

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ФІЗИКО - ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. С. О. ГАЛКІНА

На правах рукопису

ІРЧЕНКО ВОЛОДИМИР МИХАЙЛОВИЧ

РОЛЬ МЕЖ РОЗДІЛУ ФАЗ І КРИСТАЛІТІВ В ЕНЕРГЕТИЦІ
ТА ЕВОЛЮЦІЇ ДЕФЕКТНОЇ СТРУКТУРИ ТВЕРДИХ ТІЛ

Спеціальність 01.04.07 - Фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня
доктора фізико-математичних наук

Донецьк - 1996



Дисертація

Робота виконана в Донецькому фізико-технічному інституті ім. О. О. Гамкіна НАН України 00761503 (М)

інституті ім. О. О. Гамкіна НАН України

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук,
професор Фельдман Едуард Петрович.

Офіційні опоненти: академік Академії вищої школи,
доктор фізико-математичних наук,
професор Бажин Анатолій Іванович.

доктор фізико-математичних наук,
професор Зароченцев Євген Васильович.

чл.-кор. НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор Сльозов Віталій Валентинович.

Провідна організація: Інститут фізики НАН України
(м. Київ)

Захист відбудеться "23" листопада 1995 р. о 10⁰⁰ год.
на засіданні спеціалізованої ради Д 06.11.01 в
Донецькому фізико-технічному інституті НАН України
(340114, м. Донецьк-114, вул. Р. Люксембург, 72)

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці
ДОНФТІ НАН України.

Відгуки на автореферат просимо надсилати на ім'я
вченого секретаря спеціалізованої ради.

Автореферат розіслано "20" листопада 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради
Д 06.11.01

Е. С. Солов'ов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. В теперішній час акцент досліджень в фізиці твердого тіла змістився в бік вивчення систем загального положення. Принциповою відзнакою таких систем від ідеальних монокристалів є порушення визначної властивості ідеальної системи, а саме, трансляційної інваріантності. Порушення періодичності в таких системах носить глобальний характер, що не дозволяє використовувати добре апробовані методики дослідження впливу локальних порушень періодичності на інтегральні фізичні характеристики твердотільних агрегатів. Глобальні порушення періодичності є наслідком присутності в реально досліджуваних об'єктах дефектів різної природи.

Планарні дефекти вносять значний, а підчас домінуючий внесок у формування важливих фізичних властивостей полікристалічних агрегатів та гетерогенних композитів. Урахування взаємодій меж між собою та з дефектами інших типів дозволяє практично повністю описати всю гаму різноманітних фізичних явищ в складних системах з дефектами. Перелікуємо деякі з них. Передусім мова йде про сегрегаційні явища: кінетика дифузійного масопереносу домішок з товщі зерна до межі і, як заключний етап, рівноважна сегрегація домішок по межах та поблизу них. Дифузійні процеси в свою чергу здійснюють значний вплив на кристалізацію та рекристалізацію, крихкість, ковзання вздовж меж, транскристалітне та інтеркристалітне руйнування і т.д. Інше важливе питання - це знаходження поверхневої енергії меж розділу та її залежність від орієнтаційних параметрів. Енергетика меж відповідає за зародження і зростання нової фази, вона відповідає на питання про термодинамічну (енергетичну) вигідність граней, і зокрема відповідна за зовнішню огранку кристалів. Статичні і кінетичні характеристики індивідуальних меж суттєво відрізняються від інтегральних характеристик, які важливі при опису властивостей полікристалічних об'єктів. Властивості меж не можуть бути знайдені як результат тривіального узагальнення задач про властивість домішкових дефектів, або дислокацій, оскільки мова йде про об'єкти принципово іншої топологічної структури. Сам по собі факт існування меж ще не визначає

наявності локалізованих на межі станів квазічасток. До цього ще необхідно конкретизувати взаємну орієнтацію контактуючих кристалітів, напрям розповсюдження хвилі та детально врахувати анізотропію фізичних тензорів, які описують властивості суміжних зерен. Еволюція дефектної структури, час життя систем з дефектами, окрім дослідницьких інтересів мають ще і важливу практичну значимість. Для того, щоб наглядніше і чіткіше уявити наукову актуальність теорії меж розділу фаз і кристалітів, та їх роль в енергетиці та еволюції дефектної структури твердих тіл відзначимо наступну обставину. Взагалі, міжкристалітна плоска межа описується вісім'ю параметрами: три кути, які визначають взаємну орієнтацію контактуючих кристалітів; два кути, котрі визначають напрям орієнтації площини межі; а також три компоненти вектора зміщення одного зерна відносно другого. Перелік тільки цих фактів є достатнім для обґрунтування наукової актуальності ролі меж розділу фаз і кристалітів в енергетиці та еволюції дефектної структури твердих тіл. Практична ж її актуальність обумовлена обов'язковою присутністю дефектів різної природи та їх взаємодією в реальних кристалах, а також їх значним впливом на різні, практично важливі, фізичні властивості твердих тіл.

Мета роботи полягає в послідовному, досконалому та щільному аналізі впливу меж розділу фаз і кристалітів на енергетику та еволюцію дефектної структури твердих тіл. Результати такого аналізу дозволяють описати локалізацію квазічасток на межах як наслідок розорієнтації контактуючих зерен, кінетику сегрегації домішок на поверхнях розділу в твердих тілах, визначити характеристики ряду важливих явищ, обумовлених взаємодією точкових домішок, дислокацій та скупчень дислокацій з межами зерен та міжфазними межами. Конкретизація цієї мети привела до наступних задач, які були поставлені і вирішені в роботі:

1. дати опис рівноважної сегрегації домішок одного та двох сортів на межах зерен. Передумова цьому: основною взаємодією є індукційована пружна взаємодія точкових дефектів з межами та їх діляційна взаємодія між собою;
2. описати кінетику сегрегації домішок в полікристалах в

межах двох моделей - близькодії та далекодії - і на цій підставі визначити часові характеристики даного процесу: темп та швидкість руху фронту сегрегації;

3. розробити методикку обчислення структурно-орієнтаційної залежності поверхневої енергії міжфазних та міжкристалітних меж, за допомогою цієї методики обчислити структурно-залежні складові поверхневої енергії металів та меж розділу кристал-аморфний метал;

4. дослідити (в одновимірній моделі) локалізацію електронів на межах зерен;

5. вивчити локалізацію пружних коливань на міжкристалітних межах, як наслідок разорієнтації суміжних зерен;

6. описати вплив виходу домішок в порожнину та на межі тріщин на докритичний ріст тріщин у середовищі із вмістом газу;

7. методами теорії пружності описати взаємодію дислокацій з двома межами розділу в гетерофазному середовищі;

8. в дислокаційній моделі вивчити порогові та гістерезисні явища при розміщенні тріщин та двійників в гетерофазних середовищах і полікристалах.

Наукова новизна роботи. В дисертації систематизовані теоретичні дослідження меж розділу фаз та кристалітів на енергетику и еволюцію дефектної структури твердих тіл.

В роботі вперше:

1. проведено теоретичний аналіз рівнянь Фіка з модифікованою межевою умовою з урахуванням явної взаємодії домішок з межами розділу в двох граничних випадках - близькодії та далекодії;

2. розв'язана задача про рівноважну сегрегацію домішок двох типів на міжкристалітній межі в термінах матриці других виріальних коефіцієнтів, які описують взаємодію домішок між собою, а також урахувати індуювану пружно взаємодію домішок межею;

3. розв'язана задача про формування тонкого адсорбційного шару на поверхні півки;

4. доведена принципова можливість існування локалізованих електронних станів на міжкристалітних межах;

5. встановлені критерії існування пружних хвиль, які локалізовані на міжкристалітних межах;

6. запропоновано та використано новий метод обчислення поверхневої зернограничної енергії на підставі поняття решітки збіжних вузлів;
7. за допомогою метода підсумування по іонам кристала та конфігураційного усереднення по іонам розчину одержано вираз для обчислення поверхневої енергії кристал-розчин (аморфний метал), який визначається за допомогою бінарної функції іон кристала - іон розчину;
8. вивчена поведінка тріщини при нестационарному натіканні газу в її порожнину з урахуванням зв'язку між концентрацією домішок в матриці і тиском газу в порожнині тріщини;
9. вивчено квазістатичне та стрибкоподібне поширення тріщин і пружних двійників в трьохшаровому середовищі.

НА ЗАХИСТ ВІНОСЯТЬСЯ

1. Теорія сегрегації домішок на міжфазних та міжкристалітних межах, яка в явному вигляді враховує сили взаємодії між межами та домішками.
2. Структурно-орієнтаційні залежності енергій зовнішніх меж металевих монокристалів, меж метал-розчин та міжкристалітних меж в металах.
3. Критерії існування електронних станів і пружних хвиль, локалізованих на міжкристалітних межах.
4. Виявлення та аналіз порогових і гістерезисних явищ при розповсюдженні тріщин і двійників в газонасичених середовищах та полікристалах.

Наукова та практична цінність. В роботі в рамках єдиного підходу розглянута проблема ролі меж розподілу фаз і кристалітів в енергетиці та еволюції дефектної структури твердих тіл. Ряд сформульованих в роботі концепцій, положень та висновків можна оцінити як теоретичну основу, яка дозволяє краще зрозуміти механізми процесів сегрегації, пластичної деформації та руйнування матеріалів, зародження і зростання нової фази базисному матричному матеріалі. Результати аналізу впливу домішок на розповсюдження тріщини дозволяють прогнозувати час життя матеріалів із вмістом газу. Зокрема це відноситься до оцінки часу вибору у вугільних шарах із вмістом метану та часу "розбухання"

радіаційних пошкоджень в захисних шарах реакторів. Вивчення поведінки тріщин і двійників в системах, які вміщують області з різними пружними модулями, дозволяє проводити оцінки критичних характеристик процесів руйнування та пластичної деформації в полікристалічних та гетерофазних матеріалах. Це відноситься, наприклад, до порозуміння процесів деградації елементної бази багатофункціонального призначення в мікроконтактах, які в останній час знайшли різноманітні впровадження.

Достовірність і практична значимість. Достовірність результатів, одержаних в дисертації, досягнута за рахунок використання сучасних методів теоретичного аналізу, вибору адекватного математичного апарату, обґрунтування меж застосування результатів теорії, співставлення результатів теорії з експериментальними даними.

Достовірність результатів визначається також експериментальним підтвердженням ряду спрогнозованих в дисертації ефектів (лінійна залежність ступеню сегрегації від часу на початковому етапі; зростання поверхневої енергії зі зменшенням ретикулярної густини іонів і інш.) та порівнянням висновків дисертації з результатами досліджень інших авторів.

Вивчення еволюції дефектної структури є теоретичною підставою для ряду практичних застосувань: наприклад, керування довговічністю (часом життя) елементної бази мікроелектроніки за рахунок направленої підтримки режимів зовнішніх полів (напружень, температур, тисків і т.д.); можливість створення композитних матеріалів, які володіють підвищеною стійкістю до механічних навантажень; цілеспрямоване змінення термо- та автоіонних властивостей металів, як наслідок існування локалізованих електронних станів і пружних коливальних мод на міжзеренних межах; коректна інтерпретація емпіричних законів, зокрема, ефекта Холла-Петча для полікристалів. В результаті аналізу явища розповсюдження тріщини в матеріалах із вмістом газу з'явилась можливість дати практичні рекомендації відносно вибору режиму експлуатації вугільних шарів, які вміщують метан.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної

роботи доповідались та обговорювались:

22-а Всесоюзна нарада по фізиці низьких температур (Кущиньов, 1982); 5-а Всесоюзна нарада по взаємодії між дислокаціями і атомами домішок та властивостям сплавів (Тула, 1982) I-я Всесоюзна наукова конференція "Структура и свойства границ зерен" (Уфа, 1983); 2-а Народа по теорії напівпровідників (Ужгород, 1983); 23-а Всесоюзна нарада по фізиці низьких температур (Таллін, 1984); 4-й Всесоюзний семінар по низькотемпературній фізиці металів (Донецьк, 1985); 6-а Всесоюзна нарада по взаємодії між дислокаціями і атомами домішок та властивостям сплавів (Тула, 1985); 21-а Всесоюзна зимова школа-семінар фізиків-теоретиків (Коуровка-21, Нижній Тагіл, 1986); 2-а Всесоюзна конференція "Структура и электронные свойства границ зерен в металлах и полупроводниках" (Воронеж, 1987); 5-й Всесоюзний семінар по низькотемпературній фізиці металів (Донецьк, 1987); Робоча нарада: Фізика міжфазних границь (Нальчик, Ельбрус, 1988); Міжнародна конференція "DIMEGA-88" (Венгрія, Балатонафугед, 1988); 7-а Всеросійська нарада по взаємодії між дислокаціями та атомами домішок і властивостям сплавів (Тула, 1988); Міжнародна конференція "Twelfth European Crystallographic Meeting" (Москва, 1989); 6-а Всесоюзна конференція "Фізика разрушения" (Київ, 1989); Міжнародна конференція "Дни цветной металлургии 6" (Венгрія, Балатоналіга, 1989); 19-й Семінар "Актуальные проблемы прочности" (Ижевск, 1989); Всесоюзний семінар "Механика и физика разрушения хрупких и малопластичных материалов" (Рига, 1989); 5-а Всесоюзна школа по фізиці пластичності та міцності (Харків, Салтов, 1990); Семінар "Механика и физика разрушения малопластичных материалов" (Рига, 1990); 13-а Міжнародна конференція по фізиці міцності і пластичності металів і сплавів (Самара, 1992); International Conference: Structure and properties of the Brittle and quasiplastic materials (Riga, 1994); 14-а Міжнародна конференція по фізиці міцності і пластичності матеріалів (Самара, 1995); Міжнародний семінар "Релаксационные явления в твердых телах" (Воронеж, 1995).

Публікації. За матеріалами дисертації надруковано 38 робіт. Зміст дисертації досить повно відображено в основних публікаціях, список яких наведено в кінці автореферату.

Основні результати дисертації одержані особисто автором.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох оригінальних глав, основних висновків, заключних зауважень, графіків та малюнків, які виділені в окремий параграф та списку літератури, який включає 151 найменування. Повний об'єм дисертації складає 310 стор., який включає машинописний текст, 36 малюнків та 4 таблиці.

Методика роботи полягає в застосуванні теоретичних уявлень та заходів теорії пружності, квантової механіки і статистичної фізики до аналізу взаємодії центрів ділятації (точкових дефектів), дислокацій, їх скупчень, які моделюють межі, як з скремними межами, так і з їх комплексами. В роботі поєднуються методи феноменологічного та мікроскопічного підходів до вивчення еволюції дефектної структури твердих тіл, які вищують межі розділу фаз і кристалітів.

ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі мотивується вибір теми дисертації, визначається її наукова актуальність, формулюються мета та задачі роботи, перераховуються положення, які виносяться на захист та основні результати, одержані в дисертації. Тут також розкривається структура і зміст дисертації по главах.

В першій главі "Сегрегаційні явища як результат взаємодії домішок з межами розділу" викладаються результати дослідження кінетики дифузії домішок до меж і заключна фаза дифузійного процесу - рівноважна сегрегація, як слідство взаємодії домішок між собою і з межами розділу.

Безпосередньою рухівною силою дифузійного процесу є неоднорідність хімічного потенціалу домішок. Ця неоднорідність в загальному випадку визначається конкуренцією енергії $U(\rho)$ домішок в полі напружень та ентропії домішкової системи, яка визначається концентрацією домішок $C(\rho, t)$. Хімічний потенціал, записаний у другому наближенні за концентрацією за допомогою матриці других віріальних коефіцієнтів β_{ik} , які враховують взаємодію домішок між собою, має вид:

$$\mu_i(r, n_i, h_i, T) = \psi_i(T) + T \ln(n_i(r)) + \frac{n_i T}{\Omega} \beta_{i,1} + U_i(r) \quad (I.1)$$
 тут хімпотенціал записаний для випадку, коли в матеріалі містяться два сорти домішок (i - номер домішки), T - абсолютна температура, $n_i = c_i(r, t) / c_{0i}$; c_{0i} - початкова однорідна концентрація, $\psi_i(T)$ - функції, які залежать тільки від температури, Ω - об'єм, який приходить на один атом матриці.

Урахування лише разорієнтації суміжних кристалітів призводить до з'явлення далекодійчих індукованих сил взаємодії точкових дефектів - центрів діляції з межами зерен, при цьому енергія домішки у зовнішньому полі має вигляд:

$$U_i(z) = - \frac{K \Omega_i^2}{z^3} b(\theta) - \frac{1}{3} \sigma_{\text{ср}} \Omega_i \quad (I.2)$$

де K - модуль всебічного стискання, $b(\theta)$ - θ - кут разорієнтації суміжних кристалітів - функція, яка залежить від типу межі та її орієнтаційних параметрів, Ω_i - ($i=1,2$) - "надмірні" об'єми домішок першого ($i=1$) і другого ($i=2$) типів, $\sigma_{\text{ср}}$ - слід тензора напружень, створених оточуючими дефектами або іншими джерелами. Окрім того, на домішки, які знаходяться безпосередньо біля межі, діє короткодійчий потенціал. У відзнаці від прийнятої стандартної умови, яка вміщує допущення про раптове вирівнювання хімічного потенціалу в адсорбційному шарі, збагаченому домішками, $\mu_{\text{ср}}(t)$ та хімпотенціалу в межуєчій з ним матриці $\mu(a, t)$, кінетична задача вирішувалась з використанням узагальненої гранумови, яка записується таким чином:

$$j_i = \gamma \{ \mu_{\text{ср}}[c_{\text{ср}}(t)] - \mu_i[c(a, t)] \} \quad (I.3)$$

Тут j_i - щільність струму домішок через межу матриця - адсорбційний шар. Кінетичний коефіцієнт γ уявляє собою дифузійну проникність межі. Якщо межа є абсолютно непроникнувана ($\gamma \rightarrow \infty$), то ми маємо відому гранумову Мак Ліна.

В разі короткодійчого потенціалу при наявності домішок одного сорту рішення дифузійної задачі з гранумовою (I.3) та підтриманням постійної концентрації c_0 , яка дорівнює початковій, далеко від межі, було здійснено за допомогою перетворення Лапласа. Основний результат полягає в наступному.

На початковому часовому етапі $\tau \ll \delta^2$ ($\tau = t D \delta^{-2}$)

$\beta = \int \tau \delta D^{-1} c_0^{-1}$; $n_p = c_p / c_0$; δ - товщина шару, в якому сегрегують домішки, D - коефіцієнт дифузії, c_p - рівноважна концентрація домішок в сегрегаційній зоні $-\eta^2 = \beta n_p$, $c_p = \exp(-U_0/T)$, в разі $\eta^2 = \beta n_p \gg 1$, але $\beta \ll 1$ або $\beta \ll 1$, відносна сегрегація $S(\tau) = [n_p(\tau) - 1] (n_p - 1)^{-1}$ з часом зростає лінійно, тобто

$$S(\tau) \sim \tau' \quad (I.4)$$

До кінця сегрегації відносна сегрегація є малою $\sim (\beta n_p)^{-1}$. Якщо $\beta \ll 1$, то лінійний закон (а не кореневий, як це звично відбувається при дифузії) зростання поверхневої концентрації розтягується на часи, які значно більше часу $t_g = \delta^2/D$. В інтервалі $\eta^2 \ll \tau' \ll \eta^2$ (тобто $t_g \beta^{-2} \ll \tau' \ll t_g n_p^2$) відбувається звичне "кореневе" зростання концентрації:

$$S(\tau') \sim \sqrt{\tau'} \eta^{-1} \quad (I.5)$$

В кінці цього етапу відносна концентрація досягає значення близько одиниці. Наближення до рівноваги відбувається за законом зворотнього кореня, тобто, якщо $t \gg t_g n_p^2$, то

$$S(\tau) \sim 1 - \Delta \eta / \sqrt{\tau'} \quad (I.6)$$

де $\Delta \ll 1$. (I.5) та (I.6), рівно як і оцінка характерного часу виходу на рівновагу $\sim t_g n_p^2$, "працюють", починаючи з часу $t \gg t_g \beta^{-2}$ і ця умова не дозволяє описати лінійне зростання поверхневої концентрації. При цьому, якщо β настільки малий, що $\beta n_p \ll 1$, то лінійна залежність сегрегації від часу буде здійснюватися до тих пір, доки концентрація домішок на межі не стане приблизно рівноважною; при цьому "кореневий" етап сегрегації є зовсім відсутнім. В ситуації, якщо $\beta n_p \ll 1$

$$S(\tau) \approx 1 - e^{-\tau'} \quad (I.7)$$

тобто при $\tau' \ll 1$ ($t \leq t_g n_p \beta^{-1}$) здійснюється лінійна залежність, а потім відбувається приближення до рівноваги за експоненціальним законом. Час досягнення рівноважної сегрегації в цьому випадку в $(\beta n_p)^{-1}$ разів завбільшки попереднього випадку. Оцінка, заснована на експериментальних даних, дає значення $\beta \approx 10^{-5}$, а $n_p \approx 10^5$ (при $T = 700^\circ \text{K}$ та $U_0 \approx 0,7 \text{ eV}$) і при $D = 10^{-10} + 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, а $c_0 \approx 0,1\%$ довжина лінійного етапу сегрегації вуглиця в залізі в температурному інтервалі $T = 800 + 1000 \text{ K}$ змінюється в межах $t \sim 10 + 10^6 \text{ s}$, що зрівнюється з часом проведення експерименту. Збіднення домішками шару об'єму матеріалу, який межує з адсорбційним шаром, спочатку йде по кореневому

закону, а потім відбувається майже повне збіднення цього слоя до значення $(\beta n_0)^{-1}$. Далі концентрація в межуючих, з адсорбційною зоною, шарах зростає по кореневому закону з виходом на рівновагу по закону зворотнього кореня з часу. По закінченню цього процесу встановлюється рівновага, яка характеризується високою концентрацією C_p домішок в шарі товщини δ і рівномірною, яка зовсім незначно знижена в порівнянні з C_0 , тобто з концентрацією C_0 в об'єму матеріала.

В випадку далекодіючого потенціалу розв'язання дифузійної задачі, яке було виконано методом характеристик, було проведено при допомозі закону збереження повного числа часток і межевої умовою Макс Піна. На великих відстанях $\xi \approx \xi_0$ (α - гратова постійна)

$$\xi \gg \xi_0 = \left(\frac{u_0}{\beta} \frac{d}{\alpha} \right) \quad (1.8)$$

$u_0 = \frac{k \Omega_0^2}{T a^3}$ ($u_0 \approx 3+5$ при предплавильних температурах), d - характерний розмір кристаліта, а

$$\beta = \int_{\xi_0}^{\infty} \left\{ \exp[-u(\xi) - 1] \right\} d\xi \quad (1.9)$$

рівноважна концентрація $n_p = n_d \exp[-u(\xi)]$ майже збігається з $n_d = 1 - \beta \alpha d^{-1}$. Швидкість збіднення при малих часах $\tau \ll \xi^5 / 15 u_0$ лінійно змінюється з часом

$$n(\xi, \tau) \approx 1 - \beta \frac{a}{d} \frac{15 u_0 \tau}{\xi^5} \quad (1.10)$$

Таким чином, темп сегрегаційних процесів у випадку далекодії суттєво залежить від відстані даної області до межі і з віддаленням від межі швидкість дифузійних процесів зменшується з мірою зменшення сили $F(z) = -d u(z) / dz$.

В прикордонній області $\xi \ll \xi_1$ початковий етап процесу сегрегації характеризується лінійним з часом зростанням концентрації, яка пропорційна малому параметру $15 u_0 \tau \xi^{-5}$ і пропорційна відхиленню рівноважної концентрації від початкової. Таким чином, сегрегація відбувається в відносно широкій області ($\xi_1 \approx 100 \div 1000$, тобто мова йде про сотню - тисячу міжатомних відстаней), однак суттєве відхилення $C_p(z)$ від C_0 відбувається тільки на масштабах декількох міжатомних відстаней. При великих часах $\tau \gg \xi^5 / 15 u_0$ і $\xi \gg \xi_1$ наближення до рівноваги відбувається за законом $\tau^{-4/5}$. Для малих ξ наближення до рівноваги на великих часах відбувається за тим же законом $\tau^{-4/5}$, з коефіцієнтом,

пропорційним відхиленню рівноважної концентрації від початкової. Рух концентраційного фронту, тобто області фіксованої концентрації, відбувається зі швидкістю, пропорційною $\tau^{-4/5} \rho_2 \xi^{-4}$, тобто з віддаленням від межі і з протіканням часу дифузійні процеси згасають за мірою зменшення сили взаємодії домішок з межами. Таким чином, часи переміщення домішок з віддалених (на відстань z) областей до межі більш ніж стандартні дифузійні t_D в $\xi = (z/a)^4$ разів. Для довільного потенціалу притягнення $u(\xi) = -u_0 \Gamma^{-m}$ ($m > 1, u_0 > 0$) наближення до рівноваги відбувається за законом $\tau^{-\frac{m+1}{m-2}}$.

Заключним етапом процесу дифузійного масопереносу домішок до межі є рівноважна сегрегація. Була розв'язана самоузгоджена задача теорії пружності і статистичної фізики про сегрегацію домішок (центрів ділатації) двох типів на межі з урахуванням їх взаємодії не тільки з межами, але й між собою. В основному випадку притягнення домішок до межі малий додаток домішок другого сорту (концентрації n_{02}), посилює сегрегацію домішок першого сорту (початкова концентрація n_{10}). З іншого боку, в разі відштовхування ($\beta(\theta) < 0$ (1.2)) можливі два варіанти: може бути як посилення ефекту відштовхування домішок від межі, так і зворотне явище.

Якщо $3\lambda_2 \beta(\theta) \Gamma^{-3} > [n_1(\xi) - n_{10}] \beta_{12}$ ($\lambda_2 = k\Omega_2^2 / 3T\Omega_0$, Ω_2 (1.2) - атомний об'єм домішки відповідно першого або другого сорту; β_{12} - другий віриальний коефіцієнт, який враховує взаємодії домішок різних сортів між собою), то зона, збіднена домішками (її ширина $\xi_p \approx (3\lambda_2)^{1/3}$ при $n_{20} = 0$) стає ширше, при зворотній нерівності малі додатки домішок другого типу зменшують ширину зони, збідненої домішками; це призводить до асиметричного розподілу концентрації в кожному з кристалітів для меж загального типу. Числові оцінки зміни відносної концентрації домішок першого типу при малих C_{20} показують, що ця величина може бути порядку одиниці і в першу чергу це визначається співвідношенням надмірних об'ємів центрів ділатації Ω_1 і Ω_2 . Подальше збільшення C_{20} веде до немонотонної залежності $n_1(\xi)$ від n_{20} . Спочатку зі зростанням n_{20} концентрація $n_1(\xi)$ зростає, а при n_{20} , яка більше деякого критичного значення n_{20}^* , починає спадати. Ступінь сегрегації при цьому стає меншою, ніж та, яка є в разі відсутності другої домішки. Таким чином, спостерігається явище конкурентно-кооперативного збагачення

домішками першого сорту меж при додатку домішок другого сорту. Має місце немонотонна залежність величини ступені сегрегації $n_1(\tau)$ від відношення надмірних об'ємів центрів ділятації першого і другого типів та від температури T . Несуттєвим є і знак надмірного об'єму центра ділятації, оскільки в кінцевих виразах фігурує відношення надмірних об'ємів, яке береться по абсолютній величині.

Часові характеристики темпу сегрегації домішок в плівках товщиною d суттєвими чинниками визначаються відношенням двох великих параметрів $n_p(\tau)$ і $\mu = d/\delta$ (δ - товщина шару, в якому адсорбують домішки). Якщо відносна товщина шару μ велика в порівнянні з n_p (товстий зразок), то зразок можна вважати необмеженим і в нульовому наближенні концентрація в плівці практично співпадає з початковою однорідною концентрацією c_0 . В першому наближенні $c_{\infty} = c_0(1 - n_p/\mu)$, а $c_g = c_0 n_p(\tau) [1 - n_p(\tau)/\mu]$ (c_{∞} - концентрація продалей від адсорбційного шару). Ці співвідношення відображають той факт, що ємність резервуару домішок обмежена і, таким чином, треба враховувати його збіднення. Якщо параметр $n_p(\tau) \gg \mu$ (випадок тонкого зразка), то $c_g \approx c_0 \mu$; $c_{\infty} = c_0 \mu / n_p(\tau) \ll c_0$. При цьому резервуар практично повністю спустошується, в ньому залишається тільки мала доля $\mu/n_p(\tau)$ початкової кількості домішки і майже всі атоми домішки зосереджуються в найтонкішій адсорбційній плівці (це можливо для плівок товщиною 10^4 і 10^5 Å і тонкіше). Відношення n_p до μ грає головну роль і в зв'язку з темпом сегрегації. Час досягання рівноважної сегрегації:

$$t_e = \frac{\delta^2}{D} \frac{\mu^2 n_p^2(\tau)}{[n_p + n_p(\tau)]^2} \quad (1.11)$$

Для масивних зразків $t_e \sim \delta^2 n_p^2 D^{-1}$ (результат, знайдений Мак Ліном), а для зразків $t_e \sim \delta^2 \mu^2 / D = d^2 / D$. У випадку товстих зразків зростання концентрації у шарі товщиною δ іде спочатку стрімко (за кореневим законом), а наближення до рівноваги йде по закону зворотнього кореня. На заключному етапі процесу темпу сегрегації отає експоненціально малим. Для тонких зразків кореневий початковий етап йде до часу $t \sim \frac{d^2}{D}$ (в кінці цього етапу поверхнева концентрація $n_s \sim \mu \approx n_p$), а потім відбувається експоненціальне наближення до рівноваги (проміжний кореневий етап є відсутнім).

Висхідна дифузія є однією з причин скидання

"загартованих" або наведених (зовнішніх) напружень у металевих швидкозагартованих аморфних металах. В роботі показано, що релаксаційна функція (в даному разі мова йде про пружно припасену енергію) такої системи з часом зменшується внаслідок сегрегації визначених компонентів домішок на відхиленнях (в більший або менший бік) густину від середньої однорідної. В центрі дефекту деформація під час всього процесу дифузії зменшується, а на "крилах" спочатку процесу вона зростає, а потім спадає. Релаксуюча функція (середня пружна енергія) якісно веде себе однаково при релаксації "загартованих" внутрішніх напружень та наведених зовнішніх (з течєю часу вона спадає), однак кількісно вони різняться.

Друга глава. "Структурно-орієнтаційна залежність поверхневої енергії міжкристалітних меж" присвячена обчисленню енергії меж та знаходженню функціональної залежності енергії від індексів Міллера для вільних та міжфазних меж або від орієнтаційних параметрів для міжзеренних меж. Запропоновані методи обчислювання окремих компонент поверхневої енергії базуються на таких відомих поняттях, як грати співпадаючих вузлів, форм-фактор та структурний фактор, бінарна функція розподілу. В цій главі показано також: суттєвим є врахування головного факта - разорієнтації кристалітів або орієнтації площини сколу по відношенню до кристалографічних осей без врахування додаткових релаксаційних зміщень іонів приводить до існування значної складової поверхневої енергії міжкристалітних або міжфазних меж. Обчислення поверхневої енергії зводиться до виділення її з повної внутрішньої енергії неоднорідного обмеженого зразка, яка уявляє собою суму об'ємної та поверхневої енергій. Асимптотично, при великих N (N - загальна кількість атомів або іонів в системі) повна енергія може бути записана в вигляді $E \approx \alpha N + \beta N^{2/3} + O(N^{1/3})$, де α та β деякі сталі величини, а $O(N^{1/3})$ - малий доданок порядку $N^{1/3}$. Другий доданок уявляє собою поверхневу енергію і задача полягає у виділенні цього малого додатка $\sim N^{2/3}$ на фоні великого об'ємного доданку $\sim N$.

Повну енергію металу можна записати як суму енергій

електронів в електричному полі, яке сформовано електронами і іонами, та енергії кулонівської взаємодії іонів між собою. Повну енергію з явним урахуванням електронейтральності металу можна записати в наступному вигляді:

$$E_{\text{tot}} = E^k + E^M + E^{(1)} + E^{(2)} \quad (2.1)$$

де E^k - кінетична енергія електронів, E^M - маделунгівська (електростатична) енергія, $E^{(1)}$ - енергія в першому та другому порядку теорії збурення по псевдопотенціалу, яка визначається тільки некулонівською частиною іон-електронної взаємодії, $E^{(2)}$ - енергія металу у другому порядку теорії збурень.

Маделунгівська складова поверхневої енергії обчислювалась при допомозі модифікованого методу підсумування по площинам. Густина поверхневої енергії при цьому дорівнює:

$$\sigma^M = \frac{ze^2}{\omega} d(h, k, l) \quad (2.2)$$

де $d(h, k, l)$ - поверхневий аналог сталої Маделунга і він має вигляд:

$$d_{hkl} = -\frac{zd}{2\omega} \sum_{\mu_1, \mu_2} \frac{ch(q_{\mu_1, \mu_2} d) \cos(2\pi x_1 \mu_1 + 2\pi x_2 \mu_2) - 1}{q_{\mu_1, \mu_2} [ch(q_{\mu_1, \mu_2} d) - \cos(2\pi x_1 \mu_1 + 2\pi x_2 \mu_2)]^2} \quad (2.3)$$

тут ω - площа двовимірної елементарної ячейки в площині, яка паралельна межі (площині xy), d - міжплощинна відстань, яка уявляє собою проекцію вектора \vec{a}_3 на вісь z (вісь z - нормаль до межі); вектор \vec{a} - вектор, який визначає зсування відповідних вузлів сусідньої площини, та який визначається наступним чином: $\vec{a}_3 = x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2$; ($0 \leq x_1 \leq 1$; $0 \leq x_2 \leq 1$), а вектори \vec{a}_1 та \vec{a}_2 є основні вектори непрямокутної двовимірної плоскої решітки, які лежать в площині xy : $q_{\mu_1, \mu_2} = |\vec{a}_3 \cdot \vec{g}_{\mu_1, \mu_2}|$; $\vec{g}_{\mu_1, \mu_2} \equiv \vec{g}_{\mu} = \mu_1 \vec{b}_1 + \mu_2 \vec{b}_2$, \vec{b}_1 та \vec{b}_2 - основні вектори решітки, зворотної по відношенню до описаної решітки з векторами \vec{a}_1 і \vec{a}_2 , та які задовільняють співвідношенням $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2 = 2\pi$; $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_1 = 0$; μ_1 та μ_2 - цілі числа, а штрих у знаку суми означає випускання доданка з $\mu_1 = \mu_2 = 0$. Запис поверхневої енергії в такому вигляді зручний поперед усього тим, що сума μ_1 та μ_2 дуже швидко збігається (у всякому разі для щільних граней). Зростання поверхневої енергії із зменшенням ретикулярної густини (при збільшенні міри "рихлості") є свідченням про термодинамічну

нестійкість "рижких" граней. Перехід $\ell \rightarrow \infty$ ($\theta \rightarrow 0$) означає перехід до грані (001). Границя $\sigma(\theta)$ при $\theta \rightarrow 0$ не повинна співпадати із значенням $\sigma(\theta)$, оскільки $\theta \rightarrow 0$ означає перехід до все більш рижких граней, в той час як строга рівність $\theta = 0$ означає щільноупаковану грань (001). Вираз $\sigma^M(1,0,\ell)$ задовільнює фізичній вимозі незбігу границі $\sigma(\theta)$ при $\theta \rightarrow 0$ із значенням цієї функції при $\theta = 0$.

В першому борнівському наближенні, в випадку, коли псевдопотенціал $w(\vec{r})$ формується всіма іонами та електронами в моделі парної взаємодії (псевдопотенціал - локальний екранований кулонівський потенціал зі сталов екранування α), густина поверхневої енергії металу має вигляд:

$$\sigma^{(1)} = \frac{2}{3\pi} \frac{ze^2}{\Omega_0} \left(\frac{k_F}{\alpha \ell} \right)^3 \frac{S}{8\pi S} \quad (2.4)$$

тут z - ефективна валентність іона, e - заряд електрона, k_F - ферміївське хвильове число, $2S = \alpha a_2$, a_2 - відстань між площинами в напрямку нормалі до межі. Якщо міжплощинна відстань $a_2 > 2/\alpha e$, то питома поверхнева енергія дуже швидко (експоненційно) спадає. Мінімальна енергія відповідає максимальному a_2 , тобто грані з найменшими індексами Міллера. Мінімальне значення поверхневої енергії і, таким чином, максимальне значення роботи виходу, досягається для граней з найбільшою ігулярною густиною, при цьому різниця в поверхневих енергіях різних граней досягає десяти процентів. Залежність поверхневої енергії від кутів θ , які визначають орієнтацію граней, досить оригінальна - формально це функція, яка розривна у всіх точках, тобто при всіх θ . Така поведінка $\sigma(\theta)$ визначається залежністю $a_2(\theta)$ - це функція розривна у всіх точках. Вибір плоских хвильових функцій описує дифузну розсіяння електронів на межі. При дзеркальному відбитті електронів від межі функціональна залежність енергії від міжплощинної відстані залишається такою ж. При цьому з'являється додаток сталой величини, який не є суттєвим, оскільки він визначає зсув енергії і не впливає на функціональну залежність енергії від орієнтаційних параметрів. Поправка другого порядку якісно має ту ж саму функціональну залежність від міжплощинної відстані a_2 , що й поправка першого порядку; подібно до поправки першого порядку вона позитивна і пропорційна

квадрату параметра $\lambda = \hbar^2 k^2 / \epsilon_F$ ($\epsilon_F = \hbar^2 k^2 / 2m$ - енергія Фермі) і, таким чином, в малим додатком до енергії в разі дзеркального розсіяння.

Виділення поверхневої енергії в першому борнівському наближенні було виконано для випадку, коли псевдопотенціал "голого" іона описувався в моделі Ашкрофта з підготовчим параметром r_c , який має сенс радіуса пустого остова. Поверхова енергія (нормована на одиницю площі):

$$\sigma^{(1)} = \frac{\sqrt{2} \pi^2 e^2}{\epsilon_0^2 \omega \Omega} \left[\frac{e^{-\alpha r_c} + \text{sh}(\alpha r_c - \alpha n d)}{\text{sh} \frac{\alpha d}{2}} + 2n \right] \quad (2.5)$$

де $n \equiv \left[\frac{r_c}{d} + \frac{1}{2} \right]$ - ціла частка числа $(r_c/d + 1/2)$.

Функція $\sigma^{(1)}(d)$ неперервна разом зі своєю похідною, друга похідна цієї функції розривна в точках $d_n = 2r_c / (2n-1)$; $n=1,2,\dots$. При $d \rightarrow 0$, тобто для "рижких" граней, поверхова енергія зростає, між тим, не до нескінченності, як маделунгівська частина, а до значення $2\pi n_0^2 (e^{-\alpha r_c} + \alpha r_c)$, ($n_0 = Z^+ N/V$ - густина числа електронів). Особливості в другій похідній $\sigma^{(1)}$ по d виникають, коли пусті остови іонів 1-го, 2-го і т.д. шарів починають "вирінати" за межі поверхні металу. При $r_c \rightarrow 0$ маємо вираз для поверхневої складової 1-го наближення в разі екранованого кулонівського потенціалу.

В роботі були знайдені поверхнева енергія в першому та другому порядках теорії збудження для екранованого кулонівського потенціалу та потенціалу Ашкрофта. Числові розрахунки показують, що $\sigma_{bs}^{(1)}$, залишаючись негативною, зростає в міру "висовування" пустих остовів за межі металу. Абсолютне значення її досягає $10+15\%$ від σ^M , котра порядку $100+1000 \text{ eV}^2/\text{cm}^2$. Відносний вклад $\sigma^{(1)}$ не перевищує 1% вкладу Маделунга σ^M , в крайньому випадку, це стосується простих металів. Знак $\sigma^{(2)}$ негативний, а абсолютне значення зростає із зменшенням ретикулярної густини. Числові оцінки вказують на значне зростання поверхневої енергії при умові переходу до "рижких" граней.

Розроблена методика підсумування по шарам була використана для обчислювання поверхневої енергії межі розділу кристал-розчин (аморфний метал). Міжфазна енергія кристал-розчин σ_{SL} визначається як робота утворення одиниці площі, а тому її обчислення зводиться формально до знаходження роботи адгезії W_{SL} кристала до розчину.

оскільки

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - w_{SL} \quad (2.6)$$

тут σ_S, σ_L - відповідно, питомі вільні поверхневі енергії меж розділу кристал-вакуум ($\sigma_S = \alpha_{hk} k_e z e^2 n_s$, n_s - густина числа електронів в кристалі) та розчин-вакуум ($\sigma_L = [\epsilon - \epsilon_0] z e^2 n_L / 8$, n_L - густина числа електронів в розчині, ϵ - структурний фактор в нулі).

В результаті усереднення по конфігураціям іонів розчину та підсумування по іонам кристала вираз для маделунгівської частини роботи адгезії має слідуєчий вигляд:

$$w_{SL}^{(m)} = -2\pi e^2 n_s n_L d \sum_{j=0}^{\infty} \int_{d(j+\frac{1}{2})}^{\infty} dr [r - d(j+\frac{1}{2})] [q(r^*) - 1] \quad (2.7)$$

$q(r)$ - бінарна функція розподілу іон розчину - іон кристалу. Кількісні оцінки зручніше проводити при допомозі структурного фактора $S(q^*)$. Поверхнева енергія $\sigma_{SL}^{(m)}$ є сильною функцією орієнтаційних параметрів поверхневої грані кристалу. Найбільше значення $\sigma_{SL}^{(m)}$ досягає в тому випадку, коли грані є щільноупаковані.

В роботі запропоновано метод для обчислювання поверхневої енергії міжкристалітних меж на базі поняття ґратів співпадаючих вузлів (ГСВ) (з об'ємом $\Omega_{\text{ГСВ}}$) та внутрішнього структурного фактору $\sigma(q^*)$. Міжзеренна енергія $\gamma^{(2)}$, яка обумовлена виключно разорієнтацією суміжних кристалітів, була знайдена в другому борнівському наближенні. Міжкристалітна енергія обчислювалась як різниця між повними енергіями монокристалу та бікристалу, які мають однакове число атомів N . В виразі для $\gamma^{(2)}$ відображається як періодичність структури (підсумування по ґратам, яка є зворотною до ГСВ (ЗГСВ)), так і порушення періодичності при переході через межу (по змінній, нормальній до межі, відбувається замість підсумування інтегрування). При відсутності разорієнтації, внутрішні структурні фактори дорівнюють, тобто $\sigma_1 = \sigma_2$; і міжзеренна енергія стає нульовою, як і повинно бути. Орієнтаційна залежність входить в $\gamma^{(2)}$ через $\Omega_{\text{ГСВ}}$ та $|\sigma_1(q) - \sigma_2(q)|$, які залежать складним чином від кута разорієнтації θ . При довільних θ $|\sigma_1 - \sigma_2|$ та $\Omega_{\text{ГСВ}}$ дуже великі (при малих θ $\Omega_{\text{ГСВ}} \sim \theta^{-2}$), але пропорційні один одному. Таким чином, в загальному випадку $\gamma^{(2)}$ відрізняється від нуля і не мала.

Плавна частина поверхневої енергії не залежить від θ .

Абсолютне значення плавної частини міжзеренної енергії та глибина мінімумів (або максимумів) дуже сильно залежить від вибору моделі та параметрів псевдопотенціалу. Для модельного кулонівського псевдопотенціалу ($\epsilon a = 2\pi$; $\kappa_e a = 2\pi$), $\chi_{нл}^{(2)} \approx 100 \text{ эВ}^2/\text{см}^2$, а глибина найбільшого мінімуму ($\theta = 37^\circ$, що відповідає ГСВ, яка має п'ять атомів на елементарну ячейку) складає долю проценту від плавної частини. Якщо взяти характеристичну функцію, яка була знайдена із строгих псевдопотенціальних розрахунків для конкретних металів, то для Al $\chi_{нл}^{(2)} = 5400 \frac{\text{эВ}^2}{\text{см}^2}$, а при $\theta = 37^\circ$ маємо мінімум в $50 \text{ эВ}^2/\text{см}^2$, а для $\theta = 28^\circ$ максимум в $4 \cdot 10^4 \text{ эВ}^2/\text{см}^2$ над плавною частиною. Урахування релаксаційних змінень разом з електростатичною енергією дає зниження $\chi_{нл}^{(2)}$, залишаючи абсолютні значення величин мінімумів та максимумів без змін.

Урахування тільки лиш розорієнтації приводить до існування значної електронної складової міжкристалітної енергії, яка має мінімуми (або максимуми) при таких розорієнтаціях, коли ГСВ має малі розміри: це відповідає доброму sprzęженні ґратів контактуючих кристалітів.

В третій главі "Ефекти локалізації та розсіювання квазічастинок на міжзеренних межах" вивчається один з аспектів проблеми впливу розорієнтації суміжних кристалітів на локалізацію електронних станів та на існування пружних коливань на міжкристалітних межах. В цій главі встановлюються критерії існування зв'язаних станів на глобальних порушеннях просторових періодичностей. Метод звироднілих регулярних збурень Піфшица дозволяє повністю охарактеризувати зв'язані стани квазічастинок при локальних порушеннях трансляційної інваріантності.

Пошук зв'язаних електронних станів на міжзеренних межах зводиться до розв'язання квантовомеханічної задачі в одновимірній моделі Кроніґа-Пенні із звичайними межовими умовами: неперервність хвильової функції та її першої похідної. Окрім блохівських рівень, які відповідають дійсному значенню квазіімпульса електрона, існують рішення з квазіімпульсом λ , який є комплексною величиною, $\text{Im } \lambda \neq 0$.

Аналіз знайдених рівень говорить про те, що в кожній забороненій зоні, окрім, може нульової (найнижчої) з'являється один дискретний рівень. На початковому етапі

($U_0 = 0$, U_0 - значення потенціального бар'єра, який з'являється в перехідній області шириною ($a+s$), a - постійна решітки у напрямку нормалі до межі), при $s > 0$ в кожній забороненій зоні, в тому числі і в нульовій, з'являється один дискретний рівень. Він віддіплюється від дна зони, яка знаходиться вище, і зі зростанням s рухається в бік менших енергій. Величина віддіплення $|\delta \xi_n|$:

$$|\delta \xi_n| = \frac{\hbar^2 p}{2} (n+1) \left(\frac{s}{a}\right)^2 \quad (3.1)$$

n - номер зони. При малих кутах (малокутові межі) зернограничні рівні віддіплюються від країв відповідних зон на величину, пропорційну квадрату кута разорієнтації. При цьому повинна бути виконана умова ($(ns/a)^2 \ll 1$). При $s > 0$ в "парних" зонах (заборонені зони з парними номерами) розміщені парні стани, а в "непарних" - непарні. Основний стан являється парним. При $s < 0$ в нульовій зоні дискретних рівней немає. В кожній наступній забороненій зоні є по одному дискретному рівню, які віддіплюються від верхніх країв відповідних дозволених зон: В "непарних" зонах тепер розміщуються парні стани, а в "парних" - непарні. Величина віддіплення і радіус локалізації залишаються тими ж, що і в разі $s > 0$. Зернограничні стани локалізовані поблизу міжкристалічних меж на відстанях $r_e = \lambda_m \sin \theta \sim a^2 / \rho |s| \sim a / \rho \theta$. (θ - кут разорієнтації). Радіус локалізації, таким чином, обернено пропорційний до кута разорієнтації, в той час, коли радіус локалізації тамівських станів є порядку постійної решітки. При раціональних співвідносинах між шириною перехідної області s і постійною решітки a звісна доля локалізованих станів пропадає. Якщо ширина перехідної області дорівнює подвоєнному періоду постійної решітки, то при $s \rightarrow a + 0$ рівні, які розташовані в непарних заборонених зонах, "в'їжджають" у відповідні дозволених зони. Тим самим при $s = a$ зникає рівно половина локалізованих станів. При ширині перехідної області, яка дорівнює $3a$ зникає $1/3$ зв'язаних станів.

З'явлення на межі розподілу потенційного бар'єру призводить до додаткового зсуву віддіплення локального рівня на величину $\delta \xi_g$. Критерій існування зернограничних станів при цьому зводиться до умови $\delta \xi_g < |\delta \xi_n|$, хоча при $U_0 = 0$ вони обов'язково існують. При наявності на межі потенційної ями

($U_0 = 0$) в разі, коли енергія електрона $E > 0$ (але $|E_0| < |U_0|$) рівні на межі мають місце у всіх зонах незалежно від співвідношення між q і $P = m_0 \lim_{\delta \rightarrow 0} U_0 \delta / \hbar^2$. Тут P - об'ємна густина заряду, U_0 та δ - висота і ширина δ - піка, відповідно. При $E < 0$ і $P > 9/4$ локалізовані електронні стани в потенціальної ямі відсутні. Граничний перехід до тамівських рівнів здійснюється при умові $\delta \rightarrow \infty$. При цьому зникає різниця між парним і непарним станами і в обох випадках одержується рівняння, яке описує тамівські стани. Таким чином, вдалось прослідкувати початковий ($\delta \ll a$) та кінцевий ($\delta \rightarrow \infty$) етапи гінезису тамівських рівнів.

Принципово важливим питанням є питання про можливість локалізації пружних коливань (поверхневих хвиль) на міжкристалітних межах. Поверхнева хвиля на міжкристалітних межах являє собою хвилю, яка розповсюджується вздовж межі та експоненційно затухає в обидві сторони від межі розділу кристалітів. Наявність власних пружних коливань на мізерених межах визначалась шляхом розв'язання контактної задачі теорії пружності з граничними умовами типу "жорсткої" зчлїйки: неперервність компоненти σ_{z_z} напружень (вісь z - нормаль до межі) та компоненти u_z вектора зміщення, обертання в нуль компонент σ_{x_z} та σ_{y_z} тензора напружень на межі в обох середовищах і відсутності пружних полів далеко від меж, тобто $u_i(z) \rightarrow 0$ при $|z| \rightarrow \infty$. Систематизація відомих раніше і знайдених в роботі результатів вказує на те, що відповідь на питання про локалізацію пружних хвиль навіть на міжфазних межах являється неоднозначною. Так, наприклад, в випадку кубічного кристалу спеціального типу ($C_{12} + C_{66} = 0$), C_{ij} - компоненти матриці пружних модулів у визначеннях Ная), коли параметр анізотропії

$$\rho = \frac{C_{11} - C_{12} - C_{66}}{C_{11}} = \frac{C_{11} - C_{66}}{C_{11}} > 1 \quad (3.2)$$

поверхневі хвилі можуть бути лише при жорстких обмеженнях, які накладаються на пружні модулі $C_{66}^{(1)}$ і $C_{66}^{(2)}$ та густини $\rho^{(1)}$ і $\rho^{(2)}$, відповідно, першого та другого середовищ, тобто $C_{66}^{(2)} \rho^{(2)} = C_{66}^{(1)} \rho^{(1)}$. Хвилі Стоунлі на міжфазній межі існують тільки за належними умовами, які накладаються на модулі Янга та коефіцієнти Пуассона контактуючих середовищ. Ще більше ця неоднозначність властива межах зерен. Відзнака контактуючих матеріалів визначається виключно лише розорієнтацією, і, як

наслідок, пружні модулі в лабораторній системі координат, пов'язані з межою розподілу, зв'язані таким чином:

$$C_{ijk\epsilon}^{(j)} = d_{im}^{(j)} d_{pe}^{(j)} d_{jn}^{(j)} d_{rk}^{(j)} C_{mpnr} \quad (3.3)$$

Тут індекс j ($j=1,2$) - номер кристаліту, $C_{ijk\epsilon}$ - пружні модулі в кристалографічних осях, однакові для обох кристалітів.

$d_{ij}^{(j)}$ - матриця повороту. Відзнака матриці $d_{ij}^{(j)}$ від матриці $d_{ij}^{(j)}$ визначає властивості межі. Аналіз динамічних рівнянь теорії пружності з вищезначеними граничними умовами на власні коливальні моди дозволяє зробити наступні висновки. Встановлено, що для кубічного кристала спеціального типу ($C_{12} + C_{66} = 0$) вздовж межі кручення, симетричної і несиметричної межі нахилу поверхнева хвиля не може розповсюджуватися. Для орторомбічного кристала, який описується в загальному випадку дев'ятьма незалежними пружними модулями, накладування спеціальних зв'язків на пружні константи типу

$$C_{12} + C_{66} = 0; \quad C_{13} + C_{55} = 0; \quad C_{23} + C_{44} = 0 \quad (3.4)$$

дозволяє провести процедуру пошуку зв'язаних пружних коливань в аналітичному вигляді та одержати замкнуті вирази, які піддаються очевидному аналізу. У випадку 90-градусної межі нахилу, створеної поворотом одного з кристалітів навколо напрямку $[100]$ (вісь Z - нормаль до межі), одержано рівняння для визначення швидкості поверхневої хвилі $\alpha = \{\alpha_x, \alpha_y\} = \{\alpha \cos \theta, \alpha \sin \theta\}$.

Якщо напрям розповсюдження співпадає з віссю y , тобто $\theta = \pi/2$, то рівняння для визначення швидкості поверхневої хвилі має отрого визначений знак для всіх α , що означає неможливість локалізації пружної хвилі при такому напрямі її розповсюдження. У випадку, коли хвиля розповсюджується вздовж осі x ($\theta = 0$), аналіз одержаного рівняння показує, що при ієрархії пружних констант $C_{11} < C_{55} < C_{66} < C_{44} < C_{22} < C_{33}$ на мізерній межі існують поверхневі хвилі при швидкості хвилі α , яка близька до α_{max} і знаходиться в інтервалі $\alpha_{max} < \alpha < \infty$. Існує такий критичний кут $0 < \theta_{kp} < \pi/2$, який являється крапкою закінчення спектру поверхневих хвиль. Поблизу крапки закінчення спектру:

$$\alpha(\theta) \approx \alpha(\theta_{kp}) + S(\theta - \theta_{kp})^2 \quad (3.5)$$

де константа S , яка визначається пружними модулями, є

позитивною.

Чисельний рахунок для кристала олова, який володіє тетрагональною сингонією і характеризується шістьма пружними постійними, підтвердив: 1) факт існування поверхневої хвилі; 2) висновок про наявність θ_{cr} та 3) квадратичну залежність $\alpha(\theta)$ поблизу крапки закінчення спектру. Оскільки швидкість поверхневої хвилі менш ніж найменша із швидкостей об'ємних хвиль, то пом'якшення мод фононного спектра призводить до локального підвищення низькотемпературної температури надпровідного переходу на 10-20%.

Межі розділу в полікристалах вшпивають також на електронну частину теплопроводності в першу чергу завдяки тому, що на них концентруються дефекти. Але окрім того, сама межа внаслідок разорієнтації суміжних кристалітів являється дефектом, на якому відбувається розсіяння електронів проводимості. Це призводить зокрема до з'явлення не тільки зернограничного електроопору, але й теплового опору меж, яке розглядається в даній главі. Наявність теплового потоку у напрямку, перпендикулярному межі розділу кристалітів (плоскість $z=0$), призводить до перерозподілу температури. Теплоопір досліджувався феноменологічно з урахуванням разорієнтації контактуючих середовищ. Анізотропія металу урахувалась залежністю енергії електрона від квазіімпульса \vec{p} у вигляді квадратичного анізотропного закону дисперсії $\epsilon(\vec{p}) = \gamma_{ik} p_i p_k / 2$. Зв'язок між тензорами ефективних мас $\gamma_{ik}^{(1)}$ і $\gamma_{ik}^{(2)}$ дається співвідношенням $\gamma_{ik}^{(2)} = d_{im} d_{jn} \gamma_{mn}^{(1)}$. де матриця обертання d_{ij} , яка враховує разорієнтацію, в загальному випадку визначається трьома параметрами - кутами Ейлера. Обчислення теплоопору здійснювалось при урахуванні нелокального зв'язку між потоком тепла і неоднорідним розподілом температури по зразку. Цей зв'язок шукався шляхом розв'язання кінетичного рівняння при низьких температурах T для функції розподілу квазічастинок (електронів), які переносять енергію. В стаціонарному випадку при відсутності зовнішніх сил лінеаризоване кінетичне рівняння для нерівноважного доданку ψ до функції розподілу $f(\vec{p}, \vec{r}, t)$ розв'язувалось при визначених, добре відомих межах умов, які розділяють електрони у кожному із зерен бікристала на два потоки: до межі і від неї. Умови однорідності \vec{z} - компоненти густини потоку дозволяють уявити температурне

поле в кожному із кристалітів у вигляді суми однорідних складаних і додаткових температурних ісконих полів $T_1(z)$ і $T_2(z)$, відповідно, в першому та другому кристалітах, які дозволяють визначити термічний опір межі $R = \gamma^{-1}$ (γ - коефіцієнт теплопередачі, зв'язаний з коефіцієнтом теплопровідності виразом $\kappa = \gamma d$, де d - товщина шару, на якому відбувається набіг температурного поля). Термоопір при дифузному розсіянні не залежить від довжини вільного пробігу ℓ і слабо залежить від орієнтації кристалітів: по мірі відносної зміни відповідних компонент тензора зворотніх ефективних мас електронів $\gamma_{33}^{(1)}$ і $\gamma_{33}^{(2)}$. За порядком величини термоопір межі бікристалу співпадає з термоопором шару метала товщиною ℓ , а відносний вклад в повний термоопір метала є величина порядку ℓ/d (d - середній розмір зерна полікристала). При малих кутах разорієнтації α (малокутові межі) термоопір залежить від кута за законом $d^2 \ell n d$. Термоопір при дзеркальному розсіянні також не залежить від довжини вільного пробігу електрона. Одержані співвідношення справедливі і для великокутових меж, при умові, що поверхня Фермі мало відрізняється від сферичної. При кутах разорієнтації $\alpha \sim 1$ у дзеркальному випадку термоопір полікристала за порядком величини співпадає з термоопором для дифузного розсіяння і має вигляд:

$$R = R_0 (1 + \beta \ell/d) \quad (3.6)$$

де коефіцієнт $\beta \sim 1$ залежить від розподілу зерен по орієнтаціям, R_0 - термоопір монокристала. Якщо розмір зерна d порівнюється з довжиною вільного пробігу ℓ , то вклад меж в термоопір полікристала стає великим. Закон Відемана-Франца є справедливим для межових електро- та термоопору. Цей результат є, як здається, наслідком припущення про пружний механізм розсіяння електронів на межі. Чисельні оцінки електронної складової коефіцієнта теплопередачі за порядком величини дають значення

Четверта глава "Розповсюдження тріщин в матеріалах, що містять газові домішки та гетерофазних середовищах" присвячена проблемі еволюції структур з дефектами, як слідства взаємодії меж між собою та з дефектами інших сортів. Питання стабільності (часу життя) кристалічних

агрегатів в значній мірі втикається в задачу про рівновагу тріщини в даному середовищі. В даній главі проведено теоретичний опис еволюції тріщини, яка знаходиться в газонасиченому середовищі, при нестационарному натіканні газу в її об'єм (випадає летких домішок). Леткі домішки, які слабо адсорбуються на поверхні тріщини, коли попадають в порожнину тріщини, створюють додаткові по відношенню до зовнішніх або до наведених напружень тиски. Ці додаткові тиски разом з зовнішніми силами (навіть при їх відсутності) являються причиною порушення механічної рівноваги.

Якщо зовнішнє навантаження σ більше, ніж критичне тріщинське навантаження σ_c , яке відповідає початковій довжині l_0 , ($\sigma > \sigma_c = \sqrt{2} M_c / \sqrt{\pi} \sqrt{l_0}$; M_c - модуль зчеплення матеріалу матриці), то відбудеться неконтрольоване закритичне зростання тріщини. Якщо ж $\sigma < \sigma_c$, то тріщина повинна самодовільно зупинитися. Газ, який міститься в матриці, заповнює порожнину тріщини (в момент зародження тріщини число молекул газу N в її порожнині дорівнює нулю) і тиск P газу в матриці повільно зростає (зростання тиску може продовжуватися аж до моменту встановлення рівноваги по відношенню до обміну молекулами домішок між матрицею і порожниною тріщини). Рівноважний тиск P_e визначається концентрацією C_{∞} домішки в твердому розчині і цей зв'язок виражається законом Генрі (з відомою функцією температури $\varphi(\tau)$):

$$P_e = C_{\infty} \varphi(\tau) \quad (4.1)$$

При $\sigma + P_e < \sigma_c$ об'єм порожнини тріщини зростає до деякого граничного значення, тріщина розбухає, але не рухає з місця. При $\sigma < \sigma_c < \sigma + P_e$ розбухання тріщини відбувається без зміни її довжини до моменту часу t_0 , при цьому нерівняння

$$\frac{\sigma_c}{\sqrt{2}} [\sigma + P(t)] \sqrt{l_0} < M_c \quad (4.2)$$

перетворюється в рівність, тобто тріщина стає механічно рівноважною. Це визначається залежністю від співвідношення між параметрами σ , l_0 і числом молекул газу в порожнині тріщини $N(t_0)$. Якщо рівновага не стійка, то з моменту часу t_0 відбувається неконтрольований зріст тріщини; якщо ж рівновага стійка, то з t_0 тріщина рухає з місця, при цьому тиск $P(t)$ в ній починає падати. Все це відбувається до тих пір, поки до

моменту t_c стійка рівновага перейде в нестійку, після чого починається закритичний зріст.

Часи t_0 і t_c в відомій мірі відображають довговічність матеріала. В дисертації розв'язана задача про кількісне описання обох етапів процесу (від 0 до t_0 і від t_0 до t_c) при нестационарному натіканні домішок в порожнину тріщини і з урахуванням реально існуючого зв'язку між тиском газу і його концентрацією в матриці (законом Генрі для одноатомного газу $P(t) = C_s(t) \varphi(\tau)$; $C_s(t)$ - концентрація домішок в поверхневому шарі матриці; законом Сівертса $P(t) = C_s^2(t) \varphi_2(\tau)$ в разі двоатомного газу). Сумісне розв'язання дифузійного рівняння, рівнянь теорії пружності і статистичної фізики у допущенні зберігання повного числа часток в системі матриця - тріщина дозволило знайти часи життя життя t_0 і t_c та описати концентраційні профілі $C(z,t)$ в матриці. На другому етапі при визначенні t_c до цих рівнянь додається рівняння (4.2) для випадку, коли L_0 починає підростати і, таким чином стає функцією часу. Для часів $t_0 \ll (\chi^2 D)^{-1} (\kappa - \text{параметр, який визначає потужність отоків})$ дієв альтернативних (тріщині) отоків можна знехтувати. Використовуючи записаний нижче час t_0 , приходимо до критерія $\gamma^2 \kappa^2 / \chi^2 C_\infty^2 \ll 1$ (γ - поверхнева енергія матриці) постійності C_∞ . Оцінки показують, що цей критерій працює в широкій області концентрацій. Розв'язання поставленої задачі дає:

$$t_0 \approx \frac{(n_g - n)^2 [C_{n_g}^2 + (n_g - n)^2]}{(1 + n - n_g)^2} \quad (4.3)$$

тут

$t_0 = \frac{t_0}{\chi}$; $t_* = \frac{\pi^2 (1-\nu)^2 L_0^2 \varphi^4 C_\infty^2}{16 D N^2 T^2}$; $n = \frac{\sigma}{P_e}$; $n_g = \frac{C_g}{P_e}$;
 μ, D - відповідно, модуль зсуву і коефіцієнт Пуассона. Існування другого етапу можливе у випадку, якщо реалізується ситуація:

$$\sigma < \frac{3}{2} \sigma < \sigma_g = \sigma + P_e \quad (4.4)$$

Таким чином, для реалізації другого етапу необхідні не тільки $\sigma < \sigma_g$, але й сильніша вимога $\sigma < 2\sigma_g/3$.

Час життя тріщини на другому етапі визначається таким виразом:

$$t_c - t_0 \approx \frac{L_0^2}{D} \cdot \frac{(\sigma_g - \sigma)^2 [\sigma^2 + (\sigma_g - \sigma)^2]^{1/2} (\sigma_g - \frac{3}{2}\sigma)}{\mu^2 T^2 C_\infty^2} \quad (4.5)$$

Наближення $l(t)$ до критичної товщини L_c відбувається

за законом:

$$L_c - L(\tau) \sim - (\tau_c - \tau)^{1/2} \text{erf}(\tau_c - \tau) \quad (4.6)$$

Урахування дії неальтернативних тріщині стоків для домішок, призводить до наступного виразу, якому повинна задовольняти середня відстань між тріщинами L_m :

$$L_m \gg L_0 \left[\frac{(\sigma_c - \sigma) [\sigma^2 + (\sigma_c - \sigma)^2]^{1/2}}{\int^{\infty} \tau c_{00}} \right]^{1/2} \quad (4.7)$$

В іншому разі домішок не вистачить для реалізації процесу зруйнування.

Аналіз температурної залежності $L_c(\tau)$ (для добре розчинного газу, наприклад, водню) показує, що довговічність матеріала має мінімум по температурі, тобто має місце екстремальне значення температури: найгіршій з точки зору часу життя об'єкту. Аналогічним чином поводить себе по температурі у випадку добре розчинного газу також і тривалість другого етапу. Температура, при якій досягається мінімум (тобто найгірша з точки зору довговічності), залежить від великої кількості факторів (σ , σ_c , φ_n , c_{00}) і її краще визначати чисельно для кожної конкретної ситуації.

Урахування адсорбції домішок на берегах тріщини (в шарі товщиною δ) подаль від її кінця при виході газу з твердого розчину в її об'єм якісно фізичну картину динамічного розвитку тріщини не змінює.

Дослідження порогових і гістерезисних явищ при розповсюдженні тріщин і двійників в гетерофазних середовищах і полікристалах було проведене на підставі виконаного в дисертації аналізу взаємодії гвинтової дислокації з двома межами розділу ізотропних середовищ. Цей аналіз було виконано шляхом розв'язання контактної задачі теорії пружності з граничними умовами типу "жорсткої зчлїпки". При цьому аналізі були виписані деформаційні поля і вирази для сили взаємодії поодинокі гвинтової дислокації для випадків, коли вона знаходиться в будь-якому з трьох середовищ, які описуються, відповідно, пружними модулями μ_1 , μ_2 , μ_3 (проміжне середовище описується модулем пружності μ_2). Відмітимо, зокрема, такі результати. У випадку, коли $\mu_1 < \mu_3 < \mu_2$, сила взаємодії дислокації, яка знаходиться в першому середовищі (μ_1) має точку стійкої рівноваги, яка

оцінюється як:

$$\left(\frac{d}{S}\right)_x \approx \frac{\mu^2 \mu_2 (|\mu_1^2 - \mu_2^2|)}{(\mu_1^2 - \mu_1) (\mu_1 \mu_2 + \mu_2^2)} \quad (4.8)$$

тут S - відстань від дислокації до найближчої межі, d - товщина прошарку. Якщо модуль проміжного шару μ_2 менш, ніж два інших, то прошарок є місцем стоку для дислокацій. Координата, яка оцінюється аналогічно (4.8), являється тут точкою нестійкої рівноваги. Якщо прошарок розділяє напівпростори (обкладочні середовища) з однаковими модулями пружності ($\mu_1 = \mu_3$), то, по-перше, при $\mu_2 > \mu_1$, точка з координатою $d/2$ являється точкою стійкої рівноваги, а, по-друге, подалі від межі виявляється нова функціональна залежність сили взаємодії F від відстані дислокації від межі S , тобто, $F \propto S^{-2}$ (у віденці від стандартної ситуації, коли $F \propto S^{-1}$). Характерна відстань визначається співвідношенням пружних модулів:

$$\left(\frac{d}{S}\right)_x \approx \frac{2 \mu_1 \mu_2}{\mu_1^2 + \mu_2^2} \quad (4.9)$$

Межі розділу фаз або кристалітів суттєвим станом впливають на процеси еволюції тріщин, двійників та смуг скользіння. В дислокаційній моделі цей вплив зводиться до дії "сил зображення" на дислокації, які створюють тріщини або двійники. У даній частині глави розглядається квазістатичне розповсюдження тріщини або пружного двійника, який знаходиться у середовищі з двома межами розподілу. Мета такого розгляду є у визначенні та наступному аналізі залежності довжини тріщини (двійника) від зовнішнього навантаження та впливу сусідніх зерен на розповсюдження тріщин та двійників у даному зерні (прошарку). Звичайний план розв'язання складається з того, що спочатку записується інтегральне рівняння рівноваги дислокацій, які створюють тріщину (двійник), після чого умова вирішення цього рівняння в потрібному класі функцій (умова ортогональності) дає шукований зв'язок між зовнішнім навантаженням та довжиною тріщини l (або двійника):

$$\int_0^{\infty} [\sigma(x) - S(x)] S_0(x) dx = 0 \quad (4.10)$$

тут $\sigma(x)$ - зовнішні напруги; $S(x)$ - сила непружного походження, яка помітно відрізняється від нуля поблизу кінця тріщини або двійника; $S_0(x)$ - рішення однорідного інтегрального рівняння, спряженого однорідному рівнянню

рівноваги склепчення дислокацій. Побудована густина дислокацій $\rho_0(x)$ шляхом суперпозиції рішень, які відносяться до окремих меж, має вигляд:

$$\rho_0(x) = \frac{(u + \sqrt{u^2 - 1})^{D_2} + (u - \sqrt{u^2 - 1})^{D_3}}{\sqrt{u^2 - 1}} + \frac{d}{l} \frac{(u + \sqrt{u^2 - 1})^{D_2} + (u - \sqrt{u^2 - 1})^{D_3}}{\sqrt{u^2 - 1}} \quad (4.11)$$

тут d - товщина прошарку; $u = x/l$;

$$\cos \pi D_2 = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}; \quad \cos \pi D_3 = \frac{M_2 - M_4}{M_3 + M_4}$$

при цьому D_2 і D_3 заточені в границях від нуля до одиниці.

В разі зосередженого навантаження $[\sigma(x) = p \delta(x-R)]$ зв'язок між навантаженням P та довжиною двійника $(R-l)$ (R - розмір зерна, в якому знаходиться двійник) дається наступним виразом:

$$\frac{P}{M_c \sqrt{R}} = \frac{(1 + \frac{d}{l}) \sqrt{1 - \frac{l}{R}}}{\left(\frac{R}{l}\right)^{D_2 - 1/2} + \frac{d}{l} \left(\frac{R}{l}\right)^{D_3 - 1/2}} \quad (4.12)$$

де $M_c = \int_0^\infty S(x) x^{-1} dx$ - константа, яка залежить від властивостей матеріалу (в разі тріщин це модуль зчеплення).

Для однорідного навантаження ($\sigma(x) = \sigma^e = \text{const}$), яке описує тріщину, зв'язок між навантаженням та довжиною тріщини $(R-l)$ встановлюється такою інтерполяційною формулою:

$$\frac{\sigma^e \sqrt{R}}{M_c} = \frac{1 + \frac{d}{l}}{2 \sqrt{1 - \frac{R}{l}} \left[\left(\frac{R}{l}\right)^{D_2 - 1/2} + \frac{d}{l} \left(\frac{R}{l}\right)^{D_3 - 1/2} \right]} \quad (4.13)$$

Розв'язання рівнянь (4.12) та (4.13) було проведене графічно.

Двійник. Вважаємо, що він розташований (для усіх чотирьох випадків) в середовищі I, яке є, для визначеності, правим зерном. Перший випадок відповідає ситуації, коли середовища II і III жорсткіші того середовища, у якому розповсюджується двійник ($D_2 < 1/2$; $D_3 < 1/2$). У цій ситуації двійник завжди стійкий, і по мірі зростання навантаження він зростає, не переходячи з зерна I в зерно II. Другий варіант ($D_2 > 1/2$; $D_3 > 1/2$) відповідає ситуації, коли середовище II і середовище III м'якше того середовища, у якому розповсюджується двійник. У цьому варіанті при досяганні двійником довжини $(R-l) \sim R$ (при цьому навантаження $P \sim M_c \sqrt{R}$) двійник втрачає стійкість і "прострибує" до межі. Сусідство м'яких зерен породжує сили, які намагаються вивести дислокації на межу зерна, тим більше на зовнішню поверхню. Третій варіант ($D_2 > 1/2$; $D_3 < 1/2$)

описує ситуацію, коли прошарок II м'якше зерна I, а зерно III жорсткіше зерна I. Цей варіант аналогічний другому, але критичні навантаження та довжина суттєво перевищують їх значення у другому варіанті. Це пояснюється тим, що тільки після здолання зовнішньою силою гальмування, яке здійснює жорстке зерно III на дислокації, двійник втрачає стійкість і "прострибує" через зерно I. У четвертому варіанті ($\nu_2 < 1/2$; $\nu_3 > 1/2$) прошарок II жорсткіше зерна I, а зерно III м'якше зерна I. При збільшенні навантаження від нуля до $\propto M_c \sqrt{R}$ двійник зростає до величини $\propto R$, потім втрачає стійкість і стрибком збільшує свою довжину до величини $\rho_{c1} < d$. Далі при зростанні навантаження довжина двійника повільно підрастає. При розвантаженні довжина двійника зменшується до величини $(R - \rho)$, (а не $R - \rho_{c1}$), а далі стрибком зменшується до величини $(R - \rho)$ порядку $R \left(\frac{d}{R}\right)^{(2\nu_3 - 1)}$. Залежність довжини двійника від зовнішньої сили при навантаженні не збігається з цією залежністю при розвантаженні, тобто ми маємо справу з гістерезисним явищем, яке зумовлене тим, що середовище складається із зерен з різними пружними модулями. Складене середовище створює своєрідний двох'ямний потенціал, у якому движуться дислокації, які створюють двійник.

Тріщина. Другий варіант якісно відповідає аналізу Гріффітса, коли у середовищі відсутня зародкова тріщина при малих навантаженнях ($\nu_2 > 1/2$; $\nu_3 > 1/2$). Тобто, поки $\sigma^e < \sigma_c(l)$ тріщина стоїть на місці, а при $\sigma^e > \sigma_c(l)$ починається її катастрофічний розвиток. У першому варіанті ($\nu_2 < 1/2$; $\nu_3 < 1/2$), коли жорсткості II та III середовищ перевищують жорсткість I середовища при невеликих навантаженнях ($\sigma^e < M_c R^{-1/2}$) зовсім відсутні рівноважні тріщини як стійкі, так і нестійкі. Коли зовнішні напруги перевищують величину порядку M_c / \sqrt{R} тріщина може з'явитись. При навантаженні, меншому ніж M_c / \sqrt{R} , навіть наявні тріщини не можуть розвиватися. Таким чином, $\sigma_{cr}^e \propto M_c / \sqrt{R}$, яка залежить від розміру зерна по закону $R^{-1/2}$ являється критичним руйнівним навантаженням (емпіричний закон Холла-Петча). Четвертий варіант ($\nu_2 < 1/2$; $\nu_3 > 1/2$) нагадує картину першого варіанту. Між тим, критичне навантаження залежить від розміру зерна в іншому випадку по іншому закону: $\sigma_{cr}^e \propto R^{-\nu_3}$ тобто $-1 < \nu_3 < 1/2$. В полікристалі різниця між модулями обумовлена розорієнтацією суміжних зерен, і ця різниця є малою, якщо рівень пружної

анізотропії невеликий, тому ν_2 і ν_3 близькі до $1/2$ і співвідношення Холла-Петча практично завжди виконується. В ком-позиційному матеріалі, складеному із зерен, які суттєво відрізняються за жорсткістю, треба очікувати суттєвого відхилення від співвідношення Холла-Петча. В третьому варіанті ($\nu_2 > 1/2$; $\nu_3 < 1/2$) графічне рішення дає існування мінімуму і максимуму. При відсутності зародкових тріщин в зерні виникає стійка тріщина розміром $\sim R$ (при цьому виконується співвідношення Холла-Петча), довжина якої зростає по мірі росту зовнішнього навантаження. При досягненні навантаженням відповідного значення відбувається "зрив" тріщини та її вихід на межу зерна. При наявності в зерні готових тріщин довжиною L , навантаження може досягнути значення $\sigma(L)$, яке суттєво перевищує M_c/\sqrt{R} (для випадку $L \ll R$), після чого тріщина зривається з місця та рухається в динамічному режимі.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Основні результати дисертації:

- 1) Визначено час встановлення поверхневої сегрегації, яка є результатом розвитку процесу внутрішньої адсорбції на міжфазних і міжкристалітних межах за рахунок дифузійного масопереносу домішок з об'єму матеріала до межі;
- 2) Виявлено принципово нову стадію лінійної залежності ступеня зернограничної сегрегації від часу;
- 3) Встановлено, що в результаті дії конкурентно-кооперативного механізму збагачення меж домішками двох сортів величина рівноважної сегрегації має чітку немонотонну залежність від температури;
- 4) Запропоновано новий метод виділення міжфазної енергії з повної електростатичної енергії системи та метод винаходження поверхневої енергії кристал-розчин (або аморфний метал);
- 5) Доведено можливість існування локалізованих електронних станів на міжфазних і міжкристалітних межах; оцінені енергія та радіус локалізації цих станів, виявлено ефект "зникнення" відомої долі локалізованих станів як слідство спільномірності ширини межі та періоду решітки;
- 6) Доведено, що разорієнтація кристалітів може призводити до існування поверхневих хвиль на міжкристалітних межах; аналі-

тично та числово доведено існування критичного кута напряму розповсюдження хвилі по відношенню до осей симетрії кристала; існування локалізованих біля межі пружних хвиль можливе тільки при знайдених в роботі суворих обмеженнях на пружні модулі та параметри розорієнтації;

7) Дано теоретичне описування еволюції тріщини, яка знаходиться в газонасиченому середовищі при нестационарному натіканні газу в її об'єм; передбачено існування двох етапів розвитку тріщини: на першому етапі тріщина "розбухає" без змінення довжини, на другому етапі за кінцевий час довжина тріщини зростає, досягає критичного значення, після чого починається катастрофічний розвиток тріщини;

8) Встановлено, що в складовому середовищі тріщина розповсюджується стрибкоподібно; дано нову теоретичну інтерпретацію емпіричного закону Холла-Петча, який встановлює, що руйнівне навантаження обернено пропорційне квадратному кореню з середнього розміру зерна;

9) Передбачено гістерезисний характер поведінки пружного двійника, який знаходиться в трьохшаровому середовищі з двома межами розділу.

Основний зміст дисертації викладено в роботах:

1. Набережних В. П., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. Взаимодействие заряда с границей раздела анизотропных диэлектриков. // ФТТ. - 1978. - т. 20. - №. - с. 2381-2385.

2. Набережних В. П., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. Упругое взаимодействие точечных дефектов с границами кристаллитов. // ФТТ. - 1979 - т. 21. - №. - с. 2872-2874.

3. Набережних В. П., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. Индуцированное упругое взаимодействие центров дилатации с границами зерен в металлах. // Металлофизика. - 1980 - т. 2. - №. - с. 11-21.

4. Набережних В. П., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. Влияние упругого взаимодействия точечных дефектов на их сегрегацию в межзеренных границах. // ФТТ. 1982 - т. 24. - №. - с. 2057-2063.

5. Набережних В. П., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. Взаимное влияние примесей двух типов при их сегрегации на границах зерен. // ФТТ. - 1984. - т. 26. - №. - с. 1531-1532.

6. Набережних В. П., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. Ориентацион-

ная зависимость электронной составляющей поверхностной энергии междолинных границ в металлах. // ФТТ. - 1982 - т. 24. - №1. - с.187-194.

7. Фельдман Э. П., Юрченко В. М. Кинетика сегрегаций примесей на поверхностях в твердых телах. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. - 1990 - №12 - с.138-147.

8. Фельдман Э. П., Фурсова Т. Н., Юрченко В. М. Формирование адсорбционной пленки примесей на границе тонкого слоя твердого раствора. // Металлофизика - 1992 - т. 14 - №4. - с. 28-34.

9. Набережных В. П., Белошов О. Н., Селяков Б. И., Юрченко В. М. О мезоскопической структуре металлических стекол. // Металлофизика. - 1992 - т. 14. - №3. - с. 79-83.

10. Набережных В. П., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. Поверхностная составляющая энергии зонной структуры электронов в металлах. // Металлофизика. - 1984 - т. 6. - №2. - с. 23-27.

11. Дигилов Р. М., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. Структурно-зависимая составляющая поверхностной энергии металлов. // ДАН СССР - 1988 - т. 303. - №5. - с. 1119-1123.

12. Фельдман Э. П., Юрченко В. М., Дигилов Р. М. Электростатическая составляющая поверхностной энергии границы раздела кристалл - аморфный металл. - В кн.: Дни цветной металлургии №6. Секция Б. Быстрозакаленные материалы. - ВНР. г. Балатоналига. :1989. - с. 339-346.

13. Фельдман Э. П., Юрченко В. М. О возможности связывания электронов на междолинных границах. - В кн.: Одиннадцатое совещание по теории полупроводников. - Ужгород: Изд-во УжГУ. - с. 431-432.

14. Набережных В. П., Фельдман Э. П., Селяков Б. И., Юрченко В. М. Локализация упругих колебаний на междолинных границах. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. -1986. -№5. - с. 21-30

15. Набережных В. П., Селяков Б. И., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. Повышение температуры сверхпроводящего перехода вблизи междолинных границ при локализации на них упругих волн.: В кн.: 23-е Всесоюзное совещание по физике низких температур. Тезисы докладов. Ч. I. Сверхпроводимость. Квантовые жидкости и кристаллы. Таллин: Изд-во ТГУ. 1984. -с. 51. - с.184-185.

16. Набережных В. П., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. Влияние

сегрегации примесей на сверхпластичность течения. В кн.: Актуальные проблемы прочности. Тезисы докладов. -Тарту: Изд-во ТГУ. 1985. -с. 92.

17. Фельдман Э. П., Юрченко В. М., Стрельцов В. А., Володарская Е. В. Докритический рост трещин в газосодержащих материалах. //ФТТ. -1992. -т. 34. -№2. -с. 618-627.

18. Фельдман Э. П., Юрченко В. М., Володарская Е. В. Теория роста газонаполненных трещин. /Сб. науч. трудов./ Электронная микроскопия и прочность материалов. -Киев.: Изд-во ИИМ. -1992. -с. 175-182.

19. Алексеев А. Н., Ревва В. Н., Володарская Е. В., Юрченко В. М. Выход газа из твердого раствора в объем и на поверхность пар и трещин. // ФТД. -1992. -т. 2. -№4. -с. 83-92.

20. Бойко В. С., Сидоренко И. К., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. Взаимодействие дислокаций с двумя границами раздела в гетерофазной среде-континуальное рассмотрение и компьютерное моделирование. //ФММ. -1991. -№7. -с. 105-113.

21. Фельдман Э. П., Юрченко В. М., Володарская Е. В., Бойко В. С. Пороговые и гистерезисные явления при распространении трещин и двойников в гетерофазных средах и поликристаллах (дислокационная модель). //ФММ. -1994. -т. 77. -№2. -с. 96-106.

22. Feldman E. P., Yurchenko V. M., Volodarskaya E. V., Boyko V. S. On possible mechanism of the transcrystalline fracture in the heterophase media and polycrystals (dislocation model). In.: Structure and properties of the brittle and kva-syplastik materials. International Conference. /Collective abstracts./ Latvia: Riga. -1994. -p. 71-75. 249p.

Юрченко В. М. Роль границ раздела фаз и кристаллитов в энергетике и эволюции дефектной структуры твердых тел. Диссертация в форме рукописи на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07-физика твердого тела. Донецк: Физико-технический институт НАН Украины им. А. А. Галкина. 1995г.

Защищается 38 научных работ, содержащих теоретическое исследование влияния границ раздела фаз и кристаллитов и их ориентационных параметров на энергетiku и эволюцию дефектных структур твердых тел. Развита теория сегрегации примесей на межфазных и межкристаллитных границах, явно учитывающая силы взаимодействия между границами и примесями. Проведено теоре-

тическое исследование влияния ориентационных параметров границ раздела фаз и кристаллитов на структурно-чувствительные компоненты поверхностной энергии. Предсказано существование связанных локализованных состояний (электронов и упругих колебаний) на межзеренных границах. Получены формулы, позволяющие оценивать и прогнозировать временную стабильность (долгоживучесть) систем, содержащих трещины, которые находятся в газонасыщенных материалах или в гетерофазных средах.

Ключевые слова: граница, кинетика, примеси, центры дилатации, сегрегация, локализация, упругие волны, энергия, термодинамика, стабильность, долгоживучесть, дислокации, трещины, двойники.

Yurchenko V.M. The role of phase and crystallite interfaces in energetics and in evolution of faulted structure of solids. A thesis in the form of manuscript for the Doctor's Degree in Physics and Mathematics, the speciality 01.04.07 - Solid State Physics. Donetsk: Physics and Engineering Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 1995.

The thesis is based on 38 scientific works and includes the theoretic study of the influence of phase and crystallite interfaces and their orientational parameters in energetics and evolution of faulted structure of solids. The theory of segregation of impurities at the phase and crystallite boundaries that explicit takes into account the forces of interaction between boundaries and impurities is advanced. The theoretical study of influence of orientational parameters of phase and crystallite interfaces on the structural sensitive components of surface energy is performed. Existence of local-bonded states (of electrons and elastic oscillations) on grain boundaries is predicted. The formulas, enabling to evaluate and to predict time stability (durability) of systems containing cracks, which are in gas-saturated materials or in heterophase mediums.

Key words: boundary, kinetics, impurities, centers of dilatation, segregation, localization, elastic waves, energy, thermodynamics, durability, dislocations, cracks, twins.

Ответственный за выпуск М. А. Белоголовский

Подписано к печати 11.10.95р.

Формат 60 84/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 2.0

Тираж 100 экз. Заказ 9.

Ротапринт ИЭП НАН Украины

340048. Донецк-48. ул. Университетская, 77.

AB 33.406