УДК 548.4 Дата поступления: 04.02.2009

Термодинамический анализ фрактальной размерности дефектов кристаллической структуры

© Авторы, 2009

В. Б. Федосеев – д. хим. н., проф., вед. научн. сотр., кафедра физического материаловедения физического факультета Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского
E-mail: fedoseev@phys.unn.ru, vbfedoseev@front.ru.

Показано, как закономерности поведения дефектов геометрической формы моделируются на примере ансамбля дислокационных петель.

Ключевые слова: термодинамический анализ, дефекты кристаллической структуры, ансамбль дислокационных петель, модель мультифрактальности.

Regularity of behaviour of the geometrical shape of defects is modeled in an example of ensemble of dislocation loops.

Keywords: thermodynamic analysis, the crystal structure defects, the ensemble of dislocation loops, the model of multifractal.

Понятия фрактальной размерности и мультифрактальности получили широкое распространение в материаловедении как один из инструментов описания структуры [1, 2]. Исследования структуры кристаллических материалов позволяют наблюдать сосуществование дефектов (включений, пор, дислокаций и др.) с различной геометрической формой и корреляции между конфигурацией этих объектов и их размерами. Фрактальная размерность является интегральной характеристикой: фракталы совершенно разной формы и происхождения могут иметь одинаковую фрактальную размерность. Подобно термодинамическим параметрам, фрактальная размерность дает наиболее сжатую количественную характеристику непрерывно меняющегося множества случайных геометрических конфигураций. При использовании фрактальной размерности появляется возможность включить в термодинамическое описание системы и ее структуру, не вдаваясь в особенности геометрической формы составляющих ее дефектов и частиц. В этом случае термодинамика позволяет оценивать термодинамически равновесные состав и распределение дефектов, а в общем случае и иных дисперсных частиц, не только по размерам, но и по их геометрической форме. В качестве одного из результатов такого описания дана термодинамическая интерпретация явления мультифрактальности.

Ансамбль дефектов кристаллической решетки можно рассматривать как частный случай дисперсной системы, в которой разрешены все квазихимические реакции между частицами. Например, процессы диссоциации и коалесценции частиц $N_1 \rightleftarrows N_2 + N_3$ (деление дисперсной частицы-дефекта на несколько более мелких или объединение нескольких частиц в одну), испарения и конденсации частиц $N_1 \rightleftarrows N_2 + 1$, диспропорционирование $N_1 + N_2 \rightleftarrows N_3 + N_4$. Чтобы учесть форму дисперсных частиц, добавим к этим реакциям также упругое и пластическое формоизменение частиц $N_1' \rightleftarrows N_1''$. На все множество превращений наложим условие сохранения количества вещества в системе:

$$\sum_k N_k = N = \text{const}, \tag{1}$$

согласно которому число мономеров, образующих дисперсную систему, при любых процессах остается постоянным.

В результате множества взаимодействий каждый из дефектов непрерывно изменяет состояние, размеры и конфигурацию, т.е. никогда не находится в стабильном состоянии. Однако состояние всего ансамбля дефектов (дефектной структуры) может быть стабильным, если превращения одних частиц компенсируются изменением других так, что термодинамические характеристики системы (внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гиббса) сохраняются. Среди множества состояний дисперсной системы могут существовать состояния с минимальной свободной энергией, определяемые как равновесие.

Формально суммарное число частиц в дисперсной системе может меняться от единицы (т. е. все мономеры сконденсированы в единую частицу), до N (т. е. все частицы представлены отдельными мономерами). Для формулировки законов сохранения энергии и вещества для ансамбля взаимодействующих дефектов введем понятие *стехиометрического числа дисперсной частицы* и определим термодинамические функции дисперсной системы. Стехиометрическое число дисперсной частицы ν – это число мономеров, образующих рассматриваемую дисперсную частицу. Для дефектов кристаллической решетки типа дислокаций и пор – это минимальное число атомов, перемещением которых в идеальной кристаллической решетке можно получить соответствующий дефект [3]. Далее стехиометрическое число отождествляется с «размером» частицы. Условие сохранения количества вещества (1), утверждающее, что число атомов в кристалле остается постоянным при любых изменениях его дефектной структуры, выраженное через число дефектов n_ν и их стехиометрическое число ν, имеет вид

$$N = \sum_\nu n_\nu \nu . \tag{2}$$

Для условия сохранения энергии воспользуемся приближением идеального раствора:

$$U = \sum_\nu n_\nu U_\nu , \tag{3}$$

Энергия образования системы U равна сумме энергий образования U_ν ее компонентов и не учитывает энергию взаимодействия компонентов между собой. С учетом (2) получим выражения

$$U = \sum_\nu n_\nu U_\nu = \sum_\nu n_\nu \nu \frac{U_\nu}{\nu} = \sum_\nu N_\nu u_\nu , \quad u_\nu = U_\nu / \nu , \tag{4}$$

где u_ν – средняя энергия, приходящаяся на один мономер, участвующий в образовании соответствующей частицы-дефекта.

Энергия образования дефекта определяется количеством разорванных кристаллических связей, возникшим вокруг дефекта полем упругих напряжений, работой изменения объема системы $P\Delta V$ и может быть отождествлена с энтальпией образования дефекта. Распределение N мономеров по состояниям u_ν можно описать каноническим распределением Гиббса

$$N_\nu = N \frac{\exp\left(-\frac{u_\nu}{RT}\right)}{\Omega} = N \exp\left(-\frac{g_\nu}{RT}\right), \quad \Omega = \sum_\nu \exp\left[-(u_\nu / RT)\right], \quad g_\nu = U_\nu / \nu - RT \ln \Omega = G_\nu / \nu . \tag{5}$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Величину G_n можно отождествить с функцией Гиббса образования дефекта. Распределение (5) приемлемо, когда максимальное стехиометрическое число ограничено сверху $\nu \le N^{0,5}$ [4]. Ограничение связано с тем, что статистический ансамбль для дисперсных систем существенно отличается от канонического ансамбля Гиббса. Вопрос – почему для описания дисперсных систем следует использовать методы теории разбиений [5] – будет кратко обсуждаться ниже.

Для частиц с геометрически подобными конфигурациями характерно однозначное соответствие между стехиометрическим числом ν, линейными размерами (радиусом r_ν, протяженностью либо периметром L_ν, поверхностью S_ν, объемом V_ν) и энергией образования U_ν. В этом случае от распределения по размеру ν для мономеров N_ν (5) можно перейти к распределению дисперсных частиц n_ν:

$$n_\nu = \left(\frac{N}{\nu}\right) \exp\left(-\frac{g_\nu}{RT}\right). \tag{6}$$

Самые мелкие частицы (олигомеры – димеры, тримеры, ...), как правило, имеют индивидуальные характеристики U_ν, V_ν, S_ν и пр. [6]. Для частиц, состоящих из большого числа мономеров $\nu >> 1$, существует взаимосвязь между ν, r_ν, U_ν, которая для ряда частных случаев выражается в простом аналитическом виде [7]. Соотношение (6) дает наиболее общее распределение частиц по размерам: любые дополнительные условия и детали снижают энтропию и общность этого распределения. В области размеров, сопоставимых с размерами кристалла, необходимы методы теории разбиений [4].

В качестве примера рассмотрим ансамбль дислокационных петель [6]. Дислокационная петля рассматривается как двумерный объект. Формально ее можно получить удалением (перемещением) множества соседних атомов атомной плоскости с последующим схлопыванием стенок полости, образующейся при этом. Размер дислокационной петли определяется числом перемещенных атомов (стехиометрическим числом), а дислокационная линия является границей созданного подобным образом дефекта кристаллической решетки. При образовании дислокационной петли круглой формы радиусом r энергия кристалла увеличивается на величину

$$U_\nu \cong \frac{\gamma \mathbf{b}^2 L_\nu}{4\pi(1-\lambda)} \ln\left(\frac{r_\nu}{b}\right), \quad \nu \cong \pi\left(\frac{r_\nu}{b}\right)^2, \quad L_\nu = 2\pi r_\nu, \tag{7}$$

где γ – модуль упругости; $\mathbf{b}$ – вектор Бюргерса; ν – стехиометрическое число дислокационной петли; λ – постоянная Пуассона; L_ν – протяженность дислокационной линии.

Величину U_ν можно интерпретировать как внутреннюю энергию образования круговой дислокационной петли.

Поведение ансамбля круговых дислокационных петель и краевых полупетель правильной геометрической формы описано в [3, 8]. Круговые дислокации являются удобной абстракцией при моделировании дефектной структуры кристалла, однако линия дислокаций чаще всего имеет более сложную конфигурацию, которая постоянно изменяется под действием упругих напряжений и пластических деформаций. Для описания разнообразия геометрических форм дислокаций разобьем множество конфигураций на группы с одинаковой фрактальной размерностью. Для дислокационной петли фрактальная размерность определена как $D = \dfrac{\log \nu}{\log\left(r_\nu b^{-1}\right)}$, она связывает протяженность линии дислокации L_ν и (или) радиус петли r_ν со стехиометрическим числом. Энергию образования фрактальной дислокационной петли запишем как

$$U_\nu \cong \frac{\gamma b^2 L_\nu}{4\pi(1-\lambda)} \ln\left(\frac{r_\nu}{b}\right), \quad r_\nu \sim \nu^{1/D} b, \quad L_\nu \sim \nu^{1/D} b. \tag{8}$$

Для круговой петли $D = 2$ соотношение (8) полностью совпадает с (7). Таким образом, в фрактальном представлении (8) описывает конфигурацию петель путем простой замены взаимосвязи между количеством вещества и геометрической формой. В этом представлении чем сложнее (извилистее или шероховатее) линия дислокации, тем меньше ее фрактальная размерность $D \le 2$, а чем меньше фрактальная размерность, тем больше радиус r_ν, протяженность или периметр объекта (в общем случае условие $L_\nu \sim r$ может быть иным). Отклонение геометрической формы дислокации от круговой меняет D, соответственно изменяется и энергия образования дефектов U_ν созданных из одинакового числа мономеров (атомов, вакансий и т. п.).

Дополним фрактальным представлением термодинамическое описание распределения дислокационных петель по размерам. Равновесное распределение дислокационных петель по размерам (6) имеет вид

$$n(\nu) = \frac{N_\nu}{\nu} = (\nu A)^{-1} f(N,\nu) \exp\left(-\frac{u_\nu}{RT}\right), \quad u_\nu = \frac{U_\nu}{\nu}, \quad f(N,\nu) = \frac{N}{N-\nu} \exp\left\{\pi\left(\sqrt{\frac{2}{3}(N-\nu)} - \sqrt{\frac{2}{3}N}\right)\right\}, \tag{9}$$

где N – число атомов в рассматриваемом монокристаллическом блоке; A – нормирующий множитель, определяемый количеством вещества в системе N и химическим потенциалом мономера в рассматриваемой системе; u_ν – средняя энергия, затраченная на перемещение одного атома при создании соответствующей дислокационной петли.

Функция $f(N,\nu)$ – результат комбинаторной теории разбиений [4], она соответствует вероятности присутствия слагаемого ν в множестве разбиений целого числа N на произвольные целые слагаемые (2). Необходимость введения функции $f(N,\nu)$ становится понятна при рассмотрении канонического ансамбля: $N_\nu = N \exp\left(-\dfrac{g_\nu}{RT}\right)$ согласно (6), (7) для очень больших частиц $\lim\limits_{\nu \to N \gg 1} \exp\left(-\dfrac{u_\nu}{RT}\right) = 1$. В результа-

те каноническое распределение считает равновероятной принадлежность мономера к любому крупному дефекту. Некорректность этого утверждения для дисперсных систем видна на простом примере: если в системе существует частица размера ν_1, то вероятность образования частицы с размерами $\nu > N - \nu_1$ однозначно равна нулю, так как противоречит условию сохранения вещества (2) (для образования такой частицы не хватит мономеров). Каноническое распределение этого не замечает, включая в статистическую сумму все несуществующие состояния. Теория разбиений доказывает, что вероятность появления больших ($N^{0,5} < \nu \leq N$) дефектов очень мала, и предлагает количественное описание этой закономерности [4]. Для грубых оценок функцию $f(N,\nu)$ можно заменить на ступенчатую функцию вида $f(N,\nu) = 1$ при $\nu < N^{0,5}$ и $f(N,\nu) = 0$ при $\nu > N^{0,5}$.

Воспроизведем распределение (9) и сопоставим плотность круговых и фрактальных петель разной формы. На рис. 1 показано распределение дислокационных петель по радиусу, построенное при различных значениях фрактальной размерности (монокристалл меди объемом 1 см^3, T = 300 К, P = 1 атм). При расчете ансамбль петель разбит на несколько подмножеств с разной фрактальной размерностью D = 2; 1,9; 1,8; ...; 1. Для каждого из этих подмножеств получено распределение по размерам. Распределения с фрактальными размерностями D < 1,8 на графике не приведены. Вклад дефектов с D < 1,4 в общую плотность дефектов оказался мал. Суммарная плотность дефектов (всех размеров и форм), полученная при расчете, составила ~10^{12} петель см^3 или ~10^8 см$^{-2}$. В качестве радиуса при построении графика использована величина $r_\nu = \left(\frac{\nu}{\pi}\right)^{1/D} b$. Это важно отметить, так как для распределения по стехиометрическому числу, согласно (8), чем меньше фрактальная размерность, тем больше протяженности дислокационной линии и энергия образования петли и, согласно (6) или (9), тем меньше плотность дефектов. При достаточно больших ν это различие становится несущественным. Таким образом, распределения дисперсных частиц разной формы по массам и геометрическим характеристикам могут выглядеть качественно разными.

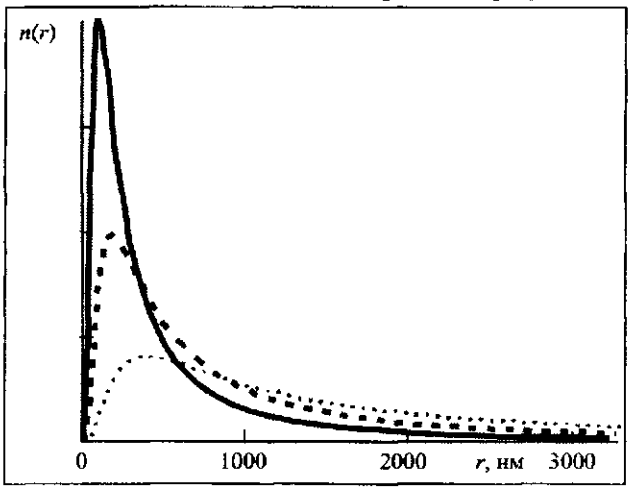

Рис. 1. Функции распределения по размерам $n(r)$ для дислокационных петель с разной фрактальной размерностью: сплошная линия – D=2 (круговые петли); штриховая – D=1,9; пунктирная – D=1,8

На рис. 1 видны некоторые закономерности:

при увеличении размера дисперсных частиц их фрактальная размерность имеет тенденцию к уменьшению, т. е. форма рассматриваемых частиц становится «неправильной»; с ростом размера ν доля фракталов среди частиц возрастает.

экстремум функции распределения частиц с одинаковой фрактальной размерностью является функцией фрактальной размерности.

Иначе говоря, чем крупнее дефект, тем больше вероятность, что он имеет фрактальную «неправильную» геометрическую конфигурацию. Так как суммарная плотность дефектов и их средний размер определяются термодинамическими условиями (температурой и давлением) [6], то доля фракталов среди дефектов, и их средняя размерность тоже являются функциями температуры и давления. Как отмечено выше, эта закономерность наиболее отчетливо проявляется в случае, когда плотность (или иное свойство) дефектов рассматривается как функция наблюдаемых геометрических параметров (радиуса, протяженности и т.п.).

Взаимосвязь размера дефекта и средней фрактальной размерности для случая дислокационных петель показана на рис. 2. Рассматривался тот же ансамбль дефектов, разбитый на подмножества дефектов с фрактальными размерностями D_i = 2, 1,9; 1,8; ...; 1. Средняя фрактальная размерность как функция размера ν вычислялась обычным образом:

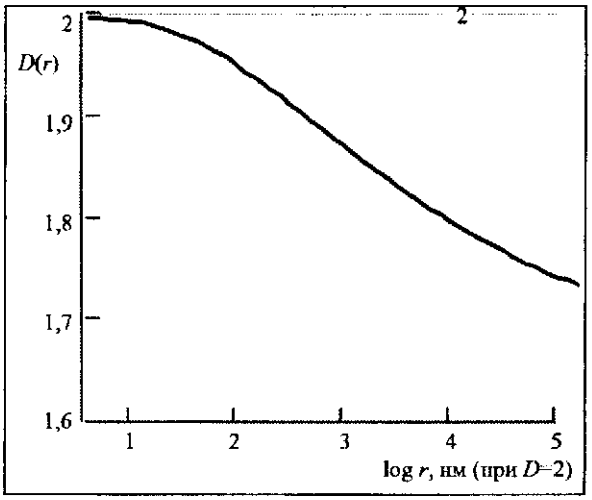

Рис. 2. Изменение средней фрактальной размерности дислокационных петель в зависимости от их размера

$$D(\nu)=\frac{\sum_i D_i\, n(D_i,\nu)}{\sum_i n(D_i,\nu)}.$$

Здесь $n(D_i,\nu)$ распределение (9) дислокационных петель с фрактальной размерностью D_i. Результат представлен на рис. 2 в виде зависимости фрактальной размерности от радиуса дислокационной петли $D(r)$ (где $r = \nu^{0,5}$). На основе этой оценки можно утверждать, что для систем, состоящих из частиц разного размера (полидисперсных), выполняется ряд простых закономерностей:

фрактальная размерность полидисперсной системы не может быть охарактеризована единственным числом;

форма малых и средних дислокационных петель (до ~10^2 нм) близка к идеальной ($D \cong 2$ круговая или с правильной огранкой);

для крупных ($r > 10^{-1}$ мкм) петель характерна фрактальная форма с $1,7 < D < 1,9$ (по данным компьютерного моделирования [9, табл. 3.1] подобную форму имеют фрактальные кластеры, выросшие в двумерном пространстве по механизму «кластер + мономер» с броуновским движением частиц-мономеров и малой вероятностью прилипания).

Таким образом, мультифрактальность можно рассматривать как одно из термодинамических свойств материала, которое связано со значениями термодинамических функций и другими физическими свойствами структуры (энтальпия, внутренняя и свободная энергия, теплоемкость, плотность и др.). Описанные закономерности имеют общий характер и должны быть воспроизводимы для других двухмерных объектов (островки, пятна и пр.), а также при переходе к трехмерным объектам (поры, твердые, жидкие, газовые включения и пр.) для дисперсных систем разной природы (поликристаллы, эмульсии, туманы, аэрозоли и пр.). Существование дефектов «неправильной» формы термодинамически оправдано потому, что оно способствует уменьшению свободной энергии дефектной структуры и в состоянии термодинамического равновесия, и на пути к нему.

Представление геометрической формы дефектов структуры материала как функции термодинамических условий предоставляет дополнительные возможности как для моделирования структуры, так и для управления структурными характеристиками материала.

Литература

1. *Иванова В. С., Баланкин А. С., Бунин И. Ж., Оксогоев А. А.* Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука. 1994.
2. *Божокин С. В., Паршин Д. А.* Фракталы и мультифракталы. Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика. 2001.
3. *Федосеев В. Б.* Влияние давления и температуры на плотность и размер дислокаций // ЖФХ. 1989. Т. 63. В. 11. С. 3070.
4. *Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н.* Применение методов теории разбиений при описании дисперсных систем // В сб. Прикладная механика и технологии машиностроения. Н.Новгород: Интелсервис. 2005. С. 110–116.
5. *Эндрюс Г.* Теория разбиений. М.: Наука. 1982.
6. *Петров Ю. И.* Физика малых частиц. М.: Наука. 1982.
7. *Хирт Дж., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат. 1972.
8. *Федосеев В. Б.* Плотность краевых дислокаций в приповерхностном слое // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1990. В. 7. С. 114.
9. *Смирнов Б. М.* Физика фрактальных кластеров. М.: Наука. 1991.

Thermodynamic Analysis of the Fractal Dimension of the Crystal Structure Defects

© Authors, 2009

V. B. Fedoseev

Concepts of fractal dimension and multifractal are used for thermodynamic description of crystal defective structure as an integral characteristic of multitude of casual continuously transient shapes and sizes of defects. Regularity of behaviour of the geometrical shape of defects is modeled in an example of ensemble of dislocation loops. The thermodynamic model of multifractal permits to value a dependence of the shape of defects on the size and the density of the different shape defects. The lobe of defects with simple shape is decreased with growth of the defects size. It is suggested the dependence of middle fractal dimensions on particle size.