

УДК 546.24

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. С. БОКШТЕИН

ОБРАЗОВАНИЕ ВАКАНСИЙ В НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ МЕДИ

(Представлено академиком С. Т. Кишкиным 18 II 1971)

В работе ⁽¹⁾ было показано, что диффузионная подвижность цинка в нитевидных кристаллах (н.к.) меди меньше, чем в макромонокристаллах, в среднем на порядок в интервале температур 600—700°С. Результаты изучения диффузии цинка в н.к. и микропроводах в меди, рассчитанные по начальному участку кинетических кривых (зависимость относительного утолщения от корня квадратного из времени), приведены в табл. 1 вместе с литературными данными ⁽²⁾ по монокристаллам.

Наибольший интерес безусловно представляют нетривиальные значения предэкспоненциального фактора D_0 (на восемь порядков меньше, чем в макроскопическом опыте) и, особенно, энергии активации Q (почти в три раза меньше).

Прежде всего сочетание низких значений D_0 и Q наводит на мысль о диффузии в сильно искаженной решетке с большой плотностью дефектов. Скажем, такое сочетание характерно для диффузии по границам зерна или вдоль дислокационных трубок. Однако это объяснение представляется маловероятным. Во-первых, для преимущественного движения по путям ускоренной диффузии (при одновременном наличии вакансий в равновесной концентрации) высока температура. Во-вторых, для столь заметного изменения поперечного размера нужен большой по величине поток цинка и, следовательно, неправдоподобно высокая плотность дефектов. Наконец, энергия активации диффузии цинка по границе бикристалла меди, найденная методом Фишера, в интервале температур 550—649° ⁽²⁾ составляет все-таки 24,5 ккал/г-ат.

Не исключено, что мы имеем дело с эффектом типа Киркендалля, такая возможность рассмотрена в ⁽¹⁾. Однако наиболее вероятным представляется объяснение, основанное на учете совершенства поверхности н.к. Поскольку поверхность играет ведущую роль в установлении равновесной концентрации вакансий ⁽⁴⁾, естественно предположить, что в н.к., обладающих достаточно совершенной поверхностью, будут наблюдаться некоторые особенности возникновения вакансий. Известно ⁽⁵⁾, что изменение

Таблица 1

Матрица	Начальный диаметр, μ	Т-ра, °С	D , см ² /сек	D_0 , см ² /сек	Q , ккал/г-ат.
Нитевидные кристаллы	5	600	$2,7 \cdot 10^{-13}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	16,4
		650	$5,8 \cdot 10^{-13}$		
		700	$7,8 \cdot 10^{-13}$		
Микропровода Улитовского	20	600	$0,85 \cdot 10^{-13}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	42,5
		650	$3,5 \cdot 10^{-13}$		
		700	$8,7 \cdot 10^{-13}$		
Монокристалл ⁽²⁾	Макро	600	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$	45,6
		650	$5,8 \cdot 10^{-12}$		
		700	$1,8 \cdot 10^{-11}$		

энтальпии кристалла, связанное с образованием вакансий и определяющее их равновесную концентрацию, численно совпадает с энтальпией перевода атома из объема в положение у края (излома) ступеньки на поверхности. Если обычно наблюдаемая (высокая) скорость возникновения вакансий на поверхности является следствием достаточного количества изломов на ступеньках, то в тонких ($< 5 \mu$) н.к., в отсутствие или при малой концентрации изломов, можно ожидать резкого замедления процесса образования вакансий.

Предположим, что образование вакансий на поверхности н.к. меди по каким-то причинам затруднено. Скорость образования вакансий мала. Тогда концентрация вакансий в кристалле меньше равновесной и слабо зависит (а в пределе не зависит) от температуры. Легко показать, что при измерении коэффициента диффузии это приводит к очень низким значениям D_0 и малым Q .

Общее выражение для коэффициента диффузии имеет вид

$$D = a^2 n_v \nu \exp(\Delta S_m / k) \exp(-Q_m / kT). \quad (1)$$

Здесь a — длина перескока, n_v — концентрация вакансий, ν — средняя частота колебаний атомов, ΔS_m и Q_m — энтропия и энтальпия перемещения вакансий.

Если $n_v \neq n_v(T)$, мы должны выделить D_0 и Q следующим образом:

$$D_0 = a^2 \nu \exp(\Delta S_m / k) n_v, \quad (2)$$

$$Q = Q_m. \quad (3)$$

Среднее по литературным данным (^{6, 7}) значение Q_m равно 0,325 эв/ат или 19 ккал/г-ат и близко к полученной нами величине энергии активации диффузии цинка в н.к. меди.

Для дальнейших оценок понадобятся некоторые цифры. Период решетки меди $a = 3,6 \cdot 10^{-8}$ см; $a^2 = 1,3 \cdot 10^{-15}$ см². Дебаевская частота колебаний атомов $\nu = 7,1 \cdot 10^{12}$ сек⁻¹ (⁸). Энтропия образования вакансий $\Delta S_f = 1,47k$ (⁹), а перемещения $\Delta S_m = -0,54k$ (¹⁰). Среднее значение энтальпии образования вакансий $Q_f = 1,08$ эв/ат = 24 850 ккал/г-ат (^{6, 9, 11-13}). Поверхностное натяжение для грани (100) $\gamma_{100} = 1600$ эрг/см² (¹⁴), $\gamma_{100} a^2 / 2 = 0,65$ эв. Теплота испарения меди $H_s = 3,16$ эв (¹⁵).

1. Оценим среднюю концентрацию вакансий ($\langle n_v \rangle$) в н.к. меди в наших опытах, исходя из данных табл. 1 и формулы (2): $3,4 \cdot 10^{-9} = 0,53 \cdot 10^{-2} \langle n_v \rangle$. Отсюда следует, что

$$\langle n_v \rangle = 6,4 \cdot 10^{-7}. \quad (4)$$

2. Оценим, какую долю она составляет от равновесной (n_v^p) при 650°

$$n_v^p = \exp(\Delta S_f / k) \exp(-Q_f / kT) = 5,5 \cdot 10^{-6}. \quad (5)$$

Следовательно, $\langle n_v \rangle / n_v^p = 11,6\%$, т. е. концентрация вакансий при 650° на порядок меньше равновесной.

3. Сделанные оценки приводят к естественному предположению, что истинное равновесие устанавливается очень медленно, а быстро возникает метастабильное равновесие между какими-то неизвестными источниками на поверхности и объемом кристалла. Для этого процесса можно написать «реакцию»:



а для медленного процесса установления равновесной концентрации вакансий:



Согласно сказанному, s в (7) относится к изломам на поверхностных ступеньках. Из (6) и (7) следует, что

$$\langle n_v \rangle / n_v^p = \exp(-\delta Q / kT), \quad (8)$$

где δQ — разность энергии (энтальпии) образования вакансии (Q_f) и энергии перевода атома в неизвестное положение x на поверхности н.к. (Q_x).

Оценка в соответствии с $\langle n_v \rangle / n_v^p = 0,116$ дает для δQ значение 0,18 эв и, следовательно, $Q_x = 1,26$ эв/ат = 29 000 кал/г-ат.

4. Воспользуемся схемой Швобеля ⁽¹⁶⁾ и оценим, какой была бы энергия образования вакансии, если атом, выходя на поверхность, имел бы разное число соседей. Согласно ⁽¹⁶⁾, энергия связи атома с ближайшим соседом (θ_n) зависит от числа соседей (n). Энергия, необходимая для разрыва всех связей, равна $n\theta_n$.

а) Для определения θ_n напишем три уравнения для г.д.к. кристалла меди:

$$\gamma_{100} a^2 / 2 = 12\theta_{12} - 8\theta_8 = 0,65, \quad (9)$$

$$Q_f = 12\theta_{12} - 6\theta_6 = 1,08, \quad (10)$$

$$H_s = 6\theta_6 = 3,16. \quad (11)$$

В (9) записано изменение энергии г.д.к. кристалла (рассчитанное на один атом), если его разделить вдоль плоскости (100); в (10) — энергия образования вакансий и в (11) — теплота сублимации.

Из (9), (10) и (11) следует, что

$$\theta_6 = 0,527 \text{ эв}; \quad \theta_8 = 0,449 \text{ эв}; \quad \theta_{12} = 0,353 \text{ эв}.$$

б) Аппроксимируем θ_n параболической зависимостью

$$\theta_n = \alpha + \beta n + \gamma n^2.$$

Зная θ_6 , θ_8 и θ_{12} найдем, что

$$\theta_n = 0,881 - 0,074n + 0,0025n^2. \quad (12)$$

Приводим значения θ_n и $n\theta_n$ для разных n :

n	1	2	3	4	5	6
θ_n , эв	0,810	0,743	0,681	0,625	0,571	0,527
$n\theta_n$, эв	0,810	1,486	2,043	2,500	2,855	3,162
n	7	8	9	10	11	12
θ_n , эв	0,486	0,449	0,418	0,391	0,370	0,353
$n\theta_n$, эв	3,402	3,592	3,762	3,910	4,070	4,236

в) Оценим энергию образования вакансии, если атом из объема (число соседей $Z=12$) попадает на поверхность, где он имеет $Z=6$; $Q_f = 12\theta_{12} - 6\theta_6 = 1,074$ эв (экспериментальное значение энергии образования вакансии)

$$Z=7; \quad Q_f' = 12\theta_{12} - 7\theta_7 = 0,834 \text{ эв},$$

$$Z=5; \quad Q_f'' = 12\theta_{12} - 5\theta_5 = 1,381 \text{ эв}.$$

Таким образом, величина энергии образования вакансий в наших опытах, равная 1,26 эв/ат согласно оценке в п. 3, находится между обычным значением 1,07 эв ($Z=6$) и 1,38 эв ($Z=5$). Последнее значение соответствует положению атома около застроенной ступеньки на поверхности.

Разумеется, приведенные оценки носят качественный характер. Тем не менее, кажется непротиворечивым предположение о том, что в н.к. истинное равновесие заторможено и аномальная диффузионная подвижность в них связана с низкой (неравновесной) концентрацией вакансий, не зависящей или слабо зависящей от температуры. В этой связи было бы важно провести опыты по изучению характеристик вакансий в н.к. (например, закалочными методами).

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что совершенство структуры нитевидных кристаллов делает их интереснейшим объектом для исследования свойств материалов, зависящих от состояния поверхности и наличия дефектов.

Московский институт стали
и сплавов

Поступило
8 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. С. Бокштейн, С. З. Бокштейн и др., ДАН, 169, № 2, 320 (1966).
² J. Hino, C. Tomizuka, C. Wert, Acta Met., 5, 41 (1957). ³ R. Flanagan, R. Smoluchowski, J. Appl. Phys., 23, 785 (1952). ⁴ Б. С. Бокштейн, С. З. Бокштейн и др., ФТТ, 11, в. 1, 241 (1969). ⁵ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М., 1945. ⁶ P. Wright, J. H. Evans, Phil. Mag., 13, 123, 521 (1966). ⁷ C. Budin, F. Denayron et al., C. R., 256, 1518 (1968). ⁸ Ч. Киттель, Введение в физику тверд. тела, 1963. ⁹ R. O. Simmons, R. W. Balluffi, Phys. Rev., 129, 1533 (1963). ¹⁰ H. B. Huntington, G. A. Shirn, E. S. Wajda, Phys. Rev. 99, 1035 (1955). ¹¹ G. Airoidi, G. L. Bachella, E. Germagnoli, Phys. Rev. Letters, 2, 145 (1959). ¹² From Rev. Article by A. Seeger, D. Schumacher, in: Lattice Defect in Quenched Metals, 1965, p. 15. ¹³ Я. А. Крафтвер, Е. Б. Ланина, ФТТ, 7, в. 1, 123 (1965). ¹⁴ H. Udin, A. J. Shaler, J. Wulff, J. Met., 1, 186 (1949). ¹⁵ Термодинамические свойства неорганических веществ, 1965. ¹⁶ R. L. Schwoebel, J. Appl. Phys., 38, № 8, 3154 (1967).