дислокации. В зависимости от величины энергии связи E_1 и числа примесных атомов N_0 значительная часть примесных атомов может объединяться в комплексы, содержащие два и более точечных дефекта. В рассматриваемом случае около 20% расположенных на линии дислокации примесных атомов объединяются в комплексы. При увеличении E_1 число связанных атомов возрастает.

Как отмечалось в [6-9], под влиянием внешнего напряжения примесные атомы диффундируют вдоль дислокации, смещаясь к сильным точкам закрепления. Учет объединения точечных дефектов в комплексы в значительной степени меняет полученные там результаты, по крайней мере для больших плотностей дефектов. Хотя, как показывают результаты моделирования, единичные примесные атомы и смещаются к сильным точкам закрепления, но в качестве сильных точек закрепления выступают не только граничные точки $x = 0$ и $x = L$, но и комплексы, образующиеся

на дислокациях. В целом картина диффузии точечных дефектов вдоль дислокации значительно усложняется.

Образование комплексов на линии дислокации изменяет пластические свойства кристалла. Напряжение, при котором происходит отрыв дислокации от закрепляющих ее примесных атомов, определяется формулой

$$\sigma_1 = \frac{f_m}{bl_0}, \quad (16)$$

где f_m — максимальное значение силы взаимодействия дислокации с примесным атомом, l_0 — среднее расстояние между точечными дефектами вдоль дислокации.

При объединении примесных атомов в комплексы меняются значения f_m и l_0 . Можно предполагать, что в зависимости от величины f_m/l_0 кристаллы могут как упрочняться, так и разупрочняться.

Как видно из приведенных рисунков, характерное время установления равновесия для единичных примесных атомов при выбранных значениях параметров составляет $\tau_0 \sim 500$, что в ненормированных обозначениях соответствует значению $t_0 \sim 10^{-3}$ с. Для комплексов, содержащих более двух дефектов, время релаксации увеличивается на порядок. Предварительные результаты моделирования показывают, что при $\rho \geq \rho_0$ как единичные дефекты, так и комплексы смещаются к точкам $x = 0$ и $x = L$ за время, на несколько порядков превышающее t_0 . При этом характер диффузионного перемещения и влияние приложенного напряжения σ могут заметно отличаться от результатов [6–9].

Предложенный метод можно также использовать для описания процессов образования комплексов на линии дислокации в процессе радиационного облучения. Для этого в уравнение (5) надо добавить члены, учитывающие возможность образования новых дефектов на линии дислокации, а также изменение N_0 при диффузии дефектов из объема кристалла на линию дислокации.

Список литературы

- [1] Бриллиантов Н.В., Крапивский П.Л. // ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 1. С. 172–178.
- [2] Селезнев В.В., Левин Д.М. // ФТТ. 1970. Т. 12. С. 1748–1752.
- [3] Le Claire A.D. // Solute-defect Interaction: Theory and Experiment. Toronto, 1986. P. 251–270.
- [4] Пилишкин Ю.М., Подчиненова Г.Л., Подчиненов И.Е. // ФММ. 1983. Т. 56. С. 564–568.
- [5] Schindlmair R., Lücke K. // Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Crystalline Solids. Berlin, 1975. Vol. 2. P. 255–264.
- [6] Байер Ч. // Актуальные вопросы теории дислокаций. М.: Мир, 1968. С. 98–114.
- [7] Suprun I.T. // Phys. Stat. Sol. A. 1982. Vol. 74. P. 411–419.
- [8] Супрун И.Т. // ФММ. 1985. Т. 59. С. 661–674.
- [9] Alefeld G. // Phil. Mag. 1965. Vol. 11. P. 809–825.

Московский институт стали и сплавов

Поступило в Редакцию
7 сентября 1992 г.