

Вклады различных механизмов самодиффузии в ГЦК-металлах в условиях равновесия

© Г.М. Полетаев, М.Д. Старостенков

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
Барнаул, Россия

E-mail: gmpoletaev@mail.ru, genphys@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2009 г.

В окончательной редакции 4 сентября 2009 г.)

С помощью метода молекулярной динамики проанализированы вклады различных механизмов самодиффузии в ГЦК-металлах Ni, Cu, Al, находящихся в состоянии термодинамического равновесия. Рассматривались вакансионный, бивакансионный, циклический механизмы самодиффузии, а также механизмы, заключающиеся в миграции вакансии во вторую координационную сферу и в образовании и рекомбинации пар Френкеля. Показано, что вторым по вкладу механизмом самодиффузии в рассматриваемых металлах после вакансионного является миграция бивакансий. Третьим — механизм, заключающийся в образовании и рекомбинации динамических пар Френкеля. Кольцевые механизмы (с одновременным смещением атомов), а также миграция вакансии сразу во вторую координационную сферу в ГЦК-металлах маловероятны.

К настоящему времени получена достаточно подробная информация о характеристиках самодиффузии в различных типах кристаллов, в том числе с ОЦК- и ГЦК-решетками. При этом в определенном диапазоне температур обнаружено „отклонение“ от закона Аррениуса: значения энергии активации диффузии и предэкспоненциального множителя различаются для средних и высоких температур [1–3]. Как правило, это „отклонение“ объясняют вкладом второстепенных механизмов диффузии. На роль второго по вкладу (после вакансионного) механизма Зейтц [1] предложил диффузию бивакансий (дивакансий). Такого же мнения на данный момент придерживается большинство исследователей. В работах [4,5], например, по искривлению экспериментальных аррениусовских зависимостей при высоких температурах даже делается попытка оценить энергию активации диффузии для бивакансий.

Существуют, однако, работы, в которых в качестве второстепенного механизма вместо бивакансионного предлагаются другие механизмы. Например, в работе [6] рассматривается так называемая „двухчастотная модель“. Она основана на предположении, что атомные скачки могут совершаться не только в ближайшие вакантные узлы, но и в более отдаленные, во вторую координационную сферу. Авторы [6] полагают, что искривление аррениусовских зависимостей объясняется относительным увеличением числа „длинных“ вакансионных скачков при росте температуры. При высоких температурах, по их мнению, они становятся доминирующими.

В работах [1,7–10] выделяется циклический обменный (кольцевой) механизм диффузии. По циклическому обменному механизму происходит смещение группы атомов, при котором каждый атом занимает место предыдущего, а последний — первого. При этом обмен местами двух атомов является частным случаем „кольцевой“ диффузии. Предполагается, что при осуществлении кольцевого механизма атомы согласованно движутся по

замкнутой траектории. Зинер, Лебедев, Ле Клэр [1,7,8] высказывали мнение, что кольцевой механизм обмена диффундирующих атомов и перенос частиц путем вращения атомных комплексов могут вносить существенный вклад в диффузию в кристаллах.

Не всегда искривление аррениусовой зависимости пытаются объяснить вкладом второстепенных механизмов диффузии. В работах [11,12] отстаивается мнение, что уменьшение энергии активации диффузии при высоких температурах вызвано возрастанием с температурой роли кооперативных явлений в элементарных диффузионных актах, таких как скачок атома на место вакансии. Авторы работ [11,12] полагают, что с возрастанием температуры энергетический барьер при миграции вакансии преодолевается не одним атомом — тем, который занимает место вакансии, а группой кооперативно смещающихся атомов, окружающих вакансию.

Существует также мнение, что изменение энергии активации диффузии с температурой вызвано не вкладом второстепенных механизмов и не кооперативными явлениями, а зависимостью упругих модулей от температуры. В [13] указывается, что зависимость $\ln D$ от $1/kT$ (D — коэффициент диффузии, k — постоянная Больцмана, T — температура) хорошо „спрямляется“, если принять за аргумент не $1/kT$, а безразмерную обратную температуру Ga^3/kT (a — параметр решетки) с переменным модулем сдвига $G(T)$, т.е. если нормировкой на Ga^3 учесть изменение силовых констант решетки по мере нагрева.

Для решения указанного вопроса в первую очередь необходимо иметь представление о вкладах различных механизмов диффузии в зависимости от температуры, т.е. нужны сведения о параметрах диффузии (энергии активации и предэкспоненциального множителя) отдельно для каждого механизма. Получение этих параметров представляется возможным только с помощью методов компьютерного моделирования.

Настоящая работа посвящена исследованию вклада различных механизмов самодиффузии в ГЦК-металлах

Ni, Cu, Al, находящихся в состоянии термодинамического равновесия. В качестве метода моделирования использовался метод молекулярной динамики. Межатомные взаимодействия описывались многочастичными потенциалами Клери–Розато [14]. В этом случае потенциальная энергия i -го атома находится с помощью выражения

$$U_i = \sum_j A \exp\left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_j \xi^2 \exp\left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right)}. \quad (1)$$

Здесь A , p , q , ξ , r_0 — параметры потенциала, r_{ij} — расстояние между i -м и j -м атомами. Параметры потенциалов были взяты из работы [14].

Количество атомов в расчетных блоках составляло от 8400 до 27 000. На границы блоков были наложены периодические граничные условия. Шаг интегрирования по времени движения атомов в методе молекулярной динамики во всех экспериментах был равен $0.01 \text{ ps} = 10^{-14} \text{ s}$. Температура расчетного блока задавалась через начальные скорости атомов в соответствии с распределением Максвелла. При этом суммарный импульс атомов в расчетном блоке был равен нулю (во избежание смещения всего расчетного блока в процессе эксперимента).

С целью определения вклада каждого из механизмов самодиффузии прежде всего был проведен расчет равновесной концентрации точечных дефектов. Чтобы определить равновесную концентрацию дефектов для заданной температуры, необходимо иметь значения энергии ΔE^f и энтропии ΔS^f их образования. Колебательная составляющая энтропии образования ΔS^f определялась через периоды колебаний атомов в кристалле [13,15,16]

$$\Delta S^f = k \sum_{i=1}^{N'} \ln\left(\frac{\tau_i}{\tau_0}\right), \quad (2)$$

где τ_i и τ_0 — периоды колебаний i -го атома и атома в идеальном кристалле; N' — число атомов, рассматриваемых при расчете энтропии; k — постоянная Больцмана.

Энергия образования вакансии E_v^f — это минимальная работа по перемещению атома из центра кристалла на поверхность, т.е. разность потенциальных энергий кристалла, содержащего вакансию, и идеального кристалла, но с тем же числом атомов N . Эту работу можно разложить на две составляющие: работу по удалению атома из кристалла и работу по добавлению одного атома на поверхность. При удалении атома из объема кристалла на бесконечность совершается работа, равная $(2E_S - E_r)$ где E_S — энергия сублимации, приходящаяся на один атом металла, E_r — энергия, выделяющаяся при релаксации атомной структуры вблизи вакансии. При расчете работы, совершаемой при добавлении атома из бесконечности на поверхность, следует учесть, что поверхность нужно рассматривать „идеальную“, т.е. обладающую минимальной потенциальной энергией. Это следует из третьего начала термодинамики. Идеальная поверхность — это плотноупакованная плоскость

кристалла, содержащая в зависимости от кристаллографической ориентации поверхности некоторое число моноатомных ступеней и очень малое (если граница плоская, то всего лишь один) число изломов на этих ступенях. Вероятность полного отсутствия изломов на ступенях на поверхности почти нулевая.

Максимальное приращение энергии произойдет при добавлении атома на излом ступени. Зачастую принимается [17,18], что при этом восстанавливается половина межатомных связей, т.е. совершается работа, примерно равная $-E_S$. Но тогда, если допустить, что энергия, выделяющаяся при релаксации структуры вблизи вакансии и на поверхности вблизи излома, незначительна, энергия образования вакансии будет приблизительно равна энергии сублимации E_S (об этом сообщается также в [15,19]). Однако данные реальных экспериментов показывают, что это слишком грубое приближение: отношение E_S/E_v^f составляет для Ni примерно 2.7, для Cu — 2.9, для Al — 4.8. Таким образом, пренебрегать релаксацией структуры на поверхности и вблизи вакансии нельзя.

Энергию образования вакансии можно представить следующим образом:

$$E_v^f = (2E_S - E_r) - \xi, \quad (3)$$

где ξ — минимальная работа, которую нужно затратить, чтобы удалить на бесконечность один атом с идеальной поверхности (т.е. с излома ступени) при $T = 0 \text{ K}$, причем очевидно $\xi > E_S$.

Моделирование релаксации структуры на поверхности является сложной задачей, выходящей за рамки возможностей используемого типа потенциала. В этом случае необходим более точный учет особенностей межатомных связей на поверхности, изменения межатомных расстояний, распределения электронов.

Однако величину ξ можно найти и косвенно — по энергиям образования различных дефектов, связанных с данной величиной, например вакансий и междоузельных атомов. К сожалению, достоверных сведений по энергиям образования междоузельных атомов нет. Малочисленные экспериментальные данные имеют очень большие погрешности, достигающие 100% и более. Поэтому в настоящей работе было принято решение ориентироваться только по энергии образования вакансии.

Величину ξ можно получить из уравнения (3), подставив вместо энергии образования E_v^f и энергии сублимации E_S значения, найденные экспериментально, а вместо E_r — значение, найденное из компьютерной модели. Но в действительности тем самым получается неточное, немного завышенное значение ξ , поскольку экспериментально найденная концентрация вакансий является эффективной величиной не только для моновакансий, но и для вакансионных кластеров [16]

$$c_v = c_{1v} + 2c_{2v} + 3c_{3v...} = \sum_{n=1} n c_{nv}, \quad (4)$$

где c_v — экспериментально найденная концентрация вакансий, c_{nv} — равновесная концентрация кластеров, состоящих из n вакансий.

Таблица 1. Величина ξ , энергия и энтропия образования вакансий и бивакансий для Ni, Cu и Al

Металл	Метод (формула)	ξ , eV	E_v^f , eV		ΔS_v^f , k	Бивакансии	
			Модель	Эксперимент [13,16,20]		E_{2v}^f , eV	ΔS_{2v}^f , k
Ni	I (3)	4.75	1.64	$1.64^{+0.16}_{-0.19}$	0.4	3.12	0.7
	II (6)	4.71	1.68			3.21	0.7
Cu	I (3)	3.59	1.22	$1.22^{+0.09}_{-0.24}$	0.35	2.30	0.6
	II (6)	3.56	1.25			2.36	0.6
Al	I (3)	3.59	0.68	$0.68^{+0.11}_{-0.06}$	0.3	1.26	0.5
	II (6)	3.57	0.70			1.30	0.5

В настоящее время нет надежного метода измерения, позволяющего точно отделить c_v от c_{2v} , c_{3v} и т.д., и поэтому энтальпия образования $\Delta H_{c \text{ exp}}^f$, получаемая из температурной зависимости $c_v(T)$, также является эффективной величиной для вакансий и вакансионных кластеров, к тому же, как правило, без учета колебательной энтропии образования. Она определяется по наклону аррениусовской зависимости [13,16]

$$\Delta H_{c \text{ exp}}^f = - \frac{\partial \ln c_v(T)}{\partial (1/kT)}. \quad (5)$$

С учетом указанного выражение (4) можно записать следующим образом:

$$\lambda_0 + \lambda_1 x + \lambda_2 x^2 + \lambda_3 x^3 + \dots + \lambda_n x^n = 0, \quad (6)$$

где

$$\lambda_0 = - \exp \left(- \frac{\Delta H_{v \text{ exp}}^f}{kT} \right),$$

$$\lambda_j = j \sum_{i=1}^{m_{jv}} \eta'_{jvi} \exp \left(\frac{\Delta S_{jvi}^f}{k} \right) \exp \left(- \frac{E'_{jvi}}{kT} \right),$$

$$x = \exp \left(\frac{\xi}{kT} \right),$$

n — число рассматриваемых порядков вакансионных кластеров, j — порядок вакансионного кластера (число вакансий в кластере), m_{jv} — количество рассматриваемых конфигураций кластеров из j вакансий, η'_{jvi} — геометрический множитель для i -й конфигурации кластера из j вакансий (число возможных позиций дефекта в кристалле, приходящихся на один атом), ΔS_{jvi}^f — колебательная энтропия образования i -й конфигурации кластера из j вакансий, E'_{jvi} — работа, совершаемая при удалении из кристалла на бесконечность j атомов в соответствии с i -й конфигурацией с учетом релаксации структуры.

С использованием формулы (6) и найденных в модели значений ΔS_{jvi}^f и E'_{jvi} были получены зависимости $\xi(T)$. Уравнение (6) решалось относительно ξ методом последовательных приближений. По зависимостям $\xi(T)$ были определены средние значения ξ для Ni, Cu и Al. При этом рассматривались кластеры, включающие до восьми

вакансий. Было выяснено, что кластеры, включающие более пяти вакансий, имеют незначительный вес при расчете ξ .

В табл. 1 приведены значения величины ξ , полученные с помощью уравнения (3) (метод I) и уравнения (6) (метод II). В таблице также приведены энергии образования вакансий и бивакансий и значения колебательной составляющей энтропии образования. Разница между

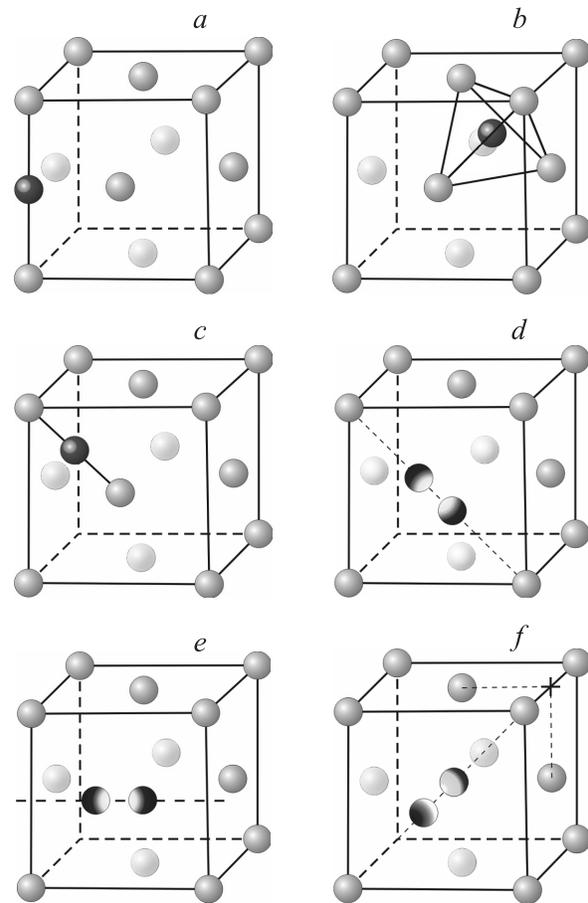


Рис. 1. Конфигурации межузельных атомов. a — в октаэдрической поре, b — в тетраэдрической поре, c — краудион, d — гантель с осью вдоль $\langle 110 \rangle$, e — гантель с осью вдоль $\langle 100 \rangle$, f — гантель с осью вдоль $\langle 111 \rangle$. Атомы изображены в положениях до структурной релаксации.

Таблица 2. Энергия и энтропия образования междоузельных атомов в Ni, Cu и Al

Металл	Конфигурация (рис. 1)	μ^*	E_i^f, eV		E_i^f, eV [16,20]	$\Delta S_i^f, k$
			Метод I	Метод II		
Ni	Октаэдрическая	1	5.35	5.31	3.71	-0.8
	Тетраэдрическая	2	4.99	4.94	3.28	-1.0
	Краудион	6	5.56	5.52	4.10	-1.0
	Гантель $\langle 110 \rangle$	1	5.61	5.56	4.21	-0.7
	Гантель $\langle 100 \rangle$	1	4.98	4.93	3.34-4.08	-0.7
	Гантель $\langle 111 \rangle$	1	-	-	3.53-4.24	-
Cu	Октаэдрическая	1	3.76	3.73	2.43-6.09	-1.4
	Тетраэдрическая	2	3.59	3.56	3.50-6.64	-1.0
	Краудион	6	3.83	3.80	3.26-4.84	-0.9
	Гантель $\langle 110 \rangle$	1	3.83	3.80	3.26-4.93	-1.0
	Гантель $\langle 100 \rangle$	1	3.58	3.55	2.17-5.82	-0.9
	Гантель $\langle 111 \rangle$	1	-	-	2.14-5.27	-
Al	Октаэдрическая	1	2.38	2.36	2.44	-0.4
	Тетраэдрическая	2	2.26	2.24	4.77	-0.2
	Краудион	6	2.39	2.37	-	-0.1
	Гантель $\langle 110 \rangle$	1	2.39	2.37	4.03	-0.3
	Гантель $\langle 100 \rangle$	1	2.25	2.23	1.63-2.89	-0.3
	Гантель $\langle 111 \rangle$	1	-	-	2.27	-

* μ — геометрический множитель, равный числу возможных позиций междоузельного атома, приходящихся на один узел кристаллической решетки.

методами I и II в том, что в случае формулы (6) делается попытка учесть вклад вакансионных кластеров в экспериментально определяемой концентрации вакансий, а в случае формулы (3) полагается, что экспериментально найденная энтальпия образования $\Delta H_{v, \text{exp}}^f$ относится только к моновакансиям. Как видно из таблицы, значения ξ , полученные с помощью обеих формул, различаются не сильно. Это вполне согласуется с распространенным тезисом [13,16] о том, что концентрация бивакансий, и тем более тривакансий, в условиях равновесия очень мала по сравнению с концентрацией моновакансий.

Расчет энергии образования междоузельных атомов проводился по формуле

$$E_{ii}^f = E_{ii}^r + \xi, \quad (7)$$

где E_{ii}^r — работа, необходимая для помещения атома из бесконечности в соответствующее междоузлие (с учетом релаксации структуры вблизи дефекта). Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, гантельная конфигурация с осью вдоль $\langle 111 \rangle$ (рис. 1, f) нестабильна: при малейшей термоактивации (даже из охлажденного до 0 К состояния) она трансформировалась в гантельную конфигурацию с осью вдоль $\langle 100 \rangle$ (рис. 1, e). Следует также заметить, что значения энергии образования различных конфигураций междоузельных атомов не сильно различаются. Причиной столь малого различия, по мнению авторов работы [16], является значительный вклад структурной релаксации вблизи междоузельного атома. Из-за этого, например, для Ni энергия образования междоузельного

атома в тетраэдрической поре оказывается ниже, чем в октаэдрической. Наиболее энергетически выгодной для всех рассмотренных металлов является гантельная конфигурация с осью вдоль направления $\langle 100 \rangle$, что согласуется с результатами других исследователей [16,20,21]. Все значения энергии образования междоузельных атомов, взятые из других работ (предпоследний столбец табл. 2), получены методом компьютерного моделирования. Как видно, разброс этих значений очень велик и превышает порой 100%. Колебательная энтропия образования междоузельных атомов, как видно из табл. 2, имеет отрицательные значения, что связано с деформацией сжатия структуры вблизи дефекта.

Для оценки вклада каждого из механизмов самодиффузии необходимо определить их энергию активации, представляющую собой в большинстве случаев сумму энергии образования соответствующего дефекта и энергии миграции этого дефекта по рассматриваемому механизму. Кроме того, необходимо иметь значения предэкспоненциального множителя в соответствующем уравнении Аррениуса.

В настоящей работе проводилась оценка вклада в самодиффузию пяти механизмов: вакансионного, скачка вакансии во вторую координационную сферу, бивакансионного, циклического (кольцевого) с одновременным смещением атомов, образования и рекомбинации динамических пар Френкеля. Последний механизм по сути является циклическим, но с неодновременным смещением атомов. Циклических механизмов с одновременным смещением атомов рассматривалось пять типов (рис. 2).

Энергию миграции точечного дефекта в молекулярно-динамической модели можно найти двумя методами:

статическим и динамическим. Статическим методом при знании траектории миграции дефекта определяется величина энергетического барьера на пути миграции. Динамический метод позволяет определить и энергию миграции, и предэкспоненциальный множитель в соответствующем уравнении Аррениуса. Он заключается в нахождении зависимости коэффициента диффузии от температуры $D'(T)$ при введении в расчетный блок одного дефекта рассматриваемого типа. При введении одного дефекта вероятность диффузионного акта существенно выше, чем в условиях термодинамического равновесия, поскольку вероятность образования данного дефекта равна единице (он уже введен в расчетный блок). Энергия миграции E^m определяется из зависимости $D'(T)$, а предэкспоненциальный множитель — из уравнения для коэффициента диффузии в условиях равновесия

$$D = \frac{c}{c'} D' = D'_0 N c \exp\left(-\frac{E^m}{kT}\right), \quad (8)$$

где c и c' — концентрации рассматриваемых дефектов для состояния равновесия и при введении одного дефекта в расчетный блок, D'_0 — предэкспоненциальный множитель, получаемый экспериментально из зависимости $D'(T)$ при введении единственного дефекта в расчетный блок.

При определении коэффициентов диффузии проводились компьютерные эксперименты продолжительностью не менее 200 ps (20 000 итераций), в завершение которых для исключения влияния тепловых смещений атомов расчетный блок быстро „охлаждается“. Коэффициент диффузии вдоль оси X рассчитывался по формуле

$$D'_x = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_{0i} - x_i)^2}{2t}, \quad (9)$$

где x_{0i} — координата начального положения i -го атома; x_i — координата i -го атома в момент времени t ; N — число атомов в расчетном блоке. Коэффициенты диффузии вдоль осей Y и Z рассчитывались аналогично. Средний коэффициент самодиффузии находился как среднее арифметическое значение D_x , D_y и D_z .

Статический метод использовался при определении энергии активации циклических механизмов и энергии миграции вакансии во вторую координационную сферу, динамический — при определении энергии миграции бивакансии и междоузельного атома. Энергия миграции вакансии была найдена с помощью обоих методов. Полученные значения приведены в табл. 3–5.

Энергии миграции вакансии, полученные с помощью статического и динамического методов, имеют практически одинаковые значения. Это, во-первых, свидетельствует о правомерности обоих методов, а во-вторых, опровергает тезис авторов работ [11,12], утверждающих, что вследствие кооперативных явлений вблизи вакансии

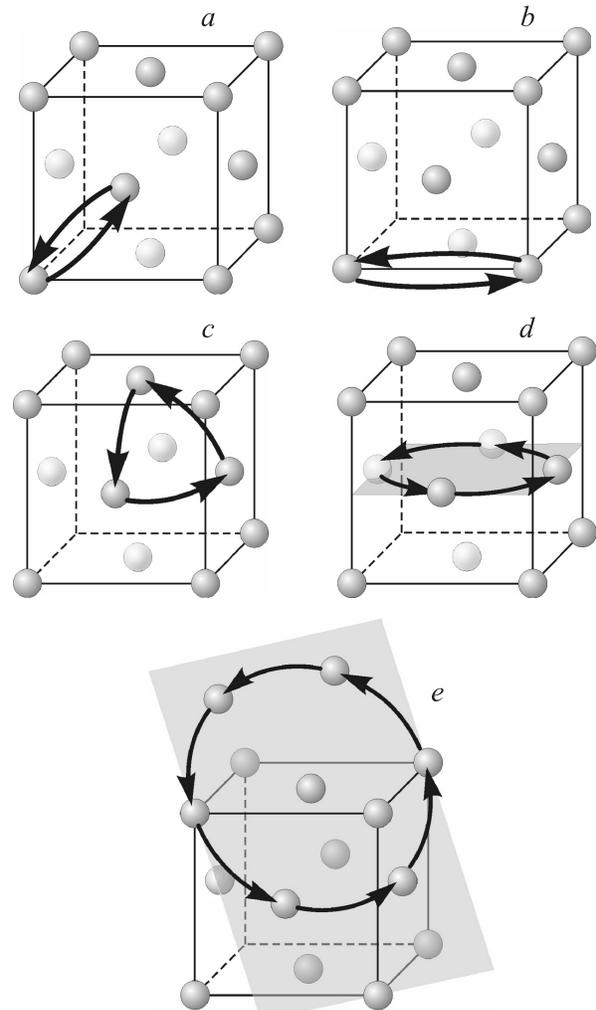


Рис. 2. Циклические механизмы диффузии. a — обмен местами двух атомов в направлении $\langle 110 \rangle$, b — обмен местами двух атомов в направлении $\langle 100 \rangle$, c — трехатомный циклический механизм в плоскости $\{111\}$, d — четырехатомный в плоскости $\{100\}$, e — шестиатомный в плоскости $\{111\}$.

энергетический барьер миграции „сглаживается“. На самом деле „сглаживается“ барьер только для мигрирующего атома, а для всего кристалла он имеет ту же форму, что и в отсутствие кооперативных явлений.

Полученные значения энергии миграции вакансии достаточно хорошо согласуются со справочными данными. Энергия миграции вакансии во вторую координационную сферу, как видно из табл. 3, в несколько раз больше, чем энергия миграции в первую сферу. Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что механизм, предложенный в работе [6] и заключающийся в миграции вакансии сразу во вторую координационную сферу, в ГЦК-кристаллах практически не вносит вклада в общий процесс диффузии. В дальнейших расчетах он был исключен из рассмотрения.

Значения энергии миграции междоузельных атомов, взятые из других работ [16,20], получены преиму-

Таблица 3. Энергия миграции вакансии в первую и во вторую координационные сферы в Ni, Cu и Al

Металл	Вакансионный механизм					Вакансия во вторую координационную сферу
	E_v^m, eV	E_v^m, eV	$D'_{0v}N, \text{m}^2/\text{s}$	E_v^m, eV [16,20]	$D_{0v}, \text{m}^2/\text{s}$ [22,23]	E_v^m, eV
	Статический метод	Динамический метод				Статический метод
Ni	0.97	0.96	$0.5 \cdot 10^{-6}$	0.92–1.46	$0.6–9.9 \cdot 10^{-4}$	5.58
Cu	0.71	0.72	$1.0 \cdot 10^{-6}$	0.60–1.08	$0.1–2.1 \cdot 10^{-4}$	4.44
Al	0.45	0.43	$0.9 \cdot 10^{-6}$	0.57–0.65	$0.1–2.3 \cdot 10^{-4}$	3.06

Таблица 4. Энергия миграции бивакансии и междоузельного атома в Ni, Cu, Al

Металл	Бивакансия		Междоузельный атом		
	E_{2v}^m, eV	$D'_{02v}N, \text{m}^2/\text{s}$	E_i^m, eV	$D'_{0i}N, \text{m}^2/\text{s}$	E_i^m, eV [16,20]
Cu	0.16	$2.3 \cdot 10^{-8}$	0.10	$3.1 \cdot 10^{-8}$	0.05–0.57
Ni	0.18	$1.9 \cdot 10^{-8}$	0.13	$3.9 \cdot 10^{-8}$	0.04–0.15
Al	0.09	$2.4 \cdot 10^{-8}$	0.04	$2.6 \cdot 10^{-8}$	0.03–0.15

Таблица 5. Энергия активации циклических механизмов диффузии при одновременном смещении атомов, определенная статическим методом, в Ni, Cu, Al (eV)

Металл	Механизм				
	обменный {110}	обменный {100}	трехатомный {111}	четыреатомный {100}	шестиатомный {111}
Ni	9.47	16.47	8.34	7.18	9.39
Cu	7.71	13.57	6.80	6.42	7.63
Al	5.49	10.03	5.07	5.11	5.37

Таблица 6. Параметры самодиффузии в Ni, Cu, Al (Q — энергия активации)

Металл	Параметры					
	полученные в модели			справочные [22,23]		теоретические [13]
	Q_I, eV	Q_{II}, eV	$D_0, \text{m}^2/\text{s}$	Q, eV	$D_0, \text{m}^2/\text{s}$	$D_0, \text{m}^2/\text{s}$ (для всех металлов)
Ni	2.62	2.66	$0.8 \cdot 10^{-6}$	2.62–3.04	$0.6–9.9 \cdot 10^{-4}$	$(0.2–1.5) \cdot 10^{-6}$
Cu	1.93	1.96	$1.7 \cdot 10^{-6}$	2.04–2.20	$0.1–2.1 \cdot 10^{-4}$	
Al	1.13	1.15	$1.2 \cdot 10^{-6}$	1.33–1.50	$0.1–2.3 \cdot 10^{-4}$	

шественно с помощью компьютерного моделирования. Из-за разницы в методиках имеет место большой разброс приведенных значений. Но в целом большинство авторов считает, что наименьшей энергией миграции среди точечных дефектов обладают междоузельные атомы. По бивакансиям сведений в литературе чрезвычайно мало.

Энергия активации циклических механизмов, как видно из табл. 5, имеет очень высокие значения, что исклю-

чает вклад циклических механизмов с одновременным смещением атомов в самодиффузию в чистых металлах.

Для сравнения вклада отдельных механизмов самодиффузии были найдены математические выражения температурных зависимостей коэффициентов диффузии отдельно для каждого механизма. Для вакансионного

$$D_v = D'_{0v}N \exp\left(\frac{\Delta S_v^f}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_v^f + E_v^m}{kT}\right), \quad (10)$$

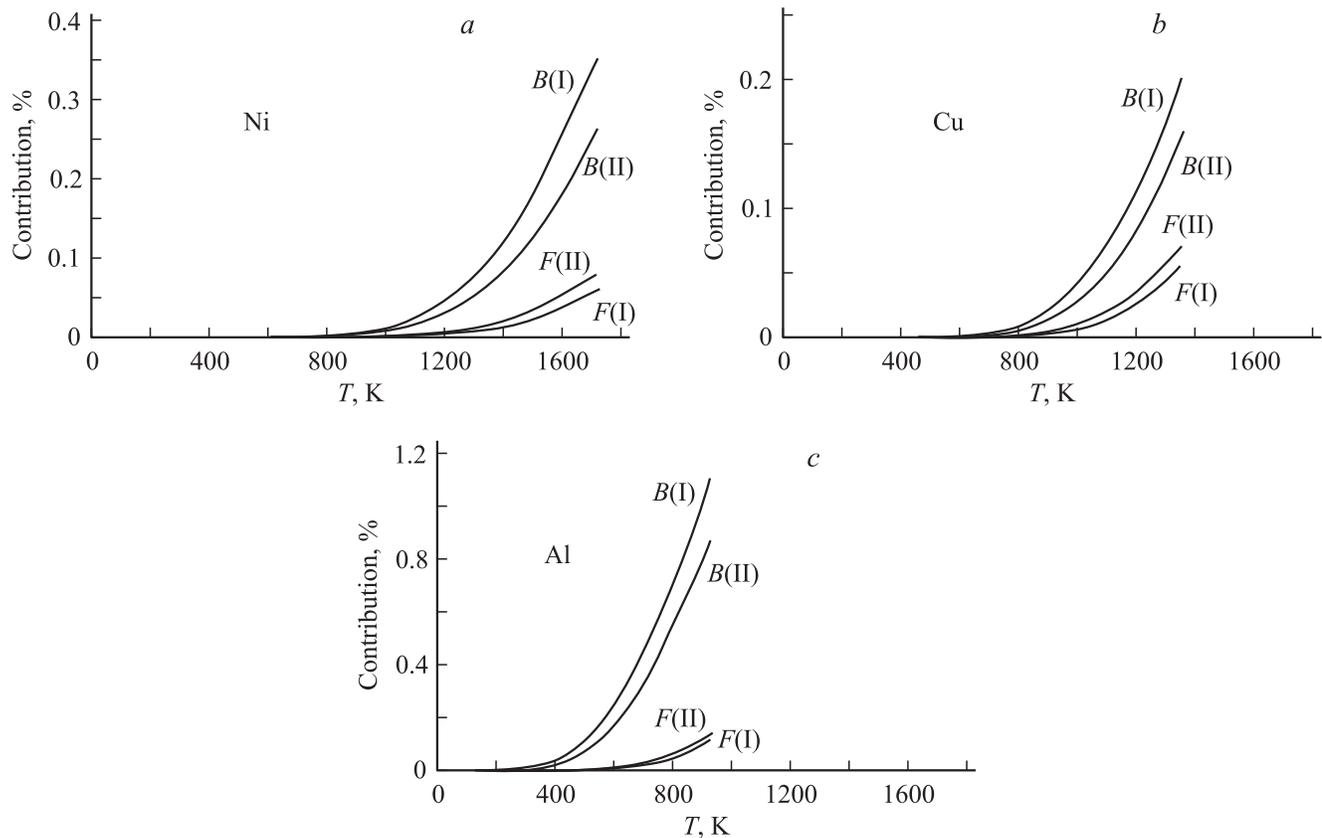


Рис. 3. Температурные зависимости долей бивакансионного механизма ($100\% \cdot D_{2v}/D_{\Sigma}$) (обозначены буквой B) и механизма, заключающегося в образовании и рекомбинации пар Френкеля ($100\% \cdot D_f/D_{\Sigma}$) (обозначены буквой F), в общем процессе самодиффузии, полученные при использовании методов I и II для Ni (a), Cu (b), Al (c).

для бивакансионного

$$D_{2v} = D'_{02v} N \frac{\eta_1}{2} \exp\left(\frac{\Delta S_{2v}^f}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{2v}^f + E_{2v}^m}{kT}\right). \quad (11)$$

Здесь D'_{0v} и D'_{02v} — предэкспоненциальные множители, полученные экспериментально из зависимости $D'(T)$ для вакансий и бивакансий соответственно при введении единственного дефекта в расчетный блок (табл. 3 и 4), η_1 — число атомов в первой координационной сфере ($\eta_1 = 12$).

Если допустить, что миграции вакансии и междоузельного атома при образовании и рекомбинации пары Френкеля происходят независимо, то для коэффициента диффузии по данному механизму можно записать

$$D_f = \left[D'_{0v} N \exp\left(-\frac{E_v^m}{kT}\right) + D'_{0i} N \exp\left(-\frac{E_i^m}{kT}\right) \right] \times \sum_{i=1}^5 \sqrt{\mu_i} \exp\left(\frac{\Delta S_v^f + \Delta S_{ii}^f}{2k}\right) \exp\left(-\frac{E_v^r + E_{ii}^r}{2kT}\right), \quad (12)$$

где D'_{0i} — предэкспоненциальный множитель, полученный из экспериментальной зависимости $\ln D(T^1)$ при введении в расчетный блок единственного междоузель-

ного атома (табл. 4); μ — геометрический множитель (табл. 2).

Суммарный коэффициент диффузии определялся как сумма коэффициентов диффузии по вакансионному, бивакансионному механизмам и по механизму, заключающемуся в образовании и рекомбинации пар Френкеля: $D_{\Sigma} = D_v + D_{2v} + D_f$. В табл. 6 приведены полученные в модели энергия активации и предэкспоненциальный множитель суммарной самодиффузии. Для энергии активации совпадение справочных и полученных в модели значений довольно хорошее. Предэкспоненциальный множитель D_0 , найденный в модели, оказался меньше на два порядка по сравнению с множителем, найденным из реальных экспериментов [22,23]. Но, с другой стороны, в [13] приводятся результаты теоретических расчетов предэкспоненциального множителя — для всех металлов, согласно [13], он лежит в диапазоне $(0.2-1.5) \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, что хорошо согласуется с результатами настоящей работы.

На рис. 3 изображены температурные зависимости долей бивакансионного механизма и механизма, заключающегося в образовании и рекомбинации пар Френкеля, в общем процессе самодиффузии, полученные при использовании методов I и II. Во всех случаях вклад второстепенных механизмов растет с повышением

температуры. Это объясняется ростом с температурой концентрации соответствующих точечных дефектов.

Таким образом, во всех случаях при расчете по методам I и II (с учетом и без учета вакансионных кластеров) при использовании многочастичных потенциалов Клери–Розато получено, что вторым по вкладу механизмом самодиффузии в ГЦК-металлах Ni, Cu, Al после вакансионного является миграция бивакансий. Третьим — механизм, заключающийся в образовании и рекомбинации динамических пар Френкеля. Кольцевые механизмы диффузии (с одновременным смещением атомов), а также миграция вакансии сразу во вторую координационную сферу в ГЦК-металлах маловероятны.

Несмотря на то что бивакансии вносят второй после вакансий вклад в самодиффузию, этого вклада недостаточно (рис. 3), чтобы оказать существенное влияние на эффективное значение энергии активации самодиффузии. По всей видимости, причину искривления аррениусовской зависимости для самодиффузии при высоких температурах следует искать не во вкладе второстепенных механизмов, а, возможно, как указывается в [13], в температурной зависимости упругих модулей. Предположение, выдвинутое авторами работ [11,12] и заключающееся в том, что снижение при высоких температурах энергии активации самодиффузии обусловлено кооперативными явлениями, в настоящей работе не нашло подтверждения.

Список литературы

- [1] С.Д. Герцрикен, Н.Я. Дехтяр. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. Гос. изд-во физ.-мат. лит., М. (1960). 564 с.
- [2] А.В. Ермаков, С.М. Клоцман, С.А. Матвеев, Г.Н. Татарина, В.К. Руденко, А.Н. Тимофеев, Н.И. Тимофеев. ФММ **92**, 87 (2001).
- [3] А.В. Ермаков, С.М. Клоцман, С.А. Матвеев, Г.Н. Татарина, А.Н. Тимофеев, В.К. Руденко, Н.И. Тимофеев. ФММ **93**, 45 (2002).
- [4] T. Kino, J.S. Koehler. Phys. Rev. **162**, 632 (1967).
- [5] W. Schule, A. Panzarasa. J. Phys. F: Met. Phys. **10**, 1375 (1980).
- [6] В.А. Пантелеев, В.М. Воробьев, В.А. Муравьев. ФТТ **24**, 2794 (1982).
- [7] В. Зайт. Диффузия в металлах. ИЛ, М. (1958). 384 с.
- [8] В.М. Ломер. В кн.: Вакансии и точечные дефекты / Под ред. В.М. Розенберга. Металлургиздат, М. (1961). С. 99.
- [9] В.В. Алексеенко, К.М. Салихов. В сб.: Моделирование на ЭВМ структурных дефектов в кристаллах. ФТИ, Л. (1988). С. 102.
- [10] X.M. Bai, M. Li. Phys. Rev. B **77**, 134 109 (2008).
- [11] М.И. Ватник, А.И. Михайлин. ФТТ **27**, 3586 (1985).
- [12] В.В. Алексеенко. ФТТ **50**, 1775 (2008).
- [13] М.А. Штремель. Прочность сплавов. Ч. 1. Дефекты решетки. Металлургия, М. (1982). 280 с.
- [14] F. Cleri, V. Rosato. Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [15] А.Н. Орлов. Введение в теорию дефектов в кристаллах. Выssh. шк., М. (1983). 144 с.

- [16] Г.Й. Волленбергер. В кн.: Физическое металловедение. Т. 3. Физико-механические свойства металлов и сплавов / Под ред. Р. Кана. Мир, М. (1987). С. 5.
- [17] M.W. Finnis, J.E. Sinclair. Phil. Mag. A **50**, 45 (1984).
- [18] M. Doyama, Y. Kogure. Comp. Mater. Sci. **14**, 80 (1999).
- [19] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела Мир, М. (1979). Т. 2. 424 с.
- [20] А.Н. Орлов, Ю.В. Трушин. Энергии точечных дефектов в металлах. Энергоатомиздат, М. (1983). 80 с.
- [21] P. Zhao, Y. Shimomura. Comp. Mater. Sci. **14**, 84 (1999).
- [22] Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев. Диффузия в металлах и сплавах. Наук. думка, Киев (1987). 511 с.
- [23] К.Дж. Смитлз. Металлы: Справочник. Металлургия, М. (1980). 447 с.