

УДК 539.2:536.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ФЕДОРОВ

О КИНЕТИКЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком С. А. Векшинским 16 III 1971)

Вакуумные конденсаты металлов, полученные при относительно низкой температуре, отличаются высокой степенью неравновесности, определяемой температурой (T) и скоростью (ω) конденсации и рядом других параметров (⁽¹⁾ и др.). Показано, что в «массивных» конденсатах меди, полученных в широком интервале T (300—1100° K) и ω (до 50 мц/мин), образуется дискретный набор структур разной степени неравновесности (⁽²⁻⁴⁾). Диаграмма структурных состояний (д.с.) конденсатов меди представлена на рис. 1. Аналогичные диаграммы получены для Ni, Co. Степень неравновесности структур уменьшается в порядке: Б — Ш₁ (Ш₂) — НР — ЭК (обозначения структур условные; структуры ЭК образуются при более высоких температурах и на рис. 1 не показаны (⁽³⁾)).

Л. С. Палатником с сотрудниками (⁽¹⁾ и др.) показано, что особенностями кинетики конденсации является существование двух критических температур $\theta_1 \approx 2T_s/3$, соответствующей переходу от механизма конденсации пар — жидкость — кристалл к механизму пар — кристалл при высоких T , и $\theta_2 \approx T_s/3$, соответствующей обратному переходу при низких T . д.с. показывает, что наравне с θ_1 , θ_2 существуют критические скорости конденсации ω_k , ω_k' (рис. 1), при которых происходит скачкообразное изменение структур, отражающее изменение степени неравновесной системы.

Из той же д.с. следует, что неравновесные конденсаты «аномальные»: при $T < \theta$, где $\theta \equiv \theta_2$ из (⁽¹⁾), повышение ω или понижение T приводит к образованию более равновесных структур Ш₁ вместо ожидаемых менее равновесных Б (д.с.; T , $\omega = \text{const}$ соответственно). Аналогичные явления происходят при $T > \theta$ (структурные состояния Ш₂ и НР). При еще более высоких T поведение конденсатов становится «нормальным»: скорость образования эпитаксиальных структур увеличивается при повышении T и уменьшении ω (⁽³⁾).

Применим теорию фазовых (структурных) превращений (^(5, 6)) к описанию кинетики перемещения границы раздела структур в конденсате, принимая, что $p\Delta v$ и $T\Delta S$ малы и воспользовавшись обозначениями рис. 3

$$V = e(kT/h)\lambda \exp(\Delta S_a/k) \exp(-E_a'/kT) [1 - \exp(-E_n/kT)] = \\ = A \exp(-E_a/kT) [\exp(E_n/kT) - 1], \quad (1)$$

где E_a' , ΔS_a — эффективная энергия и энтропия активации. Тогда E_a — истинная энергия активации ($E_a = E_a' + E_n$, $E_a' \rightarrow E_a$ при $E_n \rightarrow 0$); E_n — неравновесная энергия системы.

При конденсации увеличение ω (понижение T) увеличивает количество атомов, закрепленных в случайных положениях, поэтому представим E_n как результирующую энергии (ωB) полностью неупорядоченного состояния конденсата и энергии $\omega C \exp(-E_m/kT)$, освобождаемой при образовании кристаллической решетки

$$E_n = \omega B - \omega C \exp(-E_m/kT), \quad (2)$$

где B , C — некоторые коэффициенты, учитывающие энергию и подвижность атомов в поверхностном слое конденсата, E_m — энергия активации перемещения атомов в этом слое. Из (1) следует:

$$V = A \exp(-E_a/kT) \times \left\{ \exp \frac{\omega [B - C \exp(-E_m/kT)]}{kT} - 1 \right\}. \quad (3)$$

Из (3) очевидна эквивалентность воздействия на формирование структуры кинетического параметра ω и термодинамического T (?).

Введем относительные температуры и скорости: $\theta/T = q$, $\omega/\omega_k = p$. Так как экспериментально определяемые A , E_a обычно не являются константами (⁶, ⁸), то при $T = T_i$ введем A_i и обозначим $\exp(-E_{ai}/kT_i) = \alpha_i$. Тогда (3) сводится к алгебраическому уравнению

$$V(\omega, T) = A\alpha [x_k^p(T) - 1], \quad (4)$$

где $x_k = \exp\{\omega_k [B - C \exp(-E_m/kT)]/kT\}$. Найдем $A\alpha$ при $T = T_i$, $\omega = \omega_{i1}$, ω_{i2} (и $\omega_{i2} > \omega_{i1}$), $V = V_{i1}$, V_{i2} :

$$A_i \alpha_i = (V_{i2} - V_{i1}) / (x_{ki}^{p_{i2}} - x_{ki}^{p_{i1}}), \quad (5)$$

где x_{ki} является корнем уравнения ($\beta_i = V_{i2}/V_{i1}$):

$$W(x_{ki}) = x_{ki}^{p_{i2}} - \beta_i x_{ki}^{p_{i1}} + (\beta_i - 1). \quad (6)$$

Применяя (4) для T_1 , T_2 при $T_2 > T_1$ и произвольных ω и обозначая: $\exp(-E_m/kT_i) = [\exp(-E_m/k\theta)]^{q_i} = u^{q_i}$, а также используя условие $V=0$ при $T=\theta$, т. е. $B = C \cdot \exp(-E_m/k\theta)$, находим B , C , E_m .

Уравнение (3) качественно хорошо описывает кинетику превращений в конденсатах. Количественная обработка кривых показывает, что если $T \rightarrow 0$, то одновременно с $V \rightarrow 0$ также и $A_i \alpha_i \rightarrow 0$. Следовательно, произведение $A_i \alpha_i$ включает множитель, могущий принимать нулевое значение. Покажем, что таким множителем может быть переменная концентрация неравновесных вакансий, зависящая от ω , T .

Если E_a — энергия активации самодиффузии (⁵), то выразим V через коэффициент самодиффузии D аналогично (⁹, ¹¹):

$$V = \varepsilon (D/\lambda) [\exp(E_n/kT) - 1] = \varepsilon (c_v^0 D_v/\lambda) \exp(E_n/kT) - 1, \quad (7)$$

где $\varepsilon \approx 10$; c_v^0 , D_v — квазиравновесная концентрация и коэффициент диффузии вакансий (дивакансий). Так как $D = c_v D_v$ при любых c_v , в том числе неравновесных (¹⁰ и др.), то c_v входит в (7) вместо c_v^0 , или:

$$A_i \alpha_i = A_{0i} \alpha_{0i} (c_{vi}/c_{v0}) = A_{0i} \alpha_{0i} \exp(\Delta\mu_i/kT_i), \quad (8)$$

$$V = A \exp[-(E_a - \Delta\mu/kT)] [\exp(E_n/kT) - 1],$$

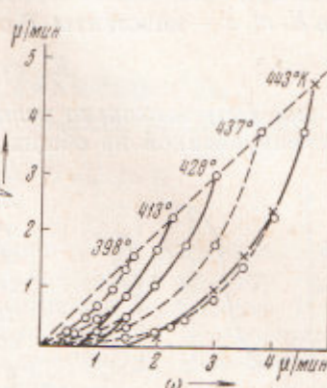


Рис. 2. Зависимость скорости превращения структур от скорости конденсации (ω) при $T = \text{const}$. Теоретические кривые — пунктир, экспериментальные данные — сплошные линии

где A , E_a приобретают теоретическое (равновесное) значение, $\Delta\mu$ — химический потенциал неравновесной концентрации вакансий.

Кривые ω , V хорошо аппроксимируются формальными функциями:

$$\ln \omega_k = mT - a, \quad (9)$$

$$V = K [\exp(\omega - \omega_k) - 1] = K \{\exp[\omega - \exp(mT - a)] - 1\},$$

где K , m , a — константы. В таком случае

$$E_n = kT[\omega - \exp(mT - a)]. \quad (10)$$

Форма (10) несколько отличается от (2), но форма (2) является лишь постулированной из общих представлений, а (10) позволяет рассчитать

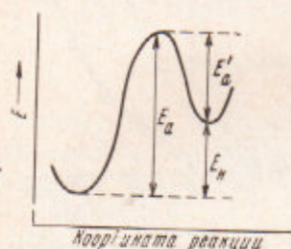


Рис. 3. Энергетическое состояние конденсата (схема)

E_n , не раскрывая ее внутреннего содержания; $E_n \approx 2700$ кал/г·атом при $T = \theta$ и $\omega = \omega_k$, что очень близко к скрытой теплоте плавления L_s . Микрокалориметрические измерения при отжиге структуры Б показали, что выделение E_n протекает в нескольких температурных интервалах, соответствующих структурным превращениям, а суммарный тепловой эффект действительно достигает $0,3 \div 0,5 L_s$.

Д.с.с. конденсатов подтверждает «внутрифазовое правило ступеней»⁽²⁾, а кинетика формирования структур вскрывает двойственный характер воздействия c_v на скорость процессов: кинетический (c_v входит множителем в предэкспоненциальный множитель (3)), и энергетический (энергия образования неравновесных вакансий входит слагаемым в E_n), причем первое может оказаться более существенным.

Можно предположить, что в конденсатах при $T < \theta$ неравновесность вакансионного происхождения и является следствием механизма пар — жидкость — кристалл; при $T > \theta$ неравновесность имеет дислокационную природу как следствие образования дислокационных границ, возникающих при столкновении кристаллитов, растущих из зародышей по механизму пар — кристалл, при еще более высоких T происходит автоэпитаксиальный рост конденсата, т. е. также по механизму пар — кристалл, однако без образования зародышей, а температура начала эпитаксиальной конденсации является такой же критической величиной, как и θ .

Мы считаем, что эти эксперименты и расчет существенно подтверждают правильность гипотезы Л. С. Палатника⁽¹⁾ и др.) о смене механизмов конденсации при низких температурах.

Описание энергетического состояния системы в терминах рис. 3 и в виде уравнения (1) и учет влияния на кинетику процессов концентрации неравновесных вакансий позволяет в нашем случае избавиться от формальных трудностей, связанных с объяснением экспериментально наблюдаемых переменных значений предэкспоненциального множителя и «эффективной» энергии активации^(6, 8).

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
25 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. С. Палатник, Сборн. Структура и свойства металлических пленок, Киев, 1966, стр. 2. ² Л. С. Палатник, Г. В. Федоров, ДАН, 166, 1095 (1966). ³ Г. В. Федоров, Л. С. Палатник, Я. С. Павляк, Физ. мет. и металловед., 23, 925 (1967). ⁴ Г. В. Федоров, Л. С. Палатник и др., Укр. физ. журн., 12, 1986 (1967). ⁵ Б. Я. Любов, Кинетическая теория фазовых превращений, М., 1969. ⁶ Д. Е. Бурке, Д. Тарибалл, Сборн. Успехи физики металлов, 1, М., 1956, стр. 368. ⁷ Я. Е. Гегузин, Физ. мет. и металловед., 7, в. 1, 72 (1959). ⁸ С. С. Горелик, Рекристаллизация металлов и сплавов, М., 1967. ⁹ Л. Н. Лариков, Вопр. физ. мет. и металловед., № 13, 47 (1961). ¹⁰ Я. Е. Гегузин, УФН, 61, в. 2, 217 (1957). ¹¹ Я. Е. Гегузин, Физика спекания, «Наука», 1967.