

УДК 539.219.3

© 1991

АНОМАЛИИ ИЗОТОПИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПРИ МЕЖДОУЗЕЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

А. Н. Варахсин, А. А. Живоверов

Методом линейного отклика с использованием формализма Пригожина проведены расчеты коэффициентов диффузии примесей внедрения в кристалле со структурой NaCl. Для короткодействующего потенциала взаимодействия примеси с атомами кристалла обнаружена немонотонная зависимость коэффициента диффузии D от массы примеси m в области $m \sim M$ (M — масса атома решетки). Проведен анализ зависимости $D(m)$ от температуры и спектра колебаний кристалла. Результаты расчетов $D(m)$ методом линейного отклика сопоставляются с данными моделирования диффузии примесей в кристалле методом молекулярной динамики.

Одной из важных характеристик коэффициента диффузии D дефектов в кристаллах является его зависимость от массы дефекта m (изотопический эффект). Для междоузельной диффузии в большинстве теоретических и экспериментальных исследований получается «классическая» зависимость $D(m) \sim m^{-1/2}$ [1]; для легких примесей внедрения отмечается возможность более сильной массовой зависимости D (типа $D(m) \sim m^{-x}$ при $x > 1/2$), а для тяжелых примесей возможно $x < 1/2$ вплоть до $x \sim 0$ [2, 3]. Во всех случаях зависимость $D(m)$ считается монотонной.

В литературе (см., например, [4]) высказывались предположения, что в области резонанса во взаимодействии дефекта с колебаниями решетки возможна аномалия массовой зависимости коэффициента диффузии (локальный минимум или максимум $D(m)$). Однако детальные расчеты, показывающие условия возникновения резонанса и появления аномалии $D(m)$, не проводились. В работе [5] методом молекулярной динамики была рассчитана изотопическая зависимость для примесей внедрения в кубическом кристалле и в области $m \sim M$ (M — масса атома решетки) обнаружен локальный минимум D при условии, что взаимодействие примеси с решеткой описывается короткодействующим потенциалом. Недостатком расчетов методом молекулярной динамики (вообще расчетов на ЭВМ) является отсутствие аналитических выражений для коэффициента диффузии, что затрудняет прогнозирование поведения D в различных условиях и не позволяет выявить все факторы, определяющие изотопическую зависимость $D(m)$.

В данной работе для аналитического расчета $D(m)$ использован формализм линейного отклика [6] (модель Нарделли—Реато [7]) в сочетании с методом Пригожина решения кинетических уравнений [8]. Исходные формулы и алгоритм расчета коэффициента диффузии подробно описаны в [9, 10]. В расчетах был использован кристалл (модельный кристаллит) с параметрами, предложенными ранее для моделирования миграции междоузельных примесей методом молекулярной динамики [5]. Кристалл имеет структуру типа NaCl (рис. 1) с двумя сортами атомов (массы атомов обоих сортов одинаковы и равны $M=30$ а. е. м.); взаимодействие между атомами разных сортов описывается одноямным потенциалом; взаимодействие между атомами одного сорта чисто отталкивательное. Параметры

потенциалов выбраны близкими к таковым для кристалла KCl. С учетом взаимодействия между атомами в трех координационных сферах кристалл оказывается устойчивым с параметром решетки $a=2.92 \text{ \AA}$.

Не повторяя здесь промежуточных вычислений, аналогичных [9, 10], перейдем к рассмотрению полученных результатов. Нами были проанализированы три возможных фактора, влияющих на изотопический эффект $D(m)$: 1) форма спектра колебаний решетки; 2) радиус действия потенциала взаимодействия между примесью и атомами решетки; 3) температура кристалла.

При рассмотрении первого фактора оказалось, что использование дебаевского спектра колебаний решетки

$$\omega_j(\mathbf{q}) = C_j q$$

ни при каких условиях не приводит к аномалиям массовой зависимости коэффициента диффузии ($\omega_j(\mathbf{q})$ — частота j -ветви колебаний решетки

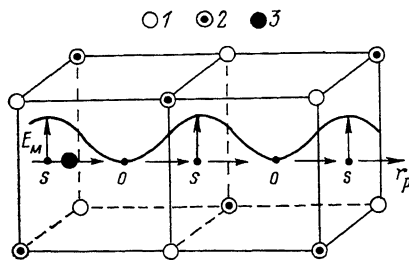


Рис. 1. Кристаллическая решетка и геометрия диффузионного скачка примеси.

1, 2 — атомы решетки сорта 1 и 2; 3 — примесный междуузельный атом; o — центр междуузлия; s — перевальная точка (центр грани); E_M — высота потенциального барьера (энергия миграции примеси); r_p — координата примеси.

с волновым вектором q ; C_j — скорость звука). Замена дебаевского спектра более реалистическим спектром борновского типа ¹

$$\omega_j(\mathbf{q}) = \omega_j^{\max} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{q}{q_m}\right)$$

приводит к тому, что для короткодействующего потенциала $v(r)$ взаимодействия примеси с атомами решетки (см. ниже) на зависимости $D(m)$ возможно появление минимума в области $m \sim M$.

В обоих случаях дебаевского и борновского спектров использовался колебательный спектр кристалла, не искаженный присутствием дефектов (примесей внедрения). Аналитический учет влияния искажений спектра на $D(m)$ достаточно сложен. Поэтому мы провели расчет $D(m)$ для модельного кристаллита методом молекулярной динамики [5], где все искажения частотного спектра учитываются автоматически. Сравнение результатов расчета $D(m)$ для невозмущенного и возмущенного спектров колебаний кристаллита (рис. 2, а, кривые 1, 4) показывает, что учет искажения спектра слабо смещает положение минимума $D(m)$, но существенно увеличивает его глубину.

Вторым фактором, влияющим на зависимость $D(m)$, является радиус действия потенциала $v(r_k)$ взаимодействия между примесью и атомами кристалла (r_k — расстояние от примеси до k -атома кристалла). Расчеты проведены для двух потенциалов $v(r_k)$:

короткодействующий потенциал

$$v(r_k) = V_{sh}/r_k^{16}, \quad (1)$$

дальнодействующий потенциал

$$v(r_k) = V_l/r_k^4. \quad (2)$$

¹ Предельные частоты ω_j^{\max} на границе зоны Бриллюэна для модельного кристаллита вычислены методом [11] В. Г. Мазауренко, которому авторы приносят благодарность.

Выбрав численные значения $V_{sh}=6.1 \cdot 10^3 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^{16}$ и $V_l=3.3 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^4$, мы получили одинаковую ² энергию миграции E_M примесей в модельном кристаллите ($E_M=0.20 \text{ эВ}$) для обоих потенциалов (1) и (2). В то же время энергия растворения E_p примесей оказывается существенно различной: $E_p=0.01 \text{ эВ}$ для потенциала (1) и $E_p=0.70 \text{ эВ}$ для потенциала (2). Таким образом, для короткодействующего потенциала (1) примесь, находящаяся в центре междоузлия, практически не взаимодействует с решеткой; для сравнения энергия взаимодействия собственного атома кристалла со своим окружением $E_{lat} \sim 13.2 \text{ эВ}$.

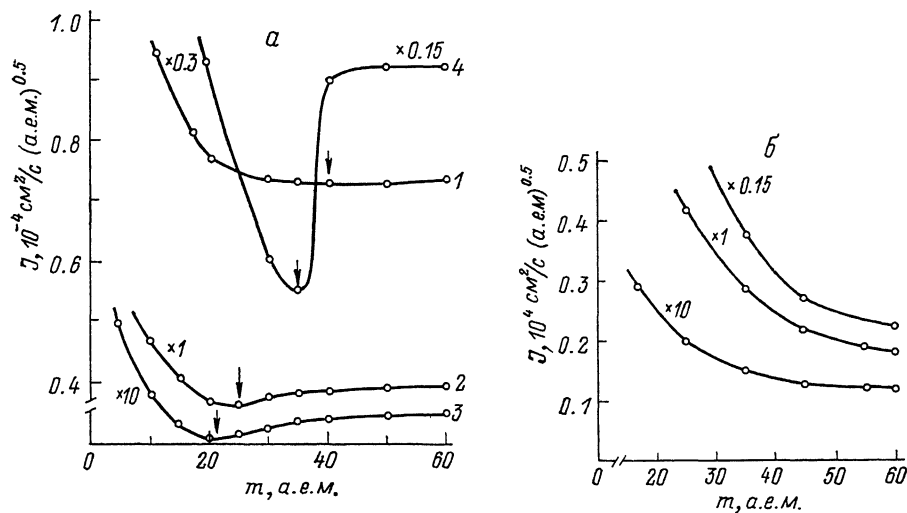


Рис. 2. Зависимость функции $J(m)=D(m)\sqrt{m}$ от массы примеси m .

a — короткодействующий потенциал $v(r)$, *б* — долгодействующий. 1—3 — аналитический расчет, 4 — расчет методом молекулярной динамики [2] для параметра E_M/kT , равного 1.55 (1, 4), 3.0 (2), 5.0 (3).

На рис. 2, *a*, *б* представлена функция $J(m)=D(m)\sqrt{m}$, которая более наглядно, чем $D(m)$, показывает зависимость коэффициента диффузии от массы примеси в сравнении с обычно ожидаемым результатом $D(m) \sim m^{-1/2}$. Так, постоянство $J(m)=\text{const}$ означает, что $D(m) \sim m^{-1/2}$ (это имеет место для короткодействующего потенциала при $m/M \geq 1.3$ и для долгодействующего потенциала при $m/M \geq 2$, т. е. для тяжелых примесей), рост $J(m)$ с увеличением m означает $D(m) \sim m^{-x}$ при $x < 1/2$, а уменьшение $J(m) - x > 1/2$. Последний случай реализуется для обоих потенциалов при $m/M \leq 0.7$, т. е. для легких примесей.

Основной результат анализа влияния на $D(m)$ радиуса действия потенциала заключается в том, что в области масс примеси $m \sim M$ изотопическая зависимость $D(m)$ имеет аномалию (минимум) для короткодействующего потенциала (1) и является совершенно монотонной для долгодействующего потенциала (2).

На рис. 2 изображена также функция $J(m)$ при различных температурах кристалла T (различных значениях параметра E_M/kT). Для обоих потенциалов (1) и (2) вне области $m \sim M$ наблюдается примерно экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры. Кроме того, для короткодействующего потенциала с понижением T положение минимума функции $J(m)$ смещается в область меньших масс с одновременным увеличением глубины минимума. Этот вывод было бы интересно проверить на молекулярно-динамической модели кристалла. Однако уже при $E_M/kT \sim 1.5$ (т. е. при достаточно высоких T) время расчета одного

² В этом случае исключается зависимость коэффициента диффузии от энергии миграции при сопоставлении результатов расчетов D с разными потенциалами.

коэффициента диффузии методом молекулярной динамики достигает десятков часов на ЭВМ ЕС-1045 [5]. Таким образом, проверка влияния температуры на поведение $D(m)$ будет возможна на более быстродействующих ЭВМ либо при разработке новых «быстрых» методов математического моделирования.

По результатам выполненных расчетов можно выделить следующие общие закономерности.

1. Для любых потенциалов $v(r)$ взаимодействия примеси с решеткой в области $m < M$ изотопическая зависимость $D(m)$ является более резкой, чем $D(m) \sim m^{-1/2}$, а в области $m > M$ с увеличением m стремится к $D(m) \sim m^{-1/2}$.

2. Для дальнедействующего потенциала $v(r)$ зависимость $D(m)$ является монотонной и не имеет особенностей типа экстремума или точки перегиба.

3. Для короткодействующего потенциала $v(r)$ при использовании борновского спектра колебаний решетки зависимость $D(m)$ имеет минимум в области $m \sim M$. С уменьшением температуры кристалла T (т. е. с увеличением E_M/kT) положение минимума $D(m)$ смещается в сторону более легких примесей, а глубина минимума увеличивается.

Две первые закономерности в основном подтверждаются экспериментом [1, 2, 4]. Экспериментальные данные для примесей с короткодействующим потенциалом, удовлетворяющим требованиям теории, нам не известны. Для экспериментальной проверки наличия минимума $D(m)$ желательна постановка специального эксперимента. В качестве примесей лучше всего взять атомы инертного газа, а в качестве кристаллов — любые кристаллы с возможно большим размером междоузлий.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.
- [2] Fukai Y., Sugimoto H. // Adv. Phys. 1985. V. 34. N 2. P. 263—326.
- [3] Schoen A. H. // Phys. Rev. Lett. 1958. V. 1. N 4. P. 138—142.
- [4] Adda Y., Philibert J. La diffusion dans les solids. Saclay, France, 1966. 1268 p.
- [5] Вараксин А. Н., Живодеров А. А., Шипицын В. Ф. // Моделирование на ЭВМ процессов радиационных и других воздействий в кристаллах. Л., ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. 1989. С. 126—127.
- [6] Kubo R. // J. Phys. Soc. Japan. 1957. V. 12. N 3. P. 570—586.
- [7] Nardelli G. F., Reato L. // Physica. 1965. V. 31. N 4. P. 541—564.
- [8] Пригожин И. Неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1964. 314 с.
- [9] Вараксин А. Н., Волобуев П. В., Гулин Л. В. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 12. С. 3579—3584.
- [10] Вараксин А. Н., Пузанова Н. М., Волобуев П. В. // ФММ. 1978. Т. 46. № 1. С. 187—190.
- [11] Шашкин С. Ю., Мазуренко В. Г., Никифоров А. Е. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1576—1578.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
16 января 1991 г.

В окончательной редакции
12 апреля 1991 г.