

УДК 531.19+539.219.3

ДИФФУЗИЯ ПРИМЕСИ В КРИСТАЛЛЕ ПО МЕЖДОУЗЕЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

Бродт Э. С., Вихренко В. С.

Рассмотрено стационарное состояние кристалла при наличии градиента концентрации примесей внедрения. Кинетические функции условных распределений отыскиваются в форме, отличной от локально-равновесной. Искажение локально-равновесных распределений описывается векторными функциями, для которых получена система линейных интегральных уравнений.

Последовательное описание диффузионных явлений в кристаллах возможно на основе неравновесных частичных функций распределения. Для изучения диффузии примеси по междоузельному механизму удобно использовать метод условных распределений [1] в такой модификации, когда объем кристалла разбивается на две взаимопроникающие системы ячеек Вигнера — Зейтца [2]. Ячейки первой системы имеют своими центрами узлы основной решетки и их суммарный объем равен объему всего кристалла. Эти ячейки нумеруются латинскими индексами. Ячейки второй (примесной) системы также заполняют весь объем кристалла, но их центры располагаются в междоузлиях, по которым мигрируют примесные частицы. Эти ячейки будем обозначать греческими индексами. При наличии нескольких типов междоузлий количество систем ячеек соответственно увеличивается. Ниже будем полагать, что для примеси доступен один тип междоузлий. Например, в ГЦК-решетке в качестве таких междоузлий могут быть рассмотрены центры октаэдрических пустот, также составляющие ГЦК-решетку.

Введем кинетические функции распределения $F_{11}(k)$, $F_{11}^{(1)}(k, l)$, определенных в ячейках v_k или v_k и v_l основной решетки, функции $F_{11}(\alpha)$, $F_{11}^{(1)}(\alpha, \beta)$, $F_{01}(0\alpha)$, $F_{11}^{(0)}(\alpha, 0\beta)$, $F_{01}^{(0)}(0\alpha, 0\beta)$, определенные в ячейках v_α

или v_α и v_β примесной решетки, а также функции $F_{11}^{(1)}(k, \alpha)$, $F_{11}^{(0)}(k, 0\alpha)$, определенные в ячейках v_k и v_α , одна из которых принадлежит основной, а вторая — примесной решеткам. Индексы k, l, α, β указывают, что аргументами функций распределения являются координаты \mathbf{q} и импульсы \mathbf{p} соответствующих частиц (например, $\mathbf{q}_k, \mathbf{p}_k$ или $\mathbf{q}_\alpha, \mathbf{p}_\alpha$). Индекс 0α указывает, что ячейка α примесной подрешетки не занята частицей (используется вариант схемы условных распределений, когда количество ячеек, на которые разбивается объем системы, превосходит число частиц [3]). Наличием вакансий в основной решетке пренебрегаем, поскольку их учет принципиально картину рассматриваемого явления не изменяет.

Одночастичные и одноячеечные (F_{11}, F_{01}) функции распределения удобно нормировать на единицу с тем, чтобы собственно плотность вероятности распределения примесных частиц в своих ячейках определялась выражением $c_\alpha F_{11}(\alpha)$, а вероятность нахождения ячейки в вакантном состоянии — выражением $(1 - c_\alpha) F_{01}(0\alpha)$, где c_α — локальная концентрация примесных частиц, отнесенная к числу узлов примесной решетки. Для двухчастичных и двухячеечных функций соответствующие плот-

ности распределения вероятностей будем определять выражениями $c_\alpha c_\beta F_{11}^{(1)}(\alpha, \beta)$, $c_\alpha (1-c_\beta) F_{11}^{(0)}(\alpha, 0\beta)$, $(1-c_\alpha) (1-c_\beta) F_{01}^{(0)}(0\alpha, 0\beta)$, $c_\alpha F_{11}^{(1)}(k, \alpha)$, $(1-c_\alpha) F_{11}^{(0)}(k, 0\alpha)$. Такая нормировка позволяет исходно выделить наиболее сильную концентрационную зависимость в рассматриваемых в дальнейшем выражениях. Функции распределения в основной системе ячеек нормированы обычным образом.

Интегральные нормировочные соотношения между одно- и двухъячеечными функциями имеют вид

$$\begin{aligned}
 F_{11}(k) &= \int \int_{v_i \Omega_p} F_{11}^{(1)}(k, l) d\mathbf{q}_l d\mathbf{p}_l, \\
 F_{11}(\alpha) &= \int \int_{v_i \Omega_p} F_{11}^{(1)}(\alpha, l) d\mathbf{q}_l d\mathbf{p}_l, \\
 F_{01}(0\alpha) &= \int \int_{v_i \Omega_p} F_{11}^{(0)}(0\alpha, l) d\mathbf{q}_l d\mathbf{p}_l, \\
 F_{11}(k) &= c_\alpha \int \int_{v_\alpha \Omega_p} F_{11}^{(1)}(k, \alpha) d\mathbf{q}_\alpha d\mathbf{p}_\alpha + (1-c_\alpha) F_{11}^{(0)}(k, 0\alpha), \\
 F_{11}(\alpha) &= c_\beta \int \int_{v_\beta \Omega_p} F_{11}^{(1)}(\alpha, \beta) d\mathbf{q}_\beta d\mathbf{p}_\beta + (1-c_\beta) F_{11}^{(0)}(\alpha, 0\beta), \\
 F_{11}(0\alpha) &= c_\beta \int \int_{v_\beta \Omega_p} F_{11}^{(1)}(\beta, 0\alpha) d\mathbf{q}_\beta d\mathbf{p}_\beta + (1-c_\beta) F_{01}^{(0)}(0\alpha, 0\beta). \quad (1)
 \end{aligned}$$

Здесь Ω_p — область интегрирования в пространстве импульсов.

Исходя из уравнения Лиувилля для функции распределения динамических состояний всей системы, можно обычным образом [1] получить систему интегродифференциальных уравнений для частичных функций распределения. Фактически, как показано в [4], это будет система сетей уравнений, учитывающих как межчастичные, так и межъячеечные корреляции. Взаимосвязь между различными сетями обеспечивается условиями нормировки (1). В качестве примера приведем уравнение для функции $F_{11}(\alpha)$ в случае, когда кристалл находится в неравновесном стационарном состоянии:

$$\begin{aligned}
 \frac{\mathbf{p}_\alpha}{m} \cdot \frac{\partial F_{11}}{\partial \mathbf{q}_\alpha} + \sum_k \int \int_{v_k \Omega_p} \frac{\partial \Phi_{k\alpha}}{\partial \mathbf{q}_\alpha} \cdot \frac{\partial F_{11}^{(1)}(k, \alpha)}{\partial \mathbf{p}_k} d\mathbf{q}_k d\mathbf{p}_k + \\
 + \sum_{\beta \neq \alpha} c_\beta \int \int_{v_\beta \Omega_p} \frac{\partial \Phi_{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{q}_\alpha} \cdot \frac{\partial F_{11}^{(1)}(\alpha, \beta)}{\partial \mathbf{p}_\alpha} d\mathbf{q}_\beta d\mathbf{p}_\beta = 0, \quad (2)
 \end{aligned}$$

где $\Phi_{\alpha\beta} = \Phi(|\mathbf{q}_\alpha - \mathbf{q}_\beta|)$ и $\Phi_{k\alpha} = \Phi(|\mathbf{q}_k - \mathbf{q}_\alpha|)$ — потенциалы парного взаимодействия между примесными частицами и частиц матрицы с примесями соответственно.

При малых градиентах концентрации примеси решение кинетических уравнений будем искать в виде, близком к равновесным функциям распределения. Используя концепцию потенциалов средних сил [1, 5] и трактуя вакантные ячейки как один из компонентов смеси [6], равновесные функции представим через одночастичные двухъячеечные потенциалы (концентрация c при этом постоянна по кристаллу)

$$F_{11}(\mathbf{q}_k) = D_k \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{l \neq k} \varphi_{kl}(\mathbf{q}_k) + c \sum_{\alpha} \varphi_{k\alpha}(\mathbf{q}_k) \right] \right\},$$

$$F_{11}(\mathbf{q}_\alpha) = D_\alpha \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_k \varphi_{\alpha k}(\mathbf{q}_\alpha) + c \sum_{\beta \neq \alpha} \varphi_{\alpha \beta}(\mathbf{q}_\alpha) \right] \right\},$$

$$F_{11}^{(0)}(\mathbf{q}_\alpha, 0\beta) = D_\alpha^\beta \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_k \varphi_{\alpha k}(\mathbf{q}_\alpha) + c \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} \varphi_{\alpha \gamma}(\mathbf{q}_\alpha) + \sum_h \varphi_h^\beta + c \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} \varphi_\gamma^\beta \right] \right\},$$

(3)

Здесь $\theta = k_B T$ — температура, $D_k, D_\alpha, D_\alpha^\beta$ — нормировочные постоянные, $\varphi_{\alpha k}, \varphi_{kl}$ и т. д. — равновесные потенциалы средних сил. Наличие верхнего индекса означает, что имеется в виду потенциал для вакантной ячейки. Используя (3) в интегральных соотношениях вида (1), получим систему определяющих уравнений для потенциалов средних сил.

Неравновесные функции распределения будем искать в виде

$$F_{11}(k) = M(k) \bar{F}_{11}(\mathbf{q}_k) + f_{11}(k),$$

$$F_{11}(\alpha) = M(\alpha) \bar{F}_{11}(\mathbf{q}_\alpha) + f_{11}(\alpha),$$

$$F_{11}^{(1)}(k, \alpha) = M(k) M(\alpha) \bar{F}_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_k, \mathbf{q}_\alpha) + f_{11}^{(1)}(k, \alpha),$$

$$F_{11}^{(0)}(\alpha, 0\beta) = M(\alpha) \bar{F}_{11}^{(0)}(\mathbf{q}_\alpha, 0\beta) + f_{11}^{(0)}(\alpha, 0\beta),$$

(4)

$M(k)$ и $M(\alpha)$ — нормированные на единицу максвелловские распределения для соответствующих частиц.

Потребуем, чтобы функции \bar{F} имели структуру, аналогичную равновесным функциям распределения (3), но с использованием вместо φ аналогов потенциалов средних сил ψ , зависящих от градиента концентрации примеси.

Функции ψ удовлетворяют формально тем же интегральным уравнениям, что и равновесные, но наличие в них зависящей от координат концентрации позволяет выделить в аналогах потенциалов слагаемые, пропорциональные градиенту концентрации. Такое построение функций \bar{F} обеспечивает удовлетворение условиям нормировки (1) первыми слагаемыми в правых частях (4), так что функции f оказываются нормированными на нуль. Роль последних состоит в том, чтобы компенсировать возможную несогласованность построенных решений с системой интегродифференциальных уравнений (2). В соответствии со сказанным для аналогов потенциалов средних сил в неравновесном случае запишем

$$\psi_{ki} = \varphi_{ki} + \eta_{ki} \mathbf{a}_{\alpha k} \nabla c + \psi_{ki} \nabla c,$$

$$\psi_{\beta i} = \varphi_{\beta i} + \eta_{\beta i} \mathbf{a}_{\alpha \beta} \nabla c + \psi_{\beta i} \nabla c,$$

$$\psi_k^\beta = \varphi_k^\beta + \eta_k^\beta \mathbf{a}_{\alpha \beta} \nabla c + \psi_k^\beta \nabla c,$$

(5)

Здесь φ — по-прежнему равновесные потенциалы средних сил, вычисленные при концентрации примеси, равной ее локальному значению в узле α ($c = c_\alpha$). Изменение локальной концентрации учитывается вторыми слагаемыми в правых частях (5), причем η являются производными по концентрации соответствующих равновесных потенциалов средних сил и для них могут быть сформулированы уравнения на основе интегральных соотношений для потенциалов средних сил. Вектор $\mathbf{a}_{\alpha k}$ соединяет центры ячеек α и k , на которые разбит объем системы, ∇c — градиент концентрации, предполагающийся постоянным.

Используя представления (4) в условиях нормировки (1), разлагая полученные соотношения по степеням градиента концентрации и ограничиваясь линейными слагаемыми, получим систему линейных инте-

гральных уравнений для векторных функций ψ , определяющих асимметрию конфигурационных частей функций распределения при наличии стационарного градиента концентрации. Приведем здесь в качестве примера одно из необходимых шести уравнений этой системы

$$\psi_{\alpha k} = \int \int_{v_k \Omega_p} H_k \left\{ \exp \left[-\frac{1}{\theta} (\Phi_{\alpha k} - c_{\alpha} \Phi_{k\alpha} - \Phi_{\alpha k}) \right] - 1 \right\} \times \\ \times \left\{ \sum_{l \neq k} (\eta_{kl} \mathbf{a}_{\alpha k} + \psi_{kl}) + \sum_{\beta \neq \alpha} [\Phi_{k\beta} \mathbf{a}_{\alpha k} + c_{\alpha} (\eta_{k\beta} \mathbf{a}_{\alpha k} + \psi_{k\beta})] \right\} d\mathbf{q}_k - \\ - c_{\alpha} \int_{v_k} H_k (\eta_{k\alpha} \mathbf{a}_{\alpha k} + \psi_{k\alpha}) d\mathbf{q}_k \quad (6)$$

$$H_k = \frac{\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{l \neq k} \Phi_{kl} + c_{\alpha} \sum_{\beta} \Phi_{k\beta} \right] \right\}}{\int \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{l \neq k} \Phi_{kl} + c_{\alpha} \sum_{\beta} \Phi_{k\beta} \right] \right\} d\mathbf{q}_k} \quad (7)$$

В кубических кристаллах диффузия характеризуется скалярным коэффициентом, который может быть определен, если вычислить плотность диффузионного потока через поверхность, нормальную к градиенту концентрации. Направление ∇c по отношению к кристаллографическим осям может быть произвольным, но удобно рассмотреть ситуацию, когда это направление совпадает с одной из осей.

Плотность диффузионного потока определяется интегралами по поверхности $S_{\alpha\beta}$, разделяющей две соседние ячейки α и β , одна из которых занята примесной частицей, а вторая вакантна [2]

$$\mathbf{J} = \frac{1}{a^2} \sum_{\alpha\beta} \mathbf{n}_{\alpha\beta} \left[c_{\alpha} (1 - c_{\beta}) \int \int_{\Omega_p' S_{\alpha\beta}} \frac{\mathbf{p}_{\alpha} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta}}{m} F_{11}^{(0)}(\alpha, 0\beta) d\mathbf{q}_{\alpha} d\mathbf{p}_{\alpha} - \right. \\ \left. - c_{\beta} (1 - c_{\alpha}) \int \int_{\Omega_p' S_{\alpha\beta}} \frac{\mathbf{p}_{\beta} \cdot \mathbf{n}_{\beta\alpha}}{m} F_{11}^{(0)}(\beta, 0\alpha) d\mathbf{q}_{\beta} d\mathbf{p}_{\beta} \right], \quad (8)$$

где $\mathbf{n}_{\alpha\beta}$ — единичный вектор внешней по отношению к ячейке α нормали к поверхности $S_{\alpha\beta}$, m — масса примесной частицы, a — расстояние между ближайшими соседними междоузельными позициями. Область интегрирования Ω_p' в пространстве импульсов характеризуется [7] условием $\mathbf{p}_{\alpha} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} \geq 0$. При выбранном направлении градиента концентрации суммирование в (7) ведется по четырем ориентациям поверхности $S_{\alpha\beta}$, при которых вектор $\mathbf{n}_{\alpha\beta}$ составляет угол, равный $\pi/4$, с направлением градиента концентрации.

Использование в (8) полученных соотношений для функций распределения позволяет записать выражение для коэффициента диффузии в виде

$$D = 2a^2 \left(\frac{\theta}{2\pi m} \right)^{1/2} \left\{ \int_{S_{\alpha\beta}} H_{\beta\alpha} d\mathbf{q}_{\beta} - \frac{c(1-c)}{\theta} \int_{S_{\alpha\beta}} H_{\beta\alpha} \times \right. \\ \times \left[\sum_k \eta_{\beta k} + c \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} \eta_{\beta\gamma} - c \eta_{\beta\alpha} - \frac{2\sqrt{2}}{a} \mathbf{n}_{\beta\alpha} \left(\sum_k \psi_{\beta k} + c \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} \psi_{\beta\gamma} - c \psi_{\beta\alpha} \right) \right] d\mathbf{q}_{\beta}, \quad (9)$$

$$\exp \left[-\frac{1}{\theta} \left(\sum_k \Phi_{\beta k} + c \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} \Phi_{\beta\gamma} - c \Phi_{\beta\alpha} \right) \right] \\ H_{\beta\alpha} = \frac{\exp \left[-\frac{1}{\theta} \left(\sum_k \Phi_{\beta k} + c \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} \Phi_{\beta\gamma} - c \Phi_{\beta\alpha} \right) \right]}{\int \exp \left[-\frac{1}{\theta} \left(\sum_k \Phi_{\beta k} + c \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} \Phi_{\beta\gamma} - c \Phi_{\beta\alpha} \right) \right] d\mathbf{q}_{\beta}} \quad (10)$$

Первое слагаемое, включающее равновесные потенциалы средних сил, определяет коэффициент самодиффузии примесных частиц [2] и может быть получено на основе известных представлений равновесной статистической механики [8]. Слагаемые, включающие производные по концентрации равновесных потенциалов (η), отражают неидеальность раствора. Члены, включающие векторные функции ψ , имеют существенно неравновесную природу. Слагаемые, содержащие η и ψ , при малых концентрациях пропорциональны c , так что в пределе $c \rightarrow 0$ коэффициент диффузии становится равным коэффициенту самодиффузии.

Вычисление кинетических коэффициентов на основе возмущенных локально-равновесных функций распределения, представляемых в виде (4), (5), имеет много общего с процедурами Чепмена — Энскога и Греда, используемыми в кинетической теории газов. Существенное отличие состоит в учете пространственной микронеоднородности одночастичного распределения, характерной для кристаллического состояния. Наличие градиентов макроскопических параметров понижает симметрию кристалла и распределение частицы вблизи узла кристаллической решетки уже не может быть описано локально-равновесной функцией, отражающей симметрию исходного равновесного кристалла. Введенные выше векторные функции ψ описывают отклонение функций распределения от их локально-равновесной формы и явным образом входят в выражения для кинетических коэффициентов, в данном случае для коэффициента диффузии. По-видимому, роль таких добавок может быть существенной и в жидкостях, которые характеризуются выраженным ближним порядком.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.
2. Вихренко В. С. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. № 3. С. 219.
3. Наркевич И. И. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. 1978. № 6. С. 70.
4. Rott L. A., Vikhrenko V. S. // Fortschr. Phys. 1975. V. 23. № 3. P. 133.
5. Vikhrenko V. S., Bokun G. S. // Physica A. 1978. V. 97. P. 587.
6. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Наркевич И. И., Ротт Л. А. Физика жидкого состояния. Киев: Выш. шк., 1978. Вып. 6. С. 54.
7. Бродт Э. С., Вихренко В. С. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 2. С. 139.
8. Vineyard H. G. // J. Phys. Chem. Solids. 1957. V. 3. P. 121.

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова, Минск

Поступила в редакцию
28.VI.1988