

# Кинетика нуклеации кластеров и формирование наноструктур в конденсированных системах

Ф.Х.Мирзоев

---

Развита теория нестационарных процессов нуклеации и эволюции ансамбля кластеров в конденсированной системе, пересыщенной по точечным дефектам (ТД). Получено замкнутое решение нестационарного уравнения Зельдовича для функции распределения кластеров ТД по размерам для произвольных видов свободной энергии образования и коэффициента диффузии при неизменном пересыщении по ТД, справедливое для широкого диапазона размеров кластеров. Предложен и теоретически обоснован синергетический подход к проблеме пространственного самоупорядочения нанокластеров ТД в кристаллах в условиях их высокой пересыщенности. Найден критерий самоорганизации кластерных наноструктур. Причиной самоорганизации является неустойчивость, обусловленная нелинейным динамическим взаимодействием растущих кластеров с ТД и их диффузионной подвижностью в координатном пространстве. Определены масштаб сверхструктур и его зависимость от внешней накачки и параметров среды.

---

## Введение

Известно, что при воздействии концентрированных потоков энергии (лазерного или корпускулярного излучений), на конденсированные системы происходит генерация точечных дефектов ТД (вакансий ( $V$  — дефектов), межузельных атомов ( $I$  — дефектов)), с концентрациями значительно превышающими их равновесные концентрации. Важнейшим каналом релаксации таких метастабильных (пересыщенных) состояний ансамбля ТД, является пороговая нуклеация и развитие кластеров ТД -  $V$  и  $I$ -кластеров. Являясь важнейшими дефектами кристаллической решетки,  $V$  и  $I$ -кластеры могут приводить к модификации свойств материалов: могут меняться их механические, электрические, оптические, магнитные свойства. Поэтому изучение образования и динамики развития кластеров ТД представляет значительный интерес с точки зрения приложений. Явление кластеризации ТД необходимо учитывать при прогнозировании поведения материалов, эксплуатируемых в экстремальных условиях (воздействия высокоинтенсивных частиц и лазерного облучения, ударных нагрузок, быстрого нагрева и охлаждения и т. д.), при синтезе материалов с заданными свойствами. Кроме практического

интереса, это явление представляют и большой теоретический интерес для радиационной физики конденсированного состояния. Явление кластерообразования в пересыщенной системе ТД является одним из примеров неравновесных фазовых переходов (ФП)  $I$ -го рода и представляет собой хорошую модельную систему для изучения кинетики ФП в неравновесных конденсированных средах.

Необходимость создания технологий, позволяющих управлять процессом образования и роста кластеров ТД, стимулировала в последние годы всплеск интереса к исследованию кинетики кластеризации дефектов в конденсированных средах. На сегодняшний день существует большое количество работ, рассматривающих различные аспекты процесса кластеризации в пересыщенной подсистеме ТД кристалла. Исчерпывающая информация о кинетике процесса кластеризации ТД может быть получена на основе знания функции распределения (ФР) кластеров по размерам. Именно она определяет скорость нуклеации кластеров, величину полного объема кластеров и ряд других параметров. Длительное время основное внимание уделялось изучению квазитермодинамической теории возникновения новой фазы [1-4], позволяющей предсказывать стационарную ФР частиц по размерам и скорость их

образования в зависимости от степени пересыщения ( $\Delta v$ ) кристалла, температуры, давления, интенсивности облучения и других факторов. Результаты этой теории применимы только в предельных случаях, когда в системе уже установилось квазистационарное состояние. Во многих же экспериментах наблюдаемую систему быстро переводят из стабильного состояния в метастабильное. При этом пока не устанавливается квазистационарное распределение, скорость нуклеации кластеров будет зависеть от времени.

Поскольку в рамках квазитермодинамической теории нельзя проследить за ходом процесса кластеризации ТД, оказалось необходимым развитие кинетического подхода, информативной характеристикой в котором является нестационарная ФР кластеров по размерам. Однако теоретически эта проблема изучена еще недостаточно. Анализ в основном проводился численными методами [5,6]. Существующие аналитические рассуждения [7-9] проведены в довольно узких временном и размерном интервалах, допускающих существенное упрощение основного кинетического уравнения.

В настоящее время в литературе отсутствует теория, последовательно описывающая динамику изменения во времени ФР кластеров для произвольного вида кинетических коэффициентов. Это было связано со сложностью математической задачи, описывающей кинетику кластеризации, в частности, с необходимостью решения диффузионно-кинетического уравнения для ФР кластеров с коэффициентами, нелинейным образом зависящими от размера кластеров. Поэтому возникла необходимость в новом подходе к анализу кинетики нуклеации и эволюции кластеров ТД, позволяющем получать такое решение задачи, которое давало бы единое описание кинетики этого процесса.

При определенных условиях V и I-кластеры могут распределяться в среде не хаотически, а на определенных расстояниях друг от друга, образуя пространственную решетку нанометрового масштаба. Могут наблюдаться одномерные и трехмерные решетки кластеров, концентрические кольца, сохраняющиеся после прекращения действия потоков энергии. Сверхструктуры из кластеров могут содержать различные дефекты подобные точечным и линейным дефектам кристаллической решетки. Их симметрия и кристаллографические оси совпадают с матричной кристаллической решеткой [10].

Возникновение кластерных наноструктур в ряде случаев способно существенно модифицировать свойства материала. Наличие сверхструктур изменяет механические, оптические [11], тепловые и сверхпроводящие [12] свойства металлов и сплавов.

Сверхрешетку V-кластеров при облучении молибдена ионами азота, впервые наблюдал в 1971 году Эванс [13]. Температура среды при этом равнялась  $T=870^{\circ}\text{C}$ , а энергия ионов азота — 2 МэВ. Затем явление упорядочения V-кластеров наблюдалось и в других металлах: алюминии, вольфраме, никеле, ниобии (см. [10] и цитированную там литературу). Для большинства металлов радиус кластеров в решетке имеет величину 2-4 нм, а период сверхрешетки находится в интервале 20-60 нм.

Для объяснения механизма образования кластерных наноструктур предлагался ряд теорий, которые основывались на представлениях: а) о минимизации энергии связи между упорядоченными кластерами или конфигурационной энергии системы; б) об анизотропии упругих постоянных матрицы, лимитирующих рост кластеров, вследствие чего сверхрешетка кластеров когерентно сопряжена с решеткой матрицы; в) о квантовых флуктуациях зарядовой плотности на поверхности упорядоченных кластеров; г) о стабилизации сверхрешетки благодаря взаимодействию диффузионных полей или полей напряжений вокруг кластеров [10]. Однако попытки связать образование кластерных сверхструктур с отдельными их свойствами или свойствами кристалла оказались безуспешными.

Значительный шаг вперед был сделан в последние годы, когда образование сверхрешеток кластеров ТД стало рассматриваться как процесс самоорганизации в неупорядоченных открытых кинетических системах в неравновесных условиях. Такое поведение ансамбля кластеров представляется естественным, поскольку система ТД и их кластеры представляет собой ансамбль нелинейно взаимодействующих частиц, пространственно-временная эволюция которого, как и в случае других ансамблей, должна определяться взаимодействием частиц друг с другом и со средой, в которую они помещены, а также действием на него внешних потоков энергии. К настоящему времени предложено несколько теоретических подходов к изучению самоорганизации кластеров. В работе [14] формирование V-кластеров во время облучения рассматривалась как результат бифуркации первоначально однородного в пространстве распределения ТД и их кластеров. На основе линейного анализа устойчивости системы кинетических уравнений, описывающих с той или иной степенью подробности эволюцию концентрации ТД и среднего радиуса кластеров в кристалле, были сформулированы условия возникновения упорядоченных структур кластеров. Здесь основным фактором возникновения неустойчивости является высокая плотность плоских вакансионных дислока-

ционных петель, а пространственная диффузия кластеров не учитывалась. Однако подход [14] не дает объяснения образованию решетки V-кластеров в кристаллах с низкой плотностью вакансионных петель (или в их отсутствие), и не учитывает зависимость процесса формирования сверхструктур от накачки. В работе [15], предложена теория самоупорядочения ТД в объеме облучаемых кристаллов, вследствие неустойчивости однородного распределения дефектов, обусловленной с их упругим взаимодействием. В этой теории, более высокая концентрация ТД образуется в узлах определенной решетки. В этих местах возникают условия для образования V- и I-кластеров и формируются соответствующие сверхструктуры. Такой подход позволил объяснить взаимосвязь между симметрией сверхрешетки кластеров и кристаллической решетки. Хотя эта теория внесла существенный вклад в понимание общих закономерностей образования решетки дефектов, она не учитывает кинетику кластеров и их характеристик (среднего размера кластеров, их концентрацию). Таким образом, анализ имеющихся данных показывает, что механизм и условия возникновения сверхструктур кластеров остаются в значительной мере невыясненными.

Цель настоящей работы — теоретическое исследование нестационарных процессов нуклеации, эволюции и пространственного упорядочения кластеров в конденсированных системах, пересыщенных по ТД. При изучении кинетики нуклеации и развития кластеров (раздел 1), пространственное распределение кластеров предполагается однородным, их взаимодействием пренебрегается, а сам процесс кластеризации ТД рассматривается в пространстве размеров. Для описания кинетики этого процесса используется уравнение Зельдовича (типа уравнения Фоккера-Планка (УФП)) для ФР кластеров по размерам. Это уравнение описывает широкий класс кинетических задач, таких как конденсация пересыщенного пара, кристаллизация в переохлажденном расплаве, образование стекол и т.д. Поэтому сначала УФП решается в общем виде, с произвольными кинетическими коэффициентами. Принципиальным моментом проводимого анализа является применение метода квазистационарных функций распределения (КФР) [16] (впервые в этом круге вопросов) для решения исходного уравнения. Это позволяет единым образом описать процесс кластеризации с одновременным учетом, как флуктуационного возникновения кластеров, так и их рост в условиях постоянного пересыщения, а также вместо численных решений в целом ряде конкретных случаев использовать аналитические приближения.

В основе проводимого анализа механизма и условий возникновения явления пространственного упорядочения кластеров (раздел 2) лежат два принципа, в значительной мере вытекающих из имеющихся литературных данных. Во-первых, рассматривается единая система ТД-кластеры. Это сильно связанная кинетическая система: раздельное, независимое рассмотрение процессов для ТД и их растущих кластеров (в проблеме образования кластерных сверхструктур) — некорректно. Во-вторых, решетку кластеров необходимо рассматривать как открытую неравновесную диссипативную структуру. Такие структуры появляются в незамкнутых системах в результате кооперативных явлений [17].

### **1. Кинетика распада метастабильных пересыщенных состояний ансамбля ТД в конденсированной системе**

В данном разделе предлагается новый подход для анализа кинетики процесса нестационарного образования и развития ансамбля кластеров ТД, справедливый в широких временных и размерных интервалах, и при довольно общих предположениях.

#### *1.1. Основные уравнения кинетики кластеризации*

Процесс образования кластеров ТД аналогичен образованию центров новой фазы при ФП I-го рода и может быть описан в рамках классической теории нуклеации [1-5]. Однако здесь имеется и значительное различие, связанное с неравновесным характером протекающих процессов. Твердое тело под облучением локально находится в метастабильном состоянии. Образовавшийся под облучением пересыщенный раствор ТД термодинамически неустойчив и распадается путем возникновения за счет флуктуаций концентраций избыточных ТД (флуктуационный механизм), агрегатов ТД-V- и I-кластеров. Возникающие за счет флуктуаций, малые кластеры растут, поглощая из окружающей матрицы ТД. После достижения критического размера (соответствующему потенциальному барьеру образования), эти кластеры растут, вплоть до образования новой — кластерной фазы. Существует также и диффузионный механизм образования кластеров ТД [18]. Согласно этому механизму образование кластеров ТД при облучении трактуется как диффузионная неустойчивость исходного однородного распределения подсистемы ТД при их движении в поле упругой деформации, нелинейно связанной с концентрацией этих дефектов, при

превышении концентрацией ТД некоторого критического значения, пропорционального температуре среды. При этом области растяжения являются притягивающимися для I-дефектов, а отталкивающимися — для V-дефектов, а взаимная рекомбинация ТД оказывается подавленной. В результате в областях сжатия возникают V-кластеры, а в областях растяжения — I-кластеры. Заметим, что процесс нуклеации кластеров ТД по данному механизму не требует образования зародышей кластеров критического размера.

Независимо от механизма образования, кинетику нуклеации кластеров в пересыщенных системах ТД можно описывать на основе УФП, широко применяемого в кинетике ФП I-го рода. Для этого введем ФР кластеров по размерам  $f(v,t)$ , где  $v$  число структурных элементов в кластере (в данном случае этими структурными элементами являются ТД) и  $f(v,t)dv$  — число кластеров с числом структурных элементов из интервала  $[v+dv, v]$ , имеющихся в момент времени  $t$  в единице объема.

Так как элементарным актом изменения размера кластера является присоединение к нему (или, наоборот, потеря им) одного мономера, а сам кластер имеет размер, много больший молекулярного, то это изменение можно считать малым. Отсюда следует, что временную эволюцию ФР кластеров ТД по размерам ( $v$ ) можно описывать кинетическим уравнением типа УФП следующего вида:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial J_v}{\partial v}, \quad f(v,t)|_{v \rightarrow 0} = n, \quad f(v,t)|_{v > 1, t=0} = 0, \quad (1)$$

где поток  $J_v(t)$  определяется следующим выражением:

$$J_v(t) = -K_v^+ f_e \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{f}{f_e} \right) - K_v^+ \left( \frac{f}{k_B T} \frac{\partial \Phi}{\partial v} + \frac{\partial f}{\partial v} \right), \quad (2)$$

$K_v^+$  — вероятность в единицу времени поглощения кластером одного ТД из матрицы,  $f_e(v) = n \times \exp(-\Phi(v)/k_B T)$  — равновесная ФР кластеров по размерам, соответствующая условию  $J_v = 0$ ;  $n$  — локальная концентрация ТД,  $\Phi(v)$  — энергия образования кластера, состоящего из  $v$  частиц;  $T$  — температура матрицы.

Первое граничное условие означает, что при  $v \rightarrow 0, f \rightarrow f_e = 0$  (для матрицы реализуется равновесное распределение  $f_e$ ). Второе отражает тот факт, что в

системе существуют кластеры максимального размера. В силу того, что сами кластеры считаются макроскопическими, граничное условие относим к  $v=0$ .

Как следует из (2), первый член есть гидродинамический поток кластеров в  $v$ -пространстве (в пространстве размеров), а коэффициент при нем — скорость роста кластеров размера  $v$

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{K_v^+}{k_B T} \frac{\partial \Phi}{\partial v}. \quad (3)$$

Второй член в (2), пропорциональный первой производной от ФР, есть диффузионный поток кластеров, а коэффициент при нем — коэффициент диффузии кластеров в  $v$ -пространстве  $D_v = K_v^+ \dots$

Система уравнений (1) – (3), совместно с уравнением баланса

$$n_0 = n + \int_0^v f(v,t)v dv \quad (4)$$

( $n_0$  — начальная концентрация структурных элементов в матрице), отражающего закон сохранения общего числа ТД в системе, представляет полную систему уравнений, описывающих кинетику ФП I-го рода в пересыщенных системах ТД.

### 1.2. Решение нестационарного диффузионно-кинетического уравнения для ФР кластеров по размерам

Сначала рассмотрим стационарное решение (т.е. установившееся, не зависящее от времени) кинетического уравнения (1), отвечающее непрерывно происходящему процессу ФП. Полагая в (2)  $J = J_s = \text{const} \neq 0$ , после интегрирования для ФР имеем

$$f_s(v) = J_s f_e \int_v^\infty (D_v f_e)^{-1} dv. \quad (5)$$

При оценке интеграла в (5) учтем, что  $\exp[\Phi(v)/k_B T]$  имеет острый максимум в точке  $v=v_{cr}$  (рис.1) и свободная энергия образования кластеров может быть представлена в виде:

$$\Phi(v)/k_B T \approx \Phi(v_{cr})/k_B T - (v - v_{cr})^2 (\delta v_{cr})^{-2},$$

где  $\delta v_{cr} = \left( \left( -\partial^2 \Phi / 2k_B T \partial^2 v \right) \Big|_{v=v_{cr}} \right)^{-1/2}$  — полуширина функции  $\Phi(v)$ ;  $v_{cr}$  — критический размер кластера, определяемый из условия достижения

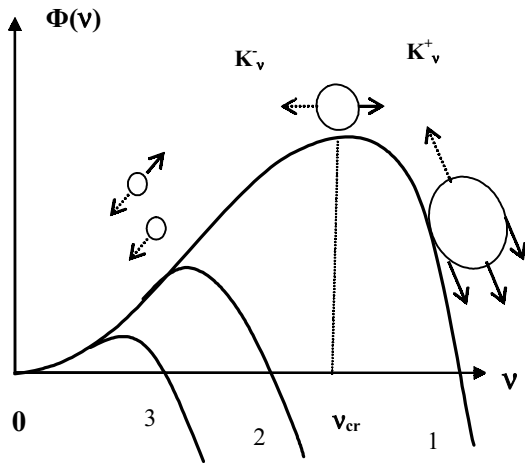


Рис.1. Зависимость свободной энергии (Φ) образования кластеров от размера (v); v<sub>cr</sub> — критический размер кластера, пересыщение (Δ)<sub>1</sub><(Δ)<sub>2</sub><(Δ)<sub>3</sub>, K<sub>v</sub><sup>+</sup> и K<sub>v</sub><sup>-</sup> — скорости поглощения и испарения ТД соответственно; о — обозначает кластер.

функции Φ(v) своего максимального значения:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial v}\right)_{v=v_{cr}} = 0; \operatorname{erf}(x) — \text{функция ошибок.}$$

Как следует из (3), кластеры с v>v<sub>cr</sub> только растут в отличие от кластеров с v<v<sub>cr</sub>, которые могут совершать возвратно-поступательные движения по оси размеров v.

Используя метод перевала для вычисления интеграла, считая при этом, что D(v) является слабо меняющейся функцией по сравнению с f<sub>s</sub>(v), находим

$$f_s(v) = f_e \left( 1 - J_s \int_0^v (D_v f_e)^{-1} dv \right) \approx \frac{1}{2} f_e \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{v - v_{cr}}{\delta v_{cr}} \right) \right].$$

Стационарный ток кластеров определяется формулой

$$J_s = \left( \int_0^\infty (D_v f_e)^{-1} dv \right)^{-1} \approx \frac{D_{v_{cr}} f_e(v_{cr})}{\delta v_{cr} \sqrt{\pi}}. \quad (6)$$

Таким образом, мы нашли число кластеров критического размера, образующихся в единицу времени в единице объема метастабильной фазы в стационарных условиях.

Полученные выше решения кинетической задачи нуклеации предполагали, что установление стационарной ФР кластеров по размерам происходит достаточно быстро. Однако в ряде случаев изучаемую

систему быстро переводят в метастабильное состояние, и проходит определенный промежуток времени, пока установится стационарное распределение кластеров.

Если этот период мал по сравнению с обратной величиной квазистационарной скорости нуклеации кластеров, то эффекты нестационарности будут несущественно сказываться на скорости ФП. В противном случае индукционный период появления первого стабильного кластера может в основном определяться временем квазистационарного равновесия. Это особенно существенно для ФП в конденсированной фазе при наличии активационных энергетических барьеров присоединения и отрыва мономеров к кластеру. Решение задачи нестационарной нуклеации требует нахождения полного временного решения УФП.

Для выяснения характера приближения ФР к ее квазиравновесному значению введем новую функцию φ(v, t) [19,20]

$$f(v, t) = f_e(v) \phi(v, t). \quad (7)$$

Подставляя (7) в (1), имеем

$$f_e \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial v}, \quad J = -D_v f_e \frac{\partial \phi}{\partial v}, \quad (8)$$

$$\phi(0, t) = 1. \quad (9)$$

Дважды интегрируя правую и левую части уравнения (8) по v и принимая во внимание граничное условие (9), получаем

$$\phi = \phi_0 + \hat{E} \phi, \quad (10)$$

где  $\hat{E} = \int_0^v \frac{dv_1}{f_e D_v} \int_0^{v_1} f_e dv_2 \frac{\partial}{\partial t}$ ,  $\phi_0 = 1 + J_0(t) \int_0^v \frac{dv_1}{f_e D_v}$ ,

J<sub>0</sub>(t) — параметр задачи, совпадающий с потоком кластеров в точке v=0.

В результате итерационной процедуры решение интегро-дифференциального уравнения (10) представляем в виде ряда по степеням оператора  $\hat{E}$  или в виде ряда по временным производным параметра J<sub>0</sub>(t)

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_0 + \hat{E} \phi_0 + \dots + (\hat{E})^i \phi_0 + \dots = \\ &= 1 - \sum_{i=0}^{\infty} W_i \frac{d^i J_0}{dt^i}, \end{aligned} \quad (11)$$

где коэффициенты разложения W<sub>i</sub>(v) определяются следующими рекуррентными соотношениями

$$W_i(v) = \int_0^v \frac{dv_1}{f_e D_v} \int_0^{v_1} f_e W_{i-1}(v_2) dv_2,$$

$$W_0(v) \equiv \int_0^v \frac{dv_1}{f_e D_v}.$$

При получении (11), не дифференцировались коэффициенты, зависящие от концентрации ТД. Эти члены малы ввиду малости соотношения  $(\partial n/\partial t)n^{-1}J(\partial J/\partial t)^{-1} \approx t_{cl}/t_v \ll 1$  ( $t_{cl}$  и  $t_v$  — соответственно характерные времена релаксации потока кластеров и концентрации ТД), так как на ранней стадии кластерообразования, концентрация ТД изменяется незначительно, и ее можно считать постоянной.

ФР, полученная усечением бесконечного ряда (11) на  $i$ -ом шаге итераций, называется КФР  $i$ -го порядка. Это усечение основано на свойстве марковости рассматриваемого процесса: система со временем быстро забывает информацию о своем начальном состоянии. По своему физическому содержанию решение (11) — это разложение по степени приближения к состоянию равновесия. Чем выше порядок КФР, тем на более широких временных и размерных интервалах она описывает процесс установления квазиравновесного состояния в системе.

Рассмотрим кинетику нестационарной нуклеации кластеров на основе КФР первого порядка [20]

$$\begin{aligned} \varphi^{(1)}(v, t) = & 1 - J_0 \int_0^v \frac{dv_1}{f_e D_v} - \\ & - \frac{dJ_0}{dt} \int_0^v \frac{dv_1}{f_e D_v} \int_0^{v_1} f_e dv_2 \int_0^{v_2} \frac{dv_3}{f_e D_v}. \end{aligned} \quad (12)$$

Соответствующее выражение для потока кластеров имеет вид

$$J(v, t) = J_0 + \frac{dJ_0}{dt} \int_0^v f_e dv_1 \int_0^{v_1} \frac{dv_2}{f_e D_v}. \quad (13)$$

ФР при фиксированных и достаточно больших моментах  $t$  уменьшается и при некоторых значениях  $v=v_m(t)$  обращается в нуль. Поэтому справедливо граничное условие

$$\varphi^{(1)} \Big|_{v=v_m(t)} = 0. \quad (14)$$

Граничное значение  $v_m(t)$  является монотонной функцией времени и будет ниже определено совместно с параметром  $J_0(t)$

Из условия отсутствия достаточно больших кластеров при конечном времени рассмотрения процесса имеем

$$f_e D_v \frac{\partial \varphi^{(1)}}{\partial v} \Big|_{v=v_m(t)} = 0. \quad (15)$$

Зависимости функций  $J_0(t)$  и  $v_m(t)$  от времени получим путем подстановки (12) в (14) и (15). В результате приходим к системе двух дифференциальных уравнений, из которой находим

$$\begin{aligned} J_0 = & \Psi^{-1}(v_m) \int_0^{v_m} f_e(v_1) W_0(v_1) dv_1, \\ \Psi(v_m) = & \int_0^{v_m} f_e(v_1) W_0^2(v_1) dv_1. \end{aligned} \quad (16)$$

$$dJ_0/dt = -\Psi^{-1}(v_m), \quad (17)$$

Дифференцируя (16) по времени и приравнявая полученное выражение производной (17), приходим к уравнению, определяющему закон изменения  $v_m(t)$  во времени

$$\frac{dv_m}{dt} = A^{-1}(v_m), \quad v_m(0) = 0, \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} A(v_m) = & f_e(v_m) W_0(v_m) v(v_m), \\ v(v_m) = & \frac{\int_0^{v_m} (f_e(\zeta) D_\zeta)^{-1} d\zeta \int_0^\zeta f_e(\xi) W_0(\xi) d\xi}{\int_0^{v_m} f_e(\xi) W_0^2(\xi) d\xi}. \end{aligned}$$

Параметр  $v_m$  растет со временем, а  $J_0(t)$  — уменьшается и при  $t \rightarrow \infty$  принимает свое стационарное значение, равное  $J_s$ .

Формулы (12)–(18) позволяют найти ФР кластеров ТД, а также их потоки в пространстве размеров в зависимости от параметра  $v_m(t)$  или от времени. Связь между  $v_m$  и моментом времени  $t$  определяется из решения уравнения (18):  $t = \int_0^{v_m} A(y) dy$ .

Рассмотрим качественную зависимость ФР  $\varphi(v, t)$ , потока кластеров  $J(v, t)$ , параметра  $J_0(t)$  и полного числа кластеров  $N_{cl}(t) = \int_0^{v_m} f(v, t) dv$  от времени и размера, не конкретизируя вид потенциального барьера  $\Phi(v)$  образования кластеров. Будем интересоваться поведением этих величин в малоизученном временном интервале, а именно при  $t > t_{v0}$  ( $t_{v0}$  — характерное время установления квазиравновесия в докритической области размеров).

Подставляя (16) и (17) в (13), имеем

$$J(v, v_m) = \int_v^{v_m} f_e dv_1 \int_0^{v_1} \frac{dv_2}{f_e D_v} / \Psi(v_m). \quad (19)$$

Из (19) получаем:

$$\partial J / \partial v - f_e(v) \int_0^v dv_1 / f_e D_v [\Psi(v_m)]^{-1} < 0.$$

Знак производной  $\partial \Phi / \partial v$  можно вывести из (2):

$$\partial \Phi / \partial v = -J / f_e D_v < 0, \text{ так как } J > 0$$

Вычислим теперь  $\partial J / \partial t$ . Согласно (19) имеем

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \frac{dv_m}{dt} f_e(v_m) \times \int_0^{v_m} \frac{dv_1}{f_e D_v} \left[ 1 - J(v, v_0) \int_0^{v_m} \frac{dv_1}{f_e D_v} \right] \Psi^{-1}(v_m).$$

Подставляя сюда (19), и меняя порядок интегрирования в числителе, имеем

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \frac{dv_m}{dt} f_e(v_m) \Psi^{-1}(v_m) \times \int_0^{v_m} \frac{dv_1}{f_e D_v} \int_0^{v_1} \frac{dv_2}{f_e D_v} \int_0^{v_2} f_e dv_3 \int_0^{v_3} \frac{dv_4}{f_e D_v}. \quad (20)$$

Из (20) легко видеть, что для докритических (с размерами  $v < v_{cr}$ ) кластеров  $\partial J / \partial t < 0$ , для закритических (с размерами  $v = v_{cr}$ ) —  $\partial J / \partial t > 0$ . Знак  $\partial \Phi / \partial t$  определим из (2)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = f_e^{-1}(v) \frac{\partial J}{\partial v} = \Psi^{-1}(v_m) \int_0^{v_m} \frac{dv_1}{f_e D_v} > 0.$$

Далее имеем

$$\frac{dJ_m}{dt} = -\frac{J_0}{\Psi(v_m)} < 0,$$

$$\frac{dN_{cl}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \int_0^{v_m} f_e \Phi dv \right) = f_e(v_m) \Phi(v_m) \frac{dv_m}{dt} > 0.$$

Таким образом, при увеличении  $t$ , ФР и число кластеров растет. При этом поток кластеров докритических размеров уменьшается, а закритических — растет. При фиксированном  $t$ , ФР и поток с ростом размера  $v$  падают, приближаясь к нулевому значению. Заметим, что эти качественные выводы хорошо согласуются с результатами численного интегрирования уравнения (1) для случая роста сферических

кристаллитов в переохлажденном расплаве (см. рис 53 в работе [9]).

Полученные выражения для временной эволюции ФР и потока кластеров позволяют дать единую кинетическую картину установления квазистационарного состояния в процессе кластеризации, при неизменном пересыщении системы по ТД. В стационарном случае эти выражения совпадают с ранее известными выражениями [1]. Отметим, что в нашем подходе при получении (12) и (13) мы не использовали явный вид выражения для свободной энергии образования кластеров  $\Phi(v)$  и коэффициента их диффузии  $D(v)$ . Поэтому полученные результаты носят общий характер и могут быть использованы и для других примеров ФП I-го рода в метастабильных конденсированных системах.

Обратимся теперь области применимости найденных решений. Для установления критерия применимости полученных решений подставим (13) в разложение (5). Данный ряд является знакоперевающимся. Поэтому ошибка, которая совершается при замене бесконечной суммы ее частичной суммой, меньшей следующего отбрасываемого члена по величине. Учитывая это, а также уравнения (13) и (16), условия применимости решения (7) можно записать в следующем виде  $W_1(v)/W_2(v) \gg W_0(v_m)/W_1(v_m)$ .

Рассмотрим асимптотическую по времени стадию релаксации в ансамбле кластеров, переходя в формулах (6)–(13) к предельному переходу  $v_m \rightarrow \infty$ . При этом учтем, что равновесная ФР кластеров  $f_e(v)$  в области размеров  $v > v_{cr}$  неограниченно возрастает, а  $\bar{W}_0(v)$  принимает некоторое постоянное значение  $\bar{W}_0$ . Возникающие неопределенности типа  $\infty/\infty$  раскрываем с помощью правила Лопиталья. В результате имеем:

$$\lim_{v_m \rightarrow \infty} v(v_m) = \frac{\int_0^{v_m} f_e(y) dy}{D_v(v_m) f_e^2(v_m) \bar{W}_0},$$

$$\lim_{v_m \rightarrow \infty} A(v_m) = \lim_{v_m \rightarrow \infty} \frac{\int_0^{v_m} f_e(x) dx}{D(v_m) f_e^2(v_m) \bar{W}_0} =$$

$$= -\frac{k_B T}{D(v_m) \Phi'(v_m)} = V^{-1}(v_m).$$

Отсюда следует, что скорость роста кластера максимального размера характеризуется кинетическим коэффициентом  $V(v_m) = dv_m/dt$  в уравнении

(2). Здесь флуктуации, описываемые слагаемым со второй производной в (2), играют незначительную роль по сравнению с детерминированным ростом кластеров в области закрытых размеров. Следовательно  $d v_m / dt = V(v_m)$ .

Нетрудно заметить, что в пределе  $v_m(t) \rightarrow \infty$ , из (12) получаем выражение

$$f_s(v) = f_e(v) \int_v^{\infty} (f_e D_{v_1})^{-1} dv_1 \left( \int_0^{\infty} (f_e D_{v_1})^{-1} dv_1 \right)^{-1},$$

совпадающее с квазистационарным решением (5).

Необходимо подчеркнуть, что изложенная выше теория описывает гомогенный процесс возникновения кластеров в пересыщенных метастабильных системах. Однако, нетрудно заметить, что полученные общие выражения для нестационарных ФР и потока кластеров в  $v$ -пространстве, легко можно обобщить на случай гетерогенного образования кластеров, когда в момент создания пересыщения в среде присутствуют различные неоднородности (примеси, включения и т.д.). Согласно [3] при этом гетерогенность возникновения кластеров нужно учитывать в предэкспоненциальном множителе в формуле для стационарной скорости нуклеации  $V$ -кластеров ( $J_s$ ) и в выражении для высоты потенциального барьера  $\Phi(v)$ , то есть в функции  $f_e(v)$ . Поэтому обобщение изложенной теории на случай гетерогенного возникновения кластеров требует очевидных изменений в формулах (12) и (13).

### 1.3. Кинетика нуклеации $V$ -кластеров в кристалле, пересыщенном $V$ -дефектами

В данном разделе, полученные выше общие решения кинетического уравнения, для явного вида кинетических коэффициентов применяются к конкретным метастабильным системам, в частности, к проблеме нуклеации  $V$ -кластеров в пересыщенной системе  $V$ -дефектов. Если кластеры  $V$ -дефектов моделировать как сферические образования, для  $D(v)$  и  $\Phi(v)$  имеем выражения [1-4]

$$\begin{aligned} \Phi(v) &= -v k_B T \ln(\Delta_v + 1) + 4\pi d_0^2 \sigma_0 v^{2/3}, \\ D(v) &= \frac{3nD}{d_0^2} v^{2/3}, \end{aligned} \quad (21)$$

где  $\Delta_v = n/n_{th} - 1$  — пересыщение кристалла по  $V$ -дефектам,  $n_{th}$  — равновесная концентрация  $V$ -дефектов,  $4\pi d_0^2 \sigma_0 v^{2/3}$  — поверхностная энергия на границе кластера из  $v$  дефектов с матрицей,  $\sigma_0$  — коэффициент поверхностного натяжения. Функции

$D(v)$  и  $\Phi(v)$ , вообще говоря, являются функциями времени, поскольку зависят от концентрации  $V$ -дефектов. Однако если время установления квазиравновесных значений потока  $V$ -дефектов в пространстве между  $V$ -кластерами много меньше характерного времени изменения размеров  $V$ -кластеров, функции  $D(v)$  и  $\Phi(v)$  можно считать зависящими только от размера, а зависимость от концентрации  $V$ -дефектов в таком случае оказывается параметрической.

Для скорости роста  $V$ -кластеров и критического размера ( $v_{cr}$ ), имеем

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dt} &= \frac{3bn_e D}{d_0^2} v^{2/3} \left( \frac{1}{v_{cr}^{1/3}} - \frac{1}{v^{1/3}} \right), \\ v_{cr}^{1/3} &= \frac{b}{\ln(\Delta_v + 1)}, \end{aligned} \quad (22)$$

где  $b = 8\pi\sigma_0 d_0^2 / 3k_B T$ .

Рассмотрим эволюцию ФР  $V$ -кластеров и их потока в интервале размеров  $v_{cr} \leq v < v_m(t)$ . Подставляя (16) и (17) в (12) и изменяя порядок интегрирования в числителе, получим

$$\begin{aligned} f(v, v_m(t)) &= f_e(v) \Psi^{-1}(v_m(t)) \times \\ &\times \int_v^{v_m(t)} f_e dv_1 \int_v^{v_1} \frac{dv_2}{f_e D_{v_2}} \int_0^{v_2} \frac{dv_3}{f_e D_{v_3}}. \end{aligned} \quad (23)$$

С учетом (19) выражение (23) представим в следующем удобном для расчета виде

$$f(v, v_m(t)) = f_e(v) \int_v^{v_m(t)} \frac{J(v_1, v_m(t))}{f_e(v_1) D(v_1)}. \quad (24)$$

Подынтегральное выражение в (24) в области  $v_{cr} \leq v < v_m(t)$  с увеличением  $v$  быстро уменьшается, что связано с ростом функций  $f_e(v)$  и  $D(v)$ , и уменьшением согласно (19), потока  $J(v, v_m(t))$ . Поэтому в закрытой области размеров основной вклад в интервал даст окрестность нижней границы интегрирования (точки  $v$ ). Учитывая это, из (24) получаем следующую оценку

$$f(v, t) \approx \frac{J(v, v_m(t))}{k_B T D(v)} \frac{\partial \Phi(v)}{\partial v} = \frac{J(v, v_m(t))}{dv/dt}. \quad (25)$$

Для кластеров критического размера  $v = v_{cr}$  из (25), с учетом (18), получаем следующее выражение для ФР

$$f(v_{cr}, t) = f_s \left[ 1 - b v_{cr}^{2/3} \exp(-t/t_n)^3 \right],$$



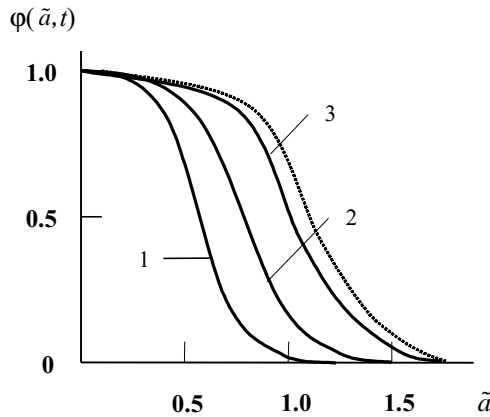


Рис.2. Зависимость  $\phi(\tilde{a}, t)$  от безразмерного радиуса ( $\tilde{a}$ ) V-кластеров в никеле (Ni) при разных  $\tilde{t}$ : 1 —  $\tilde{t} = 0,1$ ; 2 —  $\tilde{t} = 0,5$ ; 3 —  $\tilde{t} = 0,8$ . Пунктирная кривая соответствует стационарному распределению  $\phi_s(\tilde{a})$ .

где  $t_n = d_0^2 v_{cr}^{4/9} / D_v n_{th} b^{4/3}$  — время нестационарности ФР, определяемое критическим размером кластеров, энергиями активации диффузии и образования ТД, поверхностным натяжением, а также температурой среды.

Соответствующее выражение для потока критических кластеров имеет вид

$$J(v_{cr}, t) = J_s \left[ 1 - b v_{cr}^{-1/3} \exp\left(-t/t_n\right)^3 \right].$$

Из (25) нетрудно видеть, что при фиксированном  $v$ , ФР V-кластеров является возрастающей функцией времени, и при  $t \rightarrow \infty$  принимает вид

$$f_s(v) = \frac{J_s(\Delta_v)}{K^+(v)}. \quad (26)$$

Результаты численного расчета зависимости безразмерной ФР  $\phi(\tilde{a}, t)$  от безразмерного радиуса

$\tilde{a} = a/a_{cr}$  представлены на рис.2. Для оценок были использованы параметры, характерные для никеля (Ni):  $E_m = 1,3$  эВ,  $E_f = 1,2$  эВ,  $\Omega_a = 1,1 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $D_0 = 0,19$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>,  $\sigma_0 = 400$  эрг·см<sup>-2</sup>. Температуры среды  $T = 650^\circ\text{C}$ . Кривые 1-3 соответствуют трем последовательно возрастающим значениям  $v_m$  или моментов безразмерного времени  $\tilde{t} = t/t_n$  ( $t_n = d_0^2/D$ ). Они отображают динамику установления квазиравновесного распределения (5). Видно, что ФР V-кластеров заданного размера с ростом времени возрастает, приближаясь к квазистационарному значению (пунктирная линия). Время нестационарности при этом составляет  $t_n \approx 10^{-4}$  с. Зависимости потока V-кластеров от их радиуса изображены на рис.3. для

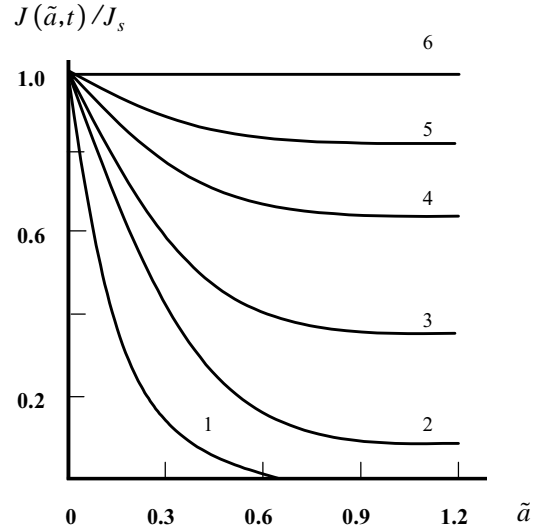


Рис.3. Зависимость потока кластеров ( $J$ ) от их безразмерного радиуса ( $\tilde{a}$ ) при разных  $\tilde{t}$ : 1 —  $\tilde{t} = 0,2$ ; 2 —  $\tilde{t} = 1,0$ ; 3 —  $\tilde{t} = 5$ ; 4 —  $\tilde{t} = 10$ ; 5 —  $\tilde{t} = 15$ ; 6 —  $\tilde{t} = 25$ .  $J_s$  — стационарный поток.

различных значений  $t$ . Заметим, что при фиксированном  $t$ , поток кластеров с ростом радиуса ( $\tilde{a}$ ) уменьшается.

До сих пор мы рассматривали первый этап конденсации V-дефектов, где эволюция во времени ФР V-кластеров описывается УФП, имеющего вид (1). На данном этапе происходит интенсивное возникновение V-кластеров, способных к дальнейшему росту. Здесь объем новой фазы не велик и не наступил процесс стремительного роста кластеров, пересыщение ( $\Delta_v$ ) кристалла по V-дефектам постоянно. После окончания стадии интенсивного образования кластеров начнется вторая — переходная стадия. На этой стадии новых кластеров практически не появляются. При дальнейшем росте кластеров пересыщение  $\Delta_v$  начинает уменьшаться, и скорость нуклеации будет существенно падать ввиду очень резкой зависимости скорости кластерообразования от пересыщения (формула (6)). Критический размер здесь, согласно (24), становится монотонно возрастающей функцией времени. Уменьшение метастабильности связано с ростом кластеров больших размеров, которые сосредоточивают основное количество избыточного “газа” неравновесных ТД

Сначала найдем временную зависимость  $\Delta_v$  при малых временах. Для этого необходимо подставить распределение (25) в уравнение баланса (3). Задача, однако, существенно упрощается, если учесть то обстоятельство, что время продолжительности

начального этапа конденсации V-дефектов значительно больше времени установления квазистационарного распределения кластеров в докритической и прикритической областях. Поэтому в уравнение (3) можно подставить квазистационарное распределение (26) закритических V-кластеров.

В закритической области эволюция ансамбля кластеров определяется разностью  $v_m(t) - v$ . Воспользовавшись этим обстоятельством, введем новую переменную

$$\zeta = v_m(t) - v, 0 < \zeta < v_m(t), v_m(t)|_{t=0} = 0.$$

Разложим функцию в показателе экспоненты распределения (26) в ряд Тейлора в окрестности начального пересыщения  $\Delta_v(\zeta)|_{\zeta=0} = \Delta_{v0}$ :  $\Phi(\Delta_v) = \Phi(\Delta_{v0}) + (d\Phi/d\Delta_v)|_{\Delta=\Delta_{v0}}(\Delta_v - \Delta_{v0})$ . В результате имеем:

$$f_s(\zeta) = \frac{J_s(\Delta_{v0}) \exp[-B\Pi_v(\zeta)/k_B T]}{K^+(v_m(t) - v)}, \quad (27)$$

где  $B = -(\Delta_{v0}/k_B T)(d\Phi/d\Delta_v)|_{\Delta=\Delta_{v0}}$ . Функция

$\Pi_v(\zeta) = 1 - \Delta_v(\zeta)/\Delta_v(0)$  — характеризует относительное уменьшение пересыщения кристалла по V-дефектам.

Учитывая определение  $\Delta_v(t)$ , уравнение (3) представим в следующем виде:

$$\Pi_v(v_m) = -(n_{th}\Delta_{v0})^{-1} \int_0^{v_m} (v_m - \zeta) f(\zeta) d\zeta. \quad (28)$$

Разобьем область интегрирования на две части:  $(0, v_{cr})$  и  $(v_{cr}, v_m(t))$  и предположим, что основная часть V-дефектов находится в кластерах сверхкритических размеров. Тогда, подставляя (27) в (28) и учитывая, что при малых временах  $\Pi_v(\zeta) \ll 1$ , получаем

$$\Delta_v(t) = \Delta_{v0} \left[ 1 - J_s(\Delta_{v0}) d_0^2 v_m^{4/3} / 4nD_{th}\Delta_{v0}^2 \right]. \quad (29)$$

Для нахождения закона изменения функции  $v_m(t)$  имеет уравнение

$$\frac{dv_m}{dt} = \frac{3D\Delta_{v0}}{d_0^2} [1 - \Pi_v(v_m)] v_m^{2/3}. \quad (30)$$

Отсюда при малых временах, имеем  $v_m(t) = (D\Delta_{v0}t/d_0^2)^3$ . Подставляя это выражение в (29), для временного изменения пересыщения, находим следующее выражение

$$\Delta_v(t) = \Delta_{v0} \left[ 1 - (t/t_{v1})^4 \right],$$

$$t_{v1} = \frac{d_0^2}{D\Delta_{v0}} \left( \frac{4n_{th}\Delta_{v0}^2 D}{d_0^2 J_s(\Delta_{v0})} \right)^{1/4}. \quad (31)$$

Размер V-кластера, соответствующий моменту времени  $t=t_{v1}$ , равен  $v_1 = (D\Delta_{v0}t_{v1}/d_0^2)^3$ .

Чтобы определить полное число V-кластеров, образовавшихся в кристалле к концу первого этапа конденсации, подставим (31) в выражение (27) и проинтегрируем его от нуля до  $t_{v1}$ . В результате находим  $N_\Sigma = \frac{1}{4} J_s(\Delta_{v0}) t_{v1} \Gamma(1/4) / B^{1/4}$ , где  $\Gamma(1/4)$  — гамма-функция.

Из уравнения (30) следует, что при больших временах быстрый рост функции  $\Pi(v_m)$  приводит к замедлению движения фронта, а вместе с ним всего спектра размеров закритических кластеров. Таким образом, мы приходим ко второму этапу конденсации V-дефектов. Для этого этапа характерно, что новые V-кластеры не возникают, а прежние растут за счет поглощения V-дефектов. К концу второго этапа пересыщение падает до нуля, что соответствует максимальному значению функции  $\Pi_v(a_{02})=1$ , где  $a_{02}$  — координата фронта распределения V-кластеров в конце второго этапа, которая будет определена ниже.

Очевидно, что уравнения (29) и (30) справедливы не только на начальном, но и на втором этапе. Поэтому, используя эти уравнения, находим следующее выражение для временной зависимости пересыщения при больших временах:

$$\Delta_v(t) = \Delta_{v0} \exp(-4t/3t_{v1}). \quad (32)$$

Заметим, что на втором этапе конденсации, пересыщение является быстрой функцией времени и уменьшается по экспоненциальному закону со временем релаксации  $t^p_v \approx 3t_{v1}/4$ . При этом согласно (30) скорость пересыщения фронта распределения уменьшается, и при  $t > t^p_v$ ,  $a_m(t)$  приближается к своему не зависящему от времени максимальному значению  $a_{02}$ .

Максимальный радиус V-кластера можно определить из условия  $\Pi_v(a_{02})=1$ . Подставляя сюда (28), имеем

$$a_{02} = \left( \frac{3\Omega}{4\pi} \right)^{1/3} v_{02}^{1/3} = \left( \frac{3\Omega}{4\pi} \right)^{1/3} \left( \frac{4n_{th}\Delta_{v0}^2 D}{d_0^2 J_s(\Delta_{v0})} \right)^{1/4}.$$

Оценим характерное время процесса. Под характерным временем  $t_k$  обычно понимают либо время, по истечении которого можно пренебречь изменением размеров кластера, либо время, за которое пересыщение уменьшается в два раза.

Воспользовавшись вторым определением, получаем согласно (32) оценку  $t_k \approx t_v^p \ln 2$ .

Обратимся теперь к условию применимости уравнения (30). При выводе этого уравнения мы предполагали, что  $v_m(t) > v_{cr}$ . Однако, как следует из формулы (22), при достаточно больших временах падение пересыщения приводит к увеличению критического размера кластера. Поэтому критический размер приближается по величине к координате  $v_m(t) - v_1$  ( $v_1$  — ширина спектра). Учитывая это обстоятельство, условие применимости уравнения (30) можно записать в следующем виде:

$$a_{cr}(\Delta_v(t)) \leq v_m(t) - v_1. \quad (33)$$

Определим время  $t_{v2}$ , при котором это неравенство нарушается. Подставляя в (36) знак приближенного равенства и воспользовавшись (22) и (32), находим

$$t_{v2} = t_v^p \ln[(a_{02} - a_{01})\Delta_{v0}/bd_0]. \quad (34)$$

При временах  $t \geq t_{v2}$  некоторые кластеры переходят из закритической ( $v > v_{cr}$ ) области в подкритическую ( $v < v_{cr}$ ). При этом начинается рост больших кластеров за счет растворения малых. В результате число закритических V-кластеров в кристалле начинает меняться. Таким образом, мы приходим к заключительному, третьему этапу конденсации V-дефектов — коалесценции. Для него характерно, что отношение  $v_m(t)/v_{cr}(t)$  принимает постоянное значение и в дальнейшем меняется очень слабо. Воспользовавшись этим обстоятельством, а также уравнением (30), находим, что на этом этапе конденсации  $\Delta_v(t) \propto t^{-1/3}$ ,  $v_{cr}^{1/3}(t) \propto t$ . ФР V-кластеров по размерам имеет  $\delta$ -образный вид, максимум которого смещается со временем в сторону больших размеров. Процесс коалесценции подробно изучался в работах [21]

Таким образом, процесс кластеризации “газа” V-дефектов складывается из трех стадий. В течение первой, лежащей в интервале времен  $t_{v0}$  и  $t_{v1}$  образование V-кластеров, перешедших в закритическую область размеров, не влияет на изменение пересыщения. На этой стадии критический размер слабо изменяется со временем и этим изменением можно пренебречь. При этом ФР V-кластеров описывается выражением (23). Графический вид этих зависимостей изображен на рис. 2. С дальнейшим увеличением времени  $t > t_{v1}$  содержание избыточных V-дефектов в кластерах становится сопоставимым с его содержанием в матрице и пересыщение начинает быстро (по экспоненциальному закону) уменьшаться, согласно формуле (32). Критический размер

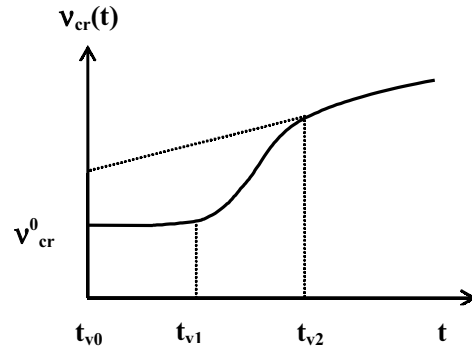


Рис.4. Характерный вид временной зависимости критического размера кластера ( $v_{cr}$ ) в процессе кластеризации ТД.

кластера при этом начинает быстро расти, стремясь к медленно изменяющемуся максимальному значению  $v_m$ . Здесь число кластеров практически не меняется, а размеры  $v$  большинства кластеров превышают критические  $v_{cr}$ . ФР V-кластеров на этом этапе определяется формулами (27) и (32).

Начиная с момента времени  $t=t_{v2}$  (где  $t_{v2}$  — определяется из (34)) условие  $v_{cr} < v_m$  нарушается и определенная часть закритических кластеров становится подкритической — начинается процесс коалесценции. Временная зависимость критического размера  $v_{cr}$  на всех стадиях роста ансамбля кластеров схематически представлена на рис.4. На этом рисунке временной интервал  $t_{v0} \div t_{v1}$  соответствует стадии слабого изменения пересыщения,  $t_{v1} \div t_{v2}$  — стадии активного снятия пересыщения,  $t > t_{v2}$  — коалесценции.

## 2. Пространственная самоорганизация кластеров в конденсированной среде

В предыдущем разделе на основе УФП была рассмотрена динамика изменения во времени ФР кластеров в пространстве их размеров. При этом пренебрегалось неоднородностью распределения кластеров в координатном пространстве. Этого достаточно, когда кластеры в пространстве распределены хаотически и не взаимодействуют друг с другом. Однако для исследования эффекта пространственного упорядочения кластеров необходимо учитывать их взаимодействие и сопряженное с этим взаимодействием диффузионное движение в обычном пространстве [22,23]. Таким образом, математическая модель пространственного упорядочения кластеров ТД должна учитывать кооперативный характер протекания процессов в ансамбле кластеров и ТД, и базироваться на кинетических уравнениях для

ТД и двумерных УФП, учитывающих кинетику формирования и развитие кластеров одновременно в двух разных пространствах — в пространстве размеров и в обычном координатном пространстве [24, 25].

Среди большого количества параметров, характеризующих поведение ансамбля кластеров ТД, их пространственную самоорганизацию, важно выделить критические, то есть определяющие возникновение неустойчивости исходного однородного распределения кластеров. Рассмотрим критические условия, а также физический механизм возникновения сверхструктур кластеров в конденсированных средах, пересыщенных по V-дефектам.

### 2.1. Модель пространственной самоорганизации V-кластеров

Рассмотрим ансамбль кластеров, находящихся в однокомпонентном “газе” ТД (для определенности, V-дефектов). Состояние такого ансамбля может быть описано системой нелинейных диффузионно-кинетиических уравнений для концентрации V-дефектов  $n_v(\vec{r}, t)$ , и ФР  $f(a, r, t)$ , определяющей плотность числа V-кластеров в точке  $r$  с радиусом  $a$  в момент времени  $t$  ( $f(a, r, t)$  нормирована на полное число кластеров в единице объема  $N_{cl}(t) = \int d^3r \int da f(a, r, t)$ ):

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} = G_v - 4\pi \int_0^\infty a^2 A(a) f(a, r, t) da - \frac{n_v}{\tau_{dv}} + D_v \Delta n_v, \quad (35)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial a} [A(a) f] - \text{div}(V_{cl} f) + D_{cl} \Delta f. \quad (36)$$

Здесь  $A(a) = da/dt$  — скорость роста кластера в пространстве радиусов  $a$ . Первый член в правой части уравнения (35) соответствует генерации V-дефектов за счет внешнего источника ( $G_v = \text{const}$ ), второй и третий члены — потерям дефектов на внутренних стоках: на образование кластеров и рекомбинацию на дислокациях соответственно (скорость рекомбинации на дислокациях  $\tau_{dv}^{-1} = D_v \rho_d$ ,  $\rho_d$  — плотность дислокаций).

Уравнение (36) описывает динамику изменения во времени ФР V-кластеров по их радиусам и в обычном пространстве. Первый член в правой части соответствует изменению  $f(a, r, t)$  за счет роста кластеров в пространстве размеров, а третий и

четвертый слагаемые — за счет движения и диффузии кластеров в координатном пространстве ( $V_{cl}$ ,  $D_{cl}$  — соответствующие скорость перемещения и коэффициент диффузии кластера). Если принять, что диффузия кластера обусловлена объемной диффузией ТД, для  $D_{cl}(a)$  можно записать [22]:

$$D_{cl}(a) = 3\Omega D_v n_\infty d_0^2 / 8\pi a^2.$$

Если рост кластера лимитируется объемной диффузией ТД, для  $A(a)$  и  $V_{cl}$  имеем выражения [22, 23]

$$A(a) = \frac{D_v \Omega}{a} [n_v - n_s^v(a)], \quad V_{cl} = 3D_v \Omega \nabla n_v, \quad (37)$$

где  $n_s^v(a) = n_\infty \exp(2\sigma_k \Omega / ak_B T)$  — равновесная концентрация V-дефектов вблизи V-кластера с радиусом  $a$ ;  $\sigma_k$  — коэффициент поверхностного натяжения кристалла;  $\Omega$  — объем приходящийся на один ТД,  $n_\infty$  — концентрация V-дефектов вблизи плоской поверхности.

Уравнения (35)–(37) представляет замкнутую систему нелинейных уравнений, определяющих поведение во времени ансамбля кластеров ТД в пространстве размеров и в координатном пространстве. Здесь величина  $f(a, r, t)$  от  $n_v(r, t)$  выделяется тем, что при установлении стационарного состояния,  $f(a, r, t)$  становится медленно меняющейся функцией времени, в то же время как  $n_v(r, t)$ , быстро изменяется. Поэтому  $\partial n_v / \partial t \equiv 0$ . Физически это означает что,  $n_v(r, t)$  меняется столь быстро, что успевает следовать за плавным изменением функции  $f(a, r, t)$  (адиабатическое приближение).

### 2.2. Пространственная неустойчивость в ансамбле кластеров ТД. Дисперсионное уравнение неустойчивости

Система (35) и (36) имеет квазистационарное пространственно-однородное решение  $(n_v^s, f^s)$ , определяемое уравнениями:

$$f = f^s(a), \quad (38)$$

$$G_v = 4\pi D_v \int_0^\infty (n_v^s - n_s^s(a)) a f^s(a) da + D_v \rho_d n_v^s. \quad (39)$$

Исследуем устойчивость стационарных решений. Величины  $f^s$  и  $n_v^s$  представим в виде

$$f = f^s(a) + \delta f(a, r, t), \quad n_v = n_v^s + \delta n_v(r, t),$$

$$|\delta f / f^s| \ll 1, \quad |\delta n_v / n_v^s| \ll 1,$$

где  $\delta f(x, r, t)$  и  $\delta n_v(r, t)$  — малые возмущения величин  $f^s$  и  $n_v^s$ .

Подставляя эти выражения в уравнения (35) - (37) и удерживая линейные по  $\delta f(a, r, t)$  и  $\delta n_v(r, t)$  члены, в приближении квазистационарности концентрации дефектов, получим

$$4\pi \int_0^\infty A^s \delta f a^2 da + D_v \rho_{tot} \delta n_v = D_v \Delta (\delta n_v), \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta f + \frac{\partial}{\partial a} (A^s \delta f) - D_{cl} \Delta (\delta f) = \\ = -D_v \delta n_v \frac{d}{da} \left( \frac{f^s(a)}{a} \right) - 3D_v \Omega \Delta (\delta n_v). \end{aligned} \quad (41)$$

где  $\rho_{tot} = \rho_d + 4\pi \int_0^\infty a f^s da = \rho_d + \rho_s$ .

Уравнения (40) и (41) определяют эволюцию во времени неоднородных флуктуаций первоначально хаотически распределенных кластеров и V-дефектов. Решение этой системы представим в виде интеграла Фурье, то есть в виде суперпозиции плоских волн:

$$\begin{aligned} \delta f(a, \vec{r}, t) = \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \delta f_{\vec{k}}(\lambda, a) \exp(\lambda t + i\vec{k}\vec{r}), \\ \delta n(\vec{r}) = \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \delta n_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}). \end{aligned} \quad (42)$$

Подставляя (42) в систему уравнений (40) и (41), получим

$$\delta n_{\vec{k}} = -\frac{4\pi \int_0^\infty \delta f_{\vec{k}} A^s(a) a^2 da}{D_v (k^2 + \rho_{tot})}, \quad (43)$$

$$\begin{aligned} (\lambda + D_c k^2) \delta f_{\vec{k}} + \frac{\partial}{\partial a} (\delta f_{\vec{k}} A^s(a)) = \\ = -\frac{d}{da} \left( \frac{f^s}{a} \right) (D_v \delta n_{\vec{k}}) + 3D_v \Omega f^s(a) k^2 \delta n_{\vec{k}}. \end{aligned} \quad (44)$$

Из уравнения (44) имеем

$$\begin{aligned} A^s \delta f_{\vec{k}} = e^{-\Theta(a)} \int_{a_{cr}}^a dy e^{\Theta(y)} \times \\ \times \left( 3k^2 \Omega f^s - \frac{d}{dy} \left( \frac{f^s}{y} \right) \right) (D_v \delta n_{\vec{k}}), \end{aligned} \quad (45)$$

где  $\Theta(a) = \int_{a_{cr}}^a dy \frac{\lambda + D_{cl}(y)k^2}{A^s(y)}$  — интегрирующий

множитель ( $a_{cr} = 2\sigma_0 \Omega / k_B T \ln(\Delta_v + 1)$  — критический радиус кластера).

Подставляя (41) в (49), приходим следующему дисперсионному уравнению:

$$\begin{aligned} k^2 + \rho_d = -4\pi \int_0^\infty da \frac{a^2}{e^{\Theta(a)}} \times \\ \times \int_{a_{cr}}^a dy \frac{(\lambda + D_{cl} k^2) f^s e^{\Theta(y)}}{y A^s(y)} + \\ + 12\pi k^2 \int_0^\infty da \frac{a^2}{e^{\Theta(a)}} \int_{a_{cr}}^a dy f^s e^{\Theta(a)}. \end{aligned} \quad (46)$$

Оценивая приближенно интегралы в (46), и учитывая, что стационарная функция распределения кластеров по размерам является  $\delta$ -функцией  $f^s(a) = N_{cl} \delta(a - a_{cr})$ , получаем:

$$\begin{aligned} \lambda(k) = -D_{cl} k^2 + m_v D_v \left( 1 - \frac{\rho_s}{k^2 + \rho_{tot}} \right), \\ m_v = \frac{2\sigma_\kappa \Omega^2 n_\infty}{k_B T a_{cr}^3}, \rho_s = 4\pi N_{cl} a_{cr}. \end{aligned} \quad (47)$$

Из (47) следует, что при

$$\Delta_v > \Delta_{cr} = \Delta_0 \left( k_B T 4\pi N_{cl} D_{cl} / 2\sigma_\kappa \Omega^2 n_\infty D_v \right)^{1/4}$$

или

$$\Pi_D = \frac{D_v}{D_{cl}} > \Pi_{D^*} = 4\pi N_{cl} \frac{a_{cr}^4 k_B T}{2\sigma_\kappa \Omega^2 n_\infty}. \quad (48)$$

однородное состояние неустойчиво: существует интервал значений волнового вектора  $k_{1cr}^2 < k^2 < k_{2cr}^2$ , где  $k_{1cr}^2, k_{2cr}^2$  — корни уравнения  $\lambda(k^2) = 0$ , для которого инкремент неустойчивости  $\lambda(k^2) > 0$ .

Следовательно, кластеры ТД должны быть менее подвижными, чем сами ТД. Только в этом случае в процессе кластеризации ТД может произойти самоорганизация, которая приведет в конечном итоге к формированию пространственно неоднородных структур — сверхструктур кластеров, а также ТД.

Нетрудно заметить, что в интервале  $(k_{1cr}, k_{2cr})$  зависимость  $\lambda(k^2)$  при малых  $k$  возрастает, при  $k = k_m$  достигает максимума, а при  $k > k_m$  уменьшается.

Для максимальных значений инкремента и волнового числа имеем:

$$\lambda_m = D_v m_v - D_{cl} \left( \sqrt{\rho_s m_v \Pi_D} - \rho_d - \rho_s \right) - \sqrt{\rho_s m_v D_{cl} D_v}, \quad k_m^2 = \sqrt{\rho_s m_v \Pi_D} - \rho_s - \rho_d.$$

Нетрудно заметить, что наличие максимума инкремента неустойчивости обусловлено диффузионной подвижностью кластеров в пространстве. Величина этого максимума в основном определяется температурой  $T$  и пересыщением  $\Delta_v$  кристалла. В области низких температур она возрастает, при  $T=T_{\max}$  достигает максимума, а при  $T>T_{\max}$  уменьшается. А с уменьшением  $\Delta_v$ , величина  $\lambda_m$  увеличивается. Обратное значение  $\lambda_m$ , определяет время релаксации неоднородных флуктуаций, которое на несколько порядков превышает характерное время установления однородного распределения V-кластеров.

Таким образом, при выполнении определенных выше критических условий в ансамбле хаотически распределенных V-кластеров возможен ФП в неоднородное состояние. Причина возникновения такого состояния связана с тем, что благодаря пространственному диффузионному перемещению V-кластеров зависимость  $\lambda(k^2)$  приобретает вид кривой, имеющий резкий максимум. В системе первоначально хаотически распределенных кластеров на фоне однородных флуктуаций возникают неоднородные флуктуации с волновыми векторами  $\sim \vec{k}_m$ , и нарастающие с максимальной скоростью  $\propto \lambda_m$ . При этом скорость нарастания неоднородных флуктуаций значительно превышает скорость роста однородных флуктуаций. В результате в среде формируется пространственно-периодическая структура из кластеров с характерным волновым числом  $k_m \approx |\vec{k}_m|$ .

Для периода возникшей сверхструктуры имеем

$$d_L = \frac{2\pi}{k_m} = \frac{2\pi}{\left(\sqrt{\rho_s m_v \Pi_D} - \rho_{tot}\right)^{1/2}}. \quad (49)$$

### *2.3. Обсуждение результатов и сравнение с экспериментом*

Таким образом, проведенный анализ показал, что процесс формирования в облучаемых конденсированных средах сверхрешеток кластеров ТД носит стадийный характер. Если на начальной стадии формирования сверхструктур, кластеры распре-

делены хаотически и решетка отсутствует, то когда пересыщение по ТД (или концентрации ТД, определяемая внешним потоком энергии) превышает некоторое критическое значение  $\Delta_{cr}$ , в системе происходит кинетический ФП: однородное распределение кластеров переходит в неоднородное, представляющее собой периодическую структуру с нанометровым масштабом, определяемым формулой (49). Период сверхструктуры определяется стационарной концентрацией ТД и их коэффициентом диффузии.

При характерных значениях констант  $N_{cl} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^3$  [10],  $\Delta_v = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $a_{cr} = 10 \text{ нм}$ ,  $T = 700^\circ \text{C}$  характерное время развития неустойчивости составляет  $\tau_n = 10 \text{ с}$ , то есть возникновение сверхструктур кластеров возможно при действии непрерывных потоков энергии, в частности, непрерывных лазеров.

Как следует из проведенного анализа, теоретическая модель самоорганизации V-кластеров в результате диффузионной неустойчивости, должна включать в себя взаимосвязанную кинетику растущих кластеров и ТД. Данная модель учитывает все основные процессы, происходящие в процессе облучения: генерацию ТД, испарение и рост кластеров, диффузионную подвижность кластеров в координатном пространстве.

Развитие неустойчивости может привести к возникновению пространственно-упорядоченных структур из кластеров, если скорость развития неоднородных флуктуаций выше, чем скорость развития однородных флуктуаций.

Анализ полученных дисперсионных зависимостей неустойчивости позволяет сделать следующие выводы. Коротковолновые флуктуации растут достаточно быстро. Скорость нарастания неоднородностей наиболее значительные изменения испытывает для волновых чисел из интервала  $2 \cdot 10^5 < k < 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ . Однако рассматриваемая модель не может описать развитие флуктуаций с волновыми числами  $k \gg 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ , ввиду неприменимости понятий концентрации ТД, градиентов их концентрации и т. п. на таких пространственных масштабах. Для возмущений с волновыми числами  $k \ll 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ , скорость роста неоднородностей незначительна и эти возмущения не развиваются.

При возникновении сверхрешетки кластеров, в ансамбле дефектов, на фоне множества растущих мод, выделяется единственная мода. Критическая величина длины волны данной моды, характеризуется максимумом дисперсионной кривой  $\lambda(k)$ , соответствующим наибольшей скорости нарастания неоднородных возмущений. Характерные значения этого максимума находятся в диапазоне длин волн из

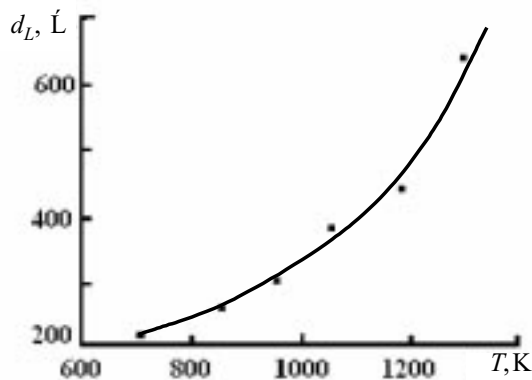


Рис 5. Зависимость периода ( $d_L$ ) сверхрешетки V-кластеров от температуры в молибдене. Точки эксперимент, сплошная кривая — теория.

интервала  $10 \text{ нм} < \Lambda_b < 200 \text{ нм}$ . Дальнейшее развитие кластеров может привести к образованию пространственно-периодических кластерных наноструктур. Формирование таких неоднородных структур не связано с воздействием внешних факторов (с их неоднородностью) и начальных условий, а определяется внутренними динамическими нелинейностями в ансамбле растущих кластеров, то есть является процессом самоорганизации.

Рассмотренная в данной работе модель пространственной самоорганизации кластеров позволяет объяснить ряд экспериментальных результатов, среди которых важное место занимает зависимость периода ( $d_L$ ) сверхрешетки кластеров от температуры среды. На рис.5 приведены теоретические и экспериментальные зависимости периода  $d_L(T)$  сверхрешетки V-кластеров в молибдене, облученном быстрыми нейтронами потоком  $10^{22}$  нейтронов/см<sup>2</sup>. В качестве параметров молибдена были использованы следующие параметры  $N_{cl}=5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $\rho_d=10^{10} \text{ см}^{-2}$ ,  $E_f=1,3 \text{ эВ}$ ,  $E_m=2,0 \text{ эВ}$ ,  $D_{v0}=10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_{vn\infty} = D_{v0}N_0 \exp\left(-\left(E_f + E_m\right)/k_B T\right)$ . Из рис.5 видно, что теоретическая зависимость (сплошная кривая) рассчитанная по формуле (49) хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью (точки) полученной в работе [26]. Полученное хорошее соответствие дает основания полагать, что предложенный в данной работе механизм формирования сверхрешеток кластеров ТД является доминирующим и адекватно описывает ее основные свойства.

### 3. Заключение

Таким образом, аналитически исследованы нестационарные процессы нуклеации и эволюции ансамбля кластеров ТД в конденсированной среде, пересыщенной ТД. Для произвольных видов свободной энергии образования кластеров и коэффициента их диффузии, найдены аналитические выражения для нестационарной ФР-кластеров ТД по размерам и для их потока в пространстве размеров, справедливые для условий постоянного пересыщения среды по ТД и широкого спектра размеров кластеров. Определены основные характеристики процесса кластеризации однокомпонентного “газа” V-дефектов: длительность начального этапа, характерное и полное времена кластеризации, а также максимальные число и размер V-кластеров.

Заметим, что при аналитическом моделировании эволюции ансамбля кластеров мы использовали нестационарное дифференциальное диффузионное уравнение (типа УФП) для ФР кластеров по размерам. Это справедливо для макроскопических кластеров, число мономеров (атомов, молекул, точечных дефектов) в которых значительно превышает единицу. Возникновение и развитие кластеров, состоящих из небольшого числа мономеров, в рамках диффузионной теории описать невозможно. Между тем ФР малых кластеров и отвечающие ей процессы при определенных условиях могут существенно повлиять на весь последующий ход развития фазового перехода. Динамика образования и роста кластеров на ранней стадии ФП должна описываться на основе системы уравнений баланса для числа кластеров. В принципе изложенный в работе аналитический подход позволяет вычислить ФР и потоки для кластеров произвольных размеров, в том числе малых. Лимитирующим фактором здесь является отсутствие надежных данных для скоростей переходов в пространстве размеров кластеров.

Возникновение пространственно-упорядоченных структур кластеров ТД в первоначально неупорядоченной системе в условиях высоких пересыщений связано с самосогласованной динамикой ТД и их кластеров как целого, и является ярким примером синергетического поведения конденсированных сред под облучением. В рамках традиционных терминологий синергетики, V-кластеры можно рассматривать как активаторы. Относительно кластеров осуществляется положительная обратная связь, приводящая к нарастанию флуктуаций их концентрации. Процесс нарастания активатора контролируется ТД (ингибитором), по которым

осуществляется отрицательная обратная связь. Потеря устойчивости однородного состояния ансамбля ТД и их кластеров происходит, если  $D_{cl} \ll D_v$ , и ингибитор не может эффективно подавлять локальные флуктуации активатора.

Многочисленными наблюдениями установлено [10,12], что созданные в процессе внешних воздействий кластеры ТД первоначально располагаются хаотически, и только по прошествии большого промежутка времени начинается их пространственное упорядочение. Исходное однородное распределение кластеров, описываемое системой уравнений (38) и (39), обладает наивысшей симметрией. Первичная бифуркация квазистационарного решения обуславливает образование сверхрешеток кластеров, которое представляет собой состояние с пониженной симметрией. Рассмотрение формирования сверхрешетки кластеров как стадийного процесса самоорганизации открытой неупорядоченной нелинейной динамической системы в условиях, значительно удаленных от термодинамического равновесия, позволило получить параметр структуры, его зависимости от параметров среды и качачки, хорошо согласующиеся с экспериментом.

*Автор выражает благодарность В.Я. Панченко и Л.А.Шелепину за обсуждение результатов работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Международного научного фонда Дж. Сороса.*

## Литература

1. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ, 1942, т.12, с.525 – 531.
2. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика (М., Наука, 1979), 527с.
3. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. (М., Наука, 1986), 205 с
4. Katz J.L., Donohue M.D. // Adv. Chem. Phys., 1979, v. 40, p. 137-145
5. Abragam F.E. // J. Chem. Phys., 1969, v.51, p. 1632-1636.
6. Ryazanov A.I., Sidorenko A.D. // Rad. Effects, 1984, N81, p.84-100.
7. Михайлова Ю.В., Максимов Л.А. // ЖЭТФ, 1970, т. 59, в.10, с. 1368 – 1377.
8. Shul H, Turner P.A. // J Appl. Phys.,1973, v. 44, N 11, p. 4891- 4896.
9. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах (М., Наука, 1975), 256 с.
10. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Ожигов Л.С. и др.// Некоторые проблемы физики радиационных повреждений материалов (Киев, Наукова Думка, 1979), 240 с.
11. Сугаков В.И. // Вопр. атом, науки и техники. Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедения, 1981, вып. 2(16), с.71 - 72.
12. Rudko V.N., Sugakov V.I. // Phys. status solidi (b), 1983, v.126, p.703 - 712.
13. Evans J.H. // Nature, 1971, v. 229, N 5283, p.303-305.
14. Krishan K. // Philos. Mag. A, 1982, v.35, N 3, p.301-317.
15. Сугаков В.И. // Препринт ИТФ 84-70р, Киев, 1984,
16. Решетняк С.А., Шелепин Л.А. Квазистационарные распределения в кинетике (М., Автор, 1996), 296 с.
17. Хакен Г., Синергетика (М., Мир, 1985)
18. Алиева М.А., Емельянов В.И., Мирзоев Ф.Х., Шелепин Л.А. // Краткие сообщ по физике ФИАН, 1988, №10, с.43 - 45.
19. Мирзоев Ф.Х., Фетисов Е.П., Шелепин Л.А. // Труды ФИАН, 1987, т. 177, с. 99 - 120.
20. Мирзоев Ф.Х., Фетисов Е.П., Шелепин Л.А. // Металлофизика, 1986, т.8, №4, с. 86-90
21. Слезов В.В. // ФТТ, 1967, т.9, в. 12, с. 3448 – 3455.
22. Максимов Л.А., Рязанов А.И. // ЖЭТФ, 1980, т. 79, № 6, с. 2311 - 2327.
23. Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах (М., Металлургия, 1971), 344 с.
24. МирзоевФ.Х., Панченко В.Я., Шелепин Л.А. // Успехи физических наук, 1996, т.166, №1, с. 3-33
25. МирзоевФ.Х., Фетисов Е.П., Шелепин Л.А. // Письма в ЖТФ, 1986, т.12, вып.24, с. 1489-1493
26. Sikka V.K., Moteff J. // J. Nucl. Mater., 1974, v.54, N 2, p. 325 - 335.