

Метастабильные состояния и физические характеристики подсистемы примесей внедрения

© А.А. Берзин, А.И. Морозов, А.С. Сигов

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики,
117454 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 24 сентября 1997 г.)

Проведено математическое моделирование поведения подвижных примесей внедрения в матрице кристалла. Исследован вклад примесной подсистемы в теплоемкость, а также влияние процесса кластеризации на температурную зависимость коэффициента диффузии примесей.

Легкие примеси внедрения в матрице кристалла благодаря своим квантовым свойствам сохраняют подвижность в области низких температур. Ярким примером подобных примесей являются изотопы водорода в матрице переходного металла.

Если в области высоких температур переходы примеси из одного эквивалентного междоузлия в другое совершаются, в основном, благодаря активационным надбарьерным процессам, то с понижением температуры начинают преобладать процессы туннелирования между соседними эквивалентными междоузлиями. Поскольку вероятность когерентного туннелирования растет с понижением температуры то, казалось бы, должна наблюдаться температурная зависимость коэффициента диффузии D типа изображенной на рис. 1.

Однако в экспериментах по диффузии водорода в металлах ничего подобного не наблюдается [1]. Причина этого — процесс кластеризации примесей.

Как известно, в диэлектрике дальнедействующая часть взаимодействия между точечными дефектами представляет собой упругое взаимодействие, т.е. косвенное взаимодействие через акустические фононы. В металле к нему добавляется косвенное взаимодействие через фриделевские осцилляции электронной плотности. В силу знакопеременности обоих этих взаимодействий, независимо от вида короткодействующей части взаимодействия возникает целый набор связанных состояний для любой пары дефектов в матрице металла и пары нейтральных дефектов в диэлектрике [2,3]. При понижении температуры это неизбежно ведет либо к захвату подвижного дефекта неподвижным, либо к кластеризации подвижных дефектов. Мы ограничимся рассмотрением последнего случая.

Если бы процесс охлаждения проводился квазистатически, то в результате кластеризации возникло бы крупномасштабное расслоение системы на фазы, содержащие большую (b) и малую (a) концентрацию примесей. Причем по мере понижения температуры равновесная концентрация примесей в a -фазе стремится к нулю. Однако время релаксации примесной подсистемы к равновесию в области низких температур, как правило, существенно превосходит время эксперимента.

Именно по этой причине в кристалле с низкой концентрацией примесей внедрения $x \leq 10^{-2} - 10^{-1}$

(x — безразмерная концентрация в расчете на элементарную ячейку) вместо крупномасштабного расслоения на фазы возникают малые кластеры, состоящие всего из нескольких примесных атомов. Такие метастабильные состояния оказываются долгоживущими, поскольку кластеризация резко снижает подвижность примесей. Метастабильные состояния различаются между собой взаимным расположением и числом частиц в кластерах, их местонахождением и концентрацией.

В фазовом пространстве эти метастабильные состояния отделены друг от друга и от равновесного состояния достаточно высокими потенциальными барьерами, высоты которых различаются на много порядков. За время наблюдения в системе примесей происходит усреднение не по всему фазовому пространству, а только по окрестности того глубокого минимума, в который попала система при охлаждении, т.е. поведение системы примесей не эргодично. В этом ее поведение аналогично поведению спиновых стекол, однако потенциальные барьеры между метастабильными состояниями в рассматриваемой системе остаются конечными.

Целью данной работы является исследование свойств указанных метастабильных состояний методами математического моделирования, так как аналитическое рассмотрение сопряжено с большими трудностями.

Первая часть работы посвящена описанию модели. Во второй части приведены результаты расчета теплоемкости примесной подсистемы, а в третьей — коэффициента диффузии примесей. В заключении содержатся основные выводы работы.

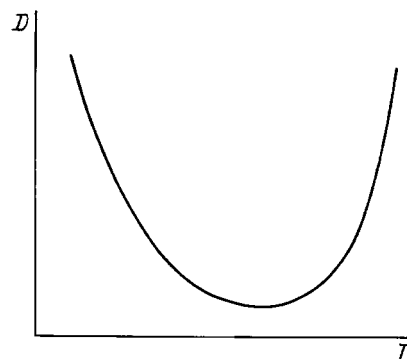


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента диффузии примесей в отсутствие процессов кластеризации.

1. Описание модели

1) Потенциал взаимодействия. Помимо взаимодействия примесей друг с другом они взаимодействуют с матрицей кристалла и потенциал этого взаимодействия имеет резкие минимумы в междоузлиях. Мы будем предполагать взаимодействие примесей с матрицей наиболее сильным и пренебрегать изменением положений равновесия примесей в междоузлиях вследствие их взаимодействия друг с другом. Зададимся кубической решеткой междоузлий с ребром a , отвечающей тетраэдрическим порам в ГЦК-решетке. Примеси внедрения распределены по узлам решетки междоузлий. Короткодействующую часть межпримесного взаимодействия будем предполагать отталкивательной и препятствующей переходу примеси в уже занятое другой примесью междоузлие.

Упругое взаимодействие между примесями в кубическом кристалле со слабой анизотропией можно представить в виде [4]

$$W_{\text{elas}} \alpha \left(\frac{a}{r}\right)^3 \left[\frac{3}{5} - \left(\frac{X}{r}\right)^4 - \left(\frac{Y}{r}\right)^4 - \left(\frac{Z}{r}\right)^4 \right], \quad (1)$$

где $\mathbf{r} = (X, Y, Z)$ — расстояние между примесями в системе координат, оси которой совпадают с кристаллографическими осями кубического кристалла, а знак константы α совпадает со знаком комбинации упругих модулей $2c_{44} + c_{12} - c_{11}$. В заданной решетке междоузлий безразмерный вектор $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}/a$ имеет целочисленные координаты $\boldsymbol{\rho} = (\tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z})$.

Взаимодействие через фриделевские осцилляции электронной плотности зададим в простом виде, отвечающем сферической поверхности Ферми

$$W_{\text{el}} = \beta \left(\frac{a}{r}\right)^3 \cos(2k_F r), \quad (2)$$

где k_F — фермиевский волновой вектор электронов проводимости, а $\beta > 0$. Константы α и β имеют один порядок величины. Для водорода в металле $\alpha \sim \beta \sim 10^{-2}$ eV.

Обезразмеривая все энергетические величины на константу $(\alpha + \beta)$, получаем результирующий потенциал взаимодействия между примесями, расположенными в междоузлиях i и j ,

$$\tilde{W}_{ij} = \frac{b \left[3/5 - (\tilde{X}/\rho)^4 - (\tilde{Y}/\rho)^4 - (\tilde{Z}/\rho)^4 \right] + (1-b) \cos(\gamma \rho)}{\rho^3}, \quad (3)$$

где $\gamma = 2k_F a$, $b = \alpha(\alpha + \beta)$.

Значение $b = 1$ отвечает случаю диэлектрика ($\beta = 0$).

2) Вероятность перехода. Моделирование проводилось для куба $30 \times 30 \times 30$ междоузлий, периодически продолженного для устранения граничных эффектов. Число примесей задавалось равным 30 и 100, что соответствует концентрации $x = 3.6 \times 10^{-4}$ и

1.1×10^{-3} в расчете на одно междоузлие (или вдвое большей концентрации в расчете на атом матрицы).

Для исследования поведения системы примесей использована схема Метрополиса метода Монте-Карло [5], в соответствии с которой случайным образом выбиралась примесь и соседнее междоузлие j , куда она могла перейти из междоузлия i . Рассчитывалась величина ξ_{ij} — изменение потенциальной энергии выбранной примеси в поле остальных

$$\xi_{ij} = \sum_{m \neq i} (\tilde{W}_{jm} - \tilde{W}_{im}), \quad (4)$$

где суммирование производится по всем примесям кроме выбранной.

Пусть J_0 — туннельный матричный элемент для перехода примеси между соседними эквивалентными междоузлиями в отсутствие беспорядка, т.е. при $\xi_{ij} = 0$.

В случае, когда $|\xi_{ij}| \gg J_0$, переход примеси из междоузлия в междоузлие вызван или ее взаимодействием с электронами проводимости (в металле), или однофононными процессами. Вероятность перехода, обусловленная взаимодействием с электронами, по порядку величины составляет [6]

$$w_{\text{el}} \sim J_0^0 / \hbar \xi_{ij} [\exp(\xi_{ij}/T) - 1], \quad (5)$$

где T — температура.

Вероятность перехода, обусловленная процессами испускания или поглощения фонона, имеет вид [7]

$$w_{\text{ph}} \sim J_0^2 \tilde{E} \xi_{ij} / \hbar \theta^3 [\exp(\xi_{ij}/T) - 1], \quad (6)$$

где \tilde{E} — энергия атомного масштаба, а θ — температура Дебая.

Полная вероятность перехода представляет собой сумму w_{el} и w_{ph} . При $\xi_{ij} < 0$ она слабо зависит от ξ_{ij} , в то время как при $\xi_{ij} > 0$ имеет место ее экспоненциальное убывание с ростом ξ_{ij} . Поэтому с хорошей точностью полная вероятность перехода может быть представлена в виде

$$w_{ij} = \begin{cases} 1, & \xi_{ij} \leq 0, \\ \exp(-\xi_{ij}/T), & \xi_{ij} > 0. \end{cases} \quad (7)$$

При таком выборе вероятности скачка время скачка оказывается обезразмеренным на время скачка в отсутствие взаимодействия между примесями, т.е. при $\xi_{ij} = 0$. Это никак не сказывается на статистических характеристиках системы. Однако при моделировании процесса диффузии вместо коэффициента диффузии D мы получаем отношение D/D_0 , где D_0 — коэффициент диффузии не взаимодействующих между собой примесей.

3) Вычисление теплоемкости примесной системы. Нами проводился модельный отжиг из области высоких температур, в которой распределение примесей внедрения по междоузлиям является хаотическим. Исходное распределение примесей выбиралось

случайным образом. Температура системы изменялась линейно по закону

$$T = T_0 - ct, \tag{8}$$

где T_0 — исходная температура системы, c — скорость охлаждения, а t — время (число шагов).

Энергия системы примесей E определялась как сумма энергий их парного взаимодействия. Выбирались различные скорости охлаждения, так чтобы на каждом шаге по температуре разыгрывалось от 100 до 5000 попыток прыжков примесей ($\nu = 100 \div 5000$).

Зависимость $E(t)$ (или после пересчета $E(T)$) для заданной исходной реализации примесей в силу ограниченности рассматриваемой системы оказалась осциллирующей вследствие развала и образования кластеров. Поэтому проводилось усреднение по большому числу реализаций, что приводило к сглаживанию осцилляций. Путем дифференцирования полученной зависимости по температуре находилась теплоемкость примесной системы при постоянном объеме.

4) Коэффициент диффузии. Для определения коэффициента диффузии мы использовали соотношение Эйнштейна между коэффициентом диффузии и подвижностью μ

$$D = T\mu, \tag{9}$$

где величина μ определялась как коэффициент пропорциональности между скоростью направленного движения примесей и приложенной силой.

После создания слабого градиента потенциала вдоль одной из кристаллографических осей случайным образом выбирались начальные координаты примесей. Затем проводился модельный отжиг из области высоких температур до конечного значения T_f по закону

$$T = T_f + (T_0 - T_f) \exp(-ct). \tag{10}$$

При этом происходила релаксация примесной подсистемы к стационарному состоянию. Действительно, в области низких температур распределение примесей вследствие их взаимодействия друг с другом не является случайным (возникают кластеры). Выход на стационар контролировался по суммарной энергии примесной системы.

После достижения стационарного состояния определялся поток примесей, созданный приложенной постоянной силой F . Отношение потока частиц к величине F давало значение подвижности. Величина силы выбиралась так, чтобы выполнялось соотношение $Fa \ll T$. Это необходимо для того, чтобы градиент протенциальной энергии можно было бы учитывать только в первом неисчезающем приближении.

В результате определялась температурная зависимость величины D/D_0 .

2. Теплоемкость

Температурные зависимости теплоемкости C при различных скоростях охлаждения для 30 и 100 примесей приведены на рис. 2 и 3 соответственно. О том, что система примесей не достигла равновесия, свидетельствует наличие гистерезиса на зависимости ($E(T)$) при циклировании температуры (рис. 4). Отметим также, что в равновесии $C(T) \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

При больших скоростях охлаждения (малые ν) теплоемкость возрастает вплоть до $T = 0$. Это связано с тем, что при таких скоростях охлаждения кластеры не успевают окончательно сформироваться (рис. 5, а), хотя зародыши кластеров просматриваются хорошо. Происходит "замораживание" отдельных примесей.

По мере уменьшения скорости охлаждения (росте ν) возникает максимум теплоемкости при $T_{\max} \neq 0$. С ростом ν он сдвигается в область больших температур

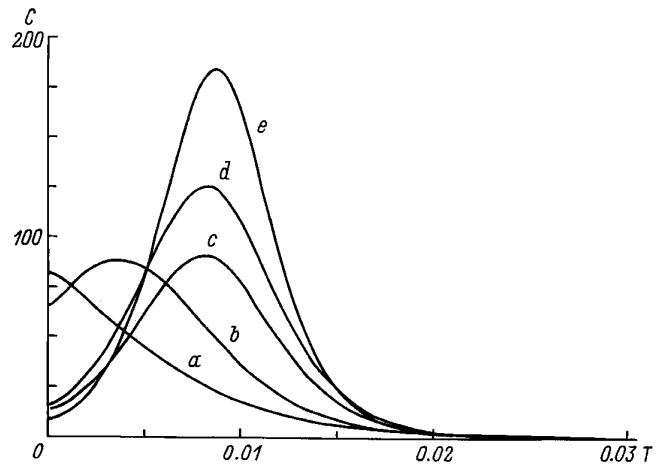


Рис. 2. Теплоемкость примесной подсистемы для $x = 3.6 \cdot 10^{-4}$, $b = 0.5$, $\nu = 100$ (а), 500 (b), 1000 (c), 2000 (d) и 5000 (e).

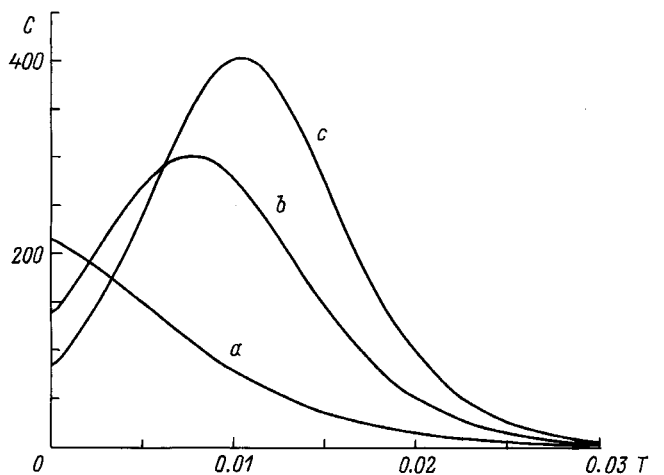


Рис. 3. Теплоемкость примесной подсистемы для $x = 1.1 \cdot 10^{-3}$, $b = 0.5$, $\nu = 100$ (а), 500 (b) и 1000 (c).

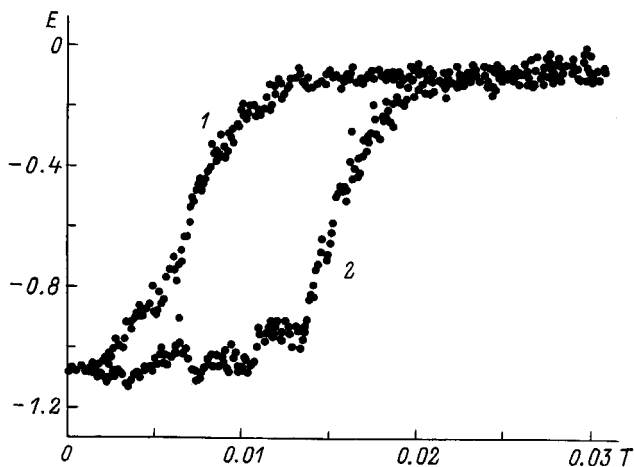


Рис. 4. Зависимость энергии примесной подсистемы от температуры при охлаждении (1) и нагревании (2) для $x = 3.6 \cdot 10^{-4}$, $b = 0.5$, $\nu = 1000$.

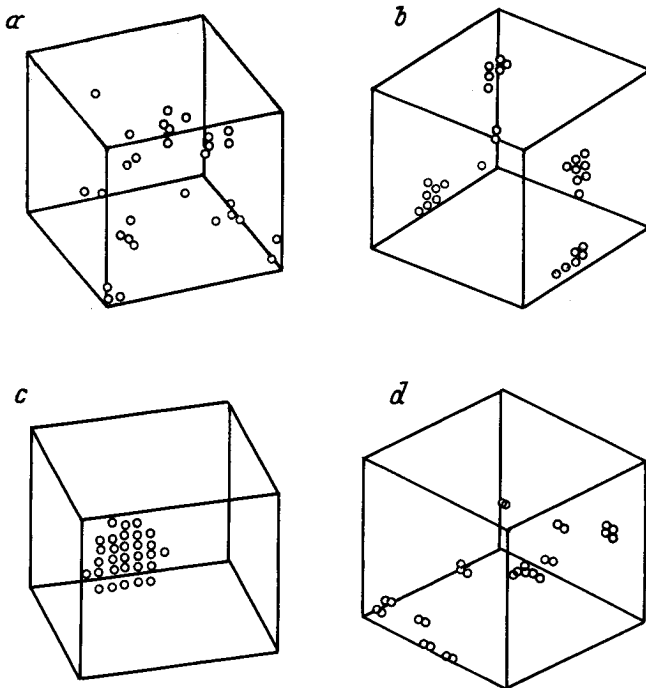


Рис. 5. Распределение примесей, возникающее в результате охлаждения, для $x = 3.6 \cdot 10^{-4}$, $b = 0.5$, $\nu = 100$ (a), 500 (b), 2000 (c) и $b = 0.8$, $\nu = 1000$ (d).

и, наконец, застывает при истинной температуре кластеризации T_{cl} . Ее можно оценить как [2,3]

$$T_{cl} = w_0 / |\ln x|, \quad (11)$$

где w_0 — удельная энергия связи дефектов в кластере.

Поскольку величина w_0 зависит от формы и числа частиц в кластере и растет по мере перехода от мелких кластеров к однородной высококонцентрированной b-фазе, то в зависимости от скорости охлаждения кластеризация происходит при различной температуре.

При бесконечно медленном охлаждении, когда успевает происходить усреднение по всему фазовому пространству, имеет место фазовый переход первого рода, сопровождающийся крупномасштабным расслоением на фазы. Ему соответствует максимальное значение T_{cl} и резкий пик теплоемкости при $T = T_{cl}$.

При реальной скорости охлаждения усреднение успевает произойти только по ограниченной области фазового пространства, причем ее размер растет по мере уменьшения скорости охлаждения. При этом величина T_{cl} и высота пика теплоемкости растут, а ширина пика падает. При $\nu = 500$ возникает большое количество мелких кластеров (рис. 5, b), а при $\nu = 2000$ успевает сформироваться один большой кластер (рис. 5, c).

Вид возникающих кластеров, а следовательно, и физические характеристики системы примесей существенно зависят от соотношения между двумя вкладками в дальнедействующее взаимодействие между ними, т.е. от константы b в формуле (3). Замена $b = 0.5$ на $b = 0.8$ приводит к тому, что ближайшие примеси в кластере располагаются не через одно (рис. 5, b), а в соседних (рис. 5, d) междоузлиях. На рис. 6 приведены для сравнения температурные зависимости теплоемкости, относящиеся к одному и тому же значению ν , но разным значениям b . Пик теплоемкости, аналогичный полученному, путем моделирования, наблюдался в соединении $ZrCr_2H_x(D_x)$ ($0.27 < x < 0.45$) в диапазоне $T \leq 60$ К [8,9]. Следует отметить, что на фазовой диаграмме эта область концентраций ($x < 0.6$) остается однофазной вплоть до $T = 0$ [10], т.е. крупномасштабного расслоения на фазы не наблюдается. Следовательно, можно сделать вывод, что в этой области концентраций образуются именно мелкие кластеры водорода.

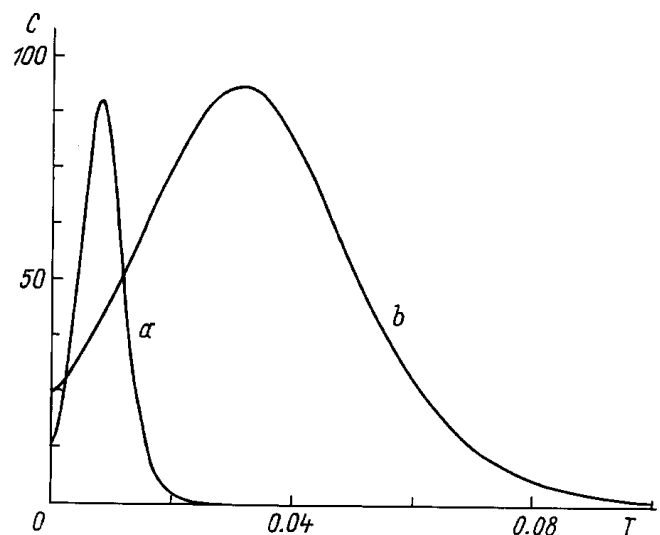


Рис. 6. Теплоемкость примесной подсистемы при $x = 3.6 \cdot 10^{-4}$, $\nu = 1000$, $b = 0.5$ (a) и 0.8 (b).

3. Коэффициент диффузии

Поскольку возникающее при охлаждении до температуры $T < T_{cl}$ распределение примесей по междоузлиям зависит как от их первоначального распределения, так и от скорости охлаждения, то при моделировании, вообще говоря, получается не одна кривая зависимости D/D_0 , а целый их набор (рис. 7). Крайняя левая из них отвечает случаю крупномасштабного расслоения (T_{cl} максимально), крайняя правая — образованию мелких кластеров и "замерзанию" одиночных примесей. В этом случае падение коэффициента диффузии произойдет при более низкой температуре.

Усреднение зависимости D/D_0 при различных значениях параметров x , b и γ приведены на рис. 8. Общим для всех зависимостей является то, что с понижением температуры величина D/D_0 падает от величины, равной единице (область высоких температур) к практически нулевому значению ($T \ll T_{cl}$).

Согласно теоретическим оценкам [2,3],

$$\frac{D}{D_0} = [1 + \eta x \exp(w_0/T)]^{-1}, \quad (12)$$

где $\eta \sim 1$.

Погрешность величины D/D_0 в области высоких температур, то есть разброс получающихся значений в зависимости от исходной реализации составляет 10%. В области падения величины D/D_0 погрешность, как уже было сказано выше, растет. При $T < T_{cl}$ абсолютная погрешность величины D/D_0 крайне мала ($< 10^{-4}$), но в силу того, что различным исходным реализациям отвечают разные кластеры и различные значения w_0 , значения D/D_0 , отвечающие различным конечным реализациям, могут отличаться более чем на порядок.

Оценка (12) получена в пренебрежении подвижностью кластеров. В действительности перенос частиц может происходить двумя путями.

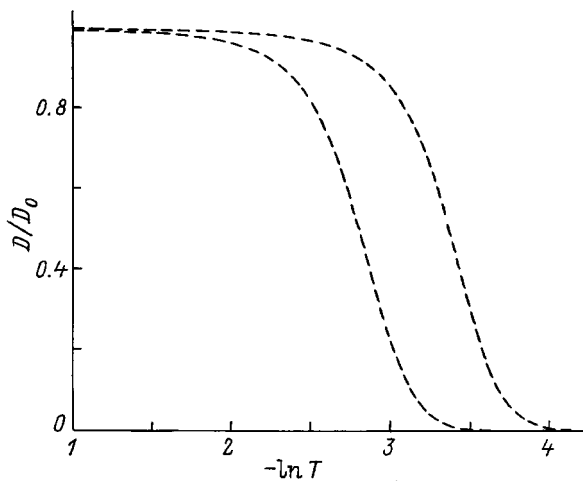


Рис. 7. Зависимости D/D_0 для различных исходных реализаций и скоростей охлаждения.

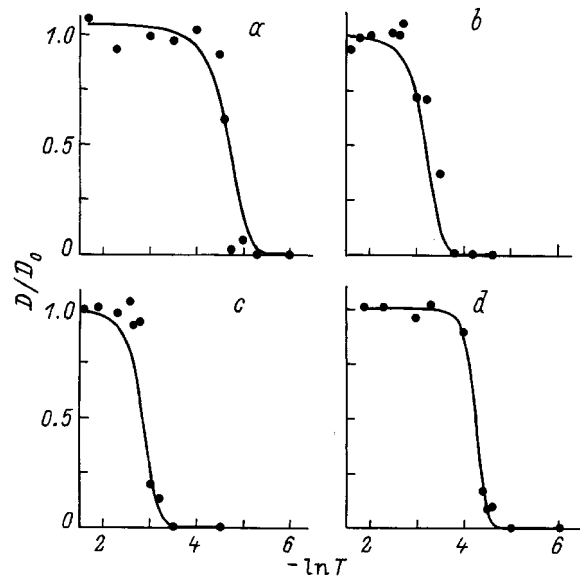


Рис. 8. Зависимости D/D_0 при значениях $x = 3.6 \cdot 10^{-4}$, $b = 0.5$, $\gamma = 0.75$ (a), $x = 3.6 \cdot 10^{-4}$, $b = 0.8$, $\gamma = 0.75$ (b), $x = 3.6 \cdot 10^{-4}$, $b = 0.8$, $\gamma = 1.2$ (c), $x = 1.1 \cdot 10^{-3}$, $b = 0.5$, $\gamma = 0.75$ (d).

1) Примесь отрывается от кластера и диффундирует на некоторое расстояние, а затем захватывается другим кластером или другой примесью с образованием нового кластера. Такой вклад в диффузию мы будем называть вкладом некластеризовавшихся примесей (находящихся вне кластеров). Поскольку их доля экспоненциально убывает с температурой, то же происходит и с величиной D/D_0 .

2) Примесь, не отрываясь от кластера, перемещается вдоль его границы. За ней следует другая примесь и т.д. В результате возникает смещение кластера как целого без процессов "испарения" примесей из кластера и "конденсации" в него.

Наши результаты свидетельствуют, что и в области кластеризации, и при $T/T_{cl} > 0.3$ основной вклад в диффузию вносят некластеризовавшиеся примеси. При более низкой температуре должны преобладать процессы второго типа, так как энергия активации этих процессов ниже, чем процесса "испарения". Однако в этой области температур диффузия практически подавлена, и моделирование требует существенно большего времени.

Перейдем теперь к сравнению с экспериментом. Поскольку $D_0(T)$ в случае квантовых примесей в области низких температур степенным образом растет с понижением температуры [1], то экспоненциальное падение коэффициента диффузии в этой области целиком связано с процессами кластеризации. В эксперименте должен наблюдаться переход от одной активационной зависимости, описывающей надбарьерные переходы в области высоких температур, к другой, с меньшей энергией активации, описывающей квантовую диффузию в области низких температур. В зависимости от соотношения между тем-

пературой, при которой туннелирование начинает преобладать над классической диффузией и T_{cl} возможны различные переходные зависимости $D(T)$ [11].

Уменьшение энергии активации для протия в матрице ниобия и тантала наблюдалось в окрестности 250 К [12–14]. Для более тяжелых изотопов водорода такое уменьшение не имело места, что подтверждает квантовую природу данного явления [13,15]. Напомним, что величина J_0 экспоненциально падает с ростом массы туннелирующей частицы.

Аналогичный эффект был обнаружен в $ZrCr_2H_x$ ($0.25 \leq x \leq 0.5$) при 220 К [16].

Поскольку эксперименты по изучению объемной диффузии водорода проводились на макроскопических образцах, то проблема зависимости от исходной реализации не встает, однако вопрос о зависимости возникающего состояния от скорости охлаждения является для эксперимента вполне актуальным.

Итак, кластеризация подвижных примесей внедрения в матрице кристалла приводит, как правило, к возникновению вместо крупномасштабного расслоения на фазы метастабильного состояния, характеризующегося большим числом мелких кластеров. Их вид и форма существенно зависят от скорости охлаждения и от параметров дальнедействующего взаимодействия между примесями.

Процесс кластеризации проявляется в виде пика теплоемкости, наблюденного в ряде экспериментов.

Кластеризация примесей приводит к сильному подавлению их коэффициента диффузии. Поэтому даже в случае квантовых дефектов с понижением температуры наблюдается не рост коэффициента диффузии, а смена одной активационной зависимости D на другую, с меньшим значением энергии активации.

При понижении температуры ниже температуры кластеризации основной вклад в диффузию начинает вносить "переползание" кластеров, что должно сопровождаться еще одной сменой энергии активации на меньшее значение.

Работа частично поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований 96-02-18563 и 97-02-17627.

Список литературы

- [1] Y. Fukai, H. Sugimoto. *Adv. Phys.* **34**, 2, 263 (1985).
- [2] А.И. Морозов, А.С. Сигов. *ЖЭТФ* **95**, 1, 170 (1989).
- [3] А.И. Морозов, А.С. Сигов. *УФН* **164**, 3, 243 (1994).
- [4] R.A. Masumura, G. Sines. *J. Appl. Phys.* **41**, 10, 3930 (1970).
- [5] Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. Мир, М. (1982). 400 с.
- [6] Ю. Каган, Н.В. Прокофьев. *ЖЭТФ* **90**, 6, 2176 (1986).
- [7] J. Jackle, L. Piche, W. Arnold, S. Hunklinger. *J. Non-Cryst. Sol.* **20**, 3, 365 (1976).
- [8] A.V. Skripov, A.V. Mirmelstein. *J. Phys.: Cond. Matter* **5**, 48, L619 (1993).
- [9] A.V. Skripov, A.E. Karkin, A.V. Mirmelstein. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 6, 1191 (1997).
- [10] V.A. Somenkov, A.V. Rodova. *J. Less.-Comm. Met.* **101**, 481 (1984).
- [11] А.И. Морозов, А.С. Сигов. *ФТТ* **32**, 2, 639 (1990).
- [12] G. Schaumann, J. Volkl, G. Alefeld. *Phys. Stat. Sol.* **42**, 1, 401 (1970).
- [13] H. Wipf, G. Alefeld. *Phys. Stat. Sol. (a)* **23**, 1, 175 (1974).
- [14] D. Richter, G. Alefeld, A. Heidemann, N. Wakabayashi. *J. Phys.* **F7**, 4, 569 (1977).
- [15] Zh. Oi, J. Volkl, R. Lasser, H. Wenzl. *J. Phys.* **F13**, 10, 2053 (1983).
- [16] W. Renz, G. Majer, A.V. Skripov, A. Seeger. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 31, 6067 (1994).