

УДК 669.6'783 : 539.219.3

## КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ДИФФУЗИИ ПО ОДИНОЧНЫМ МЕЖФАЗНЫМ ГРАНИЦАМ ОЛОВО — ГЕРМАНИЙ

Е. Л. Максимова, Б. Б. Страумал, В. Е. Фрадков,  
Л. С. Швиндлерман

Изучена диффузия индия по ряду одиночных межфазных границ кручения  $\langle 001 \rangle$  в системе олово — германий. В данной системе обнаружен компенсационный эффект, то есть линейная зависимость между энергией активации пограничной диффузии и логарифмом предэкспоненциального множителя. Температура компенсации, при которой значения коэффициента диффузии одинаковы для всех границ ряда, различна для низкотемпературной (313—433 К) и высокотемпературной (453—493 К) областей. В низкотемпературной области температура компенсации близка к температуре аллотропического превращения в олове, а в высокотемпературной — к температуре плавления. Обнаружено отклонение температурной зависимости коэффициента объемной диффузии от закона Аррениуса. Дан феноменологический анализ эффекта, в рамках которого высказано предположение о возможной связи кинетики диффузии с фазовыми превращениями I рода в системе.

Кинетический компенсационный эффект, то есть линейная зависимость между изменениями энергии активации и логарифма предэкспо-

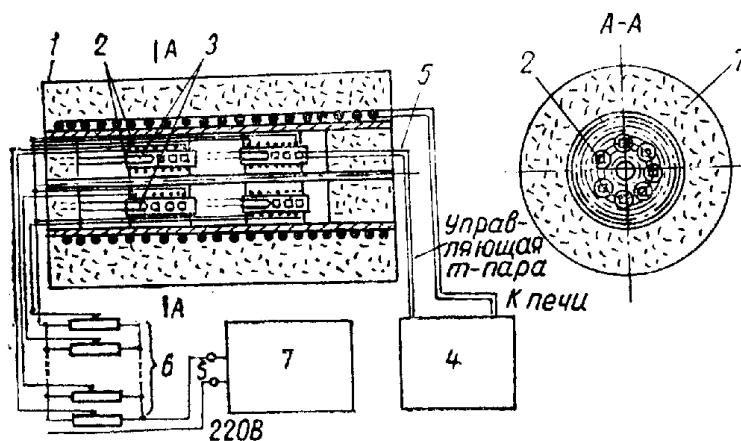


Рис. 1. Схема установки одновременного отжига при 12 температурах.

нциального множителя, наблюдался при изучении совершенно различных по своему характеру систем: химических, биохимических, физических и т.п. Теории компенсационного эффекта в настоящее время нет. Некоторые авторы даже относят его за счет особенностей методики измерений [1].

Компенсационный эффект наблюдался ранее при миграции границ зерен в алюминии и цинке [2, 3], а также при диффузии цинка по границам зерен в алюминии [4]<sup>1</sup>. Во всех этих случаях температура компенсации, при которой значения кинетического коэффициента одинаковы для всех границ ряда, была близка к температуре плавления.

В предыдущей работе [6] была изучена диффузия индия по межфазным границам кручения  $\langle 001 \rangle$  Sn—Ge в температурном интервале 313—433 К. Можно видеть, что для всех 23 исследованных границ наблюдается линейная зависимость энергии активации пограничной диффузии  $E'$  от величины  $\ln D'_0 \delta$  ( $D'_0$  — предэкспонента пограничной

<sup>1</sup> Компенсационный эффект наблюдался также при изучении диффузии различных примесей замещения в одной и той же матрице [5].

диффузии;  $\delta$  — диффузионная ширина границы) в широком интервале изменения этих величин. Температура компенсации ( $T_c = 300$  К) лежит ниже исследованного интервала температур и близка к точке фазового перехода  $\alpha$  Sn— $\beta$  Sn (290 К [7]). Это обстоятельство наводит на мысль о возможной связи между существованием диффузионного компенсационного эффекта и наличием фазового превращения I рода в системе. Если принять это предположение, то следует ожидать при измерениях в высокотемпературном интервале, примыкающем к температуре плавления, существования второй точки компенсации. Исходя из этих соображений, мы решили провести такие измерения на межфазных границах той же системы олово — германий.

Еще одно обстоятельство указывало на необходимость высокотемпературных измерений. В работе [6] вместе с пограничной диффузией

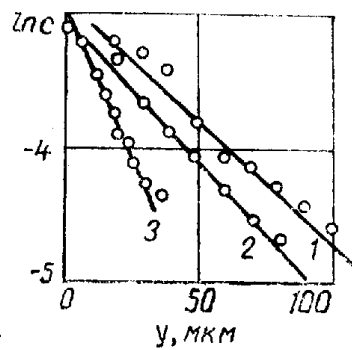


Рис. 2. Зависимость концентрации  $c$  индия вблизи межфазной границы от расстояния от поверхности  $y$  для границы кручения  $\langle 001 \rangle$  Sn—Ge с углом разорнепировки  $14^\circ$  для температур:

1 — 489,9; 2 — 482,3; 3 — 466,2 К.

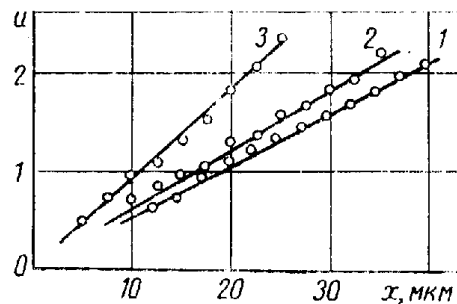


Рис. 3. Графики для определения коэффициента объемной диффузии индия в олове:

1 — 482,3; 2 — 480,7; 3 — 456,5 К.

изучалась температурная зависимость коэффициента объемной диффузии индия в олове. Полученные данные резко разошлись с известными из литературы [8]: энергия активации была почти в 2 раза, а предэкспонента — на 7 порядков меньше, чем в работе [8]. Однако измерения [8] проводились в высокотемпературной области (453—493 К). Для сопоставимости результатов необходимо было повторить эти измерения по нашей методической схеме.

В настоящей работе исследована диффузия индия по шести межфазным границам кручения  $\langle 001 \rangle$  системы Sn—Ge с углами разворота  $\phi$  осей  $\langle 100 \rangle$  в плоскости границы  $2, 3, 10, 14, 39$  и  $40^\circ$  в температурном интервале 453—493 К, близком к температуре плавления олова (505 К). Узкий температурный интервал и необходимая точность измерений требовали проведения большого числа диффузионных отжигов с малым шагом по температуре ( $\sim 3^\circ$ ). С этой целью была создана специальная установка (рис. 1), представляющая собой печь-термостат 1, где были помещены 12 малых печей 2 с отдельными нагревательными обмотками и контрольными термометрами 3. Температура в термостате ( $\sim 450$  К) поддерживалась с помощью автоматического устройства ВРТ-3 4 с точностью  $\pm 0,2$  К. Управляющую термодуру 5 помещали в одной из малых печей. На обмотки малых печей через набор делителей 6 подавали напряжение от стабилизированного источника питания 7. С помощью делителей были подобраны температуры в 12 малых печах (456,5; 458,9; 649,5; 464,1; 466,2; 469,7; 473,8; 549,9; 480,7; 482,3; 485,1; 489,9 К для образцов с углами  $\phi = 2, 3, 10$  и  $14^\circ$ , а образцы с углами  $\phi = 39$  и  $40^\circ$  отжигались при температурах 453,2; 456,1; 464,6; 481,1 и 483,1 К). В каждой малой печи была помещена контрольная термодура. Температуру в них контролировали в течение всего диффузионного отжига, ее колебания не превышали  $\pm 0,5$  К. Принципиальной особенностью такой схемы отжига является то, что во всех малых печах изменения температуры происходят

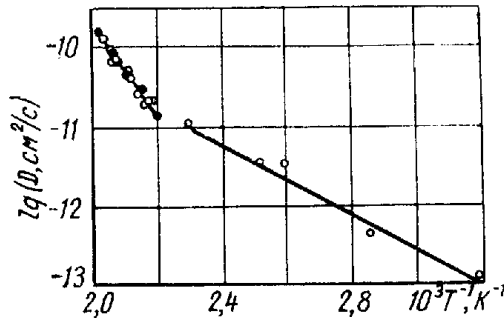
одновременно и на одинаковую величину. Таким образом, точность поддержания разности температур между любой парой малых печей значительно выше, чем  $\pm 0,5$  К. Продолжительность отжига составила 8 ч ( $28,8 \cdot 10^3$  с). Определение коэффициентов  $D'\delta$  и  $D$  пограничной и объемной диффузии проводили по отработанной ранее методике (см. [6]) с помощью зависимостей вида  $\ln c-y$  (рис. 2) и  $U(k)$  (рис. 3), где  $U$  определяется из уравнения  $1-c/c_0 = \operatorname{erf}(U/\sqrt{2})$ . Здесь  $c$  — концентрация индия;  $c_0$  — предел растворимости. При вычислении  $D'\delta$  используется решение Фишера.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 приведена температурная зависимость коэффициента объемной диффузии индия в олове в интервале температур 313–490 К

Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента объемной диффузии индия в олове:

○ — данные настоящей работы; ● — данные [8].



(низкотемпературные данные получены в работе [6]). Зависимость эта имеет такой же характер, как и аномальные кривые диффузии, например в  $\beta$ -титане или  $\beta$ -цирконии, но кривизна ее значительно выше.

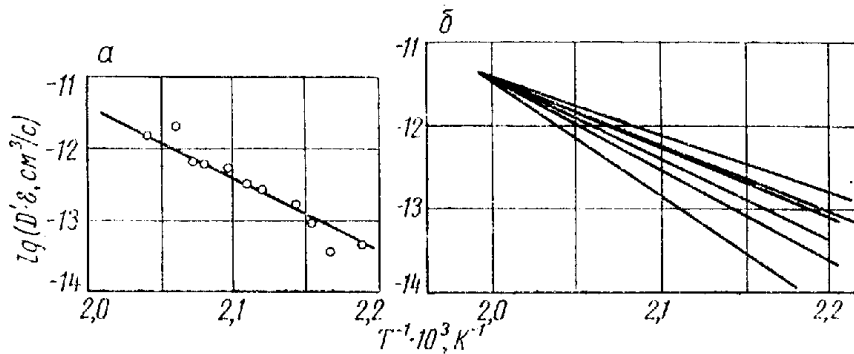


Рис. 5. Температурные зависимости произведения  $D'/\delta$ :

a —  $\varphi = 14^\circ$ ; б — совмещение экспериментальных прямых углов  $\varphi = 2, 3, 10, 14, 39$  и  $40^\circ$ .

Наблюдаются два участка с разными наклонами: вблизи температуры плавления и вблизи перехода  $\alpha$ -Sn —  $\beta$ -Sn. В высокотемпературной области энергия активации  $E$  составила  $22,5 \pm 0,5$  ккал/моль, предэкспоненциальный множитель  $D_0$  равен  $18 \pm 3$  см<sup>2</sup>/с, тогда как в низкотемпературной области эти величины были найдены равными  $12,2 \pm 0,1$  ккал/моль и  $(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. В интервале температур 410–460 К расположен переходный участок. На рисунке приведены также данные [8] по диффузии индия в олове.

На рис. 5 показаны температурные зависимости произведения  $D'\delta$  для трех из изученных границ ( $\varphi = 3, 10$  и  $14^\circ$ ), а также совмещенные на одном графике температурные зависимости  $D'\delta$  для всех шести границ, а на рис. 6 — зависимость  $E'$  от  $\ln(D_0\delta)$ . Из рисунков видно, что в высокотемпературном интервале наблюдается вторая точка компенсации — при температуре 505 К, близкой к температуре плавления олова.

Обращают на себя внимание высокие (по сравнению с энергией активации объемной диффузии индия в олове) значения энергии акти-

вазии диффузии по межфазным границам. Действительно, отношение  $E'/E$  составляет 1,5—2,5, в то время как для границ зерен эта величина не превышает единицы и обычно лежит в интервале 0,4—0,7 [4, 9, 10].

Хотя теории компенсационного эффекта нет, известно, что он наблюдается только в ряду родственных в том или ином отношении систем. В литературе высказывалось мнение, что наличие компенсационного эффекта говорит о едином «механизме» элементарного акта процесса [10]. Постараемся придать этим словам более точный смысл. Допустим, что в ряду систем, в каком-то смысле близких друг к другу, существует некий параметр  $\lambda$ , малые изменения которого соответствуют переходу от одной системы ряда к другой (таким пара-

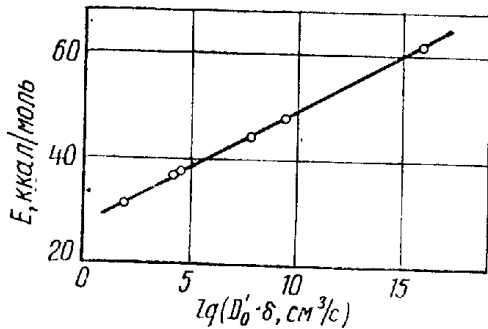


Рис. 6. Зависимость энергии активации диффузии индия по шести межфазным границам кручения  $\langle 001 \rangle$  Sn—Ge от логарифма предэкспоненциального множителя в интервале температур 457—490 К.

метром может быть давление в системе, состав, поверхностное натяжение границы в случае пограничной диффузии и т. д.). Пусть также для каждой системы ряда выполняется закон Аррениуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right). \quad (1)$$

Запишем его в виде

$$\ln D = \frac{S^*}{k} - \frac{E^*}{kT}, \quad (2)$$

где  $S^* = k \ln D_0$ . Выберем начало отсчета  $\lambda$  так, чтобы для одной из систем ряда выполнялось равенство  $\lambda = 0$ . Ограничиваясь в силу малости  $\lambda$  линейными по  $\lambda$  членами, получим

$$\ln D_0 = \frac{S^*(0) + (dS^*/d\lambda)|_{\lambda=0}\lambda}{k}; \quad (3)$$

$$E^* = E^*(0) + (dE^*/d\lambda)|_{\lambda=0}\lambda, \quad (4)$$

так что между  $\ln D_0$  и  $E^*$  имеется линейная связь вида

$$\ln D_0 = \frac{S^*(0) - E^*(0)/T_c}{k} + \frac{E^*}{kT_c}, \quad (5)$$

где

$$T_c = -\frac{(dE^*/d\lambda)|_{\lambda=0}}{(dE^*/d\lambda)|_{\lambda=0}} = -\left(\frac{dE^*}{dS^*}\right)_{\lambda=0} \quad (6)$$

(производные берутся при постоянстве всех прочих, кроме  $\lambda$ , параметров системы).

Величина  $T_c$  — это температура компенсации: при этой температуре значение  $D$  одинаково для всех систем ряда, так как при разных  $\lambda$  изменения предэкспоненциального множителя компенсируются изменением энергии активации.

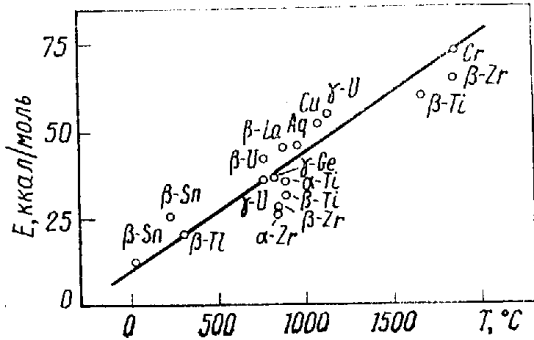
Обычно для объяснения зависимости Аррениуса вводят представления о переходе атомов через «потенциальный барьер» [10]. Атому на барьере можно приписать энергию  $E' = E + E$  и энтропию  $S' = S + S^*$

( $E$  и  $S$  — энергия и энтропия атома в объеме). Формально это позволяет считать состояние «на барьере» особой «барьерной» фазой со своими «термодинамическими функциями» и «уравнением состояния». Тогда температура компенсации

$$T_c = \frac{dE' - dE}{dS' - dS} = \frac{d\Delta E}{d\Delta S} \quad (7)$$

имеет смысл гипотетической температуры равновесия между объемной и барьерной фазами. Мы далеки от желания придать этим словам

Рис. 7. Корреляция между величиной энергии активации объемной самодиффузии и температурами плавления или аллотропического превращения.



наглядный смысл, однако тот факт, что температура компенсации обычно лежит вблизи температуры фазового перехода I рода, позволяет предполагать, что термодинамические свойства барьерной фазы

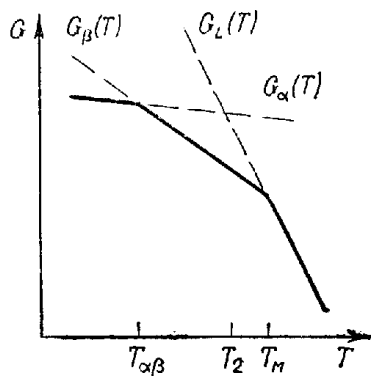


Рис. 8. Схема температурной зависимости свободной энергии  $G$  для системы с фазовым переходом I рода в точке  $T_{\alpha\beta}$ .

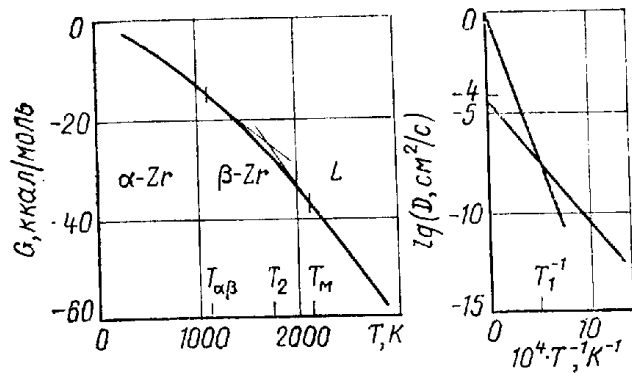


Рис. 9. Температурная зависимость свободной энергии  $G$  ( $T = 1750$  К) и коэффициента объемной диффузии ( $T_1 = 1850$  К) для Zr [7, 12]

близки к свойствам соседней (по температурной шкале) объемной фазы.

О связи диффузии с фазовыми переходами говорит не только близость  $T_c$  к температуре перехода, но и известная корреляция между энергией активации объемной самодиффузии и температурой плавления [11]. Такая корреляция нарушается в системах с аллотропическими превращениями, для которых характерна аномальная температурная зависимость коэффициента диффузии, но она снова наблюдается, если вместо температуры плавления подставить температуру аллотропического превращения (рис. 7). Как уже говорилось, аномальная температурная зависимость была обнаружена нами для объемной диффузии индия в олове.

Таким образом, в области температур, близких к температуре плавления, элементарный акт диффузии как-то связан с плавлением, а вблизи точки аллотропического превращения — с этим превращением. Естественно предположить, что основной вклад в диффузию вносит «обращение» к той из двух «конкурирующих» фаз, которая при данных

условиях, когда обе фазы метастабильны, все же более устойчива. На рис. 8 схематически изображена температурная зависимость величины свободной энергии  $G$  для системы с двумя фазовыми переходами. Соответствующие метастабильные продолжения  $G(T)$  для соседних фаз изображены пунктиром. Если предположение верно, переходная область на аномальной зависимости  $\ln D$  от  $1/T$  должна лежать вблизи точки пересечения этих пунктирных линий. Выполненный нами анализ самодиффузии в цирконии (рис. 9) подтверждает эту точку зрения.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты нашей работы и приведенный в ней анализ литературных данных позволяют сделать вывод о том, что элементарный акт диффузии в твердых телах может быть связан с фазовыми превращениями в системе (плавлением, аллотропическим превращением). Можно предположить, что элементарный акт диффузии связан с образованием гетерофазной флуктуации в системе.

Эта связь позволяет объяснять и предсказывать аномалии температурной зависимости коэффициентов диффузии, рассчитывать положение переходной области (см. рис. 9 и 4), а также оценивать на основе корреляции с температурой аллотропического превращения величины энергии активации диффузии.

Одним из ярких проявлений связи процесса диффузии с фазовыми превращениями в системе является компенсационный эффект, который, как нам кажется, не является артефактом, а связан с физической природой происходящих при диффузии явлений.

Институт физики твердого тела  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19 января 1983 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Блюменфельд Л. А. Проблемы биологической физики. М.: Наука, 1974, 238 с.
2. Fridman E. M., Kopecky Ch. V., Shvindlerman L. S.—Zs. Metallkunde, 1975, **60**, № 9, s. 533—539.
3. Антонов А. В., Конечский Ч. В., Швиндлерман Л. С., Сурсаева В. Г. Миграция границ наклона в цинке. — ДАН, 1973, **213**, № 2, с. 318—320.
4. Алешин Д. Н., Бокштейн Б. С., Петелин А. Л., Швиндлерман Л. С. Диффузия цинка по одиночным границам кручения в алюминии. — Металлофизика, 1980, **2**, № 4, с. 83—89.
5. Diener G. J. Frequency factor and activation energy for the volume diffusion of metals. — J. Appl. Phys., 1950, **21**, № 11, p. 1189—1192.
6. Страумал Б. Б., Бокштейн Б. С., Клиггер Л. М., Швиндлерман Л. С. Диффузия индия по одиночным межфазным границам кручения  $\langle 001 \rangle$  олово — германий. — ФТТ, 1982, **24**, № 5, с. 1317—1320.
7. Kubaschewsky D., Catterall J. A., Evans E. L. Metallurgical thermochemistry. Ld.: Pergamon, 1958, 560 p.
8. Sawatsky A. Diffusion of indium in tin single crystals. — J. Appl. Phys., 1958, **29**, № 9, p. 1303—1305.
9. Алешин Л. Н., Бокштейн Б. С., Швиндлерман Л. С. Диффузия цинка по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  в алюминии. — ФТТ, 1977, **19**, № 12, с. 3511—3515.
10. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Metallurgy, 1974, 280 с.
11. Brown A. M., Ashby M. F. Correlation for diffusion constants. — Acta Met., 1980, **28**, № 8, p. 1085—1103.