









МРНТИ 29.19.19.

<https://doi.org/10.26577/RCPH.2022.v81.i2.09>

Ол.Д. Золотаренко^{1,2} , О.П. Рудакова² , Ан.Д. Золотаренко^{1,2} , Д.В. Щур^{2*} ,
Н.А. Гаврилюк^{1,2} , Н.Т. Картель¹ , О.Д. Золотаренко² , В.А. Машира^{1,2} 

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Украина, г. Киев

²Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Украина, г. Киев

*email: dmitry.schur@gmail.com

АТОМЫ ВНЕДРЕНИЯ В ОКТА- И ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ МЕЖДОУЗЛИЯХ ОЦК КРИСТАЛЛОВ СО СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Физические свойства кристаллов определяются их химической природой, структурой как всего объема, так и поверхностного слоя. Поверхность металла, ионного или ковалентного кристалла и полупроводника можно рассматривать как особое состояние вещества со своей химией и физикой. Интерес к проблеме поверхности твердого тела, к науке о поверхности, к физике тонких пленок стимулируется достижениями в физике твердого тела, техническими новшествами, возможностями создания новых пленочных материалов с уникальными свойствами, задачами современной техники, требованиями технологии по созданию устройств для вычислительной техники и микроэлектроники.

В настоящей работе рассмотрены процессы перераспределения атомов внедрения по поверхностным и объемным междоузлиям, проведены исследования равновесного распределения внедренных атомов на поверхности и в объеме кристалла, а также влияния внешнего давления на поверхностное и объемное распределение атомов внедрения. Знание процессов перераспределения атомов внедрения по междоузлиям кристалла и вызывающих их причин может позволить целенаправленно формировать эти процессы с целью получения тех или иных физических характеристик материалов. Кинетика перераспределения атомов внедрения по междоузлиям в объеме изучалась для металлов и упорядочивающихся сплавов различных структур.

Ключевые слова: кристалл, твердое тело, строение твердых тел

Ol.D. Zolotarenko^{1,2}, O.P. Rudakova², An.D. Zolotarenko^{1,2}, D.V. Shchur^{2*},
N.A. Gavrilyuk^{1,2}, N.T. Kartel¹, O.D. Zolotarenko², V.A. Mashira^{1,2}

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine, Kiev

²Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of N.A.S. of Ukraine, Ukraine, Kiev

*email: dmitry.schur@gmail.com

Integration atoms in octa- and tetrahedral internodes of BCC crystals with a free surface

The physical properties of crystals are determined by their chemical nature, the structure of both the entire volume and the surface layer. The surface of a metal, ionic or covalent crystal and semiconductor can be considered as a special state of matter with its own chemistry and physics. The interest in the problem of solid state surfaces, in the science of surface, in the physics of thin films is stimulated by advances in solid state physics, technical innovations, opportunities to create new film materials with unique properties, the challenges of modern technology, the requirements of technology to create devices for computing technology and microelectronics.

In this work the processes of redistribution of infiltration atoms along the surface and bulk inter-nodes are considered, the equilibrium distribution of infiltrated atoms on the surface and in the crystal volume, as well as the effect of external pressure on the surface and bulk distribution of infiltration atoms, are studied. Knowledge of the processes of redistribution of infiltration atoms along the inter-nodes of a crystal and of the reasons causing them may allow the purposeful formation of these processes for the purpose of obtaining certain physical characteristics of materials. The kinetics of inter-nodal rearrangement of infiltration atoms has been studied for metals and ordering alloys of various structures

Key words: crystal, solid, structure of solids

Ол.Д. Золотаренко^{1,2}, О.П. Рудакова², Ан.Д. Золотаренко^{1,2}, Д.В. Щур^{2*},
Н.А. Гаврилюк^{1,2}, Н.Т. Картель¹, О.Д. Золотаренко², В.А. Машира^{1,2}

¹Украина ҰҒА А.А. Чуйко ат. Беттік химия институты, Украина Киев қ.

²Украина ҰҒА И.Н. Францевич ат. Материалтану мәселелері институты, Украина Киев қ.

*email: dmitry.schur@gmail.com

Еркін беті бар ВСС кристалдарының окта- және тетраэдрлік түйіндеріндегі еңгізу атомдар

Кристалдардың физикалық қасиеттері олардың химиялық табиғатымен, бүкіл көлемнің де, беткі қабатының да құрылымымен анықталады. Металлдың, иондық немесе коваленттік кристалдың және жартылай өткізгіштің бетін өзіндік химиясы мен физикасы бар заттың ерекше күйі ретінде қарастыруға болады. Қатты дене беті мәселесіне, бет туралы ғылымға, жұқа қабықшалар физикасына деген қызығушылық қатты дене физикасының жетістіктерімен, техникалық жаңалықтармен, ерекше қасиеттері бар жаңа үлдірлік материалдарды жасау мүмкіндіктерімен, міндеттерімен ынталандырылады. қазіргі заманғы технологияларды, компьютерлік техника мен микроэлектроника құрылғыларын жасауға қойылатын технологиялық талаптар.

Бұл жұмыста біз еңгізу атомдардың беттік және көлемдік аралықтарда қайта таралу процестерін қарастырдық, кристалдың беті және көлемінде еңгізу атомдардың тепе-теңдік таралуын, сонымен қатар, сыртқы қысымның бет пен көлемге әсерін анықтауына зерттеулер жүргіздік. Кристалл аралықтары бойынша еңгізу атомдардың қайта таралу процестерін және оларды тудыратын себептерді білу материалдардың белгілі бір физикалық сипаттамаларын алу үшін бұл процестерді мақсатты түрде қалыптастыруға мүмкіндік береді. Әртүрлі құрылымдағы металдар мен реттелген қорытпалар үшін аралық атомдардың көлемдегі аралықтарға қайта бөліну кинетикасы зерттелді.

Түйін сөздер: кристалл, қатты дене, қатты денелердің құрылымы

Введение

Известно [1-24], что текстура поверхностного слоя металла или сплава оказывает значительное влияние на его физико-механические свойства [25, 26]. Посредством регулирования типа и совершенства текстуры возможно получение металлических пленок с определенными, заранее заданными свойствами. Наиболее распространенным способом нанесения пленок на изделия является электролитическое осаждение, например, хромирование. Одним из недостатков этого способа является насыщение пленок водородом, приводящее к существенному повышению их хрупкости.

Атомы водорода - это атомы внедрения, распределяющиеся по междоузлиям кристалла. Содержание водорода в пленке, т. е. растворимость примеси внедрения, в значительной мере определяется текстурой поверхностного слоя осаждаемого металла. При этом в зависимости от концентрации атомы внедрения располагаются в междоузлиях одного или различных типов на поверхности и в объеме.

Текстура поверхности формируется в зависимости от условий образования кристаллической пленки. Например, при

электролитическом осаждении текстура определяется плотностью электрического тока, скоростью осаждения, толщиной образующейся пленки, природой осаждаемого металла. Так, при хромировании получались текстуры с осями (111), (112), перпендикулярными к поверхности пленки, при повышении скорости осаждения увеличивалась концентрация водорода для текстуры с осью (111) более чем в два раза [27].

Знание характера равновесных распределений атомов внедрения по различным междоузлиям для кристаллов с различной структурой свободной поверхности, знание скоростей процесса перераспределения атомов внедрения или времени релаксации этого процесса может помочь выработке режимов получения кристаллов с определенными свойствами, в частности режимов электролитического нанесения пленок на изделия или проката с целью формирования необходимой текстуры поверхности.

В настоящем параграфе будут рассмотрены случаи распределения внедренных атомов как в окта-, так и в тетраэдрических междоузлиях кристаллов ОЦК структуры со свободными поверхностями (001), (011) или (111) [28-40].

Методы исследования и обсуждение результатов

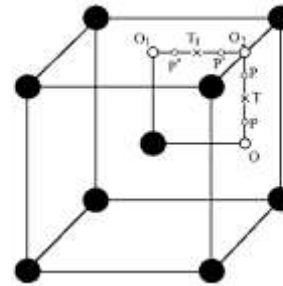
1. Равновесное распределение атомов внедрения в кристалле с поверхностью грани (001)

Представляет интерес распределение внедренных атомов по октаэдрическим O и тетраэдрическим T междуузлиям. На грани (001) можно выделить три типа поверхностных междуузлий: O_1, O_2, T_1 . (рис. 1). O -междуузлие в объеме имеет два ближайших соседних узла на расстоянии $0,5a$ и четыре на расстоянии $a/\sqrt{2}$, где a – параметр кубической решетки. T -междуузлие имеет четыре ближайших соседних узла на расстоянии $\sqrt{5}a/4$. Поверхностные междуузлия O_1, O_2, T_1 имеют соответственно пять (один на расстоянии $0,5a$ и четыре на расстоянии $a/\sqrt{2}$), четыре (два на расстоянии $0,5a$ и два на расстоянии $a/\sqrt{2}$) и три (все на расстоянии $\sqrt{5}a/4$) ближайших соседних узла. Возможны переходы такого типа: $O \rightarrow T$ (четыре перехода из каждого O -междуузлия), $T \rightarrow O$ (два перехода), $O_1 \rightarrow T_1$ (четыре перехода), $T_1 \rightarrow O_1$ (один переход), $O_2 \rightarrow T_1$ (два перехода), $T_1 \rightarrow O_2$ (один переход), $O_2 \rightarrow T$ (один переход), $T \rightarrow O_2$ (один переход). Последние два перехода обуславливают перераспределение внедренных атомов между поверхностными и объемными междуузлиями. В состоянии термодинамического равновесия число прямых и обратных переходов в единицу времени одинаково. Равновесное заполнение междуузлий внедренными атомами будем характеризовать относительными концентрациями v_i ($i=1, 2, \dots, 5$) соответственно для междуузлий пяти типов: O, T, O_1, O_2, T_1 . Концентрации v_i находим с помощью принципа детального равновесия.

Кристаллическую решетку, содержащую $n+1$ кристаллографических плоскостей, параллельных свободной поверхности кристалла, разбиваем на n слоев, каждый из которых имеет толщину a и на единичной площади в объеме содержит N , а на поверхности – $1,25N$ узлов, занятых атомами A . Кроме того, в объемных слоях содержится $3N$ O -междуузлий и $6N$ T -междуузлий (которые могут быть заняты атомами C), а в каждом из поверхностных слоев (рассматривается симметричный случай) содержится $N \approx 1,25N$ узлов, $0,5N$ O_1 -междуузлий, N O_2 -междуузлий и $2N$ T_1 -междуузлий.

Не будем принимать во внимание корреляцию в сплаве, изменения межатомных расстояний, геометрические искажения решетки и объемные эффекты, обусловленные как свободной поверхностью кристалла, так и

атомами внедрения. Воспользуемся моделью парного взаимодействия ближайших атомов, не учитывая взаимодействия внедренных атомов.



● – атомы на узлах решетки; x-o – T - и O -междуузлия; O – вершины потенциальных барьеров P, P', P'' .

Рисунок 1 – Поверхностные на грани (001) и объемные междуузлия в ОЦК решетке

Если число внедренных атомов C обозначить через ξ для всего кристалла, а через N_1, N_2, N_3, N_4, N_5 в слое соответственно для междуузлий O, T, O_1, O_2, T_1 , относительные концентрации атомов C будут равны:

$$v_1 = \frac{N_1 \left(n - \frac{1}{2} \right)}{\xi}, \quad v_2 = \frac{N_2 \left(n - \frac{1}{3} \right)}{\xi},$$

$$v_3 = \frac{2N_1}{\xi}, \quad v_4 = \frac{2N_4}{\xi}, \quad v_5 = \frac{2N_5}{\xi}. \quad (1)$$

Изменение относительной концентрации v_i в единицу времени за счет переходов типа $i \rightarrow j$ ($i, j = O, T, O_1, O_2, T_1$) обозначим через R_{ij} . Величины R_{ij} в предположении $\xi \ll N_n$ могут быть представлены в виде [2]

$$R_{ij} = Z_{ij} v_i W_{ij}, \quad (2)$$

где Z_{ij} – число ближайших междуузлий j -го типа вокруг междуузлия i -го типа, а $W_{ij} = \frac{1}{\tau} \exp\left(\frac{\omega_{ij}}{kT}\right)$ / τ – вероятность преодоления потенциального барьера высотой W_{ij} при переходе $i \rightarrow j$, причем $\tau \approx 10^{-13}$ с – постоянная, имеющая смысл среднего времени, в течение которого происходит переход через потенциальный барьер. На поверхности τ_s в общем случае отличается от значения τ_v в объеме. Известно, что для большинства кристаллов $\tau_v/\tau_s \approx 2$ [41]. Величина $\omega_{ij} = v_i - v_p$, где v_i – энергия внедренного атома в i -м междуузлии; v_p – энергия атома C в вершине потенциального барьера при переходе $i \rightarrow j$. Вершинами потенциальных барьеров являются

точки P, P', P'' (рис. 1), которые находятся посередине между O - и T -междоузлиями.

В равновесном состоянии выполняются равенства

$$R_{ij} = R_{ji}, \quad (3)$$

которые с учетом значений Z_{ij} и W_{ij} принимают вид

$$\begin{aligned} 2v_1 \exp \frac{-v_O}{kT} &= v_2 \exp \frac{-v_T}{kT}, \\ 4v_3 \exp \frac{-v_{O_1}}{kT} &= v_2 \exp \frac{-v_{T_1}}{kT}, \\ 4v_4 \exp \frac{-v_{O_2}}{kT} &= v_5 \exp \frac{-v_{T_1}}{kT}, \\ v_4 \exp \frac{-v_{O_2}}{kT} &= \frac{1}{3n} v_2 \frac{\tau_s}{\tau_v} \exp \frac{-v_T}{kT}. \end{aligned} \quad (4)$$

Из полученных уравнений (4), учитывая, что $\sum_{i=1}^5 v_i = 1$, находим равновесные концентрации

$$\begin{aligned} v_1 &= 3nZ^{-1} \frac{\tau_v}{\tau_s} \exp \frac{v_O}{kT}, \\ v_2 &= 6nZ^{-1} \frac{\tau_v}{\tau_s} \exp \frac{v_T}{kT}, \\ v_3 &= Z^{-1} \exp \frac{v_{O_1}}{kT}, \\ v_4 &= 2Z^{-1} \exp \frac{v_{O_2}}{kT}, \\ v_5 &= 4Z^{-1} \exp \frac{v_{T_1}}{kT}, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} Z &= 3n \left(\exp \frac{v_O}{kT} + 2 \exp \frac{v_T}{kT} \right) \frac{\tau_v}{\tau_s} + \exp \frac{v_{O_1}}{kT} + \\ &+ 2 \exp \frac{v_{O_2}}{kT} + 4 \exp \frac{v_{T_1}}{kT}. \end{aligned}$$

Формулы (5) определяют зависимость относительных концентраций v_i внедренных атомов в междоузлиях разных типов от температуры. Характер этой зависимости определяется соотношением энергетических параметров $v_O, v_T, v_{O_1}, v_{O_2}, v_{T_1}$. Если, например, $v_O > v_T, v_{O_1}, v_{O_2}, v_{T_1}$, то при $T \rightarrow 0$ имеем $v_1 = 1, v_2 = v_3 = v_4 = v_5 = 0$, а если $v_T > v_O, v_{O_1}, v_{O_2}, v_{T_1}$, то при $T \rightarrow 0$ имеем $v_2 = 1, v_1 = v_3 = v_4 = v_5 = 0$, т.е. с понижением температуры внедренные атомы стремятся уйти с поверхности и занять в объеме междоузлия с наименьшей потенциальной энергией. Если взаимодействие внедренных атомов с узельными носит характер

отталкивания, то при $|v_{O_1}|, |v_{O_2}| > |v_O|$ и $|v_{T_1}| > |v_T|$ поверхность будет обогащаться атомами C и, следовательно, относительные концентрации v_3, v_4 будут больше v_1/n , а v_5 – больше v_2/n . В зависимости от соотношений величин $v_{O_1}, v_{O_2}, v_{T_1}$ внедренные атомы будут упорядоченно располагаться на поверхности кристалла.

При высоких температурах отношения концентраций v_i имеют вид

$$\frac{v_1}{n} : \frac{v_2}{n} : v_3 : v_4 : v_5 = 3 \frac{\tau_v}{\tau_s} : 6 \frac{\tau_v}{\tau_s} : 1 : 2 : 4. \quad (6)$$

2. Влияние толщины кристалла на распределение атомов внедрения. Эффект поверхностной сегрегации

Выражения (5) позволяют выяснить влияние толщины кристалла и отношения τ_s / τ_v на распределение внедренных атомов по междоузлиям разных типов. На рис. 2 приведены результаты расчета зависимости распределения внедренных атомов по различным междоузлиям пластины от величины n при достаточно высоких температурах, когда $kT \gg |v_i|$. Влияние толщины пластины становится заметным при достаточно малых значениях n ($n \leq 10$). При заданном ξ с уменьшением n уменьшается Z , а концентрации $v_1/n, v_2/n, v_3, v_4, v_5$ увеличиваются и растет разность между относительными концентрациями, т.е. распределение внедренных атомов по междоузлиям разных типов становится более контрастным при переходе от кристалла к пленке.

Важным фактором, определяющим перераспределение внедренных атомов между поверхностными и объемными междоузлиями, является отношение τ_v / τ_s . Как видно на рис.3, при $\tau_v > \tau_s$ поверхности обедняются внедренными атомами, а при $\tau_v < \tau_s$, наоборот, – обогащаются (считается, что $kT \gg |v_i|$). Изменение отношения τ_v / τ_s почти не влияет на значения v_1, v_2 относительной концентрации внедренных атомов в объеме кристаллов с $n \gg 1$. При $n \leq 10$ изменение отношения τ_v / τ_s влияет на концентрации v_1, v_2 . Для большинства кристаллов выполняется неравенство $\tau_s < \tau_v$ и внедренные атомы с близкими значениями энергетических параметров ($v_O \approx v_T \approx v_{O_1} \approx v_{O_2} \approx v_{T_1}$) с большей вероятностью будут занимать междоузлия в объеме, образуя поверхностный слой, обедненный этими атомами.

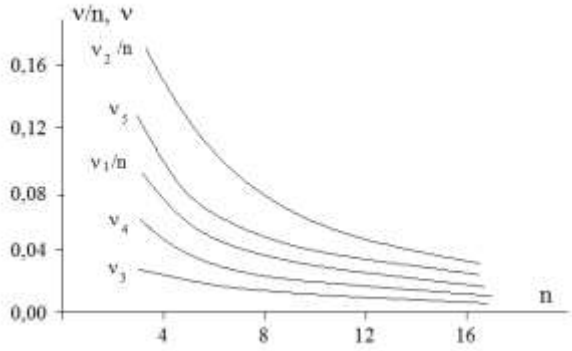


Рисунок 2 – Зависимости равновесных концентраций внедренных атомов в различных междуузлиях от n

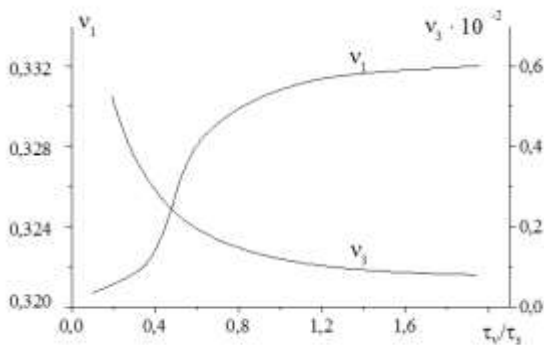


Рисунок 3 – Зависимости равновесных концентраций v_1 , v_3 от отношения τ_v/τ_s .

Наличие на узлах атомов примеси компонента B в металле A приводит к изменению равновесных концентраций v_i . Исследуем такие изменения v_i в простом случае междуузлий двух типов.

Можно ограничиться рассмотрением сплавов с ОЦК решеткой, в которых внедренные атомы могут занимать только T -междуузлия. В таких сплавах распределение внедренных атомов будем описывать при помощи величин v_T и v_{T_1} .

Обозначим взятые с обратным знаком энергии взаимодействия пары ближайших атомов AC и BC , находящиеся на поверхности или в объеме, соответственно \tilde{v}_{AC} , \tilde{v}_{BC} и v_{AC} , v_{BC} . В рамках монослойной модели поверхности [42] энергии атомов в T - и T_1 -междуузлиях представлены в виде

$$|v_T| = 4(C_A v_{AC} + C_B v_{BC}),$$

$$|v_{T_1}| = 2(C'_A \tilde{v}_{AC} + C'_B \tilde{v}_{BC}) + C_A v_{AC} + C_B v_{BC}. \quad (7)$$

Здесь C'_B и C_B – концентрации атомов примеси на узлах решетки на поверхности и в объеме кристалла соответственно [43].

Условия равновесия относительно переходов внедренных атомов между T -междуузлиями на поверхности и в объеме позволяют найти равновесные значения относительных концентраций v_T и v_{T_1} в виде

$$v_T = \left[1 + 2 \frac{\tau_s}{\tau_v} \exp\left(-\frac{3v_{AC} - 2\tilde{v}_{AC} + \Delta}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (8)$$

$$v_{T_1} = 1 - v_T,$$

где

$$\Delta = 3(v_{BC} - v_{AC})C_B - 2(\tilde{v}_{BC} - \tilde{v}_{AC})C'_B.$$

Видно, что добавка атомов B , взаимодействующих с атомами внедрения так, что выполняются равенства $v_{AC} = v_{BC}$ и $\tilde{v}_{AC} = \tilde{v}_{BC}$, не влияет на распределение атомов C по междуузлиям. В общем случае $\Delta \neq 0$ и введение атомов B , приводящих к условию $\Delta > 0$, способствует росту v_T и уходу внедренных атомов с поверхности. В сплавах с $\Delta < 0$ наличие атомов типа B должно приводить к обогащению поверхности атомами C .

Формулы (8) упрощаются в случае сплавов, в которых эффект поверхностной сегрегации атомов на узлах незначителен ($C_B \approx C'_B$) и $C_B \ll 1$, и поэтому можно записать

$$\frac{v_T}{n} = \frac{v_T^0}{n} \left(1 - \frac{1}{G+1} \frac{v_{AC} - v_{BC}}{kT} C_B \right),$$

$$v_{T_1} = v_{T_1}^0 \left(1 - \frac{1}{G+1} \frac{v_{AC} - v_{BC}}{kT} C_B \right), \quad (9)$$

где

$$v_T^0 = (v_T)_{C_B=0}; \quad v_{T_1}^0 = (v_{T_1})_{C_B=0};$$

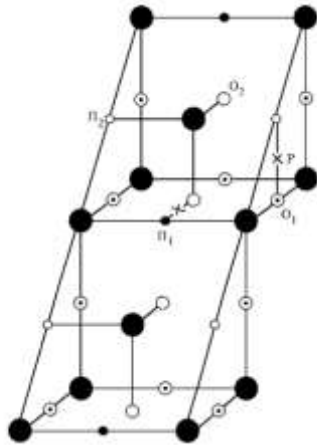
$$G = \frac{1}{2} n \exp \frac{v_{AC}}{kT} > 0.$$

Из выражений (9) следует, что при $v_{AC} - v_{BC} > 0$ введение атомов B в металл A приводит к уменьшению величины v_T и увеличению v_{T_1} и, наоборот, при $v_{AC} - v_{BC} < 0$ - к увеличению v_T и уменьшению v_{T_1} .

Таким образом, введением атомов B можно регулировать процесс вывода внедренных атомов из объема кристалла на поверхность. При наличии экспериментальных результатов распределения внедренных атомов по T -междуузлиям поверхности и объема из (9) можно было бы сделать определенные выводы о значениях параметров межатомного взаимодействия v_{AC} , v_{BC} .

3. Атомы внедрения в кристалле с поверхностью грани (011). Время релаксации

Допустим, что атомы внедрения размещаются в октаэдрических междоузлиях. В объеме это междоузлия O_1 и O_2 (рис. 4). На поверхности потенциальный рельеф плоскости (011) выделяет междоузлия Π_1 и Π_2 . Междоузлия O_1 имеют по два ближайших атома в узлах кристаллической решетки на расстоянии $r_1 = a/2$ и по четыре атома на расстоянии $r_2 = \frac{a\sqrt{2}}{2}$, междоузлия O_2 – по четыре атома на расстоянии r_1 и по два на расстоянии r_2 . Поверхностные междоузлия Π_1, Π_2 имеют соответственно по два ближайших атома на расстоянии r_1 и три на расстоянии r_2 и по три на расстоянии r_1 и два на расстоянии r_2 . При переходе атомов C из O - в Π -междоузлия они преодолевают потенциальный барьер, вершина которого P находится посередине между рассматриваемыми типами междоузлий и имеет четыре ближайших атома на расстоянии $r_3 = \frac{a\sqrt{5}}{4}$ (a – постоянная кристаллической решетки).



● – узлы решетки; ⊙ ○ – объемные междоузлия O_1, O_2 ; ● ○ – поверхностные междоузлия Π_1, Π_2 ; × – вершины потенциальных барьеров.

Рисунок 4 – Грань (011) кристалла ОЦК структуры. Верхний поверхностный слой:

Атомные концентрации компонента C в междоузлиях O_1, O_2, Π_1, Π_2 определяем следующим образом:

$$v_1 = \frac{nN_1}{\xi}, v_2 = \frac{nN_2}{\xi}, v_3 = \frac{2N_3}{\xi}, v_4 = \frac{2N_4}{\xi}, \quad (10)$$

где ξ – полное число атомов C ; N_1, N_2, N_3, N_4 – числа атомов C в позициях O_1, O_2, Π_1, Π_2 одного

атомного слоя, на которые разбит кристалл.

Равновесные значения концентраций v_i равны:

$$v_1^0 = 3nx^{-1} \exp \frac{v_{O_1}}{kT}, v_2^0 = 3nx^{-1} \exp \frac{v_{O_2}}{kT},$$

$$v_3^0 = x^{-1} \exp \frac{v_{\Pi_1}}{kT}, v_4^0 = x^{-1} \exp \frac{v_{\Pi_2}}{kT}, \quad (11)$$

где

$$x = 3n \exp \frac{v_{O_1}}{kT} + 3n \exp \frac{v_{O_2}}{kT} + \exp \frac{v_{\Pi_1}}{kT} + \exp \frac{v_{\Pi_2}}{kT}.$$

По формуле (11) находим зависимость относительных атомных концентраций v_i^0 от температуры. При высоких температурах ($T \rightarrow \infty$) отношение концентраций в слое определяется соотношением

$$\frac{v_{O_1}}{n} : \frac{v_{O_2}}{n} : \frac{v_{\Pi_1}}{2} : \frac{v_{\Pi_2}}{2} = 6 : 6 : 1 : 1,$$

т.е. отношение концентраций атомов внедрения в слое определяется отношением чисел междоузлий каждого типа, и атомы C распределяются равномерно по объему и поверхностям независимо от n . С понижением температуры атомы C стремятся занять те междоузлия, в которых их потенциальная энергия минимальна.

Допустим, что температура кристалла скачком изменяется от значения T_1 до T_2 . Если энергии атомов C в O -междоузлиях и, соответственно, в Π -междоузлиях отличаются слабо, так что можно положить $v_O \cong v_{O_1} \cong v_{O_2}$, $v_{\Pi} \cong v_{\Pi_1} \cong v_{\Pi_2}$, то время релаксациитемпературного перераспределения атомов C по позициям разного типа будет равно

$$t^* = \tau \left[2n \exp \frac{-(v_{\Pi} - v_P)}{kT_2} + \exp \frac{-(v_O - v_P)}{kT_2} \right], \quad (12)$$

где положено $\tau \cong \tau_S \cong \tau_v \approx 10^{-13}$ с. Таким образом, скорость перераспределения внедренных атомов, обратно пропорциональная времени релаксации, определяется температурой пленки, ее толщиной, структурой, составом (в случае сплава) и энергетическими параметрами. Число атомных слоев в кристалле оказывает сильное влияние на время релаксации в случае тонких пленок. Если время релаксации оценено экспериментально с достаточной степенью точности при различных температурах,

уравнение (12) позволяет определить энергетические параметры системы.

4. Атомы внедрения в кристалле с поверхностью грани (111)

Рассмотрим распределение внедренных атомов по окта- и тетра-междуузлиям в объеме и поверхностном монослое металла ОЦК структуры со свободной поверхностью грани (111), на которой потенциальный рельеф кристалла выделяет поверхностные позиции Π_1 , Π_2 , находящиеся на самой поверхности, и Π_3 , Π_4 в приповерхностном монослое (рис.5).

Атомные концентрации компонента внедрения в междуузлиях определяем следующим образом:

$$\begin{aligned} v_0 &= \frac{nN_0}{\xi}, v_T = \frac{nN_T}{\xi}, v_{\Pi_1} = \frac{N_{\Pi_1}}{\xi}, \\ v_{\Pi_2} &= \frac{N_{\Pi_2}}{\xi}, v_{\Pi_3} = \frac{N_{\Pi_3}}{\xi}, v_{\Pi_4} = \frac{N_{\Pi_4}}{\xi}. \end{aligned} \quad (13)$$

Эти концентрации связаны условием нормировки

$$v_0 + v_T + v_{\Pi_1} + v_{\Pi_2} + v_{\Pi_3} + v_{\Pi_4} = 1.$$

Расчет равновесных концентраций v_i дает следующий результат

$$\begin{aligned} v_0 &= 3n\chi^{-1} \exp \frac{v_0}{kT}, \\ v_T &= 6n\chi^{-1} \exp \frac{v_T}{kT}, \\ v_{\Pi_1} &= 3\chi^{-1} \exp \frac{v_{\Pi_1}}{kT}, \\ v_{\Pi_2} &= \chi^{-1} \exp \frac{v_{\Pi_2}}{kT}, \\ v_{\Pi_3} &= 6\chi^{-1} \exp \frac{v_{\Pi_3}}{kT}, \\ v_{\Pi_4} &= 3\chi^{-1} \exp \frac{v_{\Pi_4}}{kT}, \end{aligned} \quad (14)$$

где v_i – энергия внедренного атома в i -м междуузлии, определяемая суммой энергий взаимодействия с ближайшими соседними атомами в узлах кристаллической решетки, а

$$\begin{aligned} \chi &= 3n \exp \frac{v_0}{kT} + 6n \exp \frac{v_T}{kT} + 3n \exp \frac{v_{\Pi_1}}{kT} + \\ &+ \exp \frac{v_{\Pi_2}}{kT} + 6 \exp \frac{v_{\Pi_3}}{kT} + 3 \exp \frac{v_{\Pi_4}}{kT}. \end{aligned}$$

По формуле (14) рассчитываем зависимость относительных равновесных концентраций v_i от температуры и энергетических параметров.

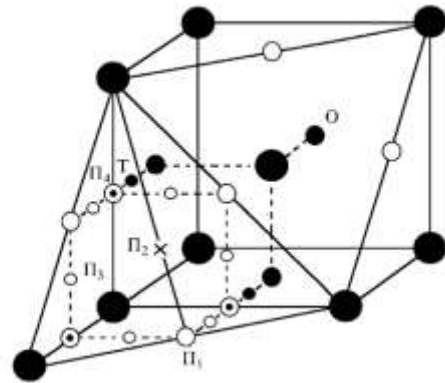
При высоких температурах ($T \rightarrow \infty$) отношение концентраций удовлетворяет равенству

$$\frac{v_0}{n} : \frac{v_T}{n} : v_{\Pi_1} : v_{\Pi_2} : v_{\Pi_3} : v_{\Pi_4} = 3 : 6 : 3 : 1 : 6 : 3,$$

т.е. отношение концентраций внедренных атомов в слое определяется отношением чисел междуузлий каждого типа, и атомы внедрения распределяются равномерно по объемным и поверхностным междуузлиям.

При низких температурах ($T \rightarrow 0$) атомы внедрения будут занимать те междуузлия, в которых их потенциальная энергия минимальна, т.е. в зависимости от соотношений между энергетическими параметрами.

Для каждого конкретного кристалла эти междуузлия могут быть названы, если известны энергии межатомного взаимодействия для различных межатомных расстояний, иными словами, если известна зависимость энергии взаимодействия атомов внедрения с атомами узлов кристалла от расстояния между ними.



● – узлы решетки; ● ● – объемные окта- и тетрапозиции O , T ; ○ × – поверхностные позиции Π_1 , Π_2 ; ⊙ ○ – приповерхностные позиции Π_3 , Π_4 .

Рисунок 5 – Расположение окта- и тетраэдрических междуузлий в ОЦК решетке со свободной гранью (111):

Полученные выше формулы (10), (5), (11), (14) определяют равновесные концентрации атомов внедрения для различных частных случаев, когда атомы S распределяются только в окта- и тетраэдрических междуузлиях в объеме, в поверхностных междуузлиях, которые являются окта- или тетраэдрическими, но с меньшей узельной координацией, в поверхностных, которые выделяет потенциальный рельеф

последней и которых нет в объеме, а также для различных частных случаев, когда свободной поверхностью кристалла является грань (111) или (011) или (001).

Сопоставляя формулы (10), (5), (11), (14) для равновесного распределения атомов С в различных позициях, можно выяснить влияние текстуры поверхностного слоя металла или сплава, его состава (в том числе с учетом эффекта поверхностной сегрегации) на растворимость примеси внедрения и предопределить последнюю для различных структур свободной грани кристалла и предсказать, какие грани кристалла должны быть свободными, чтобы получить требуемую растворимость примеси внедрения, способствующую формированию определенных физических свойств материала.

Выводы

В заключение следует отметить, что уточнение теории может быть проведено в направлении учета релаксации поверхности, наличия особых поверхностных состояний, корреляции в заполнении узлов и междоузлий решетки атомами, изменения межатомных расстояний, геометрических искажений решетки, атомного упорядочения как на узлах, так и по междоузлиям, а также учета объемных эффектов, обусловленных внедренными атомами С, размерным фактором атомов А и В, свободной поверхностью кристалла.

Литература

1. Buschow K.H.J., Bouten P.C.P., Miedema A.R. Hydrides formed from intermetallic compounds of two transition metals: a special class of ternary alloys // Rep. Prog. Phys. – 1982. – Vol. 45, № 9. – P.937-1039.
2. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. – М.: Наука, 1979. – 368 с.
3. Смирнов А.А. Кинетика процессов перераспределения внедренных атомов по междоузлиям разного типа // Физ. мет.и металловед. – 1975. – Т.39. – С. 268.
4. Смирнов А.А. О перераспределении внедренных атомов по октаэдрическим междоузлиям упорядочивающегося сплава с ОЦК решеткой // Укр. физ. журн. – 1975. – Т. 20. – С.1937.
5. Бугаев В.Н., Матысина З.А., Рыжков В.И., Смирнов А.А. Перераспределение атомов внедрения по окта- и тетраэдрическим междоузлиям упорядочивающихся сплавов с ОЦК решеткой // Металлофизика. – 1977. – Вып. 70. – С.6-11.
6. Бугаев В.Н., Матысина З.А., Рыжков В.И., Смирнов А.А. Перераспределение атомов внедрения в упорядочивающихся сплавах со структурой типа Cu₃Au // Укр. физ. журн. – 1977. – Т.22. – С.827-832.
7. Бугаев В.И., Матысина З.А., Рыжков В.И., Смирнов А.А. О распределении атомов внедрения по октаэдрическим порам упорядочивающихся сплавов со структурой типа CuAu // Изв. вузов СССР. Физика. – 1977. – № 3. – С.105-109.
8. Еременко А.М., Загинайченко С.Ю., Льяной В.Н., Матысина З.А. Кинетика термических перераспределений атомов внедрения в металлах и сплавах, время релаксации // Метастабильные фазовые состояния – теплофизические свойства и кинетика релаксации. – Свердловск: УрГУ, 1989. – Т. 2. – С.65-66.
9. Еременко А.М., Загинайченко С.Ю., Матысина З.А., Милян М.И. Равновесное распределение и перераспределение атомов азота в бинарных атомноупорядочивающихся сплавах // Высокоазотистые стали. – Киев: Изд. ИМФ АН Украины, 1990. – С.351-357.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.- Л.: Гостехтеориздат, 1951.
11. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
12. Gemmel D.S. Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals // Rev. of Mod. Phys. – 1974. – Vol. 46. – P.129-227.
13. Салли И.В., Льяной В.Н., Пясецких И.И. Углерод на поверхности растворов внедрения. – Киев: Наук.думка, 1973. – 150 с.
14. Смитлз К.Дж. Металлы: (Справ.) – М.: Металлургия, 1980. – 446 с.
15. Дриц М.Е. Свойства элементов: (Справ.) – М.: Металлургия, 1985. – 671 с.
16. Самсонов Г.В. Свойства элементов Ч. 1. Физические свойства. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
17. Темкин Д.Е. Оценка активационного объема при диффузии в растворах внедрения // Физ. мет.и металловед. – 1970. – Т. 29, № 3. – С.589-597.
18. Славинский М.Д. Физико-химические свойства элементов. – М.: Металлургиздат, 1952. – 358 с.
19. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962. – т. 1. – 608 с.; т. 2. – 877 с.
20. Курдюмов А.А., Лясников В.Н., Швачкина Т.А. Газовыделение и сорбция водорода плазмонапыленным титаном // Журн. физ. хим. – 1982. – Т. 56, № 1. – С.155-157.
21. Большов Л.А., Напартович А.П., Наумовец А.Г., Федорус А.Г. Субмонослойные пленки на поверхности металлов // Укр. физ. журн. – 1977. – Т. 122, № 1. – С.125-158.

22. Matysina Z.A., Ovrutskii A.M., Chuprina L.M. Influence of correlation and anisotropy on the molecular roughness of the crystal face // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1985. – Vol.92. – P.K93-K97.
23. Матысина З.А., Овруцкий А.М., Чуприна Л.М. Анализ шероховатости границы раздела анизотропного кристалла с расплавом // *Деп. № 3584-85*. – М.: ВИНТИ, 1985. – 29 с. // *Известия вузов СССР. Физика*. – 1985. – № 10. – С.124.
24. Люксютов И.Ф. Двумерные анизотропные кристаллы // *Журн. эксп. теор. физ.* – 1982. – Т. 82, № 4. – С. 1267-1276.
25. Гирин О.Б., Воробьев Г.М. Текстура хромовых покрытий, осажденных электролитически из водных растворов // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1983. – № 4. – С.164-168.
26. Гирин О.Б., Воробьев Г.М. Влияние текстуры на износостойкость электролитических хромовых покрытий // *Там же*. – 1983. – № 5. – С.189-191.
27. Гирин О.Б., Загинайченко С.Ю., Риздвянецкий Д.Р., Шелудяков В.А. Атомы внедрения в металлах со свободной поверхностью // *Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов*. – Днепропетровск: ДГУ, 1985. – С.77-81.
28. Бобырь А.М., Матысина З.А., Рыжков В.И. Равновесное распределение внедренных атомов на поверхности и в объеме кристалла // *Укр. физ. журн.* – 1984. – Т. 29. – С.92-96.
29. Матысина З.А., Милан М.И., Загинайченко С.Ю., Гирин О.Б. Перераспределение атомов внедрения в объеме и на поверхности кристаллической пленки // *Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов*. – Днепропетровск: ДГУ, 1984. – С.191-195.
30. Загинайченко С.Ю., Матысина З.А., Рыжков В.И. Атомы на поверхности и в объеме кристалла // *Деп. № 6202 – В87*. – М.: ВИНТИ, 1987. – 240 с.
31. Matysina Z.A., Milyan M.I., Zaginaichenko S.Yu. Surface and volumetric distribution of impurity atoms in films and massive crystals // *Proceed. MICC – 90*. – London – New York – Elsevier // *Appl. Sci.* – 1991. – P.516-519.
32. Chuprina L.M., Matysina Z.A., Klenina S.Ya., Zaginaichenko S.Yu. Surface segregation in solid solution. Surface roughness. Computer simulation // *Proceed. YAPOFRI-91, Yaroslavl, USSR*. – 1991. – Vol.2. – P.267-272.
33. Matysina Z.A., Pogorelova O.S., Zaginaichenko S.Yu. The solubility and distribution of hydrogen atoms in octahedral, tetrahedral and triangular interstitial sites of ordering alloys // *Proceed. 9th World Hydrogen Energy Conf., France, Paris.: IAHE*. – 1992. – Vol.2. – P.979-987.
34. Matysina Z.A., Pogorelova O.S., Zaginaichenko S.Yu. The solubility and distribution of hydrogen atoms in ordering alloys // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1993. – Vol. 18, No 12. – P.1001 – 1008.
35. Matysina Z.A., Pogorelova O.S., Zaginaichenko S.Yu. The solubility and distribution of atomic interstitial impurity at octahedral-, tetra- and some triangular alloy interstitial sites // *Proceed. 3rd Int. Conf. High Nitrogen Steels*. – Kiev: Inst. Met. – 1993. – Vol.1. – P.101-105.
36. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu. Schur D.V. The solubility of nitrogen in iron with Co, Ni, Si, Mn or V impurity and of carbon in Fe-Ni alloys // *Proceed. 6th Int. Conf. «Carbides, nitrides, borides», Poland. Poznan Univ.* – 1993. – P.22-25.
37. Zaginaichenko S.Yu., Matysina Z.A., Schur D.V. Hydrogen atoms on the surface and in the volume of crystals. – USA, Florida, Cocoa Beach. – 1994. – Vol.2. – P.1303-1309.
38. Zaginaichenko S.Yu., Matysina Z.A., Schur D.V., Pishuk V.K. Theoretical study of hydrogen influence on the energy state of crystals. Hydrogen solubility // *Proceed. Florence World Energy Research Symp. «Clean Energy of the New Century»*. – Italy, Florence. – 1997. – P.453-460.
39. Zaginaichenko S.Yu., Matysina Z.A., Schur D.V. An investigation of surface and volumetric distribution of interstitial impurity atoms in films and massive crystals // *Proceed. 6th Annual Int. Conf. Composites Engineering*. – USA, Florida, Orlando, 1999. – P.931-932.
40. Schur D.V., Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu. Theoretical study of interstitial atoms distribution in the bulk and at the surface of crystal. Surface segregation // *J. Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 330-332, № 1. – P.81-84.
41. Марадурин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. – М.: Мир, 1968. – 432 с.
42. Williams F.L., Nason D. Binary alloy surface compositions from bulk alloy thermodynamic data // *Surface Sci.* – 1974. – V. 45, № 2. – P.377-408.
43. Moran-Lopes J.L., Falicov L.M. Theory of surface effects in binary alloy // *Phys. Rev. B*. – 1978. – Vol. 18, № 6. – P.2542-2554.

References

- 1 K.H.J. Buschow, P.C.P. Bouten, & A.R.Miedema, *Rep. Prog. Phys.* 45(9), 937-1039 (1982).
- 2 A.A. Smirnov *Teoriya spлавov vnedreniy*, (Moscow, Nauka, 1979), 368 p. (in Russ).
- 3 A.A. Smirnov, *Fiz. met. i metalloved.*, 39, 268 (1975). (in Russ).
- 4 A.A. Smirnov, *Ukr. fiz.Ukr. fiz. zhurn.*, 20, 1937 (1975).(in Russ).
- 5 V.N. Bugaev, Z.A. Matysina, V.I. Ryzhkov, A.A. Smirnov, *Metallofizika* 70, 6-11 (1977). (in Russ).
- 6 V.N. Bugaev, Z.A. Matysina, V.I. Ryzhkov, A.A. Smirnov, *Ukr. fiz.zhurn.*, 22, 827-832 (1977). (in Russ).

- 7 V.N. Bugaev, Z.A. Matysina, V.I. Ryzhkov, A.A. Smirnov, *Izv. Vuzov. SSSR*, 3, 105-109, (1977). (in Russ).
- 8 A.M. Eremenko, S.Yu. Zaginaichenko, V.N. Linyanoy, Z.A. Matysina, *Metastabilnye fazovye sostoyaniya – teplofizicheskie svoystva i kinetika relaksacii*, Sverdlovsk. UrGU, 2, 65-66 (1989). (in Russ).
- 9 A.M. Eremenko, S.YU. Zagainajchenko, Z.A. Matysina, M.I. Milyan, *Vysokoazo-tistye stali*, Kiev: Izd. IMF AN Ukrainy, 351-357 (1990). (in Russ).
- 10 L.D. Landau, E.M. Lifshic, *Statisticheskaya fizika*, (Moscow, Gostekhizdat, 1951) (in Russ).
- 11 A. Novik, B. Berri, *Relaksacionnye yavleniya v kristallah*, (Moscow, Atomizdat, 1972), 472 p. (in Russ).
- 12 D.S. Gemmel, *ev. of Mod. Phys.*, 46, 129-227 (1974).
- 13 I.V. Salli, V.N. L'nyanoy, *Pyaseckih I.I. Uglerod na poverhnosti rastvorov vnedreniya*, (Kiev, Nauk. dumka, 1973), 150 p. (in Russ).
- 14 K.Dzh. Smitlz, *Metally (Sprav.)*, (Moscow, Metallurgiya, 1980), 446 p. (in Russ).
- 15 M.E. Dric, *Svoystva elementov (Sprav.)*, (Moscow, Metallurgiya, 1985), 671 p. (in Russ).
- 16 G.V. Samsonov, *Svoystva elementov 1, Fizicheskie svoystva*, (Moscow, Metallurgiya, 1976) 600 p. (1976). (in Russ).
- 17 D.E. Temkin, *Fiz. met. i metalloved*, 29 (3), 589-597 (1970). (in Russ).
- 18 M.D. Slavinskij, *Fiziko-himicheskie svoystva elementov*, (Moscow, Metallurgizdat, 1972), 358 p. (in Russ).
- 19 M. Hansen, K. Anderko, *Struktury dvoynyh splavov*, (Moscow, Metallurgizdat, 1962), 1, 608 p., 2, 877 p. (in Russ).
- 20 A.A. Kurdyumov, V.N. Lyasnikov, T.A. SHvachkina, *Jurn. fiz. him.*, 56 (1), 155-157 (1982). (in Russ).
- 21 L.A. Bol'shov, A.P. Napartovich, A.G. Naumovec, A.G. Fedorus, *Ukr. fiz. zhurn.*, 122(1), 125-158 (1977). (in Russ).
- 22 Z.A. Matysina, A.M. Ovrutskii & L.M. Chuprina, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 92, K93-K97 (1985).
- 23 Z.A. Matysina, A.M. Ovruckij, L.M. CHuprina, *Izvestiya vuzov SSSR. Fizika.*, 10, 124 (1985). (in Russ).
- 24 I.F. Lyuksyutov, *Jurn. eksp. teor. fiz.*, 82(4), 1267-1276 (1982). (in Russ).
- 25 O.B. Girin, G.M. Vorob'ev, *Izvestiya AN SSSR. Metally*, 4, 164-168 (1983). (in Russ).
- 26 O.B. Girin, G.M. Vorob'ev, *Izvestiya AN SSSR. Metally*, 5, 189-191 (1983). (in Russ).
- 27 O.B. Girin, S.YU. Zagainajchenko, D.R. Rizdvyaneckij, V.A. SHELudyakov, *Voprosy formirovaniya metastabil'noj struktury splavov*, (Dnepropetrovsk: DGU, 1985), 77-81. (in Russ).
- 28 A.M. Bobyr', Z.A. Matysina, V.I. Ryzhkov, *Ukr. fiz. zhurn.*, 29, 92-96, (1984). (in Russ).
- 29 Z.A. Matysina, M.I. Milyan, S.YU. Zagainajchenko, O.B. Girin, *Voprosy formirovaniya metastabil'noj struktury splavov*, (Dnepropetrovsk: DGU, 1984), 191-195. (in Russ).
- 30 S.YU. Zagainajchenko, Z.A. Matysina, V.I. Ryzhkov, *Dep.*, 6202(87), (Moscow, VINITI, 1987), 240 p. (in Russ).
- 31 Z.A. Matysina, M.I. Milyan & S.Yu. Zaginaichenko, *Applend Sci*, 516-519 (1991).
- 32 L.M. Chuprina, Z.A. Matysina, S.Ya. Klenina & S.Yu. Zaginaichenko, *Proceed. YAPOFRI-91*, 2, 267-272 (1991).
- 33 Z.A. Matysina, O.S. Pogorelova & S.Yu. Zaginaichenko, *Proceed. 9th World Hydrogen Energy Conf.*, France, Paris: IAHE, 2, 979-987 (1992).
- 34 Z.A. Matysina, O.S. Pogorelova & S.Yu. Zaginaichenko, *Int. J. Hydrogen Energy*, 18(12), 1001-1008 (1993).
- 35 Z.A. Matysina, O.S. Pogorelova & S.Yu. Zaginaichenko, *Proceed. 3rd Int. Conf. High Nitrogen Steels*, Kiev, Inst. Met, 1, 101-105 (1993).
- 36 Z.A. Matysina, S.Yu. Zaginaichenko & D.V. Schur, *Proceed. 6th Int. Conf. «Carbides, nitrides, borides»* (Poland. Poznan Univ., 1993), 22-25 p.
- 37 S.Yu. Zaginaichenko, Z.A. Matysina & D.V. Schur, *Hydrogen atoms on the surface and in the volume of crystals*, USA, Florida, Cocoa Beach, 2, 1303-1309 (1994).
- 38 S.Yu. Zaginaichenko, Z.A. Matysina, D.V. Schur & V.K. Pishuk, *Proceed. Florence World Energy Research Symp. «Clean Energy of the New Century»* (Italy, Florence, 1997), 453-460 p.
- 39 S.Yu. Zaginaichenko, Z.A. Matysina & D.V. Schur, *Proceed. 6th Annual Int. Conf. Composites Engineering*. (USA, Florida, Orlando, 1999), p. 931-932.
- 40 D.V. Schur, Z.A. Matysina & S.Yu. Zaginaichenko, *J. Alloys and Compounds.*, 330-332(1), 81-84 (2002).
- 41 A. Maradurin, *Defekty i kolebatel'nyj spektr kristallov*, (Moscow, Mir, 1968), 432 p. (in Russ).
- 42 F.L. Williams & D. Nason, *Surface Sci.*, 45(2), 377-408 (1974).
- 43 J.L. Moran-Lopes & L.M. Falicov, *Phys. Rev. B*, 18(6), 2542-2554 (1978).