

Глава 6

Несовершенства в кристаллах. Тепловые колебания. Точечные дефекты

6.1 Plan

- Тепловые колебания
- Диффузия
- Растворы и химические соединения металлов
- Понятие о дислокациях

6.2 Несовершенства в кристаллах

Дефекты кристаллов оказывают сильное влияние на прочность, электропроводность, магнитные свойства, гистерезисные потери ферромагнитных металлах. Свойства, которые сильно зависят от совершенства структуры - структурно-чувствительные.

Первое отклонение от идеальности - тепловые колебания атомов. Мы уже много раз рисовали и обсуждали зависимость

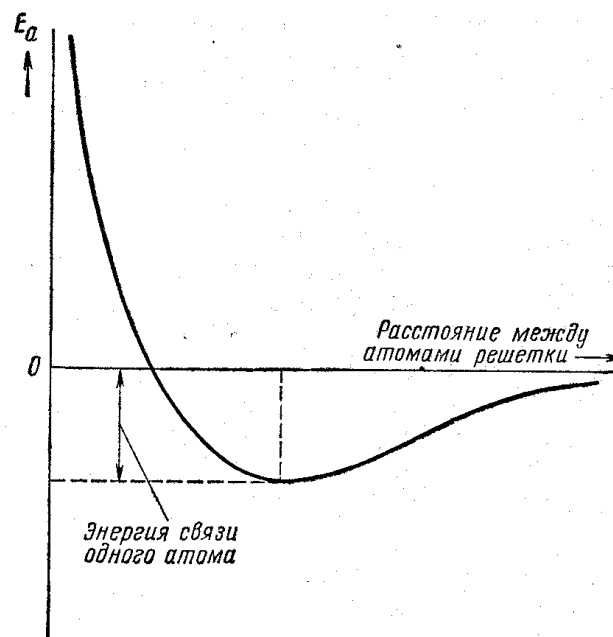


Рис. 6.1: Зависимость потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между атомами в решетке

потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между атомами в решетке.

Наиболее важный участок кривой взаимодействия - область вблизи минимума, где атом не испытывает действия какой-либо результирующей силы взаимодействия с соседями. Другой важный параметр кривой - энергия связи одного атома.

Q: Что такое энергия связи атома на этом рисунке?

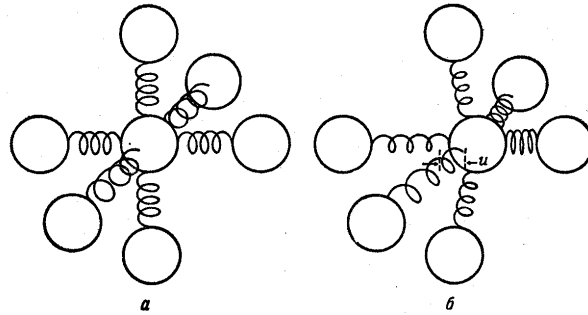


Рис. 6.2: Зависимость потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между атомами в решетке

6.2.1 Колебания одиночного атома в упругой ячейке

Пусть все атомы кроме одного жестко закреплены на своих местах. Пусть этот единственный атом перемещается по отношению к своим соседям вдоль x . Тогда между соседними атомами возникнут направленные по x неуравновешенные силы (представьте себе растяжение и сжатие пружин вдоль x как схематически изображено на Рис. 6.2). Кривая на Рис. 6.1 показывает изменение энергии атома в результате изменения расстояния между ним и всеми соседними атомами. Если же изменяется расстояние только по отношению к одному атому, то энергию $E_a(x)$ надо разделить на число ближайших соседей z (предполагая, что можно пренебречь потенциальной энергией взаимодействия ближайших атомов).

Изменение энергии ΔE , связанное с изменением координаты атома от x_0 до x равно

$$\Delta E = \frac{2}{z} [E_a(x_0 - u) + E_a(x_0 + u) - 2E_a(x_0)], \quad (6.1)$$

где $u = x - x_0$. Первый член этого уравнения описывает энергию связи атома с правым соседом, второй член - связь с ле-

вым соседом. Коэффициент 2 учитывает то, что перемещение атома относительно его соседа вызывает равные изменения энергии у обоих атомов - смещенного и неподвижного.

Функцию $E_a(x)$ можно разложить в ряд вблизи ее минимума. Тогда общее изменение энергии атома и его соседей при малых смещениях составляет

$$\Delta E = \frac{4}{z} \left(\frac{\partial^2 E_a}{\partial x^2} \right)_{x_0} \times (x - x_0)^2 = \frac{\alpha}{2} u^2, \quad (6.2)$$

где

$$u = x - x_0 \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{4}{z} \left(\frac{\partial^2 E_a}{\partial x^2} \right)_{x_0}.$$

Из закона изменения потенциальной энергии (6.2) видно, что атом в узле решетки эквивалентен гармоническому осциллятору. Сила f , действующая на каждый атом, есть функция его смещения

$$f = -\frac{d\Delta E}{du} = -\alpha u \quad (6.3)$$

Тогда дифф. ур-е, описывающее это движение, можно записать как

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} = -\alpha u, \quad (6.4)$$

где m - масса атома. Решение имеет вид

$$u = A_0 \cos \left(\sqrt{\frac{\alpha}{m}} t \right). \quad (6.5)$$

Угловая частота колебаний атома ω

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}, \quad (6.6)$$

а линейная частота (Эйнштейновская частота)

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}}. \quad (6.7)$$

Массы атомов известны. Откуда взять α ?

Физ. смысл и оценка α .

Рассмотрим элементарный куб (со сторонами a_0 равными межатомному расстоянию) из данного материала и применим к нему закон Гука.

$$Y \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{F}{a_0^2} \quad (6.8)$$

Здесь a_0^2 - площадь грани куба с ребром a_0 , Y - Модуль Юнга (размерность [дин/см²]). Приравнявая силу получаем

$$\alpha = Y a_0.$$

Т.о. α - это сила, необходимая для удлинения куба на расстояние равное длине его ребра. Y по порядку равен 10^{12} дин/см². Поскольку $a_0 \sim 2 \times 10^{-8}$ см, то $\alpha = 2 \times 10^4$ дин/м.

Теперь оценим частоты колебаний. У элемента из середины таблицы Менделеева (Cu) масса порядка 6×10^{-23} г. Подставляя это в уравнение (6.7) получаем $\nu \sim 2.5 \times 10^{13}$ Гц.

Упрощения, которые были использованы - (а) предполагалось, что при колебании атома, соседние атомы неподвижны, (б) предполагалось, что атом взаимодействует только с ближайшими соседями.

6.2.2 Линейная цепочка атомов

Для нахождения спектра колебаний рассмотрим эту же задачу немного точнее - не для элементарной ячейки, а для линейной

цепочки одинаковых атомов. Пусть имеется линейная цепочка длиной $L = Na_0$ из одинаковых атомов с массой m , связанных попарно упругими силами с коэффициентом жесткости α_1 и межатомными расстояниями a_0 . В положении равновесия, сила действующая на атом равна нулю. При смещении выбранного n -го атома из положения равновесия на расстояние u на него действуют силы со стороны правого и левого соседних атомов и результирующая сила

$$f_n = \alpha_1(u_{n+1} - u_n) - \alpha_1(u_n - u_{n-1}), \quad (6.9)$$

Уравнение движения n -го атома имеет вид

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = \alpha_1(u_{n+1} - u_{n-1} - 2u_n) \quad (6.10)$$

Ищем решение в виде

$$u_n = u_0 \exp[i(\omega t + nka)] \quad (6.11)$$

Подставляем это в уравнение и находим

$$-m\omega^2 = \alpha_1[\exp(ika) + \exp(-ika) - 2] \quad (6.12)$$

Отсюда

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{\alpha_1}{m}} \sin \frac{ka}{2} \quad (6.13)$$

Q: Какой смысл имеет знак $-$ в этом выражении ?

A: $k < 0$.

Результирующий спектр колебаний для одинаковых атомов изображен на рисунке. Частота не зависит от n , т.е. одинакова для всех атомов. Максимальная частота ограничена сверху значением

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\alpha_1}{m}} \quad (6.14)$$

При низких частотах ($\omega \ll \omega_{\max}$) имеется приблизительно линейная зависимость

$$\begin{aligned} \omega &= ak\sqrt{\frac{\alpha_1}{m}} \\ V_{\text{sound}} &= a\sqrt{\frac{\alpha_1}{m}}. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Групповая скорость

$$V_g = \pm\sqrt{\frac{\alpha_1}{m}}\cos\frac{ka}{2} = V_{\text{sound}}\cos\frac{ka}{2}. \quad (6.16)$$

Из циклических граничных условий $u_n = u_{n+N}$ возникает набор волновых векторов

$$k_q = \frac{2\pi q}{Na} = \frac{2\pi q}{L}, \quad q = \pm 1, \pm 2, \dots \pm N. \quad (6.17)$$

Q: Какова связь между α и α_1 , т.е. между резонансной частотой (6.7) и спектром (6.13)

A: Если закрепить соседние атомы, т.е. положить $u_{n-1} = u_{n+1}$ в уравнении (6.10), то получим $\partial^2 u_n / \partial t^2 = -2\alpha_1 u_n$. Отсюда собственная частота $\omega_0^* = \sqrt{2\alpha_1/m} = \omega_{\max}/\sqrt{2}$ и $\alpha = 2\alpha_1$.

При закреплении соседних атомов частота лежит внутри квазинепрерывного спектра, в $\sqrt{2}$ раз меньше чем $\omega_{\max}$.

6.2.3 Учет взаимодействия с более дальними соседями

Сила, действующая на атом n теперь определяется взаимодействием атома n с атомами $n - 2$, $n - 1$, $n + 1$, $n + 2$.

$$f_n = \sum_{i=\pm 1}^{\pm 2} \beta_i (u_{n-i} - u_n) \quad (6.18)$$

Опять ищем решение колебательного уравнения

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = f_n \quad (6.19)$$

для n -го атома в виде

$$u_n = u_0 \exp[i(\omega t - nka)] \quad (6.20)$$

Подставив это в колебательное уравнение получаем

$$\omega^2 = \omega_1^2 + \omega_2^2 = \frac{4}{m} \left[\alpha_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + \alpha_2 \sin^2(ka) \right] \quad (6.21)$$

Т.о. возник член, описывающий вклад в колебания атомов от взаимодействия с периодом $2a$. Особенностью зависимости ω^2 от k для продольных колебаний является возникновение максимума, расположенного внутри зоны Бриллюэна. Максимум будет замечен, если α_2 не слишком мал. Например, у свинца $\alpha_2 \approx \alpha_1/3$. Аналогично, можно учесть взаимодействие с третьими соседями, четвертыми, и т.д. Влияние удаленных соседей

быстро падает. Но важно понять, отчего возникает немонотонность спектра колебаний. Важная особенность спектра: на краях зоны Бриллюэна $k = \pi/a$

$$\frac{\partial \omega^2}{\partial k} - 2\omega \frac{\partial \omega}{\partial k} = 0, \quad (6.22)$$

т.е. на границе зоны спектр имеет горизонтальную касательную.

В трехмерном кристалле, волны могут быть как продольные, так и поперечные. Ясно, что жесткость решетки по отношению к продольной деформации больше, чем к поперечной. Поэтому $V_{sound\parallel} > V_{sound\perp}$.

Q: Как располагаются ветви продольных и поперечных волн на спектре $\omega(k)$?

A: При малых k спектр линеен $\omega = V_{sound}k$, поэтому ветви с большей скоростью $\parallel$ идут выше, чем $\perp$ ветви. В результате продольные колебания имеют большие значения ω на границе зоны Бриллюэна.

6.2.4 Спектральная плотность фононных состояний

$$D(\omega) = \frac{dn}{d\omega} \quad (6.23)$$

Предельные значения частот для $\parallel$ и $\perp$ колебаний различны, поэтому полная функция $D(\omega)$ немонотонна и типично содержит острые пики.

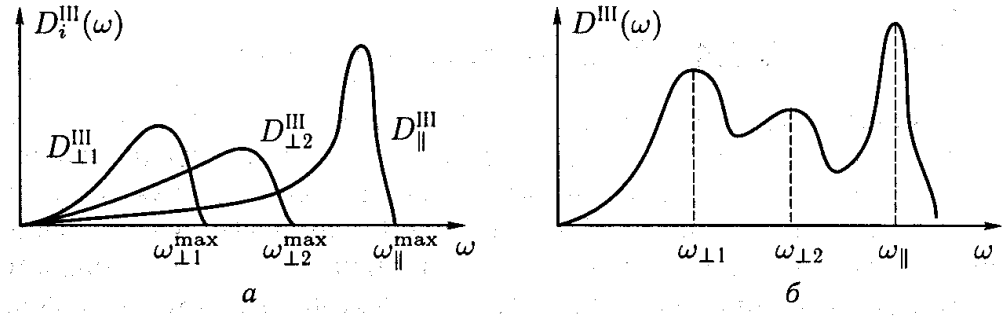


Рис. 6.3: Плотности фононных состояний для Al: а) парциальные, б) полная

$$D_i^{3D} = \begin{cases} \frac{V\omega^2}{2\pi^2 V_{sound}^3} & \text{при } \omega \leq \omega_i^{\text{uppermost}} \\ 0 & \text{при } \omega \geq \omega_i^{\text{uppermost}} \end{cases}$$

Ее принято аппроксимировать модельной функцией и определять значения $\bar{\omega}^{\text{uppermost}}$ из условия нормировки на полное число состояний.

$$\int_0^\infty D_i(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_i^{\text{uppermost}}} D_i(\omega) d\omega = \frac{N}{j} \quad (6.24)$$

где j - число атомов в элементарной ячейке, N - число атомов в решетке, i - номер ветви спектра.

6.2.5 Температура Дебая

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega^{\text{uppermost}}}{k_B} \quad (6.25)$$

В таблице приведены значения температуры Дебая для разных веществ

Дебаевские температуры θ_D некоторых материалов ¹⁾			
Металлы	θ_D , °К	Полупроводники	θ_D , °К
Hg	75	Sn (серое)	260
Pb	95	Ge	250—400
Na	160	Si	650
Au	170		
Sn	200		
Ag	230		
W	270	Изоляторы	
Cu	340	H	100
Fe	360	AgBr	150
Al	375	NaCl	280
Be	1200	Алмаз	1850

¹⁾ Разные авторы приводят для θ_D несколько отличающиеся значения (см., например, Борн М. и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958; Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, М., 1963). Это связано с погрешностями эксперимента и некоторой неоднозначностью выбора величины θ_D . — Прим. ред.

Рис. 6.4: Дебаевские температуры для некоторых материалов

6.3 Решеточная тепловая энергия твердых тел

Q: Каковы способы поглощения тепловой энергии твердым телом?

А:

1. Увеличение интенсивности колебаний. Этот механизм общий для всех тел
2. Увеличение кинетической энергии электронов. Этот механизм важен для металлов и проявляется при низких температурах.
3. Увеличение вращательной энергии молекул. Этот механизм возникает в основном в соединениях с большими молекулами.

Т.о., механизм (1) наиболее важен и, в его рамках, полная внутренняя энергия E складывается из тепловой энергии и энергии нулевых колебаний. E мало зависит от концентраций дефектов и есть хорошо определенная величина. E сильно зависит от T . Линейное приближение описывается производной - теплоемкость при постоянно объеме

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (6.26)$$

6.3.1 Классическая теплоемкость твердых тел

При высоких температурах $T \gg \theta_D$ теплоемкость на 1 атом

$$C_v = 2 \frac{3k}{2} = 3k, \quad (6.27)$$

Q: Это выражение вдвое больше чем теплоемкость идеального газа. Почему так?

А: поскольку средняя (по времени) потенциальная и кинетическая энергии при гармоническом колебании равны, а в газе нет колебаний и потенциальной энергии.

6.3.2 При низких температурах $T \ll \theta_D$

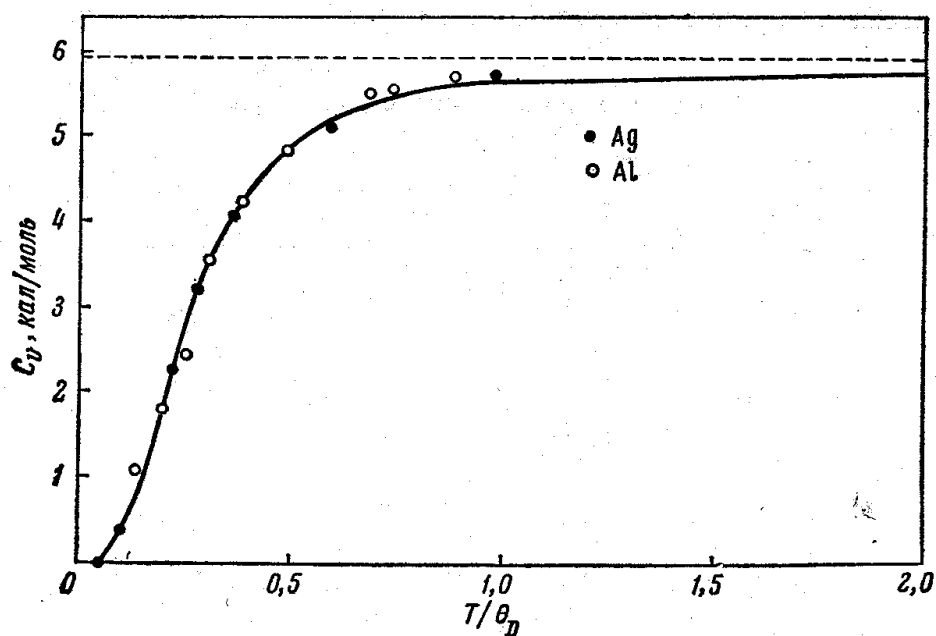
При $T \ll \theta_D$ оптические фононы с энергией $\sim \theta_D$ не возбуждаются, и основной вклад в энергию дают только акустические фононы с линейным спектром. Их число $\propto$ объему поверхности q^3 с радиусом q . Поскольку возбуждены фононы с энергией до $E = kT = \hbar\omega \propto q$, то их число $\propto T^3$. Средняя энергия возбуждений каждой моды q колебаний при температуре T равна $k_B T$. Т.о., общая тепловая энергия возбужденных фононных мод $\propto (k_B T) T^3 \propto T^4$. Следовательно, теплоемкость 3D решетки в области низких температур

$$C_v \propto T^3 \quad - \text{закон Дебая}$$

Пример результирующей кривой для Ag и Al, измеренной в широком диапазоне температур приведен на рисунке и сопоставлен с расчетом по теории Дебая.

6.4 Смещенные атомы

Тепловые колебания атомов твердого тела не приводят к серьезным нарушениям идеальной структуры. Каждый атом находится на своем месте и окружен необходимым числом соседей расположенных на расстояниях соответствующих идеальной структуре. Невыполнение этих условий приводит к образованию дефектов структуры: либо возникает неправильное число ближайших соседей, либо нарушаются расстояния до бли-



Ф и г. 3.4. Сравнение кривой теплоемкости, вычисленной по теории Дебая, с экспериментальными значениями теплоемкостей серебра и алюминия (по данным Зейтца).

Рис. 6.5: Сравнение теплоемкости, вычисленной по теории Дебая с измеренными данными для Ag и Al.

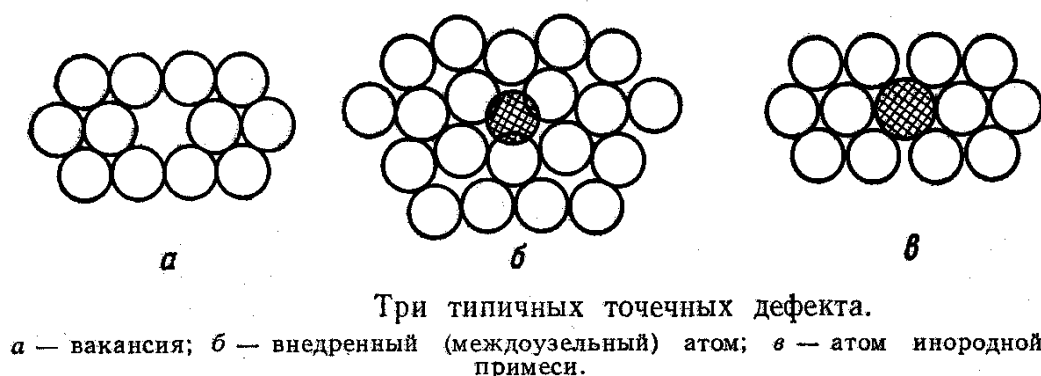


Рис. 6.6: Три типа точечных дефектов: а) вакансия, б) внедренный (междоузельный) атом, в) атом инородной примеси

жайших соседей. Эти дефекты делятся на три группы: точечные, линейные и поверхностные.

Точечные дефекты - нарушения решетки в изолированных друг от друга точках решетки. Например, точечными дефектами являются

- (а) **вакансии** - пустые узлы решетки,
- (б) **междоузлия** или **атомы внедрения** - лишние атомы в промежутках между атомами в узлах решетки,
- (в) **примеси**.

Линейные дефекты - дислокации, имеющие заметную протяженность только в одном направлении

Поверхностные дефекты - наружные и внутренние. Наружные дефекты - на границе твердого тела с другой средой или фазой. Их поверхностная энергия довольно большая $\sim 6 \text{ Дж/м}^2$. Внутренние дефекты проявляются на внутренних границах между кристаллитами (зернами) с разной ориента-

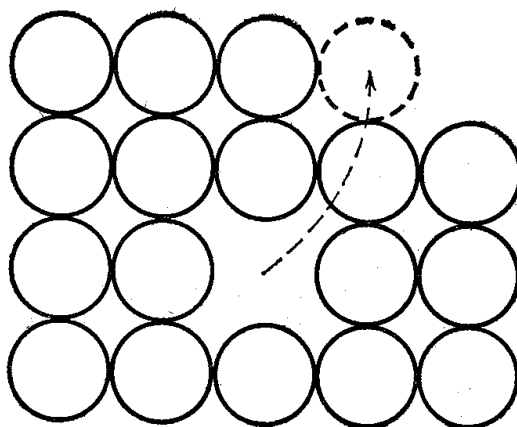


Рис. 6.7: Схема образования вакансии в двумерной кубической решетке

цией. Их поверхностная энергия в несколько раз меньше.

6.4.1 Вакансии и атомы внедрения

Вакансии и атомы внедрения -дефекты атомных размеров.

Вакансии

Вакансии имеются во всех кристаллах, как бы тщательно их не растили. Под действием тепловых флуктуаций в реальном кристалле постоянно рождаются и исчезают вакансии. Схема их образования изображена на рис. 6.7

Для образования вакансии внутренний атом из объема должен сорваться со своего места и перейти на поверхность. Для этого необходима энергия E_v . Оценим ее величину. Пусть в объеме ГЦК решетки каждый атом имеет 8 ближайших соседей. Когда атом срывается с места, разрываются 8 связей.

Когда он занимает место на поверхности, то восстанавливаются 6 связей. Следовательно, работа для образования вакансии равна по порядку величины энергии двух связей. Энергия хим. связи имеет порядок 0.5 eV на связь, то энергия образования вакансии приблизительно 1eV.

Эта оценка не объясняет процесс выхода атома на поверхность. Обычная колебательная энергия атома при комнатной температуре гораздо меньше, чем 1eV. Поэтому, чтобы возникла вакансия с такой энергией нужна флуктуация - редкое событие. Его вероятность равна вероятности пребывания атома в состоянии с энергией E_v , а это есть $\exp(-E_v/kT)$. В кристалле, содержащем N атомных узлов, количество вакантных мест n_v равно

$$n_v = N \exp(-E_v/kT). \quad (6.28)$$

Этот закон хорошо выполняется в эксперименте - см. Рис. 6.8. Как видно из рисунка, зависимость имеет линейный вид в полулогарифмических координатах, в зависимости от $1/T$, а энергия образования вакансии - наклон прямой - равна 0.75eV. **Оценим число вакансий.** При температуре плавления на 10^3 атомов приходится одна вакансия, а при комнатной температуре - одна вакансия на 10^{12} атомов.

Атомы внедрения

1. Атомы внедрения - это избыточные атомы, проникшие в решетку, но не занимающие ее узлов. Эти дефекты могут быть двух типов:

- 1) атомы такого же типа, как в узлах кристаллической решетки;
- 2) атомы внедрения другого типа (примеси).

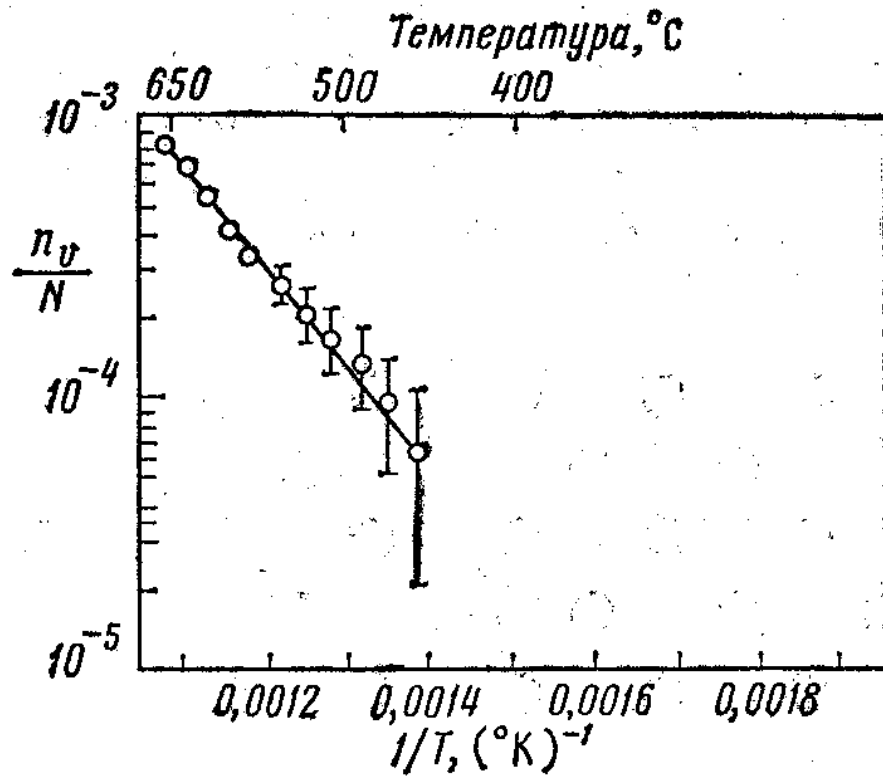


Рис. 6.8: Измеренная зависимость доли вакантных узлов в Al от температуры

Дефекты обоих типов могут сосуществовать в одной и той же решетке. Образование внедрений из собственных атомов поясняется на Рис. 6.9. Атом приходит с поверхности в объем и занимает место в одном из междоузлий.

При образовании внедрений энергия кристалла возрастает, так как атом проникает в область, где очень велики силы отталкивания между внедренным атомом и его соседями. В плотноупакованных кристаллах (металлические кристаллы ГЦК, ГПУ) энергия образования внедрений велика, $3 \div 5\text{eV}$. Для неплотных структур типа Ge энергия меньше. Равновесное количество внедрений n_i в кристалле данного объема с N атомными узлами определяется Больцмановским распределением.

$$n_i = aN \exp(-E_i/kT), \quad (6.29)$$

где E_i - энергия образования внедрения, a - целое число, характеризующее количество междоузлий в расчете на один атом решетки. Из-за большой энергии образования внедрений (по сравнению с вакансиями), возникновение внедрений собственных атомов для большинства кристаллов гораздо менее вероятно, чем появление вакансий. Для сравнения энергия образования вакансии в Al составляет 0.75eV (см. Рис. 6.8), а энергия дефекта внедрения в Al - около 3eV .

Q:

Предположим, что Al-образец быстро охлаждается от $T \sim T_{\text{melting}}$ и все вакансии, имевшиеся при высокой температуре, сохранились при комнатной температуре. Количество вакансий поэтому превышает их равновесное значение. Допустим, что вакансии отжигаются. Если отжиг происходит адиабатически, то будет ли образец нагреваться или охлаждаться? Если будет, то насколько?

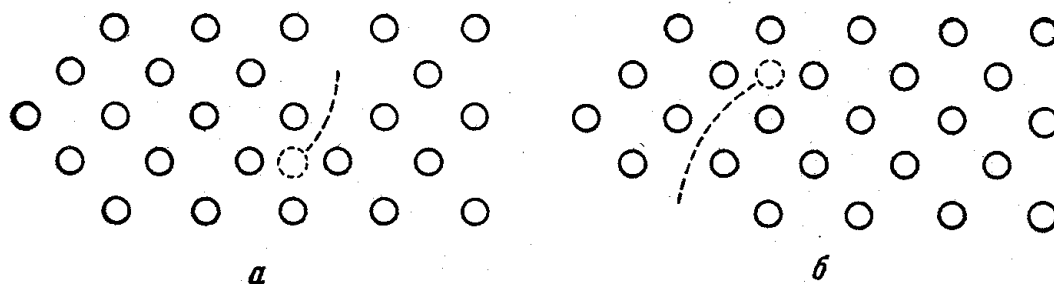


Рис. 6.9: Образование атомов внедрения. а) образование атома внедрения одновременно с образованием вакансии; б) образование изолированного атома внедрения

Будет ли меняться плотность алюминия ?
Можно ли это измерить экспериментально ?

2. Внедрение в решетке может образоваться за счет ухода атома из узла в междоузлие (см. Рис. 6.9)

Этот тип дефектов называется дефектами по Френкелю. Энергия их образования равна сумме энергий образования атома внедрения и вакансии.

3. Внедренная примесь возникает при проникновении инородного атома в междоузлие. Энергия образования такого дефекта частично определяется энергией упругой деформации решетки (также как и при внедрении собственных атомов в междоузлия). При небольших размерах примесного атома энергия внедрения E_i мала. Поэтому небольшие атомы - H, O, C, N легко образуют дефекты внедрения в решетках металлов.

Яркий пример - (i) углеродистые стали, (ii) Zr способен поглощать так много атомов водорода, что они занимают почти все междузлия решетки.

Образование точечных дефектов

В кристалле в состоянии т-д равновесия содержится конечное кол-во дефектов (вакансий и внедренных атомов). Кроме образования за счет тепловых флуктуаций возможны иные причины: (i) закалка - быстрое охлаждение от высокой температуры; (ii) деформация решетки (например ковкой или прокатыванием); (iii) имплантация при облучении обазца атомами, частицами высокой энергии или нейтронами в реакторе. Быстрые частицы соударяются с атомами решетки и смещают их, образуя дефекты по Френкелю. При этом количество дефектов зависит не от температуры, а от природы кристалла и энергии, интенсивности и природе облучающих частиц. С помощью бомбардировки можно достигать заметных концентраций смещенных атомов - около 1%. Это приводит к заметному изменению свойств материалов, которое надо учитывать при эксплуатации реакторов.

6.4.2 Диффузия

Скорость диффузии атомов сильно зависит от температуры. Например, при температуре близкой к температуре плавления Ge скорость диффузии примесей в него настолько велика, что диффузионный слой p-n перехода образуется за несколько минут. При комнатной температуре, однако, обратная диффузия не заметна за время человеческой жизни или время службы электронного прибора.

Диффузия всегда происходит постепенно, посредством прыжков атомов на расстояния атомного масштаба.

Элементарные механизмы атомных прыжков, которые возможны геометрически:

- 1) движение вакансий,
- 2) движение атомов внедрения,
- 3) взаимный обмен местами между атомами.

Все возможные механизмы диффузии реализуются в меру их вероятности. На рис. 6.10 показаны схемы атомных перемещений, которые приводят к диффузии. Первый процесс - движение вакансий- (рис. а) двухступенчатый - образование вакансии и ее перемещение от узла к узлу. Второй процесс - диффузия атомов внедрения - также двухступенчатый. Вначале атом из узла перепрыгивает в междоузлие, а затем прыгает в другое ближайшее междоузлие. Третий механизм - диффузия путем обмена мест - может происходить разными способами, через одновременный обмен местами двух, трех, четырех и т.д. атомов.

Интуитивно ясно, и конечно, подтверждается расчетами, что в чистых металлах и сплавах со структурой твердых растворов замещения должна преобладать диффузия за счет движения вакансий. Однако, есть специальные системы с сильно отличающимися по размеру атомами, в которых малые атомы стремятся располагаться в междоузлиях основного кристалла. Такие сплавы называются твердыми растворами внедрения. Для них преобладает диффузия за счет движения атомов внедрения. Этот вид диффузии наиболее прост для рассмотрения.

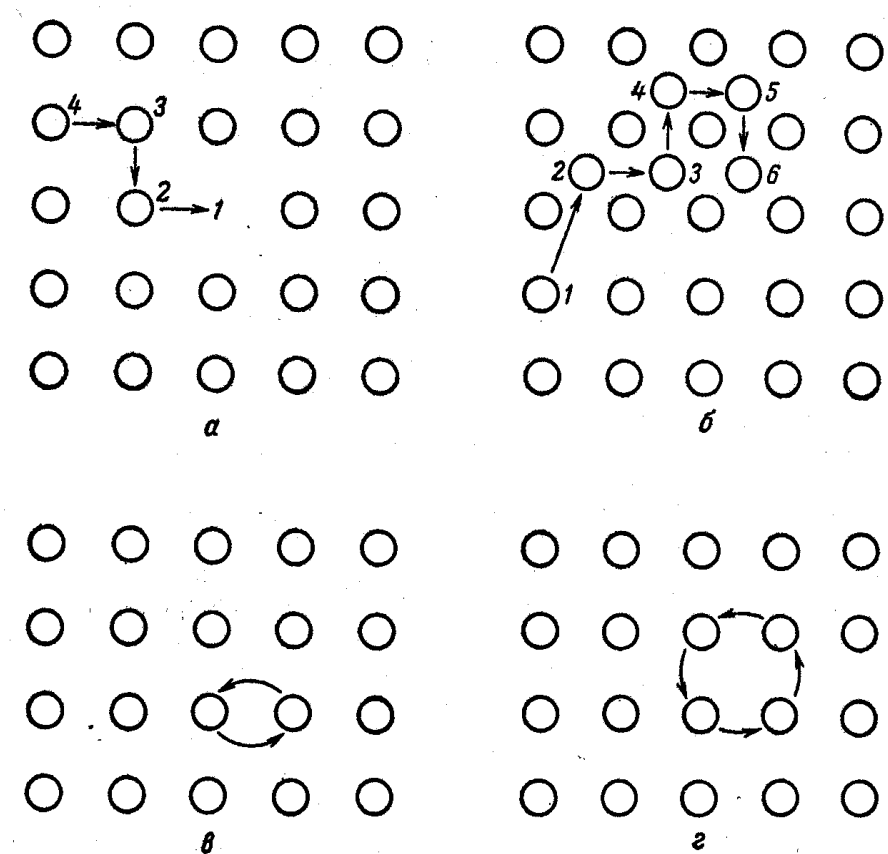


Рис. 6.10: Перемещения атомов, которые приводят к диффузии. а) движение вакансий, б) движение атомов внедрения, в) обмен местами двух атомов, г) кольцевой обмен 4х атомов.

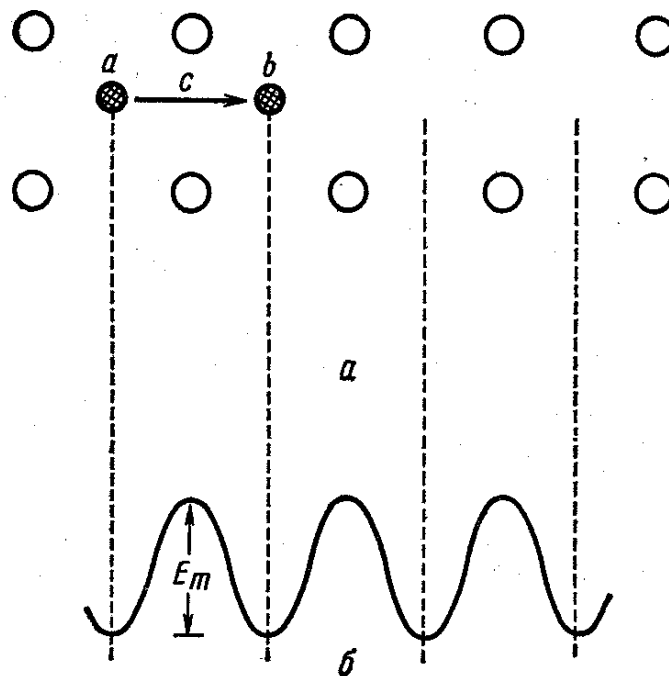


Рис. 6.11: Диффузия по междоузлиям: а)схема диффузии, б) потенциальная энергия кристалла как функция расположения диффундирующего атома.

6.4.3 Диффузия в сплавах типа твердых растворов внедрения

Элементарный акт диффузии схематически показан на рис. 6.11

Скорость диффузии атомов небольшого размера определяется потенциальным барьером для их передвижения. Положение в междоузлии - это локальный минимум энергии, а максимум барьера - (из симметрии) - посередине между двумя соседними междоузлиями, в точке c . Увеличение энергии кри-

сталла E_m при передвижении атома связано с упругими напряжениями, возникающими при протискивании диффундирующего атома в узком пространстве. Мы уже многократно оценивали эту величину как 1eV . Поскольку средняя тепловая энергия не превышает 0.01eV , то для преодоления барьера E_m нужна огромная флуктуация энергии. Оценим частоту прыжков f_m атома из одного междоузлия в другое. Частота собственных колебаний атома ν ; это будем считать частотой, с которой атом ударяется о потенциальную стенку. Вероятность того, что атом набирает энергию E_m пропорциональна $\exp(-E_m/kT)$. Поскольку атом может прыгнуть в Z ближайших равноценных мест, то общая частота прыжков

$$f_m = Z\nu \exp(-E_m/kT). \quad (6.30)$$

Мы ранее оценивали $\nu \sim 10^{13}\text{Гц}$. При диффузии по междоузлиям в ОЦК решетке $Z = 4$, а в ГЦК решетке $Z = 12$. Теперь все известно и можно оценивать f_m как функцию температуры. Например, для диффузии углерода по междоузлиям кристалла железа $E_m = 0.9\text{eV}$; соответственно, при комнатной температуре атом углерода совершает примерно один прыжок за 25сек, а при температуре плавления железа (1450°C) - 2×10^{11} прыжков в секунду.

6.4.4 Диффузия за счет движения вакансий

В сплавах типа твердых растворов замещения основной механизм диффузии - движение вакансий, стадии которого схематически изображены на рис. 6.12.

На рисунке изображены три этапа движения вакансий. При этом переходе атом обменивается местами с вакансией. Начальное (а) и конечное (в) положения эквивалентны (в

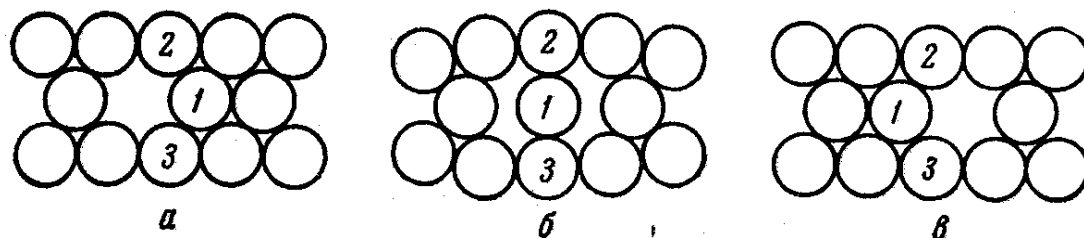


Рис. 6.12: Схема движения вакансий в плотноупакованной двумерной решетке.

т.ч. и энергетически), но при переходе атом вынужден протискиваться и расталкивать соседние атомы. Деформация связана с упругой энергией, следовательно промежуточное положение (б) соответствует более высокой энергии. В трехмерной решетке влияние соседних атомов (между которыми надо протиснуться) еще сильнее. Пример приведен на рис. 6.13. Рассматривается обмен вакансии (ее положение отмечено квадратом на рисунке) и атома #1. При этом необходимо чтобы диффундирующий атом протиснулся между парами атомов 2-5, 3-4. График зависимости потенциальной энергии от смещения атома показан на рис. 6.13 б). Движение атома соседнего с вакансией аналогично ранее рассмотренному процессу диффузии по междоузлиям. Атом ударяется о потенциальный барьер с частотой ν и каждый раз преодолевает барьер (высотой E_m) с вероятностью $\exp(-E_m/kT)$. Надо, однако учесть, что вакансии также динамическая и существует не постоянно, а малую долю времени равную малой вероятности $\exp(-E_v/kT)$, где E_v - энергия образования вакансии. Тогда частота прыжков

атома f будет

$$f = Z\nu \exp(-E_m/kT) \exp(-E_v/kT), \quad (6.31)$$

где Z - как и ранее - число равноценных соседних узлов.

Частота f сильно зависит от температуры. Для Ag, Cu, Fe и т.п. металлов обе величины E_m и E_v порядка 1eV. Поэтому для них частота прыжков движения вакансий f гораздо меньше чем частота движения примеси по междоузлиям (при одинаковой T). Например, атом углерода, внедренный в решетку железа при $T = 300\text{K}$ совершает прыжки по междоузлиям 1 раз в 25сек, а атом Zn, замесивший атом Cu в ее решетке также при комнатной температуре совершает один прыжок раз в 1000 лет.

6.4.5 Перемещение атомов на большие расстояния

До си пор мы рассматривали элементарные акты прыжков. В результате множества прыжков атомы перемещаются на большие расстояния. Существенное упрощение рассмотрения этого процесса заключается в том, что все длины элементарных прыжков одинаковы - межатомное расстояние.

Рассмотрим вначале модельное движение атома вдоль одной прямой (1D). Обозначим начальное положение - 0. Результирующее расстояние X , которое атом пройдет после n Прыжков

$$X^2 = (d_1 + d_2 + \dots d_n)(d_1 + d_2 + \dots d_n) = \sum_i^n d_i^2 + 2 \sum_{i \neq j}^n d_i d_j \quad (6.32)$$

При усреднении перекрестные члены исчезнут. Все прыжки - на одинаковое расстояние $d_i = d$. Поэтому

$$\sqrt{X^2} = \sqrt{nd^2} \quad (6.33)$$

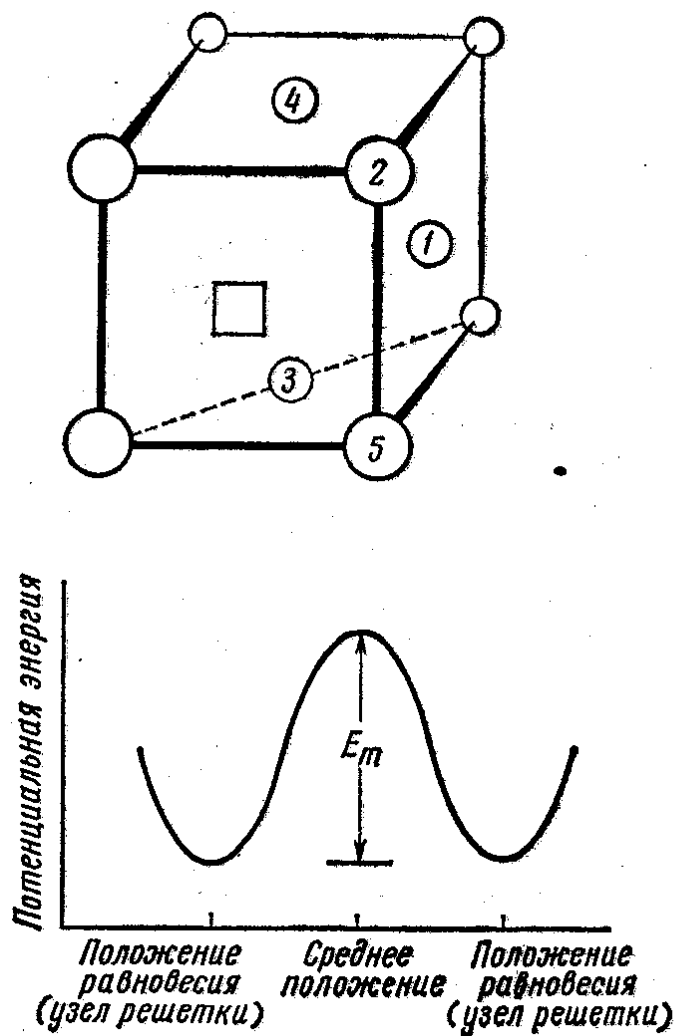


Рис. 6.13: а) Обмен местами между вакансией и атомом (атомом 1) в структуре ГЦК. Четыре других атома непосредственно взаимодействуют с диффундирующим атомом, когда он находится в среднем положении. б) Зависимость потенциальной энергии диффундирующего атома от его расположения.

Q: Сколько прыжков нужно совершить атому для диффузии на глубину 250мкм ?

A: Каждый прыжок - на $2.5\text{\AA}$. Поэтому $\sqrt{X^2} = 10^6 d$. Следовательно, нужно совершить 10^{12} прыжков. Можно это уравнение записать иначе, заменив количество прыжков уже известными нам величинами $n = ft$, где f -частота прыжков и t -время.

$$\sqrt{X^2} = \sqrt{ftd^2} \quad (6.34)$$

Параметр fd^2 зависит от свойств материала и от температуры. "Одномерный" коэффициент диффузии Определим как

$$D = \frac{fd^2}{2} \quad (6.35)$$

Тогда

$$\sqrt{X^2} = \sqrt{2Dt} \quad (6.36)$$

В реальном 3D случае для среднеквадратичного радиального смещения $\overline{R^2}^{1/2} = (\overline{X^2} + \overline{Y^2} + \overline{Z^2})^{1/2}$ В итоге получим

$$\sqrt{\overline{R^2}} = \sqrt{fd^2t}, \quad (6.37)$$

где f - частота прыжков атома. Прыжки и диффузионное движение происходят по трем равноценным координатам. $\overline{X^2} = \overline{Y^2} = \overline{Z^2}$. Поэтому смещение по одной координате

$$\sqrt{\overline{X^2}} = \sqrt{\frac{fd^2t}{3}} = \sqrt{Dt}. \quad (6.38)$$

Трехмерный коэффициент диффузии

$$D = \frac{fd^2}{6} \quad (6.39)$$

D вообще говоря сильно меняется для разных тел даже при одной и той же температуре. Эти изменения в основном связаны с f ; D слабо зависит от d . $[D] = \text{см}^2/\text{с}$. Легко найти зависимость D от температуры, вспомнив зависимость f от T .

$$D = Z \frac{d^2 \nu}{6} \exp[-(E_v + E_m)/kT] \quad (6.40)$$

Напомним, что Z - Число ближайших соседей, а ν - частота тепловых колебаний атома. В этой науке принято суммарную энергию $E_v + E_m$ обозначать Q - энергия активации, а все префакторы записывать в виде D_0 . Тогда

$$D = D_0 \exp[-Q/kT] \quad (6.41)$$

На рисунке приведен экспериментальный график для диффузии углерода в железе, подтверждающий, что D экспоненциально зависит от температуры в диапазоне 18 порядков величины. Отсюда также следует, что D_0 является константой с хорошей точностью.

В таблице приведены значения коэффициентов диффузии D и энергии активации Q для ряда практически важных случаев. Примерно половина в значении Q соответствует энергии образования вакансии E_v и половина - энергии перемещения E_m .

6.4.6 Макроскопическая диффузия

На самом деле, при нашем упрощенном рассмотрении среднее расстояние при диффузии $X = 0$ и атом не должен в среднем перемещаться. Перемещение происходит только если есть сила (градиент концентрации).

Рассмотрим движение атома в простой кубической решетке. На рисунке 6.16 изображен ее поперечный разрез, параллельный грани куба. Выделим две соседние плоскости, 1 и 2. Мысленно азделим кристалл на тонкие слои поперечным сечением L^2 и толщиной в 1 атомный слой. Пусть екоторое количество атомов в каждой плоскости приодится на долю примесей, N_1 -в плоскости 1 и N_2 -в плоскости 2. В процессе диффузии атомы движутся в обоих направлениях через плоскость A , разделяющую слои. Расчитаем результирующий поток. Введем новые переменные C_1 и C_2 - объемные концентрации атомов примеси в плоскостях 1 и 2. Тогда $C_1 = N_1/(L^2d)$ и $C_2 = N_2/(L^2d)$, где L^2d - объем выделенного атомного слоя. Введем частоту прыжков f . Допустим для простоты, что атомы могут перемещаться только вправо или влево, т.е. после дного прыжка атом из плоскости 2 перейдет либо в плоскость 1, либо в плоскость 3. Если каждый атом примеси совершит оди прыжок, то половина атомов из числа N_1 , бывших в плоскости, переместится в плоскость 2. ПОскольку f -частота прыжков, то $1/f$ - время одного прыжка. Значит, за время $1/f$ плоскость A слева пересечет $N_1/2$ атомов. Аналогично, за тот же период времени плоскость A пересечет справа налево $N_2/2$ атомов. Т.о. результирующее количество атомов dN/dt , проходящих за 1 сек через плоскость A

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{f}{2}(N_2 - N_1) = -\frac{f}{2}L^2d(C_2 - C_1). \quad (6.42)$$

Здесь знаки выбраны так, что dN обозначает езультирующее количество атомов, движущихся слева направо, а $C_1 > C_2$.

Вводя градиент коцентрации $C_2 - C_1 = (dC/dx)d$ получаем

$$\begin{aligned}\frac{dN}{dt} &= -\frac{f}{2}L^2d^2\frac{dC}{dx}, & \text{или} \\ \frac{1}{L^2}\frac{dN}{dt} &= -\frac{d^2}{2}\frac{dC}{dx}.\end{aligned}\tag{6.43}$$

Опять обозначим $fd^2/2 = D$, тогда

$$\frac{1}{L^2}\frac{dN}{dt} = -D\frac{dC}{dx}.\tag{6.44}$$

Левая часть последнего уравнения это поток атомов в секунду через единицу поперечного сечения плоскости A - поток атоов в секунду.

Продельвая то же самое для трехмерного движения получим

$$D = \frac{d^2f}{6}.\tag{6.45}$$

Это называется закон Фика.

Эксперимент

Приварим образец из чистой меди к образцу из латуни (70% Cu и 30%Zn). Нагреем сваренный кусок до высокой температуры, чтобы увеличить скорость дффузии. Обаружим, что атомы Zn диффундируют в одном аправлении быстрее, чем атомы меди в противоположном. Граница раздела едь-латунь перемещается вглубь латунного образца.

6.4.7 Дислокации

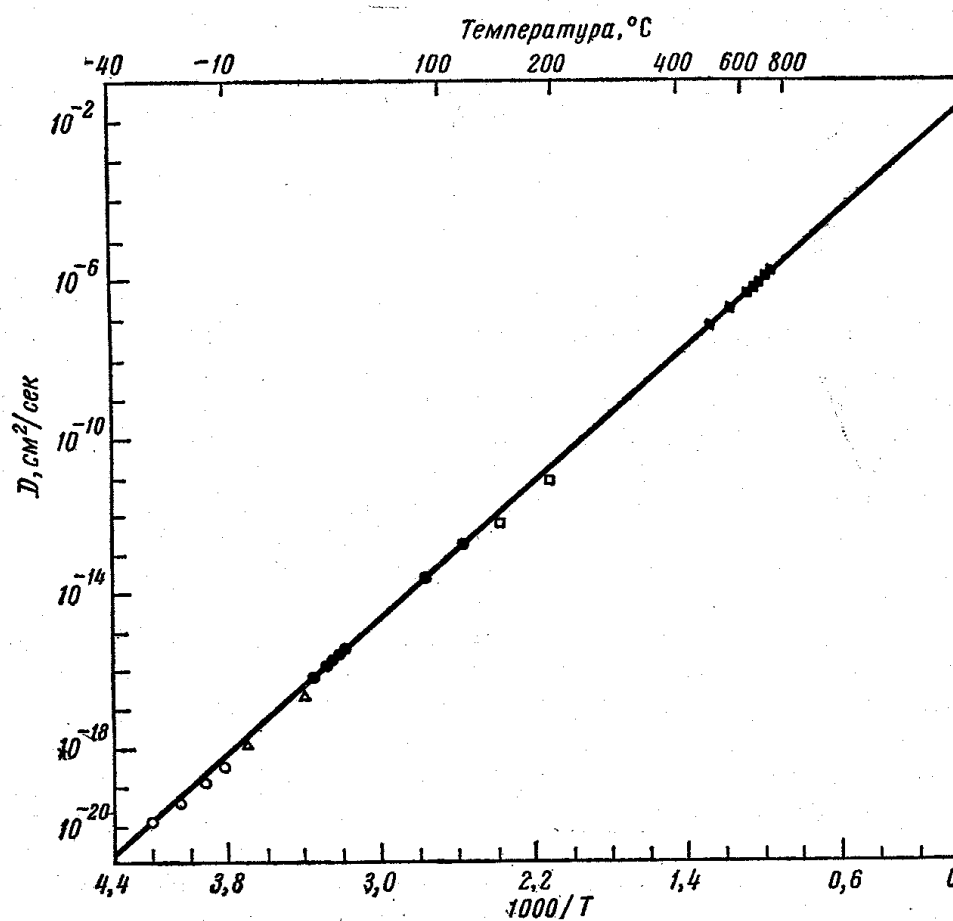


Рис. 6.14: Температурная зависимость коэффициента диффузии углерода в железе с решеткой ОЦК

Значения диффузионных констант для некоторых чистых материалов и сплавов

Материал	D_0 , $\text{м}^2/\text{сек}$	Q , эв	Q , кал/моль
Ge в Ge	$7,8 \cdot 10^{-4}$	3,0	69 000
As в Ge	$6,0 \cdot 10^{-4}$	2,5	57 500
Sb в Ge	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,5	57 500
P в Ge	$2,0 \cdot 10^{-4}$	2,5	57 500
Zn в Ge	$4,0 \cdot 10^{-5}$	2,5	57 500
In в Ge	$6,0 \cdot 10^{-6}$	2,5	57 500
Ga в Ge	$5,0 \cdot 10^{-6}$	2,5	57 500
B в Ge	$4,0 \cdot 10^{-4}$	4,5	105 000
Li в Ge	$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,5	11 500
Li в Si	$2,3 \cdot 10^{-7}$	0,65	15 000
Cu в Al	$2,3 \cdot 10^{-4}$	1,45	33 500
Th в W	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,4	124 000
Fe в Fe (о.ц.к.)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	3,0	69 000
C в Fe (о.ц.к.)	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,9	20 500
Cu в Cu	$2,0 \cdot 10^{-5}$	2,05	47 100
Zn в Cu	$3,4 \cdot 10^{-5}$	1,98	45 600
Cu в латунь с 30% Zn	$3,4 \cdot 10^{-5}$	1,82	41 900
Zn в латунь с 30% Zn	$7,3 \cdot 10^{-5}$	1,77	40 700
Ta в Ta	$2,0 \cdot 10^{-4}$	4,78	110 000
Nb в Nb	$1,3 \cdot 10^{-4}$	4,13	95 000
Fe в Nb	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,38	77 700
Co в Nb	$0,7 \cdot 10^{-4}$	3,06	70 500
U в U	$1,8 \cdot 10^{-7}$	1,20	27 500

Рис. 6.15: Значения диффузионных констант для некоторых чистых материалов и сплавов

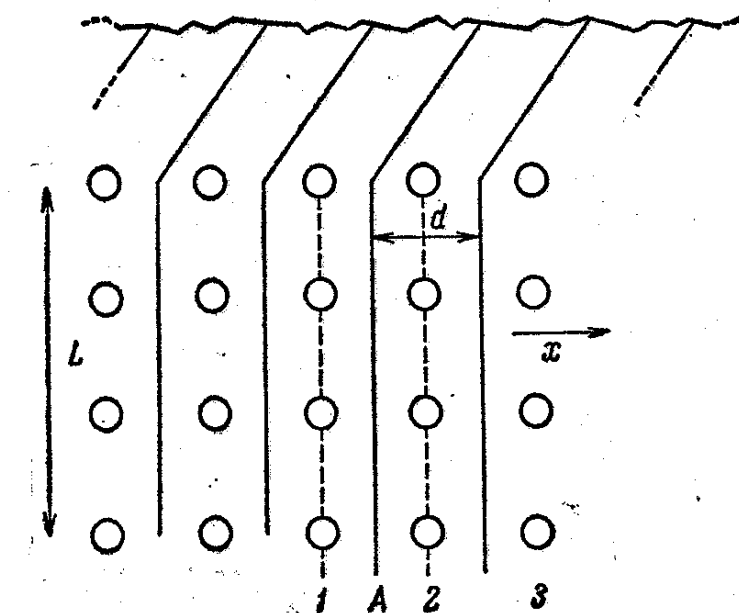


Рис. 6.16: Геометрическая схема диффузии в объеме простого кубического кристалла