Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 6 — 1971

УДК 548.0 : 537

А. И. КОЛОМИЙЦЕВ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА И ПОТЕНЦИАЛА ВБЛИЗИ КРАЕВОЙ И ВИНТОВОЙ ДИСЛОКАЦИЙ В ИОННОМ КРИСТАЛЛЕ

В работе найдено равновесное распределение заряда и потенциала вокруг винтовой и краевой дислокаций, обусловленное как размерным эффектом, так и эффектом модуля.

Введение

Вопрос о равновесном распределении заряда и электрического потенциала вокруг краевой дислокации был впервые рассмотрен Эшелби с сотр. [1]. В этой работе было найдено распределение потенциала вокруг дислокации, которая моделировалась заряженной нитью. Однако, по мнению И. М. Лифшица и Я. Е. Гегузина [2], положенная в основу [1] теория Леховека [3] отражает неверное представление о закономерностях образования вакансий в ионных кристаллах. Распределение заряда вокруг ξ, дислокационных петель, обусловленное стационарными диффузионными потоками, определялось в [4].

Определенный физический интерес представляет учет роли упругого взаимодействия вакансий с полем напряжения дислокации в распределении заряда и потенциала. Этот вопрос рассматривался в [5]. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению указанного явления.

Ионный кристалл рассматривается как упругая изотропная среда, в которой находится изолированная прямолинейная бесконечная дислокация и имеются несущие эффективный электрический заряд катионные и анионные вакансии. Концентрации их ξ принимаются равновесными при данной температуре T. Кристалл предполагается беспримесным, и поэтому $\xi_+=\xi_-=\xi_0$ в объеме кристалла вдали от дислокации (условие электрической нейтральности). В отсутствие дислокации это условие выполнялось бы в любом физически бесконечно малом объеме, т. е. потенциал в кристалле был бы постоянным. Однако наличие дислокации вследствие упругого взаимодействия вакансий с ее полем напряжения приводит к перераспределению вакансий. Это обусловливает некоторое распределение потенциала вокруг дислокации, даже если сама дислокация в исходном состоянии не несет на себе электрического заряда. Ядро дислокации исключается из рассмотрения, радиус обрезания r_0 принимается равным (1,5—2,0) b, где b — вектор Бюргерса дислокации. Концентрация вакансий предполагается малой, что позволяет считать раствор вакансий в матрице идеальным, в том смысле, что между ними нет упругого взаимодействия (энергия его зависит от расстояния как r^{-6} [6]). Однако допускается существование электрического взаимодействия.

В данной модели вакансии заменяются сферами с радиусами, отличными от радиусов полостей, которые предназначаются для них в матрице, и с упругими модулями, не равными модулям матрицы. Вследствие указанных различий возникает упругое взаимодействие вакансий с полем напряжения дислокаций. Это взаимодействие условно можно разбить на обусловленное различием только в размерах (модули при этом предполагаются равными) и обусловленное неравенством модулей (размеры одинаковы). Первое будем называть «размерным эффектом» [7], второе — «эффектом модуля» [6].

§ 1. Размерный эффект

Краевая дислокация. Распределение заряда ψ и потенциала φ вокруг краевой дислокации, обусловленное размерным эффектом, найдено в [5]. Для решения полученного дифференциального уравнения 2-го порядка для φ авторы [5] использовали естественное условие

$$\varphi(\infty) = 0 \tag{1}$$

и задавали поведение функции также на бесконечности.

Однако с физической точки зрения вместо последнего условия представляется более оправданным рассмотреть граничное условие на поверхности ядра дислокации. При отсутствии заряда внутри ядра по теореме Гаусса

$$\int \mathrm{grad}_r\, \varphi\, dS = \int \frac{\partial \varphi}{\partial r}\, dS = 0. \tag{2}$$

Интеграл в (2) берется по цилиндрической поверхности радиуса r_0, которая ограничивает ядро дислокации. Из условий симметрии поля напряжений краевой дислокации выражение (2) можно записать в виде

$$\left.\frac{\partial \varphi(r, \theta)}{\partial r}\right|_{r=r_0} = -\left.\frac{\partial \varphi(r, \theta)}{\partial r}\right|_{r=r_0}. \tag{3}$$

С учетом граничных условий (1) и (3) решение соответствующего уравнения для $\chi = -\frac{e}{kT}\varphi$ из [5] в полярных координатах (r, θ) запишется в виде

$$\chi(r, \theta) = \frac{A_+ - A_-}{2kT}\left[\frac{1}{r} + \frac{K_1(\alpha r)}{\alpha r_0^2 K_1'(\alpha r_0)}\right]\sin\theta. \tag{4}$$

Здесь

$$A_\pm = \frac{4}{3}\, Gb\, \frac{1+\nu}{1-\nu}\, \omega_\pm R_\pm^3,$$

$$\alpha^2 = \frac{8\pi e^2 \xi_0}{\Omega \varepsilon\, kT},$$

G — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона, R — радиусы ионов, $\omega_\pm$ — относительное изменение радиуса полости в матрице после того, как туда помещена вакансия, ε — диэлектрическая постоянная, Ω — объем элементарной ячейки, K_1 — функция Бесселя мнимого аргумента.

Решение (4) отличается от соответствующего выражения для χ из [5] множителем $(\alpha r_0)^2 K_1'(\alpha r_0)$ во втором члене. На этот же множитель отличаются и выражения для заряда ψ. При комнатной температуре в интервале относительных концентраций вакансий $10^{-5} \div 10^{-7}$ величина α порядка $10^6 \div 10^5$ $см^{-1}$. В этом диапазоне значений α величина $(\alpha r_0)^2 K_1'(\alpha r_0) \approx 1$. Таким образом, решение (4) оказывается сравнительно нечувствительным к выбору граничных условий.

Винтовая дислокация. Известно, что в линейном приближении теории упругости между винтовой дислокацией и сферически симметричным точечным дефектом взаимодействия, обусловленного размерным эффектом, нет. Оно проявляется лишь в нелинейной теории упругости и, согласно Флейшеру [8], энергия этого взаимодействия имеет вид

$$E^S_{\text{разм}} = \frac{2K\,\omega_{\pm}(1+\nu)\,R^3_{\pm}\;Gb^2}{3\pi(1-2\nu)}\;\frac{1}{r^2}. \qquad (5)$$

Здесь $K = \dfrac{\delta^2}{12(\delta+1)} - \dfrac{1}{4}$,

δ — параметр в выражении для потенциала Борна — Майера,

$V(r) = Ae^{-\delta\frac{r}{b}}$ [9]. Энергия взаимодействия винтовой дислокации с точечным дефектом, которое вызвано эффектом модуля, имеет такую же зависимость от координат. Перейдем к рассмотрению распределения заряда и потенциала вокруг винтовой и краевой дислокаций, обусловленного эффектом модуля.

§ 2. Эффект модуля

Авторы работ [10] и [11], основываясь на теории Эшелби [6], нашли выражение для энергии обусловленного эффектом модуля взаимодействия дислокаций с точечными дефектами для винтовой дислокации

$$E^s_{\text{мод}} = -\frac{5Gb^2\,R^3_{\pm}(1-\nu)}{2\pi(7-5\nu)}\;\frac{1}{r^2} \qquad (6)$$

и для краевой дислокации

$$E^e_{\text{мод}} = -\frac{5Gb^2\,R^3_{\pm}}{2\pi(1-\nu)(7-5\nu)}\cdot\frac{1}{r^2}\left[1 - \frac{1+4\nu-10\nu^2}{15}\sin^2\theta\right]. \qquad (7)$$

Условием теплового равновесия для вакансий обоих сортов является постоянство химического потенциала во всех точках кристалла. В развернутом виде это условие для вакансий в окрестности винтовой дислокации, используя (6), можно, согласно [12], записать следующим образом:

$$kT\ln\xi_{\pm}(r) \pm e\varphi(r) - \frac{5Gb^2\,R_{\pm}(1-\nu)^3}{2\pi(7-5\nu)}\;\frac{1}{r^2} = kT\ln\xi_0. \qquad (8)$$

В (8) учтено краевое условие (1) на бесконечности. Из (8) следует, что в силу симметрии поля напряжений винтовой дислокации потенциал φ и концентрация вакансий $\xi_{\pm}$ не зависят от полярного угла θ.

Уравнение (8) можно представить в виде

$$\xi_{\pm}(r) = \xi_0 \exp\left[\pm\chi(r) - \frac{B_{\pm}}{kT}\frac{1}{r^2}\right], \tag{9}$$

где

$$B_{\pm} = -\frac{5(1-\nu)\,Gb^2 R_{\pm}^3}{2\pi(7-5\nu)}.$$

Вследствие неравенства концентраций катионных и анионных вакансий в окрестности дислокации возникает некоторое распределение заряда $\psi = \frac{e}{\Omega}(\xi_+ - \xi_-)$, удовлетворяющее уравнению Пуассона

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi e}{\varepsilon\Omega}(\xi_+ - \xi_-). \tag{10}$$

Последнее с учетом (9) принимает вид

$$\Delta\chi = \frac{\alpha^2}{2}\left[\exp\left(\chi - \frac{B_+}{kT}\frac{1}{r^2}\right) - \exp\left(-\chi - \frac{B_-}{kT}\frac{1}{r^2}\right)\right]. \tag{11}$$

Для получения решения уравнения (11) в аналитическом виде необходимо его линеаризовать. Предположим, что $\chi(r) \ll 1$. Соответствующий расчет показывает, что для $r > r_0$ имеет место неравенство

$$\frac{B_+}{kT}\frac{1}{r^2} \ll 1.$$

Разлагая в (11) экспоненты в ряд с точностью до линейного члена, приходим к уравнению

$$\Delta\chi - \alpha^2\chi = B\frac{1}{r^2}, \tag{12}$$

где

$$B = \frac{\alpha^2(B_- - B_+)}{2kT}.$$

Производя замену $\alpha r = \rho$, перейдем в (12) к безразмерным переменным

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{d\chi}{d\rho} - \chi = \frac{B}{\rho^2}. \tag{13}$$

Общее решение уравнения (13), найденное методом вариации постоянных, есть

$$\chi = \left\{B\int\frac{d\rho}{\rho^2\left[K_0'(\rho) - \frac{I_0'(\rho)}{I_0(\rho)}K_0(\rho)\right]} + C_1\right\}K_0(\rho) + \left\{B\int\frac{d\rho}{\rho^2\left[I_0'(\rho) - \frac{K_0'(\rho)}{K_0(\rho)}I_0(\rho)\right]} + C_2\right\}I_0(\rho). \tag{14}$$

В интегралах (14) в качестве нижнего предела следует взять безразмерный радиус $a = \alpha r_0$. Выражение в квадратных скобках в 1-м члене в (14) представляет собой $\frac{W\{I_0, K_0\}}{I_0}$, а во 2-м члене — $-\frac{\{W I_0, K_0,\}}{K_0}$, где $W\{I_0, K_0\}$ — вронскиан от бесселевых функций I_0 и K_0, который равен $-\frac{1}{\rho}$ [13]. Итак:

$$\chi = \left[-B \int_a^\rho \frac{I_0(x)}{x} dx + C_1 \right] K_0(\rho) + \left[B \int_a^\rho \frac{K_0(x)}{x} dx + C_2 \right] I_0(\rho). \qquad (15)$$

Постоянные C_1 и C_2 определяются из граничных условий на бесконечности и на поверхности $r = r_0$. Соответствующий расчет приводится в приложении.

Искомое распределение потенциала для винтовой дислокации описывается следующим выражением:

$$\chi(\rho) = B \left[-\int_a^\rho \frac{I_0(x)}{x} dx - \sqrt{\frac{\pi}{2}}\, D \frac{I_1(a)}{K_1(a)} \right] K_0(\rho) +$$

$$+ B \left[\int_a^\rho \frac{K_0(x)}{x} dx - \sqrt{\frac{\pi}{2}}\, D \right] I_0(\rho), \qquad (16)$$

где

$$D = 2\left[-\sqrt{\pi} + e^{-a} a^{-\frac{1}{2}} + \sqrt{\pi}\, \Phi(\sqrt{a})\right].$$

Плотность заряда определяется выражением

$$\psi = \frac{2e\xi_0}{\Omega} \left[\chi + \frac{B}{\rho^2} \right] \qquad (17)$$

при условии, что χ дается выражением (16).

В выражении (7) для энергии обусловленного эффектом модуля взаимодействия точечного дефекта с краевой дислокацией множитель при $\sin^2\theta$ мал по сравнению с единицей. Так, для NaCl при $\nu = 0{,}2$ этот множитель равен 0,09. Опуская член с $\sin^2\theta$, видим, что энергии указанного взаимодействия для краевой и винтовой дислокаций с точностью до множителя $(1-\nu)^2$ имеют одинаковый вид. Поэтому приведенные выше выражения (16) и (17) описывают распределение потенциала и заряда также и вокруг краевой дислокации при учете только одного эффекта модуля.

§ 3. Обсуждение результатов

Анализ полученных выражений для распределения потенциала и заряда вокруг дислокаций показывает, что как потенциал, так и заряд довольно быстро убывают с расстоянием от дислокации.

Для краевой дислокации и размерного эффекта изменение заряда с расстоянием определяется бесселевой функцией $K_1(dr)$, потенциал же убывает примерно как r^{-1}. Заряд и потенциал обнаруживают зависимость от полярного угла θ, обращаясь в нуль при $\theta = 0$ и принимая максимальные значения при $\theta = \pm\frac{\pi}{2}$. Для эффекта модуля заряд и потенциал убывают с расстоянием быстрее, чем при размерном эффекте, так как энергия взаимодействия вакансий с дислокациями в этом случае пропорциональна r^{-2}.

Энергии взаимодействия винтовой дислокации с точечным дефектом, обусловленные размерным эффектом (5) и эффектом модуля (6), имеют противоположные знаки, однако по абсолютной величине первая на порядок меньше второй. Следовательно, для винтовой дислокации определяющее значение имеет эффект модуля, то есть свойство вакансий быть «чистой неоднородностью».

Следует заметить, что эффект модуля играет большую роль и для краевой дислокации. Отношение энергии эффекта модуля к энергии размерного эффекта определяется выражением $\frac{B}{Ar \sin\theta}$. . Оценка показывает, что даже при $\theta = \pm \frac{\pi}{2}$ первое взаимодействие превосходит второе на расстояниях до ~ 30 Å от оси дислокации. При малых θ это расстояние, разумеется, еще больше.

Таким образом, при рассмотрении взаимодействия точечных дефектов с дислокацией, по крайней мере, на небольших расстояниях от оси последней, необходимо учитывать эффекты, обусловленные различием упругих модулей дефектов и матрицы.

В заключение приношу глубокую благодарность доц. Н. А. Тяпуниной за внимание и помощь в работе.

Приложение

Для нахождения C_2 в выражении (15) воспользуемся асимптотическим представлением для $K_0(\rho)$ и $I_0(\rho)$ при $\rho \to \infty$. Запишем (15), учитывая (1):

$$\lim_{\rho\to\infty}\left\{-B(2\pi)^{-1/2}\left[\int_a^\rho x^{-3/2}e^x dx\right]\left(\frac{\pi}{2}\right)^{-1/2}\rho^{-1/2}e^{-\rho} + \right.$$
$$+ B\left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2}\left[\int_a^\rho x^{-3/2}e^{-x}dx\right](2\pi)^{-1/2}\rho^{-1/2}e^{\rho} +$$
$$\left. + C_1\left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2}\rho^{-1/2}e^{-\rho} + C_2(2\pi)^{-1/2}\rho^{-1/2}e^{\rho}\right\} = 0, \tag{18}$$

3-й член в (18) обращается в нуль. Рассмотрим интеграл в первых квадратных скобках. Согласно [14] имеем

$$I_1 = \int_a^\rho x^{-3/2}e^x dx = -2\rho^{-1/2}e^{\rho} + 2a^{1/2}e^a + 2\int_a^\rho x^{-1/2}e^x dx.$$

Получившийся интеграл при больших ρ можно записать в виде

$$\int_a^\rho x^{-1/2}e^x dx \approx \rho^{-1/2}e^{\rho}.$$

Итак, $I_1 = 2a^{-1/2}e^a = \mathrm{const}$. Подставляя это значение I_1 в (18), видим, что 1-й член в (18) обращается в нуль при $\rho \to \infty$. Интеграл во вторых квадратных скобках, согласно [14], равен

$$I_2 = \int_a^\rho x^{-3/2}e^{-x}dx = 2\left[-\rho^{-1/2}e^{-\rho} + a^{-1/2}e^{-a} - \int_a^\rho x^{-1/2}e^{-x}dx\right].$$

Полученный интеграл заменой $x^{1/2}=z$ преобразуем в

$$2\int\limits_{\sqrt{a}}^{\sqrt{\rho}} e^{-z^2}dz=\sqrt{\pi}\,[\Phi(\sqrt{\rho})-\Phi(\sqrt{a})], \tag{19}$$

где $\Phi(u)$ — интеграл ошибок. При больших u справедливо разложение

$$\Phi(u)\approx 1-\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\frac{e^{-u^2}}{u}.$$

Поэтому интеграл (19) при больших ρ можно представить в виде

$$\sqrt{\pi}\left[1-\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\rho^{-1/2}e^{-\rho}-\Phi(\sqrt{a})\right].$$

Следовательно,

$$I_2=2\,[-\sqrt{\pi}+a^{-1/2}e^{-a}+\sqrt{\pi}\Phi(\sqrt{a})]=D=\text{const}.$$

Подставляя полученный результат в (18), находим

$$C_2=-\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,BD.$$

Постоянную C_1 определяем из условий на поверхности $r=r_0$. Вследствие симметрии поля напряжений винтовой дислокации (независимость от полярного угла θ) краевое условие (3) запишется теперь в виде

$$\left.\frac{d\varphi(r)}{dr}\right|_{r=r_0}=0.$$

Отсюда находим

$$C_1=C_2\,\frac{I_1(a)}{K_1(a)}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Eshelby J. D., Newey C. W., Pratt P. L., Lidiard A. B. Phil. Mag., **3**, 75, 1958.
2. Лифшиц И. М., Гегузин Я. Е. «Физика твердого тела», **7**, 62, 1965.
3. Lechovec K. J. Chem. Phys., **21**, 1123, 1953.
4. Косевич А. М., Маргвелашвили И. Г., Саралидзе З. К. «Физика твердого тела», 7, 464, 1965.
5. Маргвелашвили И. Г., Саралидзе З. К. «Физика твердого тела», **11**, 2296, 1969.
6. Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. М., Металлургиздат, 1963.
7. Коттрел А. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М., Металлургиздат, 1958.
8. Fleisher R.L. Acta Met., **11**, 203, 1963.
9. Stehle H., Seeger A. Z. Phys., **146**, 217, 1956.
10. Bullough R., Newman R. C. Phil. Mag., **7**, 529, 1962.
11. Saxl I. Czech. J. Phys., **14**, 381, 1964.
12. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., Физматгиз, 1964.
13. Ватсон Г. Теория бесселевых функций. М., ИЛ, 1949.
14. Рыжик И. М., Градштейн И. С., Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., Физматгиз, 1963.

Поступила в редакцию
2.9 1970 г.

Кафедра
молекулярной физики