

*Посвящается памяти моего отца — проф. Игоря Евгеньевича Таланина
(22.XII.1952—02.I.2022)*

Высокотемпературная преципитация примесей в металлах

© В.И. Таланин, И.Е. Таланин

Запорожье, Украина

E-mail: v.i.talanin@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2022 г.

В окончательной редакции 29 мая 2022 г.

Принята к публикации 7 июня 2022 г.

С использованием двух альтернативных подходов к описанию дефектной структуры бездислокационных монокристаллов меди (классической теории зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах, а также модели Власова для твердых тел) показано, что высокотемпературная преципитация примесей происходит при охлаждении растущего кристалла. Высокотемпературная преципитация примесей может привести к дальнейшему развитию дефектной структуры кристалла за счет образования дислокационных петель, микропустот (или микропор), дислокаций и т. д.

Ключевые слова: бездислокационные монокристаллы меди, преципитация примесей, точечные дефекты, диффузионная модель дефектообразования, модель Власова для твердых тел.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53086.388

1. Введение

Недавно в ряде работ мы создали диффузионную модель дефектообразования в бездислокационных монокристаллах кремния и германия [1–3]. Эта модель может использоваться для описания поведения структурных несовершенств как в процессе роста кристалла, так и в процессе создания приборных структур.

Диффузионная модель дефектообразования базируется на модели высокотемпературной преципитации примесей. Преципитаты, образующиеся вблизи фронта кристаллизации, ответственны за образование дефектной структуры кристалла. В процессе охлаждения кристалла в зависимости от различных тепловых условий роста они трансформируются и могут образовывать микропоры и дислокационные петли [1]. Термические и радиационные обработки кристаллов при создании приборных структур вызывают трансформацию дислокационных петель в дислокации, дефекты упаковки и т. п. [4]. Теоретическое рассмотрение диффузионной модели основывалось на двух теориях дефектообразования в твердых телах. Эти две теории (классическая [5,6] и вероятностная [7]) базировались на совершенно разных физических принципах. Несмотря на это, они привели к полностью идентичным результатам и подтвердили тот факт, что высокотемпературная преципитация является первичной при создании дефектной структуры в кристаллах кремния и германия [3,8]. Мы сделали предположение, что высокотемпературная преципитация находится в центре дефектообразования в кристаллах различных типов. Это предположение в первую очередь

касается высокотемпературной преципитации в кристаллах металлов. Необходимо заметить, что вопросы преципитации примесей в металлах и металлических сплавах активно изучаются [см., например, 9–11]. В работе [12] рассматривается легирование сплава Cu-Ni-Si хромом, железом, алюминием и марганцем с дальнейшим проведением вычислительного эксперимента. Авторы рассматривали случаи попарного смешения всех элементов для исследования влияния примесей на электропроводность и прочность матрицы. Насыщение расплава меди кислородом и синтезирование карбида хрома для исследования влияния карбида хрома и кислорода на механические свойства матрицы изучалось в работе [13]. Важность указанных работ в свете преследуемых ими целей безусловна. Однако не меньшую важность представляет знание исходной дефектной структуры матрицы, образующейся в начальный момент кристаллизации выращиваемого кристалла. Любые последующие воздействия на кристаллы, в частности легирование, приводит к образованию дополнительных преципитатов, то есть структурных несовершенств. При изучении их влияния на свойства матрицы важно учитывать их взаимодействие с уже существующей дефектной структурой. Образно можно сказать, что основной проблемой теории преципитации, как таковой, является недостаточное внимание ряда авторов к первичной — исходной — дефектной структуре основного материала и исследование только вторичной дефектной структуры, введенной посредством дополнительных обработок. Применительно к полупроводниковым материалам до нашей серии работ рядом авторов вовсе отрицался факт

высокотемпературной преципитации. Тем не менее, в кристаллах с ковалентной связью исходной дефектной структурой были именно высокотемпературные преципитаты, образовавшиеся в начальный момент времени кристаллизации после выращивания кристалла, то есть в отсутствие каких-либо дополнительных внешних воздействий. Таким образом, целью настоящей статьи является показ возможности высокотемпературной преципитации в металлах с использованием классического и вероятностного подходов, для чего необходимо показать возможность создания устойчивых примесных комплексов при высоких температурах. Эта задача актуальна как с точки зрения необходимости учета исходной дефектной структуры матрицы при ее взаимодействии с вторичной дефектной структурой, так и с точки зрения установления тождества дефектообразования в кристаллах с ковалентной и металлической связями.

2. Классический подход

В классическом подходе вводится понятие кристаллической решетки. Предполагается, что атомы расположены в узлах кристаллической решетки и их совокупность является целым числом. В этом случае механическое описание поведения частиц и понятие вероятности не противоречат друг другу [5]. Борновская теория кристаллов привела, в частности, к созданию классической теории зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах [6]. Диффузионная модель, созданная на основе этой классической теории, позволяет описать формирование и развитие (трансформацию) дефектной структуры твердого тела как в процессе его роста, так и в результате различных технологических воздействий [1].

Кристаллическая структура металлов по сравнению с полупроводниками имеет свои особенности. Если полупроводники (напр., кремний и германий) имеют рыхлую кристаллическую структуру, то металлы отличаются наличием более плотной упаковки атомов. Следовательно, в полупроводниках возможно сосуществование обоих типов собственных точечных дефектов (вакансий и собственных межузельных атомов (СМА)) в сравнимых концентрациях. Однако поскольку энергия образования вакансий в плотнейших упаковках металлов в несколько раз меньше энергии образования СМА, образование СМА затруднено, а вакансии являются основными точечными дефектами.

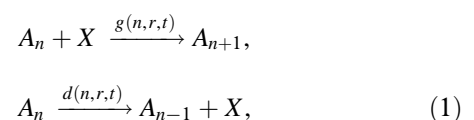
Когда кристаллы растут из расплава, образуются дислокации. Концентрация и распределение дислокаций определяются тепловыми условиями роста кристаллов. Возможны различные механизмы их образования. Однако в процессе роста кристаллов основным является механизм пластической деформации, вызванный термическими напряжениями. Независимо от источника напряжений σ , их возникновение вызывает упругую деформацию $\varepsilon = \sigma/E$, где E — модуль упругости. Если эти

напряжения превышают определенное значение предела текучести, то происходит пластическая деформация, сопровождающаяся образованием дислокаций. Вблизи температуры плавления предел текучести металлов близок к нулю, что способствует значительно более легкому образованию дислокаций по сравнению с ковалентными кристаллами. Это приводит к большим трудностям при выращивании бездислокационных монокристаллов металлов.

Было показано, что использование в методе Чохральского узкой перетяжки и системы экранирующих устройств, приводит к значительному уменьшению осевого и радиального температурных градиентов [14]. Авторы показали, что термические напряжения можно снизить до уровня недостаточного для образования дислокаций. На основании этого были получены крупные (диаметром 6–8 мм и длиной 60 мм) бездислокационные монокристаллы меди. Ранее аналогичные результаты были получены в работах [15–17] и сделан вывод о гетерогенном механизме образования дислокаций.

Рассмотрим гипотетический бездислокационный монокристалл меди. Концентрации всех точечных дефектов на фронте кристаллизации находятся в равновесии. Различия в концентрациях вакансий и СМА вблизи фронта кристаллизации позволяют учитывать в расчетах только одну (вакансионную) ветвь дефектообразования, в отличие от ковалентных кристаллов. При охлаждении кристалла после прохождения диффузионной зоны возникает избыточная (неравновесная) концентрация вакансий. Исчезновение избыточных вакансий происходит на стоках, роль которых в этом процессе играют различные примеси. Образование комплексов между собственными точечными дефектами и примесями определяется, с одной стороны, тем, что те и другие являются источниками внутренних напряжений в решетке (упругое взаимодействие), а с другой стороны, кулоновским взаимодействием между ними (если дефекты и примеси присутствуют в заряженном состоянии). Будем учитывать только упругое взаимодействие и примесь кислорода, всегда присутствующую в кристаллах.

Рассмотрим подход на основе систем взаимосвязанных дискретных дифференциальных уравнений квазихимических реакций для описания начальных стадий образования зародышей новых фаз и аналогичной системы континуальных дифференциальных уравнений типа Фоккера–Планка. Образование преципитатов можно представить как реакцию, которая состоит из случайных процессов присоединения и отсоединения частиц X ,



где A_n — кластер A , состоящий из n частиц X ; $g(n, r, t)$ — скорость роста кластера A_n ; $d(n, r, t)$ — скорость распада кластера A_n . Концентрация кластеров A_n в точке r определяется функцией $f(n, r, t)$. Тогда

изменение этой функции во времени есть система дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial f(n, r, t)}{\partial t} = J(n, r, t) - J(n + 1, r, t), \quad (n=2, 3, \dots, n_{\max})$$

$$J(n, r, t) = g(n - 1, r, t)f(n - 1, r, t) - d(n, r, t)f(n, r, t). \quad (2)$$

Сохранение числа частиц есть

$$\frac{\partial f(1, r, t)}{\partial t} = -J(2, r, t) - \sum_{n=2}^{n_{\max}} J(n, r, t), \quad (3)$$

где n_{\max} — максимальное число частиц X , содержащееся в кластере A .

Систему дискретных уравнений можно представить континуальным дифференциальным уравнением в частных производных (уравнением Фоккера–Планка) [18]:

$$\frac{\partial f(n, r, t)}{\partial t} = -\frac{\partial I(n, r, t)}{\partial n}. \quad (4)$$

При этом

$$I(n, r, t) = Af - B \frac{\partial f}{\partial n}, \quad (5)$$

$$A = g - d - \frac{\partial B}{\partial n}, \quad B = \frac{g + d}{2}. \quad (6)$$

Сшивание (2) и (4) происходит при $n = n_{\min}$, тогда закон сохранения частиц (3)

$$\frac{\partial f(1, r, t)}{\partial t} = -J(2, r, t) - \sum_{n=2}^{n_{\min}-1} J(n, r, t) - \int_{n_{\min}}^{n_{\max}} I(n, r, t)dn. \quad (7)$$

Система уравнений (2)–(7) позволяет в рамках единой модели рассматривать процессы зародышеобразования и последующего роста кластеров. Для упрощения расчетов рассмотрим случай тонкой плоскопараллельной кристаллической пластинки большого диаметра, когда условия в плоскости, параллельной поверхности кристалла, можно считать однородными и рассматривать диффузию только вдоль нормали к поверхности (ось координат z), массовый баланс точечных дефектов в кристалле описывается системой уравнений диффузии для атомов кислорода и вакансий

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_O}{\partial t} &= D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 C_O^{Cu_2O}}{\partial t}, \\ \frac{\partial C_v}{\partial t} &= D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial z^2} - \frac{\partial C_v^{Cu_2O}}{\partial t}, \end{aligned} \quad (8)$$

где C_v, C_O — концентрации вакансий и кислорода в кристалле, соответственно; D_v, D_O — коэффициенты диффузии вакансий и кислорода, соответственно; $C_v^{Cu_2O}, C_O^{Cu_2O}$ — концентрации вакансий и кислорода в преципитатах.

Систему взаимосвязанных уравнений Фоккера–Планка можно преобразовать к безразмерному виду

$$\frac{\partial \tilde{f}_{Cu_2O}}{\partial \tau} = -\frac{\partial I_{Cu_2O}}{\partial \tilde{v}_O}. \quad (9)$$

Нормированные размеры преципитатов определены в уравнении (9) как $\tilde{v}_O = n_O/n_O^{cr,0}$, где n_O^{cr} — нормировочный критический размер преципитатов. Критическая скорость роста преципитатов $g_{Cu_2O}^0 = N_O^0 \nu_O \times \exp(-G_{act}^{Cu_2O}/kT)$, где $N_O^0 = 4\pi(r_O^{cr,0})^2 \delta_{Cu_2O} C_O^{eq}$ — количество частиц в окрестности преципитата с критическими размерами.

Функция распределения преципитатов по размерам в уравнении (9) нормирована на исходные концентрации центров зародышеобразования $\tilde{f}_{Cu_2O} = f_{Cu_2O}/f_{Cu_2O}^0$. Потоки частиц в правой части уравнения (9) есть

$$A_{Cu_2O} = (\tilde{g}_{Cu_2O} - \tilde{d}_{Cu_2O})n_O^{cr,0} - \partial B_{Cu_2O}/\partial \tilde{v}_O,$$

где для нормированных кинетических коэффициентов использованы обозначения

$$A_{Cu_2O} = (\tilde{g}_{Cu_2O} - \tilde{d}_{Cu_2O})n_O^{cr,0} - \partial B_{Cu_2O}/\partial \tilde{v}_O,$$

$$B_{Cu_2O} = (\tilde{g}_{Cu_2O} + \tilde{d}_{Cu_2O})/2;$$

$$\tilde{g}_{Cu_2O} = g_{Cu_2O}/g_{Cu_2O}^0; \quad \tilde{d}_{Cu_2O} = d_{Cu_2O}/g_{Cu_2O}^0.$$

Критический размер преципитатов можно определить в соответствии с [19]:

$$r_O^{cr} = \frac{2\sigma u V_p}{kT \ln(S_O S_V^{\gamma_v}) - 6\mu \delta \epsilon u V_p}, \quad (10)$$

где $S_O = C_O/C_O^{eq}$; $S_V = C_V/C_V^{eq}$ — пересыщения соответственно атомов кислорода и вакансий; σ — плотность поверхностной энергии интерфейса между преципитатом и матрицей; μ — модуль сдвига меди; δ и ϵ — линейная и объемная деформации несоответствия преципитата и матрицы; γ_v — доля вакансий, приходящаяся на один присоединенный к преципитату атом примеси; V_p — объем молекулы преципитата; $u = (1 + \gamma_v x + \gamma_v x)^{-1} \left(\frac{1+\epsilon}{1+\delta}\right)^3$. Количество атомов примеси в сжатых преципитатах с радиусами r_O определяется как

$$n_O = \frac{4\pi r_O^3 (1 + \gamma_v x) \left(\frac{1+\delta}{1+\epsilon}\right)^3}{3V_p}, \quad (11)$$

где x — доля атомов примеси, приходящаяся на один собственный дефект; $x \leq 2$, $\gamma_v \leq 0.5$.

В расчетах использовались следующие данные: $V_p = 7.4 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$ (Cu_2O); $\sigma = 150 \text{ erg/cm}^2$ (Cu_2O); $\mu = 4.8 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$; $\delta = 0.3$; $\epsilon = 0.15$; $\gamma_i = 0.4$; $\gamma_v = 0.1$; $x = 1.5$; $\delta_{Cu_2O} = 0.3615 \text{ nm}$; $C_O^{eq} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; $D_O = 1.14 \cdot 10^{-6} \exp(-62500/RT) \text{ m}^2/\text{s}$; $D_v = 0.13 \exp(-\frac{2.05}{kT})$ [20–23].

Алгоритм решения задачи моделирования роста и растворения кислородных преципитатов за счет взаимодействия точечных дефектов в процессе охлаждения

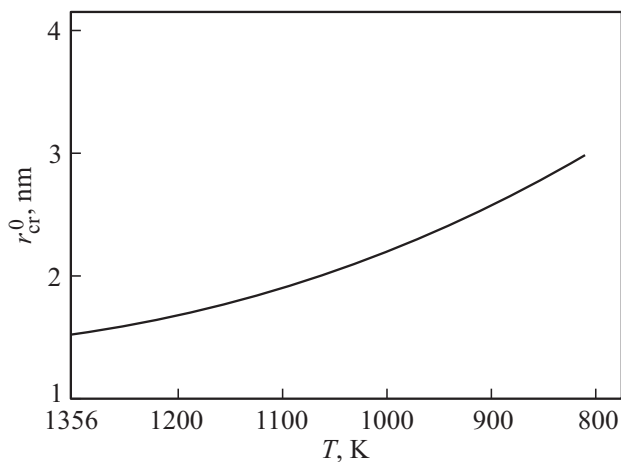


Рис. 1. Зависимость критического радиуса precipитата кислорода от температуры при охлаждении кристалла после выращивания.

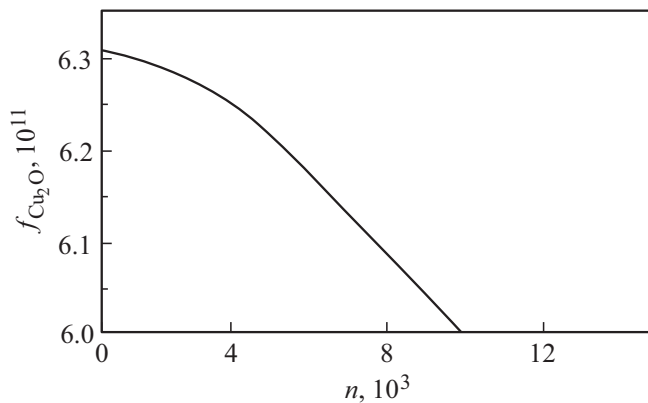


Рис. 2. Функция распределения по размерам precipитатов кислорода $f_{\text{Cu}_2\text{O}}(n)$ при охлаждении кристалла после выращивания.

кристалла от температуры кристаллизации основан на применении монотонной явной разностной схемы первого порядка точности для уравнений Фоккера–Планка (9).

На рис. 1 представлены зависимости критического радиуса precipитатов кислорода. Вблизи фронта кристаллизации (при $T = 1357$ К), размер критического зародыша кислородного precipитата составляет 0.15 нм. Минимальные значения $n_{\text{O}}^{\text{cr}} = n_{\text{O}}^{\text{cr},0} \approx 311$ достигаются в начальном состоянии при $T = 1357$ К и увеличиваются с понижением температуры. Увеличение критического радиуса precipитатов в процессе охлаждения кристалла приводит к снижению их скорости роста и соответственно снижению скорости precipitation.

На рис. 2 показано моделирование кинетики precipitation при охлаждении растущего кристалла по экспоненциальному закону в температурном интервале от 1357 до 1403 К. Предполагается, что концентрация центров зародышеобразования для precipитатов кислорода составляет $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

3. Вероятностный подход

В модели Власова периодическая структура кристаллов не является следствием ограничений на свободу движения атомов через кристалл, а обусловлена спецификой статистических законов движения частиц, сопоставляющих периодическую структуру со свободой движения атомов, вследствие чего вероятность встречи атома в междоузлиях всегда отлична от нуля [7,24]. Модель основана на решении кинетического уравнения Власова, представляющего собой систему уравнений, описывающую эволюцию континуума частиц с парным потенциалом взаимодействия [25]. Решение этого уравнения при определенных условиях приводит к описанию идеальной периодической структуры кристалла [24].

В основу модели Власова положены следующие основные физические положения [24]: 1) отказ от принципа пространственной и скоростной локализации частиц (в терминах классической механики), имеющий место независимо от силовых взаимодействий; 2) введение силовых взаимодействий по аналогии с классической механикой, но с учетом нового принципа нелокализации частиц; 3) поведение каждой частицы системы описывается с помощью f -функции, расширенной в фазовом пространстве. При таком подходе объединяются представления о непрерывности и корпускулярности, поскольку исходный способ описания движения частицы связан с расширенной функцией, а точечный характер частицы проявляется только в частном случае [26].

В общем случае уравнение Власова описывает эволюцию функции распределения $f(x, v, t)$ континуума взаимодействующих частиц в евклидовом пространстве по скорости vv и координате x в момент времени t . Оно имеет форму

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left(\frac{\partial f}{\partial x}, v \right) + \left(\frac{\partial f}{\partial v}, F \right) = 0,$$

$$F = -\frac{\partial}{\partial x} \int K(x, y) f(y, v, t) dv dy, \quad (12)$$

где K — арный потенциал взаимодействия, который в реальных задачах зависит от расстояния $|x - y|$, а F — суммарная сила, с которой все частицы действуют на одну из них, находящуюся в момент времени t в точке x [25]. Для выделения типов взаимодействий обычно говорят о системах уравнений Власова (уравнения Власова–Пуассона, Власова–Максвелла, Власова–Эйнштейна и Власова–Янга–Миллса [26]).

Для описания стационарных свойств кристалла используется понятие плотности распределения частиц $\rho(r) = \int f(r, v) dv$. Молекулярное поле определяется не точными, а только вероятными положениями атомов, что выражается потенциальной функцией, содержащей плотность вероятности частиц с учетом температурного распределения частиц [24]. Выбор потенциала парного взаимодействия зависит от рассматриваемой задачи. Тогда в основе нелокальной модели кристалла лежат сле-

дующие нелинейные уравнения, позволяющие рассчитать молекулярный потенциал и плотность расположения частиц в условиях температурного равновесия [24]:

$$V(r) = \lambda kT \int_{-\infty}^{\infty} K_{1,2}(r) \exp\left(-\frac{K_{1,2}(r)}{kT}\right) dr$$

$$\rho(r) = \lambda kT \exp\left(-\frac{K_{1,2}(r)}{kT}\right), \quad (13)$$

где k — постоянная Больцмана; $K_{1,2}$ — потенциал парного взаимодействия; λ — некоторое характеристическое число. Исходные уравнения представляют собой уравнения для двух частиц в стационарных условиях ($\frac{\partial}{\partial t} = 0$) [7]. Здесь под характеристическим числом понимаются такие значения некоторого параметра λ , для которых уравнения (13) имеют решения, отличные от тривиальных [7]. Если принять за начало координат положение одной из частиц, то можно определить $\rho(0) = \lambda kT$ [7]. Нахождение характеристических чисел в модели Власова для твердых тел является важнейшей задачей.

Характеристическое число λ можно определить из основного критерия существования кристаллического состояния, а условие кристаллизации можно записать следующим образом:

$$\frac{4\pi N}{kT_m} \int_0^{\infty} K_{1,2}^*(\rho) \rho^2 d\rho = 1, \quad (14)$$

где N — количество частиц; T_m — температура плавления (кристаллизации); $K_{1,2}^* = -K_{1,2}$ [7].

Разработанная нами диффузионная модель дефектообразования в ковалентных кристаллах основана на взаимодействии „примесь + собственный точечный дефект“ при охлаждении кристалла. Мы назвали этот процесс „высокотемпературной преципитацией“. Она связывает рост кристаллов с последующей термообработкой [1]. Классический подход для металлических кристаллов показывает, что в таких кристаллах также имеет место высокотемпературная преципитация. Рассмотрим теперь возможность образования комплексов „примесь + собственный точечный дефект“ вблизи фронта кристаллизации с использованием модели Власова.

Для этого оценим возможность образования устойчивых комплексов и эволюцию плотности их распределения в зависимости от температуры зародышеобразования в интервале температур от $T_m = 1357$ К до $T = 300$ К. Используя классический подход, было определено, что образование комплексов „медь + кислород“ происходит в этом интервале температур. Следовательно, процесс преципитации (зарождение, рост и коалесценция частиц второй фазы) происходит во всем диапазоне температур охлаждения ($T \sim 1357-300$ К) после выращивания.

Межатомный потенциал дает информацию о взаимодействии между атомами меди и кислорода, а также

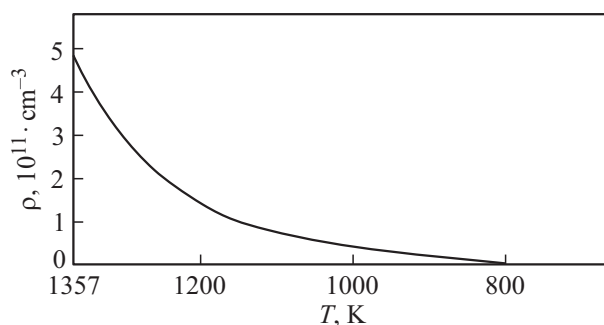


Рис. 3. Температурная зависимость плотности распределения комплексов „медь + кислород“.

определяет их свойства. Обычно рассматриваются модельные потенциалы с небольшим числом параметров. Это связано с тем, что на основе квантово-механических расчетов получаются функции с большим числом параметров, что усложняет их аналитическое рассмотрение. Существуют различные подходы к расчету межатомных потенциалов для материалов с металлическими связями. Не останавливаясь на их анализе, укажем на модифицированный метод встроенного атома (modified embedded-atom method, MEAM), который часто используется для чистых металлов. Используя этот метод для системы „медь + кислород“, было получено значение $K_{\min} = 0.78$ eV [27].

Для определения характеристических чисел комплексов „медь + кислород“ (λ), используем уравнение (14) с числом частиц в комплексе $N = 2$ и $K(\rho) = kT(1 - e^{-\frac{K_{1,2}}{kT}})$ [7]. Расчет дал следующие значения $\lambda = 3.319 \cdot 10^3$ eV. Исходя из того, что минимумы межатомных потенциалов соответствуют устойчивому равновесному расположению атомов в медно-кислородных комплексах, можно определить плотность распределения комплексов в зависимости от температуры охлаждения кристалла $\rho(T) = \lambda kT \exp(-\frac{K_{\min}}{kT})$. Эволюция плотности распределения при охлаждении растущего кристалла показана на рис. 3. В этом вычислительном эксперименте предполагалось, что концентрации зародышей для комплексов углерода и кислорода составляют $\sim 10^{12}$ см⁻³.

4. Предварительная (краткая) дискуссия

Основываясь на расчетных результатах, можно сказать, что высокотемпературная преципитация представляет собой процесс, характерный как для материалов с ковалентными связями, так и для кристаллов металлов. Высокотемпературная преципитация может вызвать дальнейшее образование дефектов, особенно в сверхчистых материалах. В этих кристаллах она отвечает за образование вторичных структурных несовершенств, таких как дислокационные петли, микропоры, дислокации и др.

Легкость образования дислокаций в металлах приводит к маскировке высокотемпературной преципитации. Несмотря на это, два независимых альтернативных подхода в физике твердого тела подтверждают реальность существования высокотемпературной преципитации.

Сложность теоретических расчетов связана с отсутствием или недостатком параметров. Это приводит к некоторой неточности расчетов, которая может быть устранена дальнейшими исследованиями. В качестве примера приведем работы о роли влияния СМА на высокотемпературные свойства металлов [28].

Несмотря на многолетние исследования точечных дефектов в металлах, вопрос об их равновесной концентрации остается актуальным, в частности, в связи с теорией внедрения, предложенной Гранато [29,30]. Он предложил интерстициальную (междоузельную) теорию, которая предполагает, что дефекты, ответственные за плавление, представляют собой междоузлия в гантелеобразной (расщепленной) конфигурации. Согласно междоузельной теории, концентрация СМА в кристалле вблизи точки плавления должна быть лишь на порядок ниже концентрации вакансий. Хотя впоследствии было обнаружено, что эта теория дает качественное и количественное объяснение значительному числу важных явлений, наблюдаемых в жидкостях и стеклах, широкого распространения она не получила. Одной из причин этого является широко распространенное мнение о том, что концентрация равновесных гантельных междоузлий пренебрежимо мала даже вблизи точки плавления. Однако модель высокотемпературной преципитации может учитывать и этот фактор: в такой ситуации можно использовать совместный подход для учета вакансий и СМА [1].

Большой интерес представляет использование вероятностного подхода для анализа формирования дефектной структуры в кристаллах с ковалентной и металлической связями. В настоящей работе такой анализ был проведен впервые для металлов. Полученные результаты прекрасно коррелируют с аналогичными результатами для полупроводников (см. все указанные ссылки на наши работы). Таким образом, наша серия статей доказывает справедливость теории Власова для твердых тел применительно к реальным материалам, а также тождество дефектообразования в кристаллах с ковалентной и металлической связями.

5. Выводы

Настоящая работа является одной из первых попыток подхода к анализу реальной структуры твердых тел с единых позиций. Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что высокотемпературная преципитация примесей находится в центре процессов дефектообразования в кристаллах с ковалентной и металлической связями. Кроме того, с точки зрения тождества результатов двух альтернативных теорий можно сказать,

что предположение Власова о возможности описания реального мира с единых позиций является правильным. Основные результаты:

1. Процессы дефектообразования при росте бездислокационных ковалентных и металлических кристаллов протекают одинаково. Их можно описать с помощью диффузионной модели образования структурных несовершенств.

2. Используя два альтернативных подхода к описанию дефектной структуры бездислокационных монокристаллов меди (классическая теория зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах, а также модель Власова для твердых тел), показано, что при охлаждении кристалла происходит высокотемпературная преципитация примесей.

3. Высокотемпературная преципитация примесей может привести к дальнейшему развитию дефектной структуры кристалла за счет образования дислокационных петель, микропор, дислокаций и т. п.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.I. Talanin, I.E. Talanin. The Formation of Structural Imperfections in Semiconductor Silicon. Cambridge Scholars Publ., Newcastle (2018).
- [2] V.I. Talanin, I.E. Talanin. Phys. Solid State **58**, 427 (2016).
- [3] V.I. Talanin, I.E. Talanin, O. Matsko. J. Crystal Growth **533**, 125472 (2020).
- [4] V.I. Talanin, I.E. Talanin. Phys. Status Solidi A **200**, 297 (2003).
- [5] M. Born, K. Huang. Dynamical theory of crystal lattices. Clarendon Press, Oxford (1954).
- [6] J.W. Cristian. The theory of transformations in metals and alloys. Pergamon Press, London (1965).
- [7] А.А. Власов. Теория многих частиц. Гостехиздат, М. (1950). 348 с.
- [8] V.I. Talanin, I.E. Talanin. Crystallography Rep. **64**, 550 (2019).
- [9] Z. Rdzawski, J. Sobota, J. Stobrawa, W. Głuchowski. Arch. Metallurgy Mater. **59**, 649 (2014).
- [10] Yongfeng Geng, Yijie Ban, Bingjie Wang, Xu Li, K. Song, Yuxin Zhang, Y. Jia B.-H. Tian, Yong Liu, A.A. Volinsky. J. Mater. Res. Technology **9**, 11918 (2020).
- [11] A. Chbihi, X. Sauvage, D. Blavette. Acta Mater. **60**, 4575 (2012).
- [12] S. Sajadi, S. Hocker, A. Mora, Peter Binkele, J. Seeger, S. Schmauder. Phys. Status Solidi B **254**, 1600407 (2016)
- [13] V.G. Babkin, A.I. Trunova, A.I. Cherepanov. Metally **3**, 25 (2016).
- [14] Д.Е. Овсиенко. Зарождение и рост кристаллов из расплава. Киев (1993).
- [15] C.H. Sworn, T.E. Brown. J. Crystal Growth **15**, 195 (1972).
- [16] H. Fehmer, W. Uelhoff. J. Crystal Growth **13–14**, 257 (1972).
- [17] I.K. Zasmichuk, D.E. Ovsienko, A.V. Fomin. J. Crystal Growth **52**, 376 (1981).

- [18] S. Senkader, J. Esfandyari, G. Hobler. *J. Appl. Phys.* **78**, 6469 (1995).
- [19] J. Vanhellemont. *J. Appl. Phys.* **78**, 4297 (1995).
- [20] H. Magnuson, K. Frisk. Self-diffusion and impurity diffusion of hydrogen, oxygen, sulphur and phosphorus in copper. Rapport. Institutet för metallforskning, Swedish (2014).
Режим доступа:
www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2:973212
- [21] D.B. Bulrymowics, J.R. Manning, M.E. Read. *J. Phys. Chem.* **2**, 643 (1973).
- [22] G. Neumann, C. Tuijn. Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals: handbook of experimental data. Elsevier Ltd., Oxford (2009).
- [23] D. Bartdorff, G. Neumann, P. Reimers. *Phil. Mag. A* **38**, 157 (1978).
- [24] А.А. Власов. Нелокальная статистическая механика. Наука, М. (1978).
- [25] V.V. Kozlov, Vlasov. *Nonlinear Dynamics* **6**, 489 (2010)
- [26] В.В. Веденяпин. Кинетические уравнения Больцмана и Власова. Физматлит, М. (2001).
- [27] M.I. Baskes. *Physical Rev. B* **46**, 2727 (1992).
- [28] V. Khonik, N. Kobelev. *Metals* **9**, 605 (2019)
- [29] A.V. Granato. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 974 (1992).
- [30] A.V. Granato. *Eur. Phys. J. B* **87**, 18 (2014).

Редактор Т.Н. Василевская