ДИФФУЗИОННАЯ СКОРОСТЬ МАКРОДЕФЕКТОВ В АНСАМБЛЯХ С УЧЕТОМ ПОВЕРХНОСТНОЙ КИНЕТИКИ

В. В. Слезов

Получена диффузионная скорость роста макродефекта в ансамбле с учетом условий встраивания адсорбированных атомов в его поверхность.

Как известно, вид диффузионной скорости роста существенно влияет на эволюцию по размерам ансамбля макродефектов. В работе [1] предложен метод получения диффузионной скорости роста макродефектов в ансамбле.

В этой работе подробнее рассмотрим влияние условий встраивания адсорбированных атомов в поверхность одноатомного макродефекта, которое в некоторых случаях является процессом, определяющим рост макродефекта. Легко видеть, что длина экранировки

$$l^{-2} = 4\pi N\bar{R}\left(1 - \frac{\bar{R}}{l + R_0(\bar{R})}\right)^{-1} \quad [1],$$

где N — плотность макродефектов, $\bar{R}$ — их средний размер, $R_0(\bar{R})$ — область влияния макродефекта размера $\bar{R}$, в области эффективной среды зависит от поверхностной кинетики только через $R_0(\bar{R})$.

Выпишем выражение для скорости роста макродефекта, когда на его поверхности имеется концентрация $\tilde{c}$ (вместо равновесной c_R из [1]), которая должна быть в дальнейшем определена. Учтем также для общности и источник точечных дефектов k. Тогда формула (27) работы [1] запишется при замене $c_R \to \tilde{c}$ в виде

$$\frac{dR}{dt} = -j_{1R} - j_{0R} = \frac{D}{R}\,\frac{c - \tilde{c}}{1 + \dfrac{R}{l + R_0(R)}} +$$
$$+ k\left[\frac{R_0^2}{2R}\left(1 - \frac{R^2}{R_0^2}\right) - \frac{R_0^2}{3R}\left(1 - \frac{R^3}{R_0^3}\right)\frac{R_0}{l + R_0}\right]\frac{1}{1 - \dfrac{R}{l + R_0(R)}}. \qquad (1)$$

Для получения скорости роста макродефекта без источников нужно в (1) положить $k=0$.

Таким образом, нашей задачей является определение $\tilde{c}$ и $R_0(R)$ с учетом поверхностной кинетики. Для получения скорости изменения размеров макродефектов необходимо решить совместно уравнения для объемной концентрации c и концентрации $u=a^2 n_s$ (n_s — поверхностная плотность адсорбированных атомов) на поверхности макродефекта, полученные в [1], но с более общими граничными условиями.

В этой задаче, так же как и в [1], можно разделить как объемную концентрацию $c=c_0+c_1$, так и поверхностную $u=u_0+u_1$ на части c_0, u_0, определяемые только неоднородными граничными условиями, и c_1, u_1, определяемые только источником точечных дефектов. Для этого рассмотрим более общие граничные условия

$$\frac{\partial C}{\partial r}\bigg|_{r=R} = \varphi (c - \eta u) \ [1],$$

где

$$\eta = \frac{a^2}{D\tau_s}\frac{z}{a} = \exp\frac{\psi_s - \psi_v}{kT} = \frac{c_R}{u_R},$$

c_R, u_R — равновесные концентрации [1]; a — постоянная решетки; τ_s — время жизни атома на поверхности в адсорбированном состоянии до излучения его в объем; z — координационное число матрицы; D — объемный коэффициент диффузии; $\alpha D = D'$ характеризует скорость перескока атома из объема на поверхность или, другими словами, коэффициент диффузии в приповерхностной области макродефекта (значение $\alpha = D'/D \geqslant 0$ нужно в отличие от [1] ограничивать только снизу); T — температура; ψ_s и ψ_v — постоянные химических потенциалов слабых растворов примеси на поверхности и в объеме; φ — гладкая функция своего аргумента, и так как в равновесии $c = c_R = \eta u_R$ и $c\partial/\partial r = 0$, то она обладает свойством обращения в нуль при нулевом аргументе $\varphi(0) = 0$. При подстановке в нее $c = c_0 + c_1$ и $u = u_0 + u_1$ запишем тождественно

$$\frac{\partial c_0}{\partial r} + \frac{\partial c_1}{\partial r} = \varphi (c_0 - \eta u_0) + \varphi (c_0 + c_1 - \eta (u_0 + u_1)) - \varphi (c_0 + \eta u_0).$$

Физически c_1 определяется только источником точечных дефектов и должно обращаться в нуль при его исчезновении. Поток точечных дефектов на макродефект, связанный с c_0, физически определяется неоднородностью граничных условий на них и исчезает при одинаковых граничных условиях на макродефектах. Эти физические требования дают возможность однозначного разделения граничных условий на поверхности макродефектов для c_1 и c_0

$$\frac{\partial c_1}{\partial r}\bigg|_{r=R} = \varphi (c_0 + c_1 - \eta (u_0 + u_1)) - \varphi (c_0 - \eta u_0),$$

$$\frac{\partial c_0}{\partial r}\bigg|_{r=R} = \varphi (c_0 - \eta u_0). \tag{2}$$

В нашем случае, когда φ — линейная функция своего аргумента, получим

$$D\frac{\partial c_1}{\partial r}\bigg|_{r=R} = \gamma (c_1 - \eta u_1),$$

$$D\frac{\partial c_0}{\partial r}\bigg|_{r=R} = \gamma (c_0 - \eta u_0), \tag{3}$$

где $\gamma = \alpha D/az$ [1].

Такое разделение необходимо, чтобы из уравнения для c_1 определить $R_0(R)$, которое не зависит, как показано в [1], от силы источника и дает возможность выписать форму потока, определяемого только неоднородными граничными условиями на макродефектах. Таким образом, в уравнении (7) работы [1] нужно заменить граничное условие $c_1|_{r=R} = 0$ на $dc_1/dr = \gamma (c_1 - \eta u_1) = \beta c_1$. Для нахождения коэффициента β необходимо записать уравнения для u_0 и u_1, которые удовлетворяют граничным условиям (3), используя уравнения для u работы [1] (формула (30))

$$D_s\Delta_s u_0 - \nu (u_0 - u_R) + \frac{D}{a}\frac{\partial c_0}{\partial r}\bigg|_{r=R} = 0, \tag{4}$$

$$-\nu u_1 + \frac{D}{a}\frac{\partial c_1}{\partial r}\bigg|_{r=R} = 0, \tag{5}$$

где Δ_s — поверхностный лапласиан, ν — частота усвоения адсорбированных атомов поверхностью макродефекта, D_s — поверхностный коэффициент диффузии. Здесь учтено, что $\Delta_s u_1=0$, так как u_1 определяется только однородным источником и с его исчезновением обращается в нуль. Такое приближение справедливо, как указывалось, при малой пересыщенности твердого раствора ($\Delta \ll 1$). Это приводит в свою очередь к возможности пользоваться квазистационарными уравнениями для определения потоков на макродефекты, так как время установления квазистационарного потока много меньше характерного времени смещения границы макродефекта. Их отношение, как показано, порядка $\Delta \ll 1$.

Заменяя в (3) u_1 из (5), получим граничное условие на поверхности макродефекта

$$\frac{\partial c_1}{\partial r}=\frac{a}{az}\,\frac{\nu\tau_s}{1+\nu\tau_s}\,c_1=\beta c_1. \tag{6}$$

Решая теперь уравнение (7) работы [1] с граничным условием (6) вместо $c_1\,|_{r=R}=0$, легко получить

$$c_1=-\frac{k}{D}\,\frac{r^2-R^2}{6}+\left[c^*+\frac{k}{D}\,\frac{R_0^2-R^2}{6}\right]\frac{r-R}{r}\,\frac{R_0}{R_0-R}+A\,\frac{R}{R-R_0}\,\frac{R_0-r}{r},$$

$$A=\left\{-\frac{k}{D}\,\frac{R}{3}+\left[c^*+\frac{k}{D}\,\frac{R_0^2-R^2}{6}\right]\frac{R_0}{R\,(R_0-R)}\right\}\left(\beta+\frac{R_0}{R\,(R_0-R)}\right)^{-1}, \tag{7}$$

где c^* нужно определить из условия $\partial c_1/\partial r\,|_{r=R_0}=0$, что дает

$$c^*-A=\frac{k}{3D}\,\frac{R_0^3}{R}\left(1-\frac{R}{R_0}\right)^2\left(1+\frac{1}{2}\,\frac{R}{R_0}\right). \tag{8}$$

Отсюда

$$\frac{3Dc^*}{kR^2}=\frac{\tilde{R}^2}{R^2}=(x-1)^2\left(x+\frac{1}{2}\right)\left(1+\frac{x^2+x+1}{\beta R\,(x-1)\,(x+1/2)}\right), \tag{9}$$

$$A=c^*\,\frac{x^2+x+1}{\beta R\,(x-1)\,(x+1/2)}\left(1+\frac{x^2+x+1}{\beta R\,(x-1)\,(x+1/2)}\right)^{-1}, \tag{10}$$

где $x=R_0/R$, $\tilde{R}^2=3Dc^*/k$.

Для достаточно острой функции распределения в основной части спектра размеров макродефектов в ансамбле $\tilde{R}^2 \gg \bar{R}^2$. Это означает, что $\tilde{R}^2 \gg \bar{R}^2$ и $x \gg 1$, которые выполняются при малой относительной объемной доле $Q_0=(4\pi/3)\int\limits_0^\infty fR^3dR$ [1], где $f(R,\ t)$ — функция распределения макродефектов по размерам. Из (9) при $x \gg 1$ найдем

$$R_0(R)=R\left[1+\left(\frac{\tilde{R}^2}{R^2}\,\frac{\beta R}{1+\beta R}\right)^{1/3}\right]. \tag{11}$$

Естественно, что при $\beta\to\infty$, что соответствует условиям работы [1], получаем переход к результату, полученному в ней. Найдем $\tilde{R}^2$ из условия того, что объем всех областей влияния исчерпывает весь объем кристалла (формула (22) работы [1])

$$\frac{4\pi}{3}\int\limits_0^\infty fR_0^3(R)\,dR\simeq\frac{4\pi}{3}\,N\bar{R}^3\left(1+\left(\frac{\tilde{R}^2}{\bar{R}^2}\,\frac{\beta\bar{R}}{1+\beta\bar{R}}\right)^{1/3}\right)^3=1. \tag{12}$$

Из (12) получим при $Q_0 \ll 1$

$$\tilde{R}^2=\frac{\bar{R}^2}{Q_0}\,\frac{1+\beta\bar{R}}{\beta\bar{R}}\,(1-Q_0^{1/3})^3. \tag{13}$$

Окончательно подставляя (13) в (12), получим

$$R_0(R) = R\left(1 + \left[\frac{\bar{R}^2}{R^2} \cdot \frac{1+\beta\bar{R}}{1+\beta R}\frac{R}{\bar{R}}\right]^{1/3}\frac{1-Q_0^{1/3}}{Q_0^{1/3}}\right). \tag{14}$$

При $\beta\bar{R} \gg 1$ или $\bar{R} \gg \frac{az}{\alpha}\frac{1+\nu\tau_s}{\nu\tau_s}$ получаем результат работы [1].

Дальнейшая процедура получения скорости роста макродефекта остается прежней, в процессе которой и определяется значение $\bar{c}$ на поверхности макродефекта с учетом того, что при $k=0$ $c=c_0$, $u=u_0$. Окончательная скорость роста макродефекта dR/dt совпадает с формулой (33) работы [1], где под $R_0(R)$ нужно подставлять (14).

Выражение (14) показывает, что для основной части спектра размеров макродефектов при $R \approx \bar{R}$ граничные условия существенной роли не играют. Более существенным является условие самосогласования (12). Для этой основной части спектра $R_0(R)$ можно заменить на $R_0(\bar{R})$. Это приведет к тому, что экранирующий множитель, полученный в [1], не будет зависеть от размеров макродефектов

$$\varphi(R) \to \varphi(\bar{R}) = \left(1 + \frac{za}{\alpha\bar{R}}\left(1 + \frac{1}{\nu\tau_s}\right) - \frac{\bar{R}}{l + R_0(\bar{R})}\right)$$

и соответственно $D\varphi(R) \to D\varphi(\bar{R})$. Следовательно в таком приближении экранировка диффузионного поля данного макродефекта другими сводится к перенормировке коэффициента диффузии в выражении для диффузионной скорости роста макродефекта без экранировки. Если пренебречь малым членом $\frac{za}{\alpha\bar{R}}\left(1 + \frac{1}{\nu\tau_s}\right)$, то получим

$$\varphi(\bar{R}) = \left(1 - \frac{\bar{R}}{l + R_0(R)}\right)^{-1} = 1 + \frac{\bar{R}}{l + R_0(\bar{R}) - \bar{R}} = 1 + \frac{\sqrt{3}\,Q_0^{1/2}}{1 + \sqrt{3}\,Q_0^{1/6}(1 - Q_0^{1/3})},$$

$$D \to D\left[1 + \frac{\sqrt{3}\,Q_0^{1/2}}{1 + \sqrt{3}\,Q_0^{1/6}(1 - Q_0^{1/3})}\right]. \tag{15}$$

Далее отметим, что уравнение для скорости роста макродефекта в случае, когда имеется средний макроскопический поток через систему макродефектов, определяемый внешними условиями, остается прежним. Это связано с тем, что потоком на выделенный макродефект от макроскопического потока $\mathbf{J}$ по сравнению с флуктуационным потоком $\mathbf{j}$, уравнение для которого рассмотрено выше, можно пренебречь. Действительно, если учесть, что макроскопический поток в области выделенного макродефекта мало изменяется

$$-\mathbf{J}(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = \mathbf{J}(\mathbf{R}) + \mathbf{r}\nabla J\,|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}},$$

$\mathbf{R}$ — макроскопическая точка, где находится выделенный макродефект, то

$$\oint \mathbf{J}d\mathbf{S} = \oint (\mathbf{J} + \mathbf{r}\nabla J\,|_{r=R})\,d\mathbf{S} = \frac{D\bar{c}\bar{R}^3}{l^2},$$

l^2 — характерный размер изменения стока и соответственно макропотока, совпадающий с радиусом экранировки l; $\oint j d\mathbf{S} = D\bar{c}R$. Их отношение $J/j \simeq \bar{R}^2/l^2 \simeq Q_0 \ll 1$.

В области эффективной среды при усреднении по объему, содержащему много макродефектов, необходимо в интеграле по поверхности этого объема учесть вклад от макроскопического потока

$$\frac{1}{\Delta V}\oint_{S_{\Delta V}} (\mathbf{J} + \mathbf{j})\,d\mathbf{S} = \operatorname{div}\mathbf{J} + \operatorname{div}\mathbf{j}.$$

Дальнейшая процедура получения потока на любой макродефект остается прежней. Отличие заключается только в том, что при условии существования макропотока для выполнения баланса вещества (3) работы [1] нужно добавить $\operatorname{div} \mathbf{J}$ и заменить $d\bar{c}/dt$ на $\partial\bar{c}/\partial t$. Теперь $\bar{c}=\bar{c}\,(\mathbf{R}, t)$ определяется этим уравнением с граничными и начальными условиями для этой макроскопической концентрации.

Список литературы

[1] Слезов В. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 20—30.

Харьковский
физико-технический институт АН УССР

Поступило в Редакцию
14 января 1991 г.