АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Научные
доклады

В. А. Журавлев
А. Г. Попов
С. С. Савинский
И. Н. Шабанова

ДИСКРЕТНЫЕ И КОНТИНУАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Свердловск

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Физико-технический институт

Препринт

В.А.Журавлёв
А.Г.Попов
С.С.Савинский
И.Н.Шабанова

ДИСКРЕТНЫЕ И КОНТИНУАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Свердловск 1989

УДК 532.6I5:532.69I

Журавлёв В.А., Попов А.Г., Савинский С.С., Шабанова И.Н. Дискретные и континуальные модели сегрегации примеси на поверхности твёрдых тел: Препринт. Свердловск: УрО АН СССР, 1989.

Рассмотрены дискретные и континуальные модели сегрегации примеси, в которых примесь рассматривается как разбавленный раствор в твёрдом теле. В континуальном приближении введена концепция молекулярного поля, определяемого взаимодействием атомов примеси с твердым телом и друг с другом, что позволяет изучать неоднородные концентрационные профили примеси в приграничных слоях твёрдых тел. В рамках концепции молекулярного поля сформулированы кинетические уравнения, позволяющие изучать неравновесные процессы сегрегации примеси.

Анализируются экспериментальные данные по сегрегации примеси в приповерхностных слоях аморфного сплава, качественно согласующиеся с развиваемой в работе концепцией молекулярного поля.

Препринт рассчитан на специалистов в области физики твёрдого тела.

Ответственный редактор доктор физико-математических наук
В.А. Усков

Рецензент доктор технических наук Ю.И.Устиновщиков

© УрО АН СССР, 1989

Введение

За последние 20 лет накоплены многочисленные экспериментальные данные по сегрегации примеси на межфазных, межзёренных и свободных границах твёрдых тел. Эти данные – локальный количественный элементный состав границы и приграничных слоев до глубин порядка 100 ангстрем – получены методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [1].

Точность современной экспериментальной техники обеспечивает пространственное разрешение при локальном анализе до 10 ангстрем, а недавно появившиеся сканирующие туннельные микроскопы до 1 ангстрема по поверхности образца. Это позволяет изучать на атомном уровне неоднородные концентрационные профили примеси в приграничных слоях твёрдых тел, что важно для развития современных технологий: микроэлектроники, порошковой и прецизионной металлургии, производства керамик и композитных материалов.

В теоретическом плане явление сегрегации изучалось с позиций термодинамически равновесного и молекулярно-статистического подходов, в которых основным термодинамическим параметром, характеризующим поверхность твёрдого тела, является свободная энергия, величина которой зависит от температуры, ориентации кристаллов, присутствия примесей. При этом уменьшение свободной энергии поверхности является причиной образования скоплений примеси на поверхности. Основные результаты таких подходов представлены в обзорах [5,6,9].

В настоящей работе рассмотрены дискретные и континуальные модели сегрегации примеси, в которых примесь рассматривается как разбавленный раствор в твёрдом теле. Сформулированы в континуальном приближении уравнения, позволяющие изучать неравновесные процессы сегрегации примеси. Анализируются экспериментальные данные по сегрегации примеси в приповерхностных слоях твёрдо-аморфного сплава, качественно согласующиеся с развиваемой в работе концепцией молекулярного поля.

I. Дискретные модели сегрегации

Простейшей моделью сегрегации примеси на поверхности твёрдого тела является модель Лэнгмюра-Маклина (см., например [4]). В этой модели задаются N^v объёмных и N^s поверхностных позиций, в которых могут находиться примесные атомы. Если число примесных атомов в объёме и на поверхности равно соответственно n^v и n^s, то полная свободная энергия рассматриваемой модельной системы может быть записана в виде:

$$F = \varphi^v n^v + \varphi^s n^s - k_B T \ln\left[\frac{N^s!}{n^s!(N^s-n^s)!}\,\frac{N^v!}{n^v!(N^v-n^v)!}\right], \qquad (I)$$

где: φ^s – значение молекулярного поля на поверхности,
φ^v – значение молекулярного поля в объёме,
k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

При записи свободной энергии в виде (I) последнее слагаемое представляет из себя конфигурационный вклад примеси в свободную энергию. Энтропийные члены, связанные с колебаниями решётки при наличии примеси и ангармонизмом этих колебаний, могут быть при этом учтены в значении молекулярного поля.

Равновесные значения n^v и n^s определяются из условия минимальности свободной энергии (I) при дополнительном ограничении $n^v + n^s = \mathrm{const}$, выражающем сохранение числа атомов примеси в системе, что приводит к равенству химических потенциалов примеси на поверхности μ^s и в объёме μ^v:

$$\mu^s = \partial F/\partial n^s, \quad \mu^v = \partial F/\partial n^v, \quad \mu^s = \mu^v .$$

Пользуясь для n^v, n^s, N^v, N^s приближением больших чисел и формулой Стирлинга из (I) получим:

$$F = \varphi^v n^v + \varphi^s n^s - k_B T\{N^s(\ln N^s - 1) + N^v(\ln N^v - 1) - n^s(\ln n^s - 1) - (N^s - n^s)[\ln(N^s - n^s) - 1] - n^v(\ln n^v - 1) - (N^v - n^v)[\ln(N^v - n^v) - 1]\},$$

что в рассматриваемом приближении даёт следующие выражения для химических потенциалов примеси в объёме и на поверхности:

$$\mu^s = \varphi^s - k_B T \ln\left(\frac{N^s}{n^s} - 1\right)$$

$$\mu^v = \varphi^v - k_B T \ln\left(\frac{N^v}{n^v} - 1\right) .$$

В состоянии равновесия $\mu^{v}=\mu^{з}$, поэтому:

$$\frac{x^{з}}{1-x^{з}} = \frac{x^{v}}{1-x^{v}} \exp\left(\frac{\varphi^{v}-\varphi^{з}}{k_{б}T}\right) , \qquad (2)$$

где $x^{з}=n^{з}/N^{з}$, $x^{v}=n^{v}/N^{v}$ – относительные доли заполнения примесными атомами свободных позиций в объёме и на поверхности, $\varphi^{v}-\varphi^{з}$ – изменение свободной энергии системы при образовании сегрегации без учёта конфигурационной энтропии в расчёте на один атом примеси. Соотношение (2) известно в литературе как изотерма Лэнгмюра–Маклина и получено в предположении, что атомы сегрегирующего элемента не взаимодействуют между собой, а предельная концентрация их на поверхности равна одному монослою.

Рассмотренный подход можно обобщить на случай многокомпонентной примеси, используя дополнительные условия:

$$N^{з}=\sum_{j} n_{j}^{з} , \qquad N^{v}=\sum_{j} n_{j}^{v} , \qquad (3)$$

где суммирование ведётся по сортам частиц. Условия (3) означают, что в твёрдом теле и на его поверхности все N^{v} и $N^{з}$ позиций заняты атомами определённого сорта. Выражение для свободной энергии в этом случае эквивалентно свободной энергии сплава замещения и имеет вид:

$$F=\sum_{j}\left(\varphi_{j}^{v}n_{j}^{v}+\varphi_{j}^{з}n_{j}^{з}\right)-k_{б}T\ln\left[\frac{N^{з}!}{\prod_{j}(n_{j}^{з}!)}\;\frac{N^{v}!}{\prod_{j}(n_{j}^{v}!)}\right] , \qquad (4)$$

где $\varphi_{j}^{з}$, φ_{j}^{v} – значения молекулярного поля для j-ой компоненты сплава на поверхности и в объёме. Пользуясь приближением Стирлинга из (4) получим:

$$F=\sum_{j}\left(\varphi_{j}^{v}n_{j}^{v}+\varphi_{j}^{з}n_{j}^{з}\right)-k_{б}T\Big[N^{з}\left(\ln N^{з}-1\right)+N^{v}\left(\ln N^{v}-1\right)$$
$$-\sum_{j} n_{j}^{з}\left(\ln n_{j}^{з}-1\right)-\sum_{j} n_{j}^{v}\left(\ln n_{j}^{v}-1\right)\Big] . \qquad (5)$$

Равновесные значения $n_{j}^{з}$ и n_{j}^{v} могут быть получены с помощью (5) при дополнительных условиях (3). Для этого запишем первую вариацию свободной энергии (5):

$$\delta F=\sum_{j}\left(\partial F/\partial n_{j}^{з}-\partial F/\partial n_{j}^{v}\right)\delta n_{j}^{з} ,$$

получаемую из условия $\delta n_{j}^{з}=-\delta n_{j}^{v}$. Соотношения (3) накладывают на вариации $\delta n_{j}^{з}$ ограничение:

$$\sum_j \delta n_j^s = 0 \quad ,$$

поэтому условие минимальности свободной энергии (5) определяется соотношением:

$$\delta F - \lambda \sum_j \delta n_j^s = \sum_j \left[\frac{\partial F}{\partial n_j^s} - \frac{\partial F}{\partial n_j^v} - \lambda \right] \delta n_j^s = 0 \quad , \qquad (6)$$

где λ – неопределённый множитель Лагранжа. При независимых n_j^s соотношение (6) выполнится, если $\partial F/\partial n_j^s - \partial F/\partial n_j^v - \lambda = 0$. Следовательно:

$$n_j^s = n_j^v \exp\left[(\varphi_j^v - \varphi_j^s - \lambda)/k_B T \right] \quad .$$

Значение неопределённого множителя Лагранжа λ найдём из (3):

$$N^s = \sum_j n_j^s = \exp(-\lambda/k_B T) \sum_j n_j^v \exp\left[(\varphi_j^v - \varphi_j^s)/k_B T \right] \quad .$$

Таким образом:

$$n_j^s = \frac{N^s \exp\left[\frac{\varphi_j^v - \varphi_j^s}{k_B T} \right]}{\sum_i n_i^v \exp\left[\frac{\varphi_i^v - \varphi_i^s}{k_B T} \right]} \; n_j^v$$

или, вводя относительные доли $x_j^s = n_j^s/N^s$, $x_j^v = n_j^v/N^v$,

$$x_j^s = \frac{x_j^v \exp\left[\frac{\varphi_j^v - \varphi_j^s}{k_B T} \right]}{\sum_i x_i^v \exp\left[\frac{\varphi_i^v - \varphi_i^s}{k_B T} \right]} \quad . \qquad (7)$$

Используя выражение (7), можно перейти к модели Гуттмана [7] полагая, что примесь образует раствор внедрения в объёме и на поверхности, а условия (3) не выполнены. Формально для этого одну из компонент в рамках модели (7) необходимо считать вакансией со значением молекулярного поля на поверхности и в объёме равными нулю. В этом случае из (7) следует:

$$x_j^s = \frac{x_j^v \exp\left[\frac{\varphi_j^v - \varphi_j^s}{k_B T} \right]}{1 + \sum_i x_i^v \left[\exp\left(\frac{\varphi_i^v - \varphi_i^s}{k_B T} \right) - 1 \right]} \quad .$$

Рассмотренные нами простейшие модели сегрегации примеси не учитывают ряд факторов: координатную зависимость молеку-

лярного поля вблизи поверхности твёрдого тела, взаимодействие между атомами примеси, а также возможность образования на поверхности объёмных кластеров, состоящих из примесных атомов. Последовательный учёт перечисленных факторов может быть реализован в компьютерных моделях сегрегации примеси.

Нами была проанализирована компьютерная решёточная модель сегрегации в бинарном сплаве замещения, учитывающая возможность образования на поверхности объёмных кластеров из компонент сплава. Моделирование термодинамически равновесных распределений проводилось методом Метрополиса [8]. Для этого использовался фрагмент простой кубической решётки в виде параллелепипеда размерами 20·20·II трансляций. По первым двум направлениям накладывались периодические граничные условия, по третьему направлению II центральных слоёв в решётке были заняты атомами компонент сплава. Таким образом, в рассматриваемой модельной системе имелось две свободные поверхности.

Зависимость, получаемая численной минимизацией свободной энергии (4) при дополнительном условии (3) (J=I,2), использовалась в качестве теста для монте-карловской процедуры моделирования. Для этого при моделировании запрещалось "разрыхление" свободных поверхностей, а переход от одной конфигурации к другой осуществлялся путём обмена местами пары случайно выбранных атомов, расположенных в двух ближайших координационных сферах друг от друга. Для каждой фиксированной температуры генерировалось порядка $2 \cdot 10^5$ конфигураций, по которым вычислялось среднее число частиц первого и второго сорта, находящихся на граничных поверхностях. Совпадение теоретических и численных расчётов составило около I%.

В следующей компьютерной модели было разрешено "разрыхление" свободных поверхностей. При этом атомные конфигурации типа нависаний и вакансий были запрещены. Значения молекулярного поля на поверхности и в объёме в безразмерных единицах были выбраны следующим образом:

$$\varphi_1^v = \varphi_2^v = 0 , \quad \varphi_1^\partial = 1 , \quad \varphi_2^\partial = 2 .$$

Полученные при численном моделировании результаты приведены на рис.I и рис.2.

На рис.I приведены данные по шероховатости свободных поверхностей кристаллита, полученные при реализациях порядка 10^6 атомных конфигураций модельной системы. В качестве шеро-

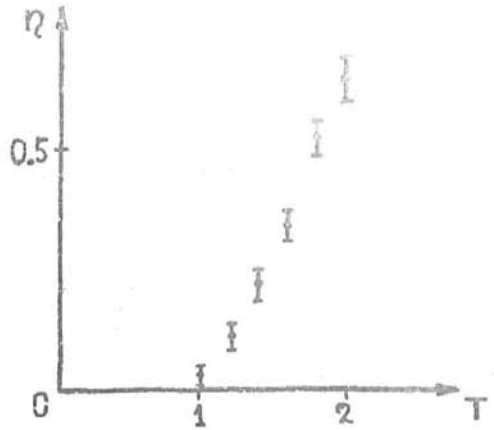

Рис.I. Зависимость шероховатости η от температуры T, полученная методом Монте-Карло.

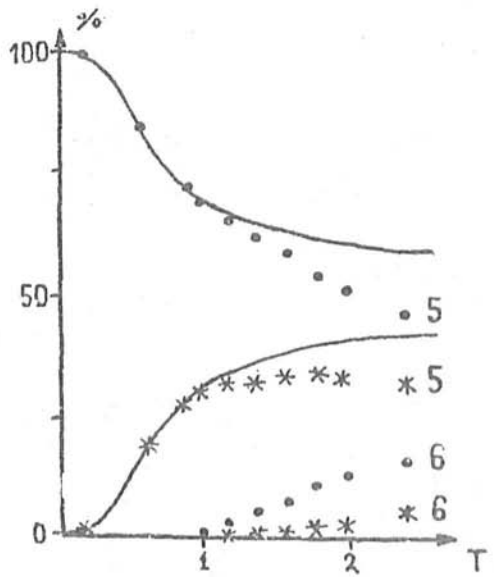

Рис.2. Числа частиц сорта I (∘) и сорта 2 (✳) в приповерхностных слоях.

ховатости вычислялась величина $\eta = |(E_\eta - E_0)/E_0|$, где: E_η – энергия модельной системы с "рыхлой" поверхностью, E_0 – энергия модельной системы с фиксированными свободными поверхностями. Как следует из рис.I, "разрыхление" поверхностей возникает в области температур ~I.

На рис.2 приведены зависимости от температуры чисел частиц сорта I и сорта 2 в слоях, параллельных поверхности. Непрерывными линиями изображены теоретические значения чисел частиц сорта I и сорта 2 на граничной поверхности (слое номер 5, нумерация слоёв между свободными поверхностями идёт от -5 до 5) в модели с фиксированными свободными поверхностями. Точками и звёздочками изображены соответственно числа частиц сорта I и сорта 2 в компьютерной модели с "рыхлой" поверхностью. Как следует из рис.2, при температурах ~I начинают заполняться слои, лежащие над слоем номер 5, причём заполнение идёт в основном частицами сорта I, которые образуют на поверхности кластеры. При температурах ~2 заполнение слоёв с номерами, большими 5, идёт за счёт обеднения пятого и четвёртого слоёв, в результате чего происходит дальнейшее разрыхление поверхности (см. также рис.I).

Таким образом, компьютерное моделирование показывает, что при температурах, сравнимых со значением молекулярного поля примеси на поверхности, может происходить "разрыхление" поверхности, сопровождающееся возникновением на ней объёмных кластеров примеси.

2. Континуальные модели сегрегации примеси

В этом пункте будут обсуждены континуальные модели сегрегации примеси, рассматривающие примесь как раствор в твёрдом теле. Наиболее простой случай соответствует приближению идеальных растворов, в котором выражение для свободной энергии примеси имеет вид:

$$F = \iiint f\,dv \quad , \quad f = c\,\varphi(\vec{r}) + k_B T c\,(\ln c - 1) \quad , \qquad (8)$$

где: f – плотность свободной энергии, c – локальная концентрация примеси, $\varphi(\vec{r})$ – молекулярное поле. Заметим, что (8) представляет обобщение выражения для свободной энергии примеси, которое рассматривалось нами в дискретной модели Лэнгмюра-Маклина (2).

Используя выражение (8), определим химический потенциал как вариационную производную свободной энергии по локальной концентрации:

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta c} = \varphi(\vec{r}) + k_B T \ln c \quad . \tag{9}$$

В состоянии равновесия химический потенциал примеси не должен зависеть от координат, поэтому:

$$c = \exp\left(\frac{\mu - \varphi(\vec{r})}{k_B T}\right) \quad . \tag{10}$$

Значение μ можно найти из условия $\iiint c\,dV = const$, где const – полное число частиц примеси в твёрдом теле. Соотношение (10) представляет из себя распределение Больцмана примеси в поле молекулярного потенциала $\varphi(\vec{r})$. Наличие в твёрдом теле дефектов приводит к изменению в поведении функции $\varphi(\vec{r})$ в дефектной области, что является причиной неоднородности в распределении примеси вблизи дефектов. В частности, таким дефектом может служить поверхность тела.

Проанализируем формулу (10) в простейшем случае бесконечного полуограниченного тела. Будем считать, что молекулярное поле зависит только от одной переменной x, которая определяет расстояние до поверхности. Пусть молекулярное поле существенно меняется вблизи поверхности на масштабе δ. В глубине твёрдого тела при $x \gg \delta$ положим его постоянным и равным φ^v. Вычислим химический потенциал примеси из условия:

$$const = SL\bar{c} = S\int_0^L c\,dx = S\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)\int_0^L \exp\left[\frac{-\varphi(x)}{k_B T}\right]dx \quad , \tag{11}$$

где: $\bar{c}$ – усреднённая по всему объёму тела концентрация атомов примеси, L – длина тела, S – площадь поверхности тела (параметры L и S будут несущественны в дальнейшем). Подинтегральная функция в (11) зависит от x только на интервале $0 \leqslant x \leqslant \delta$, а на интервале $\delta < x \leqslant L$ $(L \gg \delta)$ она является постоянной, поэтому из (11) имеем:

$$\bar{c} = \frac{1}{L}\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)\left[\int_0^{\delta}\exp\left[\frac{-\varphi(x)}{k_B T}\right]dx + (L-\delta)\exp\left[\frac{-\varphi^v}{k_B T}\right]\right] \quad . \tag{12}$$

Устремляя формально в (12) L к бесконечности, получим:

$$\bar{c} = \exp\left[\frac{\mu - \varphi^v}{k_B T}\right] \quad ,$$

что даёт следующее выражение для химического потенциала:

$$\mu = \varphi^{v} + k_{б} T \ln \bar{c} \quad . \qquad (13)$$

Таким образом, формула (13) получена в предположении малости изменения химического потенциала, связанного с неоднородностью распределения примеси вблизи поверхности. Вообще говоря, она может быть неприемлима для сильно концентрированных растворов, когда за счёт самовзаимодействия атомов примеси влияние поверхности может передаваться на значительную часть объёма, приводя к осцилляциям состава вглубь образца или к разделению фаз. В случае слабоконцентрированного раствора из (10) с учётом (3) имеем:

$$c = \bar{c} \exp\left(\frac{\varphi^{v} - \varphi(x)}{k_{б} T}\right) \qquad (14)$$

На рис.3 приведён качественный график зависимости $\varphi(x)$, а на рис.4 графики концентрации примеси при различных температурах, построенные с использованием формулы (14). При этом предполагалось, что изменение температуры оказывает слабое, по сравнению с изменением конфигурационной части плотности свободной энергии, влияние на молекулярный потенциал. Как видно из рис.4, при увеличении температуры имеет место эффективное сужение области, где концентрация примеси существенно зависит от координаты, а также приближение концентрации примеси в приповерхностных областях к её объёмному значению.

В случае, когда локальная концентрация не является равновесной, удовлетворяющей условию (10), возникают потоки примесных атомов $\vec{J}$, которые при малых отклонениях от равновесия пропорциональны градиенту химического потенциала:

$$\vec{J} = -\varkappa \vec{\nabla} \mu = -\varkappa \vec{\nabla} \varphi(\vec{r}) - \frac{\varkappa k_{б} T}{c} \vec{\nabla} c \qquad (15)$$

где $\varkappa$ – подвижность примесных атомов, которую будем считать постоянной. В результате уравнение непрерывности для потока примеси может быть записано в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\varkappa \Delta \mu = -\varkappa \Delta \left[\varphi(\vec{r}) + k_{б} T \ln c\right]$$

Выражение для свободной энергии (8) справедливо в приближении идеальных растворов, когда взаимодействие между атомами примеси пренебрежимо мало. Учёт взаимодействия между

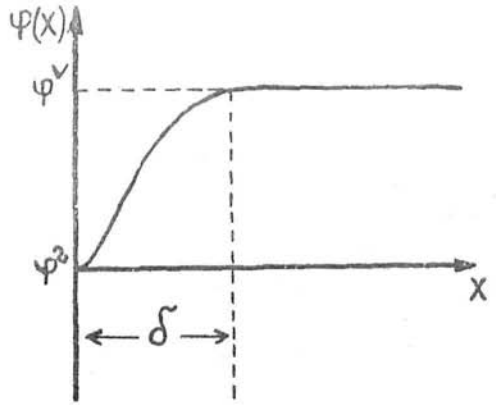

Рис.3. Качественный график зависимости молекулярного поля φ от координаты x, δ – глубина поверхностного слоя.

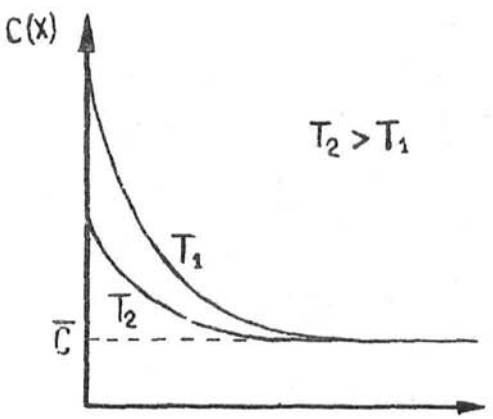

Рис.4. Зависимость концентрации примеси от координаты для двух значений температур T_2 и T_1.

атомами примеси приводит к появлению дополнительного молекулярного поля, действующего на атомы примеси. В приближении разбавленных растворов это молекулярное поле можно представить некоторой функцией от локальной концентрации c, которую в дальнейшем будем обозначать как $U(c)$, кроме того, в (8) не учтены градиентные члены [2], которые в случае изотропного тела можно считать пропорциональными $\beta(\vec{\nabla} c)^2$, где β – константа. Учёт дополнительных слагаемых в (8) приводит к следующему выражению для плотности свободной энергии:

$$f = \varphi(\vec{r})\, c + U(c)\, c + k_B T c \left(\ln c - 1\right) + \beta (\vec{\nabla} c)^2$$

и, соответственно, к формуле для химического потенциала:

$$\mu = \varphi(\vec{r}) + U(c) + \frac{\partial U(c)}{\partial c}\, c + k_B T \ln c - 2\beta \Delta c \qquad (16)$$

Формула (16) получена варьированием концентрации примеси в объёме при фиксированной концентрации на поверхности.

Через химический потенциал (16) в неравновесном случае найдём поток примесных атомов:

$$\vec{J} = -\varkappa \vec{\nabla} \mu = -\varkappa \vec{\nabla} \varphi(\vec{r}) - D(c,T) \vec{\nabla} c + 2\beta \varkappa \Delta \vec{\nabla} c \quad . \qquad (17)$$

Здесь через $D(c,T)$ обозначен локальный коэффициент диффузии:

$$D(c,T) = 2\varkappa \frac{\partial U(c)}{\partial c} + \varkappa \frac{\partial^2 U(c)}{\partial c^2} + \frac{\varkappa k_B T}{c}$$

Дополнительные условия для потока (17) на границе тела имеют вид $\vec{J} \cdot \vec{N} = 0$, где $\vec{N}$ – вектор нормали к границе тела. Соответственно уравнение непрерывности является уравнением типа Кана–Хильярда для примеси [2], находящейся в поле потенциала φ.

Приведённые выше формулы могут быть обобщены на случай многокомпонентной примеси. Так, вводя локальное поле j-ой примеси $U_j(c_1, \ldots c_N)$, где $1 \leqslant j \leqslant N$, N – число компонент примеси, построим выражение для плотности свободной энергии, пренебрегая градиентными членами:

$$f = \sum_j \left[c_j \varphi_j(\vec{r}) + k_B T c_j (\ln c_j - 1) + U_j c_j \right] ,$$

где $\varphi_j(\vec{r})$ – молекулярное поле, создаваемое твёрдым телом для j-ой примеси. Химический потенциал j-ой примеси определим как вариационную производную от плотности свободной энергии по концентрации этой примеси:

$$\mu_j = \frac{\delta F}{\delta c_j} = \varphi_j(\vec{r}) + k_B T \ln c_j + U_j + \sum_i \frac{\partial U_i}{\partial c_j} c_i \quad .$$

Поток примесных атомов в неравновесном случае в изотропном теле примет вид:

$$\vec{J}_j = -\sum_i \mathcal{M}_{ji} \vec{\nabla} \mu_i \quad , \qquad (18)$$

где $\mathcal{M}_{ji}$ – матрица подвижностей примесных атомов.

Заметим, что в случае многокомпонентной примеси могут возникнуть химические реакции, приводящие к слиянию и распаду частиц примеси. В результате уравнения непрерывности примут следующий вид:

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = V_j(c_1, \ldots c_N) - \operatorname{div} \vec{J}_j \quad , \qquad (19)$$

где $V_j(c_1, \ldots c_N)$ – скорость изменения концентрации частиц сорта j, обусловленная химическими превращениями. Поток $\vec{J}_j$ определяется из (18). Уравнения типа (19) известны в литературе как уравнения реакционно-диффузионного типа и, при определённых допущениях на функции $V_j(c_1, \ldots c_N)$, анализировались в литературе [3].

3. Эксперимент

В эксперименте методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучалась поверхностная сегрегация углерода в аморфном сплаве $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ при температурах 408°К, 458°К и 493°К.

Известно, что в аморфном сплаве $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ кроме основного количества атомов углерода, находящихся в карбидной фазе, в небольшом количестве углерод образует комплексы C-C, которые обогащают сверхтонкий поверхностный слой (20 – 30 ангстрем). Так как температуры распада карбидов и разрыва связей C-C значительно выше, чем температуры, используемые в эксперименте, то это позволяет предположить, что число комплексов C-C должно слабо зависеть от температуры в рассматриваемой области её изменения. Другими словами, мы предполагаем, что C-C комплексы по отношению к изучаемому сплаву являются однокомпонентной примесью, которая не подвержена химическим превращениям и, в силу малого содержания в сплаве, может рассматриваться как достаточно разбавленный раствор в нём.

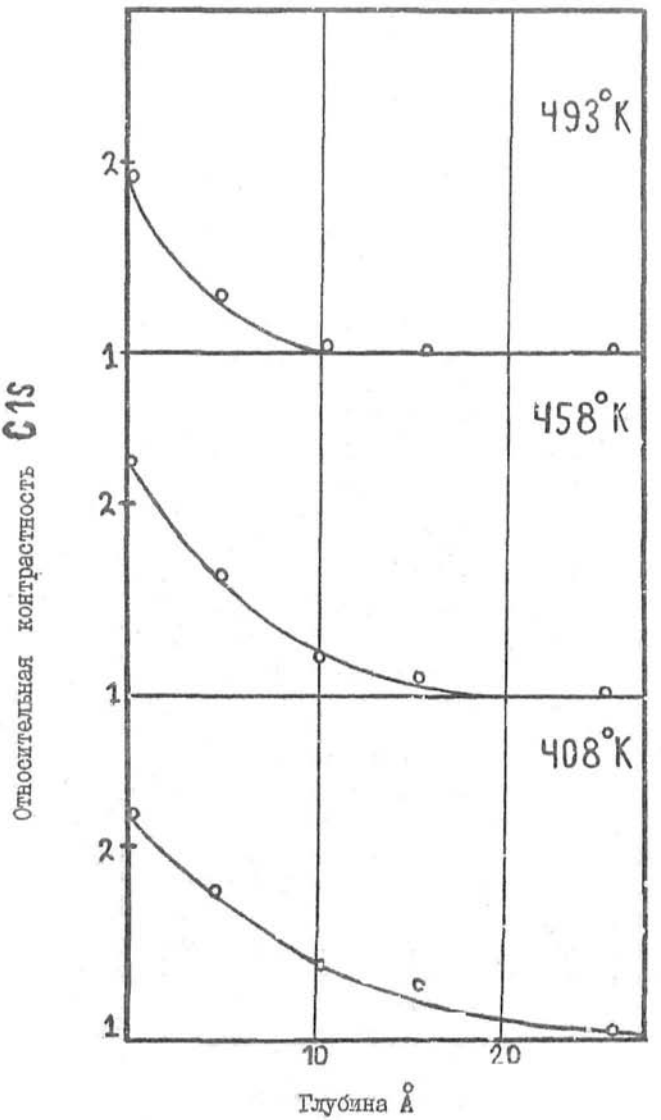

Рис.5. Зависимость концентрации углерода от координаты вглубь образца для различных температур.

Сведения об относительной концентрации C-C углерода в приповерхностных слоях сплава были получены на основе измерений контрастности спектральных линий C1s. Максимальная погрешность в измерении контрастности достигала 10 %. Измерения проводились следующим образом. Первоначально исследовался состав углерода на исходной очищенной поверхности образца. Затем поверхность "стравливалась" ионами аргона на глубину 30 – 50 ангстрем, при этом обогащённый углеродом поверхностный слой полностью удалялся. Далее образец быстро нагревался до нужной температуры спиральным источником в камере спектрометра и изотермически выдерживался до насыщения поверхности атомами углерода. Одновременно измерялся состав поверхности по углероду. Затем образец охлаждался до комнатной температуры и, используя ионное распыление поверхности, определялся установившийся концентрационный профиль углерода по глубине. Весь ход эксперимента повторялся при каждой температуре не менее 10 раз.

Результаты эксперимента представлены на рис.5, где приведены концентрационные профили углерода по глубине для изученных температур. Из рисунка видно, что с повышением температуры происходит сужение области неоднородности концентрации и приближение концентрации углерода в приповерхностных слоях к её объёмному значению.

Заключение

В целом по работе можно сделать следующие краткие выводы:

1. Простейшие аналитические дискретные модели сегрегации примеси на поверхности твёрдых тел (модели Лэнгмюра-Маклина и Гуттмана) дают только качественное описание соотношения концентраций примеси в объёме и на свободной поверхности. Как показало компьютерное моделирование, температурное "разрыхление" свободной поверхности может эффективно увеличить площадь поверхности и привести к образованию на ней примесных кластеров, что не учитывается в аналитических дискретных моделях. Кроме того, последние не учитывают возможность протекания химических реакций между атомами различных сортов.

2. Предлагаемая в работе концепция молекулярного поля, определяемого взаимодействием атомов примеси с твёрдым телом и друг с другом, позволяет интерпретировать распределение

слабоконцентрированной примеси в приповерхностных слоях, как термодинамически равновесное распределение Больцмана. Само молекулярное поле примеси может быть получено путём обработки экспериментальных данных по сегрегации примеси в приповерхностных слоях, либо восстановлено методами компьютерного моделирования для систем, у которых известен межатомный потенциал взаимодействия.

3. Сформулированные для примеси кинетические уравнения позволяют решать эволюционные задачи установления её термодинамически равновесных распределений.

Литература

I. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии /под ред. Д.Бригга, М.П.Сиха.- - Москва: Мир.- 1987.- 598 с.

2. Биндер К. Кинетика расслоения фаз //Синергетика.- Москва: Мир.- 1984.- С.64-79.

3. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах.- Москва: Мир.- 1979.- 512 с.

4. Физическое металловедение. Т.I. Атомное строение металлов и сплавов /под ред. Р.У.Кана, П.Хаазена.- Москва: Металлургия.- 1987.- С.323.

5. Шебзухов А.А. Поверхностная сегрегация в разбавленных металлических растворах //Поверхность.- 1983.- № 8.- С.13-23.

6. Шебзухов А.А. Теория поверхностной сегрегации в концентрированных растворах //Поверхность.- 1983.- № 9.- С.31-40.

7. Guttmann M. Equilibrium segregation in a ternary solution: a model for temper embrittlemeht //Surface Science.- - 1975.- V.53.- P.213-227.

8. Metropolis N., Rosenbluth A.W. Equation of state calculations by fast computing mashines //The Journal of Chemical Physics.- 1953.- V.21.- P.1087-1092.

9. Seah M.P. Grain boundary segregation //J.Phys.F: Metal Phys.- 1980.- V.10.- P.1043-1064.

Виталий Анатольевич Журавлев
Александр Генрихович Попов
Сергей Степанович Савинский
Ирина Николаевна Шабанова

ДИСКРЕТНЫЕ И КОНТИНУАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Препринт

Рекомендовано к изданию
Ученым советом Физико-технического
института и РИСО Уро АН СССР

Отв. за выпуск И. Ф. Вахрушева

Подписано в печать 22.12.89	НИ 00793	Формат 60×84×1/16
Печать офсетная.	Усл.-печ. л. 1,04	Уч.-изд. л. 1,0
Тираж 150 экз.	Бесплатно	Заказ № 2361

Межвузовская типография. 426037, Ижевск, Удмуртская, 237.