

КИНЕТИКА СУБДИФФУЗИОННОГО РОСТА ЧАСТИЦ НОВОЙ ФАЗЫ В ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

B. V. Светухин, Р. Т. Сибатов***

Ульяновский государственный университет
432017, Ульяновск, Россия

Поступила в редакцию 17 июня 2014 г.

Исследована кинетика субдиффузионно-ограниченного роста сферических выделений новой фазы. Процесс описан уравнением аномальной диффузии с производной по времени дробного порядка. Показано, что закон уменьшения концентрации мономеров описывается зависимостью $\exp(-kt^{3\alpha/2})$ на начальном этапе и степенным законом $t^{-\alpha}$ на больших временах, здесь $0 < \alpha \leq 1$ — дисперсионный параметр, совпадающий с порядком производной по времени в уравнении субдиффузии. Получены зависимости размера сферического выделения новой фазы от времени. Результаты обобщают диффузионную теорию Хэма и согласуются с результатами моделирования методом Монте-Карло.

DOI: 10.7868/S0044451015040126

1. ВВЕДЕНИЕ

Диффузионный распад пересыщенных твердых растворов может происходить по двум различным механизмам [1]: «путем спинодального распада или путем флуктуационного зарождения и последующего роста выделений новых фаз». В случае второго сценария принято выделять три стадии: зародышеобразование, рост выделений новой фазы (островков, преципитатов, кластеров) и созревание оствальдского типа (коалесценция) [2–9]. Авторы работы [10] справедливо отмечают, что «в отличие от кластеров, формирующихся в газовой или жидкой фазах», при распаде пересыщенных твердых растворов «образование кластера происходит в кристаллической решетке, играющей роль матрицы и оказывающей существенное влияние на все стадии кластерообразования, а также на свойства конечного продукта». Энергетический беспорядок, вызванный хаотическим распределением примесей или неупорядоченностью матрицы в некоторых материалах, существенно влияет на кинетику распада пересыщенных твердых растворов.

Наблюдаемое убывание степени пересыщения ξ на начальной стадии часто описывается эмпиричес-

ким уравнением вида $\xi = \exp(-Kt^n)$ [2, 4]. Процесс образования и роста выделений новой фазы ограничен диффузией атомов в твердотельной матрице. В классической работе Хэма [6] был рассмотрен рост сферических выделений, лимитированный гауссовой диффузией, и было показано, что $n = 3/2$. Достаточно часто параметр n , определяемый из эксперимента, принимает значения, отличные от $3/2$. Причинами этого могут быть несферическая геометрия выделений новой фазы [5–7] или аномальная диффузия [11] атомов примесей в неупорядоченных материалах. Влиянию аномальной диффузии на кинетику распада твердых растворов на стадии роста частиц новой фазы и посвящена данная работа.

Термин «аномальная диффузия» применяется в случае, если ширина диффузионного пакета $\Delta(t)$ увеличивается со временем медленнее или быстрее, чем в нормальном (гауссовом) случае, когда $\Delta(t) \propto t^{1/2}$ [11]. Для ее описания было развито несколько подходов [11], использующих переменный коэффициент диффузии [12], степенные корреляции дробного порядка [13], дробные производные [14–17], скачкообразные блуждания [18], обобщения уравнений Фоккера–Планка [19], обобщенный термодинамический подход [20] и др. [21, 22]. Установлено, что математическую основу аномальной автомодельной диффузии образуют уравнения в дробных производных [11, 23].

Цель данной работы — исследовать кинетику роста частиц новой фазы, управляемого аномальной

*E-mail: svetukhin@mail.ru

**E-mail: ren_sib@bk.ru

диффузией, реализующейся во многих материалах [21–23]. За основу будут взяты классические результаты теории диффузионного распада пересыщенных твердых растворов Хэма [6, 7]. В качестве инструмента описания аномальной диффузии в неупорядоченных средах применим дробно-дифференциальную теорию дисперсионного транспорта, развитую в работах [23–26]. Аналитические решения будут сравниваться с результатами прямого моделирования процесса методом Монте-Карло.

2. АНОМАЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ ПРИМЕСЕЙ

Известно [11, 14], что наличие дробной производной по времени в уравнениях аномальной диффузии связано с участием в процессе ловушек, захватывающих частицы на времена, распределенные по закону со степенной асимптотикой:

$$P\{T > t\} \propto t^{-\alpha}, \quad 0 < \alpha < 1, \quad t \rightarrow \infty. \quad (1)$$

В работах [18, 27] показано, что степенное распределение $\Psi(t)$ времен пребывания частиц в ловушках в случае термоактивируемых прыжков может быть следствием экспоненциального энергетического распределения локализованных состояний. Экспоненциальная форма плотности состояний хвостов зон широко использовалась в модельных расчетах и обсуждении результатов экспериментов по переносу и люминесценции носителей заряда в неупорядоченных полупроводниках [28]. Однако, как отмечается в [27], основные особенности распространения пакета частиц в условиях дисперсионного переноса, контролируемого захватом носителей на локализованные состояния, сохраняются и при других достаточно широких энергетических распределениях ловушек. Для туннельного механизма степенная асимптотика функции $\Psi(t)$ может возникать вследствие флуктуаций расстояний между соседними узлами [29, 30]. В неупорядоченных полупроводниках транспорт по зоне проводимости с регулярным захватом (и высвобождением) на распределенные по энергии локализованные состояния успешно формализуется в рамках модели многократного захвата [28]. Модель легко может быть обобщена и на случай термоактивируемой диффузии атомов в неупорядоченном потенциале [23, 31]. В работе [32] Шкилев вводит обобщение модели многократного захвата. С применением концепции транспортного уровня он вывел интегральные уравнения диффузии для прыжковой проводимости, причем для случая, когда имеется как энергетическая, так

и пространственная неупорядоченности. Интегральное ядро запаздывания в уравнении диффузии определяется сверткой ядер, ответственных за энергетическую и пространственную неупорядоченности. В работе [33] формулируются граничные условия к субдиффузионным уравнениям в рамках модели случайных блужданий с непрерывным временем, а в работе [34] — в рамках гребешковой модели.

В данной работе для описания субдиффузии атомов в неупорядоченном потенциале используем уравнение

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 {}_0D_t^{1-\alpha} \rho(\mathbf{r}, t). \quad (2)$$

Здесь

$${}_0D_t^\alpha \rho(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial^\alpha}{\partial t^\alpha} \rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{\rho(\mathbf{r}, \tau)}{(t-\tau)^\alpha} d\tau$$

— дробная производная Римана–Лиувилля. Дробный порядок определяется дисперсионным параметром $0 < \alpha < 1$, который может быть найден из эксперимента. Фундаментальные решения этого уравнения можно найти в работах [11, 35].

В более общем случае интегродифференциальное уравнение эредитарной диффузии частиц (с задержкой, связанной с временами локализации) имеет вид [14, 35]

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \int_0^t Q(t-\tau) \nabla^2 \rho(\mathbf{r}, \tau) d\tau, \quad (3)$$

при этом дробно-дифференциальное уравнение (2) выделяется тем, что имеет самоподобные (автомодельные) фундаментальные решения. Следует отметить, что закон Фика

$$j(\mathbf{r}, t) = -D \nabla \rho(\mathbf{r}, t),$$

справедливый в случае нормальной диффузии, здесь неприменим. Под ρ подразумевается суммарная концентрация частиц — локализованных и подвижных. Необходимо прибегать к обобщенному закону Фика [36] (см. формулу (6) ниже).

Таким образом, в случае степенного распределения времен локализации приходим к дробно-дифференциальному уравнению субдиффузии (2). Этому уравнению эквивалентно (для широкого класса решений $\rho(\mathbf{r}, t)$) [35] следующее:

$${}_0^C D_t^\alpha \rho(\mathbf{r}, t) = D \nabla^2 \rho(\mathbf{r}, t). \quad (4)$$

Здесь

$${}_0^C D_t^\alpha \rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \int_0^t \frac{d\rho(\mathbf{r}, \tau)/d\tau}{(t-\tau)^\alpha} d\tau$$

— дробная производная Герасимова–Капуто.

Отметим, что представление уравнения субдиффузии в виде (2) удобно для записи уравнения непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (5)$$

в котором плотность тока частиц выражается через концентрацию с помощью обобщенного закона Фика

$$\mathbf{j} = -D \frac{\partial^{1-\alpha}}{\partial t^{1-\alpha}} \nabla \rho(\mathbf{r}, t). \quad (6)$$

Уравнения (2) и (4) применимы для анализа кинетики субдиффузационного распада пересыщенного твердого раствора на стадии роста сферических частиц новой фазы в неупорядоченном потенциале, обуславливающем дисперсионный транспорт примесей.

3. РЕШЕНИЕ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ДРОБНО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ

Следуя Хэму, рассмотрим сначала граничную задачу для дробно-дифференциального уравнения субдиффузии (2) при условии, что размер выделения новой фазы (преципитата) не изменяется. Полагаем, что в процессе роста размер выделения увеличивается медленно. Численное моделирование подтверждает этот факт, если размер зародыша мал по сравнению с размером ячейки и плотность выделения новой фазы значительно превышает плотность примесей в матрице. В нулевом приближении можно считать, что размер кластера фиксирован. Граничные условия, сформулированные для уравнения нормальной диффузии в работе [6], справедливы и в нашем случае:

$$\rho(\mathbf{r}(S), t) = \rho_s,$$

$$\mathbf{n}_T \nabla \rho(\mathbf{r}(T), t) = 0.$$

Первое условие означает равенство плотности раствора на поверхности выделения равновесной величине ρ_s , имеющей постоянное значение при заданных внешних условиях. Предполагается, что выделение новой фазы имеет сферическую форму ($S =$

поверхность сферического кластера) и размер кластера мал по сравнению с расстоянием между кластерами. Зародыши равномерно распределены по образцу, так что можно разбить образец на ячейки и считать, что выделения новой фазы расположены в центре этих ячеек, а границы T представляют собой поверхности ячеек Вигнера–Зейтца. Таким образом, второе граничное условие предполагает, что концентрации раствора по обе стороны от границы приблизительно равны и не возникает потока частиц из одной ячейки в другую. Согласно методу разделения переменных, будем искать пространственно-временную зависимость концентрации в виде

$$\rho(\mathbf{r}, \tau) = \rho_s + \sum_n a_n(t) \psi_n(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Набор функций $\psi_n(\mathbf{r})$ представляет собой ортонормированную систему собственных функций

$$\int_V \psi_k(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) dV = \delta_{kn},$$

удовлетворяющих уравнению

$$\nabla \psi_n(\mathbf{r}) + \lambda_n^2 \psi_n(\mathbf{r}) = 0.$$

В приближении Вигнера–Зейтца элементарная ячейка заменяется сферой эквивалентного радиуса, который может быть найден из равенства

$$4\pi r_s^3/3 = V_s.$$

Здесь V_s — средний объем, приходящийся на одно выделение новой фазы, r_s — радиус эквивалентной сферы.

В нашем случае (сферическая симметрия) решение существенно упрощается, собственные функции имеют вид (см. [6])

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \frac{C_n}{\lambda_n} \frac{\sin(\lambda_n(r - r_c))}{r}, \quad (8)$$

где r_c — радиус выделения новой фазы (кластера, преципитата), а собственные значения λ_n являются корнями трансцендентного уравнения

$$\operatorname{tg}(\lambda_n(r_s - r_c)) = \lambda_n r_s. \quad (9)$$

Подставив (7) в уравнение (2), приходим к уравнению для временных функций $a_n(t)$:

$${}_0^C D_t^\alpha a_n(t) = -D \lambda_n^2 a_n(t) + \delta(t), \quad (10)$$

или

$${}_0 D_t^\alpha a_n(t) = -D \lambda_n^2 a_n(t) + \frac{t^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)}. \quad (11)$$

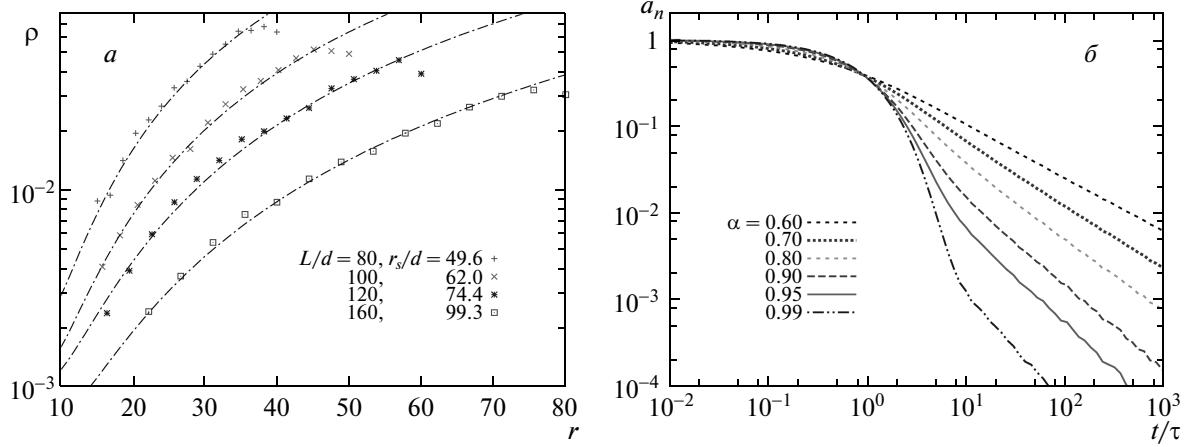


Рис. 1. а) Радиальная плотность распределения частиц в кубической ячейке Вигнера–Зейтца различных размеров (L/d — сторона куба, r_s/d — радиус эквивалентной сферы), радиус сферического преципитата $r_c/d = 13.38$. б) Графики функций $a_n(t)$ для различных значений α

Подробнее о связи и свойствах дробных производных Капуто и Римана–Лиувилля см. [35].

Преобразование Лапласа уравнений (10), (11) приводит к соотношению

$$s^\alpha \tilde{a}_n(s) + D\lambda_n^2 \tilde{a}_n(s) = s^{\alpha-1}.$$

Отсюда трансформанта функции $a_n(t)$ записывается как

$$\tilde{a}_n(s) = \frac{s^{\alpha-1}}{s^\alpha + D\lambda_n^2}.$$

При $\alpha = 1$ она является трансформантой Лапласа экспоненты с параметром $\tau = 1/D\lambda_n^2$, что согласуется с решением Хэма [6]. При $\alpha < 1$ оригинал выражается через специальную функцию — функцию Миттаг-Леффлера [37], играющую важную роль в дробно-дифференциальном исчислении [35]:

$$E_\alpha(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{\Gamma(an+1)}, \quad 0 < \alpha < 1,$$

$$a_n(t) = E_\alpha(-D\lambda_n^2 t^\alpha).$$

В случае $\alpha = 1$ функция вырождается в затухающую экспоненту. При $\alpha \approx 1$ график функции на начальном участке практически совпадает с графиком экспоненциальной функции, но на больших временах имеет степенной «хвост». Хэм показывает, что в случае нормальной диффузии ($\alpha = 1$) при условии $r_0 < r_s$ (малый размер кластера) доминирующий вклад в решение вносит слагаемое с $n = 0$. Аналогичный вывод справедлив и для случая $\alpha < 1$. Не

приводя подробных вычислений, сравним результаты моделирования методом Монте-Карло со слагаемым $n = 0$ решения (8).

На рис. 1а приведена радиальная плотность распределения частиц в кубической ячейке Вигнера–Зейтца различных размеров, вычисленная методом Монте-Карло (точки) с помощью описанного ниже алгоритма. Линии соответствуют решениям (8) с $n = 0$. Использованы следующие значения параметров: $d = 1$, $r_c/d = 13.38$, различные значения размера ячейки L/d и радиуса эквивалентной сферы r_s/d . Путем решения трансцендентного уравнения (9) найдены значения $\lambda_0 d \approx 0.0242, 0.0162, 0.0118, 0.0073$. На рис. 1б приведены графики функций $a_n(t)$ для различных значений α .

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Далее будем считать, что $\rho_s = 0$, тогда степень пересыщения $\xi = \bar{\rho}/\rho_0$, где ρ_0 и $\bar{\rho}$ — начальная и средняя (в момент t) концентрации мономеров в ячейке. Это условие не ограничивает общности, поскольку для ненулевых значений ρ_s результаты легко модифицируются путем замены $\bar{\rho} \rightarrow \bar{\rho} - \rho_s$, $\xi = (\bar{\rho} - \rho_s)/(\rho_0 - \rho_s)$.

Рассматривается рост частиц новой фазы, ограниченный субдиффузией мономеров, что подразумевает локализацию блуждающих частиц на случайные времена, распределенные по степенному закону.

Первый момент случайных величин с распределением

$$P(T > t) \propto t^{-\alpha}, \quad 0 < \alpha < 1, \quad t \rightarrow \infty, \quad (12)$$

расходится, и этот факт является причиной специфических статистических свойств рассматриваемого процесса. Диффузия в этом случае является немарковским процессом (полумарковским, система обладает памятью), имеют место долговременные корреляции между положениями частиц, что приводит к слабому нарушению эргодичности [21]. В асимптотике больших времен диффузия описывается уравнением с производной дробного порядка, функции Грина которого определяют класс автомодельных решений [11].

В работе [38] предложен алгоритм Монте-Карло решения интегродифференциального уравнения с дробной производной, основанный на применении модели дробного пуассоновского процесса [15]. Алгоритм использован для решения уравнения дисперсионного переноса в неупорядоченных полупроводниках. В данной работе этот алгоритм применяется для расчета многочастичной задачи субдиффузационного распада твердых растворов на стадии роста частиц новой фазы.

Как известно [15], дробный пуассоновский процесс порядка $\alpha \in (0, 1]$ интенсивности μ есть процесс восстановления с плотностью $\psi_\alpha(t)$ распределения времени ожидания τ , характеризуемой образом Лапласа:

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_\alpha(\lambda) &\equiv \{\mathcal{L}\psi_\alpha(t)\}(\lambda) \equiv \\ &\equiv \int_0^\infty e^{-\lambda t} \psi_\alpha(t) dt = \frac{\mu}{\mu + \lambda^\alpha}. \end{aligned} \quad (13)$$

Переписав равенство (13) в виде

$$[\lambda^\alpha + \mu] \tilde{\psi}_\alpha(\lambda) = \mu$$

и выполнив обратное преобразование, приходим к дробно-дифференциальному уравнению

$${}_0D_t^\alpha \psi_\alpha(t) + \mu \psi_\alpha(t) = \mu \delta(t). \quad (14)$$

Решение этого уравнения выражается через двухпараметрическую функцию Миттаг-Леффлера:

$$\begin{aligned} \psi_\alpha(t) &= \mu t^{\alpha-1} E_{\alpha,\alpha}(-\mu t^\alpha), \\ E_{\alpha,\beta}(z) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\Gamma(\alpha n + \beta)}. \end{aligned} \quad (15)$$

При $\alpha = 1$ «дробная экспонента» превращается в обычную экспоненту, и дробный пуассоновский процесс — в стандартный пуассоновский процесс. При $\alpha \neq 1$ «дробная экспонента» характеризуется степенными асимптотиками в области больших и малых значений аргумента [15].

В работе [15] показано, что времена ожидания с указанным распределением могут моделироваться с помощью алгоритма

$$\begin{aligned} T &\stackrel{d}{=} \frac{|\ln U_1|^{1/\alpha}}{\mu^{1/\alpha}} \times \\ &\times \frac{\sin(\alpha\pi U_2)[\sin((1-\alpha)\pi U_2)]^{1/\alpha-1}}{[\sin(\pi U_2)]^{1/\alpha} [\ln U_3]^{1/\alpha-1}}, \end{aligned} \quad (16)$$

где U_1, U_2, U_3 — независимые равномерно распределенные в $[0,1]$ случайные числа. При $\alpha = 1$ этот алгоритм приводится к известному алгоритму моделирования случайной величины с экспоненциальным распределением:

$$T \stackrel{d}{=} \frac{|\ln U|}{\mu}.$$

На основе алгоритма (16) моделирования случайных времен ожидания разработан и апробирован статистический метод решения интегродифференциального уравнения вида

$$\begin{aligned} {}_0D_t^\alpha f(x, t) + \mu f(x, t) &= \\ &= \mu \left\{ \int_{R^n} K(x, x') f(x', t) dx' + \varphi(x, t) \right\}, \end{aligned} \quad (17)$$

$$x \in R^n.$$

В отличие от асимптотически несмещенной оценки, приведенной в работе [39], оценка, полученная на основе дробного пуассоновского процесса, является несмещенной.

Процесс роста частиц новой фазы, ограниченного субдиффузией, моделировался следующим образом. Генерировался ансамбль частиц (N_p — количество частиц), однородно распределенных в кубической ячейке размера L , которая в центре содержала точечный или сферический зародыш новой фазы. Каждой частице приписывались координаты x_i, y_i, z_i и время пребывания в ловушке T_i , разыгранное согласно (16). Затем набор частиц ранжировался по возрастанию T_i . Номер 1 присваивался частице с наименьшим временем ожидания и т. д. Естественно, из ловушки раньше выходит частица с наименьшим значением T , т. е. для частицы с номером 1 разыгрывается перескок в один из соседних свободных

узлов. Если частица попадает в узел, соседствующий с выделением новой фазы, то она сама становится частью его и выбывает из ансамбля «свободных» частиц. Фиксируется время присоединения этой частицы. Порядок всех оставшихся частиц уменьшается на единицу. Радиус кластера пересчитывается согласно его плотности.

Если же узел, в который попадает частица, не соседствует с выделением новой фазы, то она снова локализуется, и разыгрывается время ожидания ΔT_1 , которое добавляется к текущему T_1 . Теперь частица с приписанным временем $T_1 + \Delta T_1$ и новыми координатами занимает положенное место k в ранжированном ряде частиц, но прежде все частицы с номером, меньшим или равным k , уменьшают свой номер на единицу. Процесс заканчивается, когда все частицы становятся частью выделения новой фазы.

Важное достоинство алгоритма по сравнению, например, со схемой, в которой разыгрываются темпы делокализации, заключается в том, что скорость счета напрямую не зависит от времени роста выделения новой фазы и, следовательно, от α .

Как оказалось, высокие требования предъявляются к генератору случайных чисел. Ввиду значительного числа перескоков частиц до момента адсорбции, наличие усечения степенных распределений времен локализации искажает статистику и может приводить при больших значениях L/d к поведению, схожему с нормальной диффузией.

5. КИНЕТИКА СУБДИФФУЗИОННОГО РОСТА ЧАСТИЦ НОВОЙ ФАЗЫ

Интегрируя уравнение непрерывности (5), где j определяется согласно обобщенному закону Фика (6), по объему эквивалентной сферы с применением теоремы Гаусса, приходим к следующему соотношению:

$$\frac{dN}{dt} + \int_S D \frac{\partial^{1-\alpha}}{\partial t^{1-\alpha}} \nabla \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{S} = 0. \quad (18)$$

Интеграл берется по поверхностям ячейки и кластера (источник и сток), но поток через поверхность ячейки равен нулю (второе граничное условие). Остается только интеграл по поверхности сферического преципитата. Область интегрирования со временем изменяется из-за роста кластера. Здесь N — число «свободных» (непреципитировавших)

частиц в ячейке, которое связано со средней концентрацией соотношением

$$N = \bar{\rho}(t) \frac{4}{3} \pi r_s^3. \quad (19)$$

Ввиду сферической симметрии концентрация частиц на поверхности одинакова. Следовательно, поверхностный интеграл в (18) сводится к умножению подынтегральной функции на площадь сферы и с использованием (19) получаем

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 \frac{d\bar{\rho}(t)}{dt} = -4\pi r_c^2 D \frac{\partial^{1-\alpha}}{\partial t^{1-\alpha}} \nabla \rho(\mathbf{r}, t). \quad (20)$$

Хэм [6] показывает, что на границе кластера

$$\nabla \rho(\mathbf{r}, t)|_{r=r_c} \approx \bar{\rho}(t)/r_c.$$

Подставляя последнее соотношение в правую часть уравнения (20), приходим к выражению

$$r_s^3 \frac{d\bar{\rho}(t)}{dt} = -3r_c D \frac{d^{1-\alpha}}{dt^{1-\alpha}} \bar{\rho}(t). \quad (21)$$

Из закона сохранения суммарного числа частиц (свободных и в кластере) имеем

$$\frac{4\pi}{3} \rho_c [r_c^3(t) - r_c^3(0)] = \frac{4\pi}{3} r_s^3 [\rho_0 - \bar{\rho}(t)]. \quad (22)$$

Левая часть в соотношении (22) представляет собой число присоединенных кластером частиц за время t , выраженное через изменение его объема. Здесь ρ_c — средняя концентрация частиц в кластере. Правая часть приближенно (при пренебрежении размером сферического выделения) равна тому же самому числу, но выраженному через изменение плотности «свободных» частиц в матрице.

Из соотношения (22) получаем

$$r_c(t) = \left[r_c^3(0) + \frac{r_s^3}{\rho_c} (\rho_0 - \bar{\rho}(t)) \right]^{1/3}.$$

Подставляем это выражение в соотношение (21) и приходим к дробно-дифференциальному уравнению, описывающему кинетику роста выделения новой фазы, управляемого субдиффузией:

$$\frac{d\bar{\rho}(t)}{dt} = -\frac{3D}{r_s^3} \left[r_c^3(0) + \frac{r_s^3}{\rho_c} (\rho_0 - \bar{\rho}(t)) \right]^{1/3} \times \frac{d^{1-\alpha}}{dt^{1-\alpha}} \bar{\rho}(t). \quad (23)$$

Проведем асимптотический анализ уравнения (23). При достаточно малых t , если положить $\bar{\rho}(t) \approx \rho(0)$, уравнение принимает вид

$$\frac{d\bar{\rho}}{dt} = -\frac{3D\rho_0}{r_s^3} \left[r_c^3(0) + \frac{r_s^3}{\rho_c} (\rho_0 - \bar{\rho}(t)) \right]^{1/3} \frac{d^{1-\alpha}}{dt^{1-\alpha}} \frac{1}{\bar{\rho}(t)}.$$

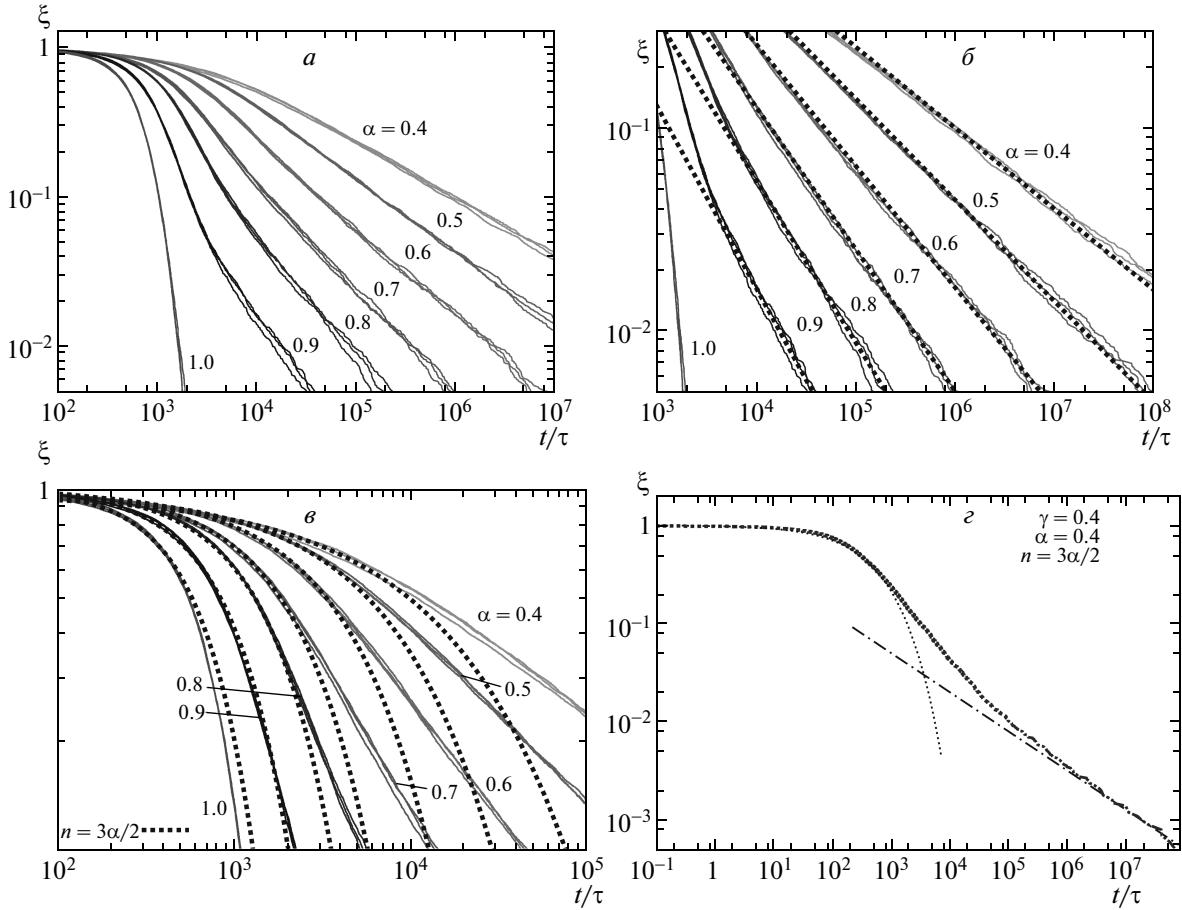


Рис. 2. а) Результаты численных расчетов кинетики выделения новой фазы для различных значений α (по три реализации ячейки). б) Сравнение «хвостов» временных зависимостей концентрации мономеров со степенными зависимостями $\propto t^{-\alpha}$ (точечные линии). в) Сравнение начального участка с зависимостями (25) (точечные линии), $L/d = 60$. г) Усредненная по пяти реализациям ячейки кинетика выделения новой фазы ($\alpha = 0.4$, $L/d = 80$) в сравнении с зависимостями (25) и (29)

Взяв дробную производную от единицы в последнем равенстве, приходим к обыкновенному дифференциальному уравнению первого порядка:

$$\frac{d\bar{\rho}}{dt} = -\frac{3D\rho_0}{r_s^3} \left[r_c^3(0) + \frac{r_s^3}{\rho_c} (\rho_0 - \bar{\rho}(t)) \right]^{1/3} \frac{t^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)},$$

которое легко решается методом разделения переменных:

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(t) \approx \rho_0 + \rho_c \frac{r_c^3(0)}{r_s^3} - \left(\frac{2D\rho_0}{r_s^2 \rho_c^{1/3}} \right)^{3/2} \times \\ \times \frac{t^{3\alpha/2}}{[\Gamma(\alpha+1)]^{3/2}}. \quad (24) \end{aligned}$$

Поскольку t мало, для случая

$$\frac{r_c^3(0)}{r_s^3} \ll \frac{\rho_0}{\rho_c}$$

последнее выражение можно заменить другим приближенным соотношением:

$$\bar{\rho}(t) \approx \rho_0 \times \exp \left\{ - \left(\frac{2D(\alpha)}{r_s^2} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_c}} \frac{t^{3\alpha/2}}{[\Gamma(\alpha+1)]^{3/2}} \right\}. \quad (25)$$

Это обобщенная формула Хэма. Следует отметить, что и коэффициент диффузии D определяется по отличной от классической формуле (подробнее см. [11]). При больших t , т. е. при $\bar{\rho}(t) \ll \rho_0$, из уравнения (23) получаем

$$\frac{d\bar{\rho}(t)}{dt} = -\frac{3D}{r_s^3} \left[r_c^3(0) + \frac{r_s^3}{\rho_c} \rho_0 \right] \frac{d^{1-\alpha}}{dt^{1-\alpha}} \bar{\rho}(t).$$

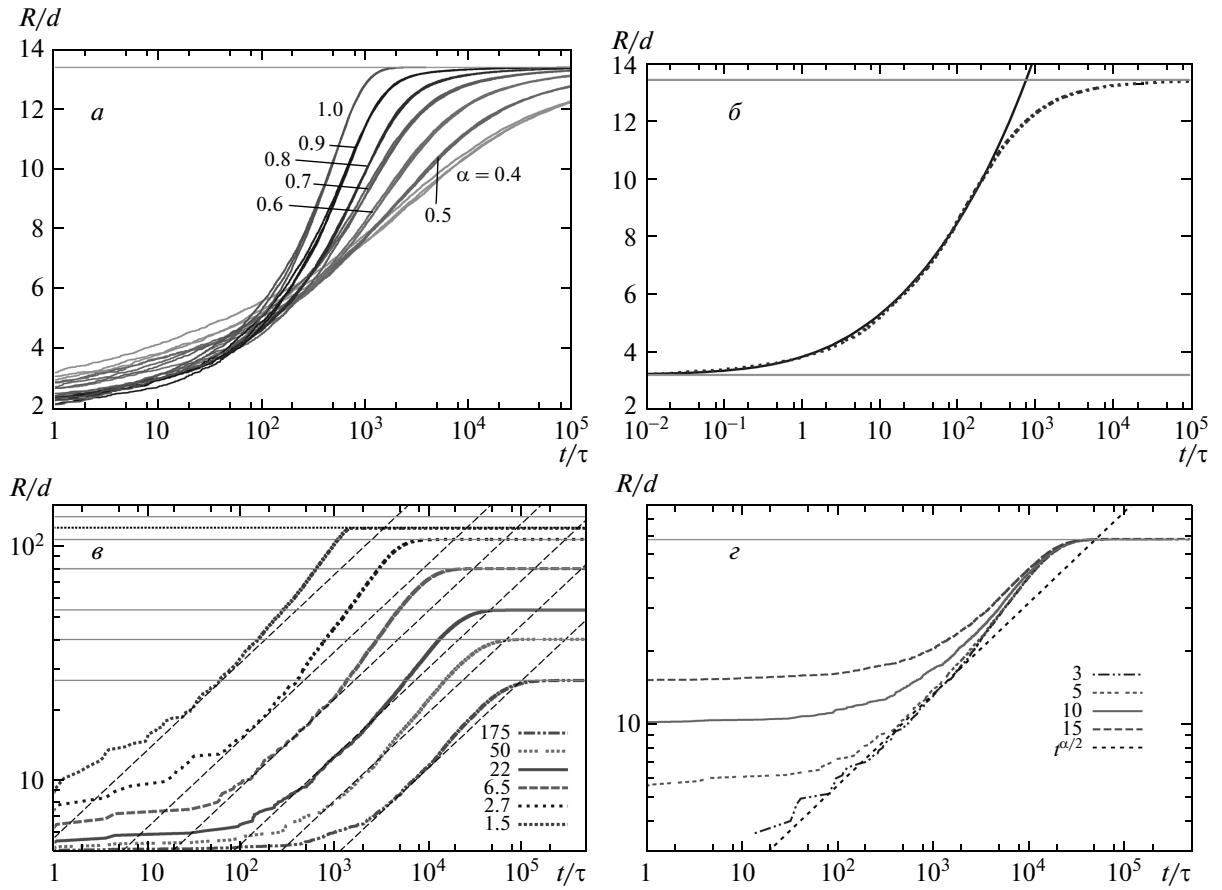


Рис. 3. а) Результаты численных расчетов увеличения радиуса сферического выделения новой фазы для различных значений α по три реализации ячейки ($L/d = 60$). б) Усредненная по пяти реализациям динамика изменения радиуса сферического выделения ($\alpha = 0.4$, $L/d = 80$) в сравнении с зависимостью (31), (32). в, г) Зависимости радиуса кластера от времени для различных значений (указаны на рисунках) отношения плотностей частиц в кластере и в ячейке ρ_c/ρ_0 (в) и радиуса зародыша $r_c(0)/d$ (г); $\alpha = 0.75$, $L/d = 240$

Переписываем его с учетом начального условия

$$\frac{d\bar{\rho}(t)}{dt} + K \frac{d^{1-\alpha}}{dt^{1-\alpha}} \bar{\rho}(t) = \rho_0 \delta(t), \quad (26)$$

где

$$K = \frac{3D}{r_s^3} \left[r_c^3(0) + \frac{r_s^3}{\rho_c} \rho_0 \right]^{1/3}.$$

Действуя на уравнение (26) дробным интегралом порядка $1 - \alpha$, приходим к уравнению

$$\frac{d^\alpha \bar{\rho}(t)}{dt^\alpha} + K \bar{\rho}(t) = \rho_0 \frac{t^{-\alpha}}{\Gamma(1 - \alpha)}, \quad (27)$$

аналогичному соотношению (11). Решение выражается через однопараметрическую функцию Миттаг-Леффлера:

$$\bar{\rho}(t) = \rho_0 E_\alpha(-Kt^\alpha). \quad (28)$$

Эта зависимость в асимптотике больших времен является степенной с показателем $-\alpha$:

$$\bar{\rho}(t) \sim \frac{\rho_0}{K} \frac{t^{-\alpha}}{\Gamma(1 - \alpha)}, \quad t \gg K^{-1/\alpha}. \quad (29)$$

На рис. 2а представлены результаты численных расчетов кинетики выделения новой фазы для различных значений α . Отношение плотностей $\rho_c/\rho_0 = 6.4$. Масштабный параметр по времени подбирался для каждого случая α , чтобы представить кривые на одном графике. На рис. 2б «хвосты» этих зависимостей сравниваются со степенными законами (29) (точечные линии). На рис. 2в представлено сравнение начального участка кинетической кривой с зависимостями (25). Результаты численных расчетов согласуются с аналитическими решениями. Для каждого значения α представлены результаты для

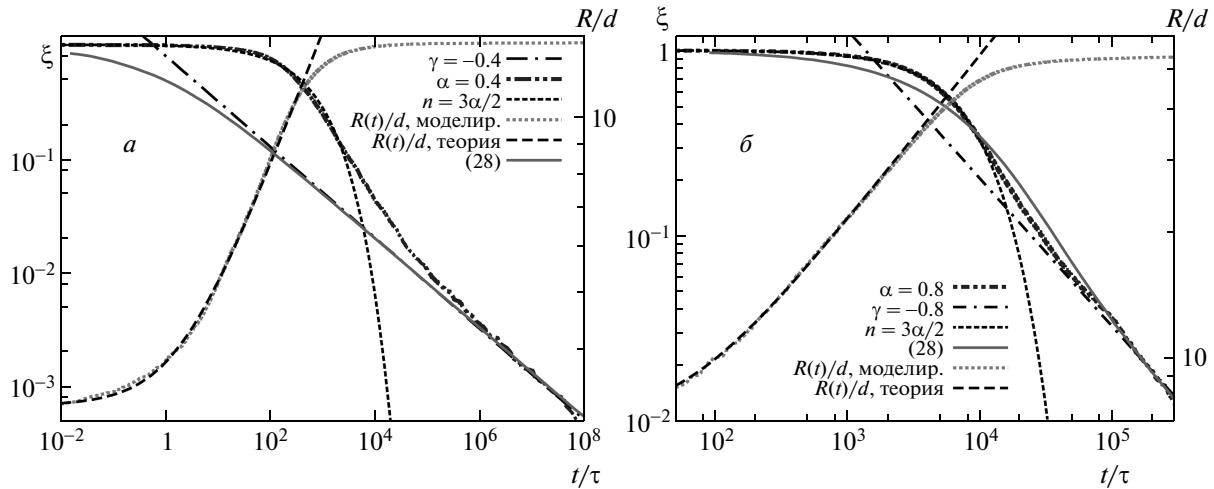


Рис. 4. Кинетика выделения новой фазы в сравнении с полученными асимптотическими решениями для случаев $\alpha = 0.4$, $L/d = 80$ (а) и $\alpha = 0.8$, $L/d = 160$ (б)

трех реализаций ячейки. Близость кривых для заданного α свидетельствует о том, что кинетическая кривая для одной ячейки при выбранном числе частиц $N_p = 10^4$ близка к усредненной по ансамблю реализаций ячеек Вигнера–Зейтца. На рис. 2 g представлена усредненная по пяти реализациям ячейки кинетика распада твердого раствора на стадии роста частиц новой фазы для $\alpha = 0.4$ в сравнении с зависимостями (25) и (29).

Изменение размеров выделения новой фазы можно получить с помощью соотношения (16), из которого следует, что

$$r_c(t) = \left[r_c^3(0) + r_s^3 \frac{\rho_0 - \bar{\rho}(t)}{\rho_c} \right]^{1/3}. \quad (30)$$

На малых временах приходим с помощью (18) к выражению

$$r_c(t) = [r_c^3(0) + R^3]^{1/3}, \quad (31)$$

где

$$R = \sqrt{\frac{2D(\alpha)}{\Gamma(\alpha+1)} \frac{\rho_0}{\rho_c}} t^{\alpha/2}. \quad (32)$$

На больших временах из (21) следует, что

$$r_c(t) = \left[r_c^3(0) + r_s^3 \frac{\rho_0}{\rho_c} (1 - E_\alpha(-Kt^\alpha)) \right]^{1/3}. \quad (33)$$

На рис. 3 a приведены кривые изменения радиуса кластера $r_c(t)$ для различных значений α . Расчеты

выполнены при тех же параметрах, что и для результатов, представленных на рис. 2 a . На рис. 3 b представлена усредненная по пяти реализациям динамика изменения радиуса кластера ($\alpha = 0.4$, $L/d = 80$, $\rho_c/\rho_0 = 51.2$, $r_c(0)/d = 3.2$) в сравнении с зависимостью (31), (32). На рис. 3 c, g приведены результаты моделирования для различных плотностей частиц в кластере ρ_c/ρ_0 и различных значений начального радиуса кластера ($\alpha = 0.75$).

На рис. 4 представлена кинетика субдиффузационного распада твердых растворов на стадии роста частиц новой фазы в сравнении с полученными асимптотическими решениями для различных случаев. Приведенные рисунки громоздки, но позволяют ясно представить «функционирование» полученных асимптотик. Начальный участок снижения концентрации мономеров, хорошо описываемый обобщенной экспонентой (25), ответствен за значительную часть роста выделения новой фазы. При этом решение (28), выражющееся через функцию Миттаг–Леффлера, хорошо описывает результаты численного моделирования только в асимптотике больших времен (в «хвосте»), для которой приближение и было получено. Это означает, что нет смысла использовать приближение (28) для $\alpha < 0.9$, оно не уточняет решения, достаточно степенная асимптотика (29). Решение (28) может уточнять зависимость при значениях α , достаточно близких к 1, и является «мостом» между случаями субдиффузии и нормальной диффузии. В связи с этим приграничная область (случай, когда дисперсионный параметр α

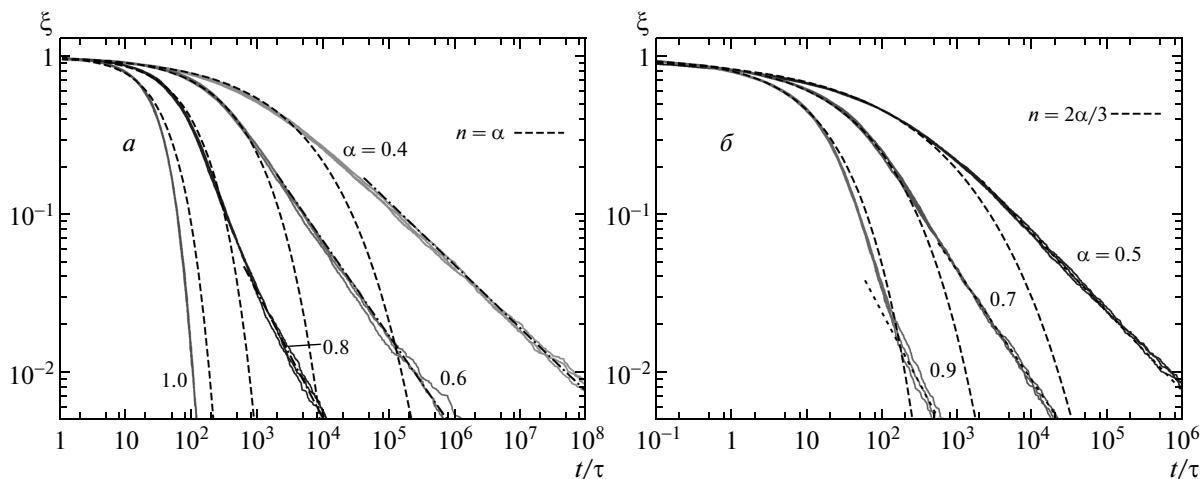


Рис. 5. Кинетика выделения новой фазы в виде длинных стержневидных (а) и плоских (б) преципитатов в сравнении с полученными асимптотическими решениями

меньше, но близок к 1) представляет отдельный интерес.

Аналогичные расчеты можно выполнить и для других геометрических форм выделений новой фазы. Не приводя подробных аналитических вычислений, продемонстрируем результаты численных расчетов методом Монте-Карло. На рис. 5 представлены кинетические кривые убывания числа мономеров при субдиффузионном росте частиц новой фазы в виде длинных стержневидных и плоских преципитатов в сравнении с полученными асимптотическими решениями. Для обоих случаев закон убывания числа мономеров на больших временах описывается степенной функцией, пропорциональной $t^{-\alpha}$, а на малых временах зависимость описывается законом растянутой экспоненты, причем ее параметр $n = \alpha n_1$, где n_1 — показатель, справедливый в случае нормальной диффузии примесей ($n_1 = 1$ в случае стержневидных выделений новой фазы и $n_1 = 2/3$ в случае плоской формы).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрена кинетика субдиффузионного распада твердых растворов на стадии роста частиц новой фазы. Эффективным инструментом оказалась дробно-дифференциальная модель аномальной диффузии, с помощью которой обобщены классические результаты хэмовской диффузионной теории роста выделений новой фазы [6, 7]. Например, закон уменьшения концентрации мономе-

ров на начальном этапе описывается законом растянутой экспоненты $\xi = (\bar{\rho} - \rho_s)/(\rho_0 - \rho_s) = \exp(-kt^n)$, как и в случае нормальной диффузии. Однако показатель $n = 3\alpha/2$ определяется дисперсионным параметром $\alpha < 1$, совпадающим с порядком производной по времени в уравнении субдиффузии. На больших временах отличие от случая гауссовой диффузии принципиальное. Плотность частиц уменьшается по степенному закону с показателем $-\alpha$ вместо экспоненциальной релаксации при нормальной диффузии. Найденные обобщения удовлетворяют принципу соответствия: переходят в классические решения при $\alpha \rightarrow 1$. Моделирование методом Монте-Карло подтверждает проведенные аналитические расчеты. Предложенный подход может быть развит для описания субдиффузионной кинетики на всех стадиях флюктуационного зарождения и последующего роста выделений новых фаз.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-01-99674) и Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания 2014/296 (1643; 3.1862.2014K).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Слезов, В. В. Сагалович, УФН **151**, 67 (1987).
2. В. И. Фистуль, *Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов*, Металлургия, Москва (1977).
3. R. D. Weltzin, R. A. Swalin, and T. E. Hutchinson, Acta Metall. **13**, 115 (1965).

4. Е. Г. Калашников, В. В. Светухин, *Кинетика и термодинамика фазовых превращений в твердом состоянии*, УлГУ, Ульяновск (2013).
5. S. V. Bulyarskii, V. V. Svetukhin, O. V. Agafonova, A. G. Grishin, and P. A. Ilin, Phys. Stat. Sol. (b) **231**, 237 (2002).
6. F. S. Ham, J. Phys. Chem. Sol. **6**, 335 (1958).
7. F. S. Ham, J. Appl. Phys. **30**, 1518 (1959).
8. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, ЖЭТФ **35**, 479 (1958).
9. W. R. Wampler, T. Schober, and B. Lengeler, Phil. Mag. **34**, 129 (1976).
10. М. Г. Мильвидский, В. В. Чалдышев, Физика и техника полупроводников **32**, 513 (1998).
11. В. В. Учайкин, УФН **173**, 847 (2003).
12. B. O'Shaughnessy and I. Procaccia, Phys. Rev. Lett. **54**, 455 (1985).
13. B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Macmillan (1983).
14. R. Metzler and J. Klafter, Phys. Rep. **339**, 1 (2000).
15. V. V. Uchaikin, D. O. Cahoy, and R. T. Sibatov, Int. J. Bifurcation and Chaos **18**, 2717 (2008).
16. V. V. Uchaikin and R. T. Sibatov, Comm. Nonlin. Sci. Numer. Simulation **13**, 715 (2008).
17. R. R. Nigmatullin, Phys. Stat. Sol. (b) **133**, 425 (1986).
18. H. Scher and E. W. Montroll, Phys. Rev. B **12**, 2455 (1975).
19. G. M. Zaslavsky, Phys. Rep. **371**, 461 (2002).
20. C. Tsallis, J. Stat. Phys. **52**, 479 (1988).
21. J. P. Bouchaud and A. Georges, Phys. Rep. **195**, 127 (1990).
22. M. B. Isichenko, Rev. Mod. Phys. **64**, 961 (1992).
23. V. V. Uchaikin and R. T. Sibatov, *Fractional Kinetics in Solids: Anomalous Charge Transport in Semiconductors, Dielectrics and Nanosystems*, World Sci. (2013).
24. Р. Т. Сибатов, В. В. Учайкин, УФН **179**, 1079 (2009).
25. Р. Т. Сибатов, В. В. Учайкин, ФТП **41**, 346 (2007).
26. В. В. Учайкин, Р. Т. Сибатов, Письма в ЖЭТФ **86**, 584 (2007).
27. Т. Тиджи, в кн.: *Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Вып. 2. Электронные и колебательные свойства*, под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски, Мир, Москва (1988).
28. И. П. Звягин, *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках*, Мир, Москва (1984).
29. J. K. E. Tunaley, Phys. Rev. Lett. **33**, 1037 (1974).
30. J. K. E. Tunaley, J. Stat. Phys. **15**, 149 (1976).
31. А. В. Гапонцев, В. В. Кондратьев, УФН **173**, 1107 (2003).
32. В. П. Шкилев, ЖЭТФ **142**, 181 (2012).
33. В. П. Шкилев, ЖЭТФ **143**, 804 (2013).
34. В. Ю. Забурдаев, П. В. Попов, А. С. Романов, К. В. Чукбар, ЖЭТФ **133**, 1140 (2008).
35. В. В. Учайкин, *Метод дробных производных*, Артишок, Ульяновск (2008).
36. P. Paradisi, R. Cesari, F. Mainardi, and F. Tampieri, Physica A: Stat. Mech. Applic. **293**, 130 (2001).
37. F. Mainardi and R. Gorenflo, J. Comput. Appl. Math. **118**, 283 (2000).
38. V. V. Uchaikin and R. T. Sibatov, Russian J. Numer. Analysis Math. Modelling **23**, 283 (2008).
39. V. V. Uchaikin and V. V. Saenko, Siberian J. Comput. Math. **6**, 197 (2003).