

УДК 539.219

© 1990

ВЛИЯНИЕ УПРУГИХ ПОЛЕЙ СФЕРИЧЕСКИХ СТОКОВ НА ИХ ДИФФУЗИОННУЮ СКОРОСТЬ РОСТА В АНСАМБЛЕ

B. B. Слезов, P. H. Остапчук

В рамках модели областей «влияния» рассмотрено влияние упругих полей сферических стоков на их диффузионную скорость роста в ансамбле. Получено аналитическое выражение для плотности потока точечных дефектов на сферический сток, учитывающее их упругое взаимодействие и эффект экранировки диффузационного поля данного макродефекта его окружением.

В работах [1, 2] развит метод вывода диффузионной скорости роста (растворения) макродефекта (МД) в ансамбле, являющийся по сути обобщением идеи самосогласованного поля на частицы конечных размеров. Его основное физическое содержание состоит в учете эффекта экранировки диффузионных потоков точечных дефектов (ТД) на выделенный сток другими МД из числа его окружения. Цель данной работы — включение в общую схему [1, 2] упругого взаимодействия ТД со сферическими стоками, роль которых могут играть вакансии поры и твердые выделения новой фазы, образующиеся при распаде твердых растворов.

Исходным пунктом при вычислении искомой скорости роста, как известно, является микроскопическое диффузионное уравнение

$$\partial C_m(r, t; \{R^i\})/\partial t = -\omega \operatorname{div} j_m + K - \beta C_i C_v, \quad (1)$$

$$j_m = -\frac{D_m}{\omega} \nabla C_m - \frac{D_m C_m}{\omega} \nabla V_m, \quad V_m \equiv \frac{E_m}{k_B T}$$

с заданными начальным и граничными $C_{m/r=R^i}=C_m^i$ условиями. Здесь C_m — концентрация ТД m -го типа ($m=i, v$; v — ваканси; i — собственные междуузельные атомы (СМА)); j_m — плотность потока ТД с учетом дрейфового члена, обусловленного упругим взаимодействием между ТД и МД; D_m — коэффициент объемной диффузии ТД; K — скорость объемной генерации ТД; β — коэффициент рекомбинации; ω — объем на атом решетки; C_m^i — равновесная концентрация ТД на поверхности стока; набор $\{R^i\}$ задает их пространственное расположение; k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Матрица считается однородной и изотропной.

Вычисления будем проводить в стандартном приближении, когда длина диффузионного пробега ТД относительно рекомбинации много больше среднего расстояния между стоками (случай сильно развитой структуры стоков). Для простоты записи опустим индексы i и v всюду, где это не может привести к путанице.

Согласно [2], для нахождения скорости роста выделенного МД в приближении $Q_0^{1/2} \ll 1$ (Q_0 — доля объема кристалла, занимаемая макродефектами) можно использовать огрубленное диффузионное уравнение вида

$$-\omega \operatorname{div} j(r) + K \Theta(R_0(R) - r) - [d\bar{C}/dt - K(1 - Q_0) + I(r)] \Theta(r - R_0(R)) = 0, \quad (2)$$

$$C|_{r \rightarrow \infty} = \bar{C}, \quad C|_{r=R} = C_R, \quad \Theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0, \end{cases}$$

C — средняя по объему (или по всевозможным реализациям расположения и размеров всех МД) концентрация ТД; r — расстояние от точки пространства до центра выделенного МД ($r \geq R$); $R_0(R)$ — граница, разделяющая области «влияния» МД и «эффективной» среды. По определению, область «влияния» МД не содержит других стоков, кроме выделенного, и такова, что ТД, рожденные внутри этой области, поглощаются только содержащимся в ней МД. Она имеет конечные размеры, зависящие от размера данного МД и средних характеристик всех стоков в системе. Координата r внутри области «влияния» — это координата микроскопической (в смысле непрерывной среды) точки.

Что касается «эффективной» среды, то это результат усреднения (1) вне области «влияния» выделенного МД, во-первых, по объему, представляющему собой «физическую» точку, содержащую достаточно много МД, а во-вторых, по расположению и размерам всех МД, кроме выделенного. Такое усреднение «размазывает» дискретные стоки, превращая пространство вне области «влияния» МД в «эффективную» среду, обладающую свойствами среды с непрерывно-распределенными стоками (аналог модели «желе» для частиц с кулоновским взаимодействием). Причем свойства эти одинаковы для «эффективных» сред любого МД. Поскольку r в «эффективной» среде — это координата «физической» точки, то уравнение (2) подразумевает спивку соответствующих потоков и концентраций на границе области «влияния». Наконец, величина $I(r)$ характеризует мощность любой точки «эффективной» среды как стока (источника) для ТД и определяется следующим выражением:

$$I(r) = -4\pi\omega \int_0^{\infty} R^2 j_R(r) f(R, t) dR, \quad (3)$$

где $j_R(r)$ — плотность потока ТД на сток в «эффективной» среде выделенного МД; $f(R, t)$ — функция распределения МД по размерам, нормированная на их число в единице объема.

Для самосогласованного определения размеров области «влияния» данного МД удобно разделить $j(r)$ на два слагаемых: $j(r) = j^{(0)}(r) + j^{(1)}(r)$ (в силу линейной связи j с C аналогичное разбиение справедливо и для концентрации ТД: $C = C^{(0)} + C^{(1)}$). Физический смысл каждого слагаемого состоит в следующем: $j^{(0)}$ — плотность потока ТД, обусловленного только неоднородностью граничных условий на МД различных размеров, а $j^{(1)}$ — оставшаяся часть полного потока, в данном случае определяемая только источником ТД. Такое разбиение дает возможность определить область «влияния» уравнением

$$(j^{(1)} n)|_{r=R_0} = 0$$

(n — нормаль к ее границе), отражающим физическое требование, чтобы ТД радиационного происхождения не выходили за ее пределы. Отсюда в силу однородности «эффективной» среды для выделенного МД следует, что $j^{(1)} = 0$ в любой точке его «эффективной» среды, в том числе и на ее границе, т. е.

$$(j^{(1)} \tau)|_{r=R_0} = 0$$

(τ — вектор касательной к границе области «влияния»). Это соотношение дает граничное условие для $C^{(1)}$

$$C^{(1)} \exp \{V(r)\}|_{r=R_0} = C^* = \text{const}$$

и соответственно для $C^{(0)}$

$$C^{(0)}|_{r \rightarrow \infty} = \bar{C} - C^*.$$

Величина C^* определяется очевидным условием самосогласования — объем всех областей «влияния» исчерпывает весь объем кристалла

$$\frac{4\pi}{3} \int_0^\infty R_\delta^3(R) f(R, t) dR = 1. \quad (4)$$

Таким образом, уравнение (2) представимо в виде

$$\begin{aligned} -\omega \operatorname{div} j^{(1)} + K = 0, \quad j^{(1)} = -\frac{D}{\omega} e^{-V(r)} \frac{d}{dr} \{C^{(1)} e^V(r)\}, \\ C^{(1)}|_{r=R} = 0, \quad C^{(1)}|_{r=R_0} = C^* e^{V(R_0)}, \quad j^{(1)}|_{r \geq R_0} = 0; \\ -\omega \operatorname{div} j^{(0)} + [K(1 - Q_0) - I(r) - dC/dt] \Theta(r - R_0) = 0, \\ C^{(0)}|_{r=R} = C_R, \quad C^{(0)}|_{r \rightarrow \infty} = \bar{C} - C^*, \\ j^{(0)} = -\frac{D}{\omega} e^{-V(r)} \frac{d}{dr} \{C^{(0)} e^V(r)\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Решение (5) тривиально

$$C^{(1)}(r) = -\frac{K}{3D} e^{-V(r)} \int_R^r r' e^V(r') dr' + a_1 e^{-V(r)} \int_R^r \frac{1}{r'^2} e^V(r') dr + a_2 e^{-V(r)}.$$

Находя из граничных условий константы интегрирования, получаем

$$\begin{aligned} j_R^{(1)} &= \frac{KR}{3\omega} - \frac{D}{R\omega} \frac{R^*}{R} \left\{ C^* + \frac{K}{3D} \int_R^{R_0} r e^V(r) dr \right\}, \\ C^* &= \frac{K}{3D} \frac{R_0^3}{R^*} \left\{ 1 - \frac{R^*}{R_0^3} \int_R^{R_0} r e^V(r) dr \right\}, \\ R^* &\equiv \left[\int_R^{R_0} \frac{1}{r^2} e^V(r) dr \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Обратим внимание, что подстановка C^* в выражение для $j_R^{(1)}$ дает очевидное соотношение

$$j_R^{(1)} = -\frac{K}{3\omega R^2} \{R_0^3(R) - R^*\}, \quad (8)$$

отражающее тот факт, что все ТД, рождаемые внешним источником в области «влияния» МД, им же и поглощаются. Таким образом, искомые величины $j_R^{(1)}$ и $R_0(R)$ выражены через R и C^* , которая определяется из (4).

Перейдем теперь к вычислению $j_R^{(0)}$. Для этого, согласно (6), необходимо иметь $I(r)$ в явном виде. Поскольку I является линейным функционалом j_R , то $I[j_R] = I[j_R^{(1)}] + I[j_R^{(0)}(r)]$, где $j_R^{(1)}$ определяется выражением (8) и не зависит от текущей координаты r . Что касается $j_R^{(0)}(r)$, то его вид мы должны постулировать исходя из физических соображений, затем решить диффузионную задачу (6) и результат верифицировать.

Напомним, что $j_R^{(0)}(r)$ — это плотность потока на сток в «эффективной» среде вокруг выделенного МД, обусловленная только неоднородностью граничных условий на стоках. Поэтому $j_R^{(0)}(r)$ с учетом упругого поля можно представить в виде

$$j_R^{(0)}(r) = -\frac{D}{\omega} \varphi(R) [C^{(0)}(r)e^V(r) - C_R e^V(R)], \quad (9)$$

где $C^{(0)}(r)$, $V(r)$ — концентрация и упругая энергия ТД в макроскопической точке «эффективной» среды, окружающей выделенный МД. Формально (9) представляет собой первый член разложения $j_R^{(0)}(r)$ по отклонению химического потенциала от его значения на границе МД. Обратим внимание, что доусредняя (9) по всевозможным положениям выделенного МД, мы получаем искомое выражение $j_R^{(0)}$

$$j_R^{(0)} = -\frac{D}{\omega} \varphi(R) [(\bar{C} - C^*) - C_R^*]. \quad (10)$$

Здесь учтено, что при усреднении

$$\overline{C^{(0)}(r) \exp V(r)} = [C^{(0)}(r) \exp V(r)]|_{r \rightarrow \infty} = \bar{C} - C^*,$$

так как $V(r)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0$ в подавляющем объеме «эффективной» среды, а также, что

$$C_R = C_R^* \exp \{-V(R)\}, \quad C_R^* = C^* \exp \{2\gamma\omega/k_B T R\},$$

γ — межфазное поверхностное натяжение, C^* — равновесная концентрация ТД у плоской границы.

С другой стороны, $j_R^{(0)}$ мы можем найти, решая диффузионную задачу (6) с учетом (9). И, требуя, чтобы полученное решение совпадало с (10), определяем $\varphi(R)$. Для этого представим (9) в тождественном виде

$$\begin{aligned} j_R^{(0)}(r) &= -\frac{D}{\omega} \varphi(R) [(\bar{C} - C^*) - C_R^*] - \frac{D}{\omega} \varphi(R) [C^{(0)}(r) \exp V(r) - (\bar{C} - C^*)] = \\ &= j_R^{(0)} + \delta j_R^{(0)}(r). \end{aligned}$$

Подстановка в (6) дает

$$\begin{aligned} -\omega \operatorname{div} j^{(0)} - D \frac{C^{(0)}(r) \exp V(r) - (\bar{C} - C^*)}{l^2} \Theta(r - R_0) &= \\ = \left[\frac{d\bar{C}}{dt} - K(1 - Q_0) + I[j_R^{(1)}] + I[j_R^{(0)}] \right] \Theta(r - R_0), \quad (11) \end{aligned}$$

$$C^{(0)}|_{r=R} = C_R, \quad C^{(0)}|_{r \rightarrow \infty} = \bar{C} - C^*,$$

где

$$\frac{1}{l^2} = 4\pi \int_0^\infty R^2 \varphi(R) f(R, t) dR.$$

Выражение, стоящее в правой части (11), при занулении есть не что иное, как уравнение баланса ТД, которое выполняется автоматически, поскольку играет роль источника в безграничной среде $r > R_0$ (последний должен отсутствовать для существования решения, имеющего физический смысл). Следовательно,

$$\frac{d\bar{C}}{dt} = K(1 - Q_0) - I[j_R^{(1)}] - I[j_R^{(0)}]. \quad (12)$$

Кстати, подстановка (8), (10) в (12) дает

$$\frac{d\bar{C}}{dt} = 4\pi D \int_0^\infty [(\bar{C} - C^*) - C_R^*] R^2 \varphi(R) f(R, t) dR,$$

откуда, в частности, следует, что в квазистационарном приближении при однородных граничных условиях на стоках ($C_R^* = C^*$ не зависит от R) $C^* = \bar{C} - C^*$ и, как следствие, $j_R^{(0)} = 0$. Этого и следовало ожидать, поскольку $j_R^{(0)}$ обусловлен именно неоднородностью граничных условий.

Поскольку нас, вообще говоря, интересует $j_R^{(0)}$, а не $C^{(0)}(r)$, то результат решения (11) выпишем только для $j_R^{(0)}$

$$j_R^{(0)} = \frac{D}{\omega R} \frac{\bar{C} - C_R^* - C^*}{\left\{ \frac{R}{R^*} + R \int_{R_0}^\infty \frac{r^2 \psi(r)}{l^2} dr \right\}}, \quad (13)$$

где $\psi(r)$ определена в области $r \geq R_0$ и удовлетворяет уравнению

$$\Delta \psi(r) = e^V(r) \frac{\psi(r)}{l^2} - \nabla V(r) \nabla \psi(r) = 0,$$

$$\psi|_{r=R_0} = 1, \quad \psi|_{r \rightarrow \infty} = 0.$$

Сравнивая (13) с (10), а также принимая во внимание (11), для l и $\varphi(R)$ соответственно имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{l^2} &= 4\pi \int_0^\infty \frac{f(R, t) dR}{\left\{ \frac{1}{R^*} + 1 \left[\int_{R_0}^R \frac{r^2 \psi(r)}{l^2} dr \right] \right\}}, \\ \varphi(R) &= \left\{ \frac{R^2}{R^*} + R^2 \left[\int_{R_0}^\infty \frac{r^2 \psi(r)}{l^2} dr \right] \right\}^{-1}. \end{aligned}$$

Отметим также, что при $V(r) \equiv 0$ (13) переходит в полученное ранее выражение [2]

$$j_R^{(0)} = -\frac{D}{\omega R} \frac{\bar{C} - C^* - C_R^e}{\{1 - R/(l + R_0)\}},$$

а при $V(r) = 0$ для $r \geq R_0$ из (13) имеем

$$j_R^{(0)} = -\frac{D}{\omega R} \frac{R^*}{R} \frac{\bar{C} - C^* - C_R^e}{\{1 - R^*/(l + R_0) + R^*/R_0\}}.$$

Наконец, в общем случае, учитывая малость градиентов, а также $V(r) \ll 1$ в области $r \geq R_0$, уравнение для $\psi(r)$ можно решать итерациями.

Таким образом, окончательное выражение для плотности потока ТД на сток принимает вид

$$j_R = -\frac{D}{\omega R} \left[Z(R, R_0) \left\{ (\bar{C} - C_R^e) + \frac{K}{3D} \left(\int_R^{R_0} r e^V(r) dr + R_0^3 \left[\int_{R_0}^\infty \frac{r^2 \psi(r)}{l^2} dr \right] \right) \right\} - \frac{KR^2}{3D} \right], \quad (14)$$

где

$$Z(R, R_0) = \frac{R^*}{R} \left[1 + R^* \left[\int_{R_0}^\infty \frac{r^2 \psi(r)}{l^2} dr \right] \right]^{-1},$$

а R^* определено в (7). Выражение (14) и есть основной результат данной работы, поскольку искомая скорость роста МД связана с j_R соотношением $dR/dt = -\omega j_R$. Остается сделать лишь несколько замечаний. Во-первых, при $V(r) = 0$ (14), естественно, переходит в соответствующее выражение [2]. Во-вторых, при исследовании реальных объектов (пор, выделений новой фазы), как правило, используется приближение малой, а чаще даже нулевой объемной доли МД, что соответствует предельному переходу $R/R_0 \rightarrow 0$. Однако осуществлять его непосредственно в (14) нельзя. Для этого сначала необходимо найти $\psi(r)$, вычислить соответствующие интегралы, после чего устремить $R/R_0 \rightarrow 0$. Очевидно, что чем больше размер области «влияния» по сравнению с размером заключенного в ней МД, тем с большим основанием можно пренебречь упругим взаимодействием ТД, находящегося в «эффективной» среде, с данным МД. Другими словами, при $R/R_0 \rightarrow 0$ $\psi(r) \rightarrow \psi_0(r) = (R_0/r) \exp\{(R_0-r)/l\}$. При этом (14) принимает вид

$$j_R = -\frac{D}{\omega R} \left[\tilde{Z}(R, R_0) \left\{ (\bar{C} - C_R^e) + \frac{K}{3D} \left(\int_R^{R_0} r e^V(r) dr + \frac{R_0^2}{1 + R_0/l} \right) \right\} - \frac{KR^2}{3D} \right], \quad (15)$$

где

$$\tilde{Z}(R, R_0) = \frac{R^*}{R} \left[1 + \frac{R^*}{R_0} \frac{1}{1 + R_0/l} \right]^{-1}.$$

Чтобы получить конкретные выражения для j_R в нулевом приближении по R/R_0 , а также с учетом первой поправки, вообще говоря, необходим явный вид $V(r)$. Можно, однако, использовать довольно грубую информацию о поведении $V(r)$ вблизи границы стока и на бесконечности. Так,

$$\int_{R_0}^R r e^{V(r)} dr = R^2 \int_{R/R_0}^1 \frac{1}{x^3} e^{V(R, x)} dx \approx \frac{R_0^2}{2}, \quad x = \frac{R}{r}$$

при условии, что $V(R, R/R_0) \rightarrow 0$ при $R/R_0 \rightarrow 0$ и $V(R, x)$ конечна при $x \rightarrow 1$. Первое условие означает исчезновение упругого взаимодействия на больших расстояниях, второе есть следствие предположения о том, что МД является стоком для ТД. Аналогично

$$R^* = R \sqrt{\int_{R/R_0}^1 \exp\{V(R, x)\} dx}.$$

Поэтому нулевое приближение по R/R_0 с учетом [1] имеет вид

$$j_R = -\frac{D}{\omega R} Z(R) (\bar{C} - C_R^*),$$

$$Z(R) = \left[\int_0^1 \exp\{V(R, x)\} dx \right]^{-1}.$$

Именно оно использовалось в [3] при построении теории радиационно-индукционной коалесценции пор, основанной на концепции преференса пор. Что же касается поправок, то без конкретного вида $V(r)$ уже не обойтись.

В заключение обратим внимание, что (15) может быть получено и в рамках модели «эффективной среды» [4].¹ Это обстоятельство говорит о том, что с физической точки зрения оба подхода эквивалентны. Однако с точки зрения математической корректности излагаемый подход предпочтительнее, поскольку в отличие от [4], где $R_0(R)$ является параметром теории, позволяет определить и $R_0(R)$. Действительно, разрешив (7) относительно R_0 , найдем $R_0(R, C^*)$. А так как C^* не чувствительна к типу стока, то требование, чтобы объем областей «влияния» всех МД исчерпывал объем кристалла (4), дает уравнение для определения C^* , а значит, и $R_0(R)$.

Определенный интерес может представлять учет поверхностной кинетики. Формально это сводится к изменению в (5), (11) граничных условий на поверхности стоков

$$j^{(1)}|_{r=R} = -\frac{\gamma}{\omega} C^{(1)}|_{r=R}, \quad j^{(0)}|_{r=R} = -\frac{\gamma}{\omega} (C^{(0)} - C_R)|_{r=R},$$

где γ имеет смысл скорости перехода ТД через поверхность стока и согласно [2], представима в виде $\gamma = \alpha D / az \{1 + (\tau_v v)^{-1}\}$. Здесь v — частота усвоения адсорбированного ТД поверхностью; $0 \leq \alpha \leq 1$ — коэффициент прилипания; τ_v — время жизни ТД на поверхности в адсорбированном состоянии до излучения его в объем; z — координационное число матрицы. В этом случае решение диффузионных задач (5), (11) имеет вид

¹ Для этого в [5] необходимо использовать условие слияния потоков на границе области «влияния» в виде

$$C^I \frac{dV}{dr}|_{r=R_0} + \frac{dC^I}{dr}|_{r=R_0} = \frac{dC^{II}}{dr}|_{r=R_0},$$

поскольку в «эффективной» среде авторы пренебрегают дрейфовым членом в потоке. Это же замечание относится и к работе [6].

$$j_R^{(1)} = j_R^{(1) \text{ diff}} / \left[1 + \frac{De^{\gamma(R)}}{\gamma R} \frac{R^*}{R} \right], \quad C^* = C^{*\text{ diff}} + \frac{KR_0^3}{3R^2} \frac{e^{\gamma(R)}}{\gamma} \left(1 - \frac{R^3}{R_0^3} \right),$$

$j_R^{(1)}$, C^* , R^* даются соотношениями (7). Обратим внимание, что подстановка C^* в $j_R^{(1)}$ снова приводит к соотношению (8), отражающему тот факт, что все ТД, рождающиеся источником в области «влияния» МД, им же и поглощаются. Для $j_R^{(0)}$ соответственно имеем

$$j_R^{(0)} = -\frac{D}{\omega R} \frac{\bar{C} - C^* - C_R^*}{\left\{ \frac{R}{R^*} \left(1 + \frac{De^{\gamma(R)}}{R\gamma} \frac{R^*}{R} \right) + R \int_{R_0}^R \frac{r^2 \psi(r)}{l^2} dr \right\}},$$

где $\psi(r)$ определяется из уравнения (13), а l из уравнения

$$\frac{1}{l^2} = 4\pi \int_0^\infty \frac{R f(R, t) dR}{\left\{ \frac{R}{R^*} + R \int_{R_0}^\infty \frac{r^2 \psi(r)}{l^2} dr \right\}}.$$

Наконец, окончательное выражение для плотности потока ТД на сток имеет вид

$$j_R = -\frac{D}{\omega R} Z(R, R_0) \left\{ (\bar{C} - C_R^*) + \frac{K}{3D} \left(\int_R^{R_0} r e^{\gamma(r)} dr + R_0^3 \int_{R_0}^\infty \frac{r^2 \psi(r)}{l^2} dr \right) - \right. \\ \left. - \frac{KR^2}{3D} \frac{R}{R^*} \left(1 + R^* \int_{R_0}^\infty \frac{r^2 \psi(r)}{l^2} dr \right) \right\}, \\ Z(R, R_0) = \frac{R^*}{R} \left[1 + \frac{De^{\gamma(R)}}{R\gamma} \frac{R^*}{R} + R^* \int_{R_0}^\infty \frac{r^2 \psi(r)}{l^2} dr \right]^{-1}.$$

Переход к диффузионно-лимитирующему случаю (7), (12), (13) осуществляется предельным переходом $\gamma \rightarrow \infty$, что соответствует $a \rightarrow 0$.

Список литературы

- [1] Косевич А. М., Саралидзе З. К., Слезов В. В. // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. № 4. С. 1073—1080.
- [2] Слезов В. В. // Препринт ХФТИ 88-63. Харьков, 1988. 14 с.
- [3] Дубинко В. И., Остапчук П. Н., Слезов В. В. // ФММ. 1988. Т. 65. № 1. С. 32—43.
- [4] Brailsford A. D., Bullough R. // Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. 1981. V. A302. N 1465. P. 87—137.
- [5] Орлов А. Н., Самсонидзе Г. Г., Трушин Ю. В. // ЖТФ. 1986. Т. 56. № 7. С. 1311—1319.
- [6] Демин Н. А., Конобеев Ю. В., Толстикова О. В. // ФММ. 1984. Т. 58. № 1. С. 98—105.

Харьковский физико-технический
институт АН УССР
Харьков

Поступило в Редакцию
4 сентября 1989 г.