

ДИФФУЗИЯ ИНДИЯ ПО ОДИНОЧНЫМ МЕЖФАЗНЫМ ГРАНИЦАМ ОЛОВО-ГЕРМАНИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Б. Б. Страумал, Л. М. Клинггер, Л. С. Швиндлерман

Изучена диффузия индия по одиночным межфазным границам кручения $\langle 001 \rangle$ олово-германий в интервале давлений 1 бар—11.5 кбар при температуре 161 °С. Активационный объем V^* диффузии индия в объеме олова составил $4.0 \text{ см}^3/\text{моль}$ или 0.25 удельного атомного объема олова. Получены ориентационные зависимости произведений коэффициента пограничной диффузии индия на ширину границы при давлениях 1 бар, 3.9, 7.2 и 11.5 кбар и ориентационная зависимость активационного объема пограничной диффузии. Наблюдается барический «компенсационный эффект»: при давлении около 8.3 кбар коэффициенты диффузии по всем изученным межфазным границам одинаковы.

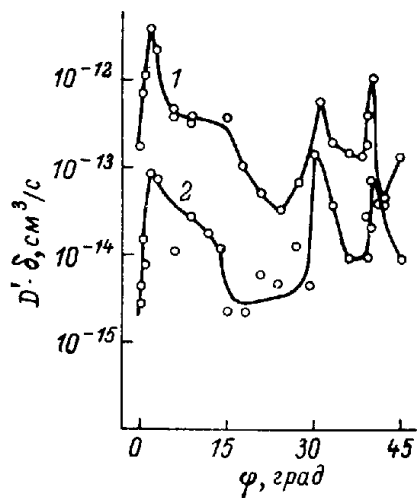
Величина активационного объема диффузии по межфазным границам общего типа близки к значению V^* для объемной диффузии, а активационный объем диффузии по специальным межфазным границам в несколько раз превышает это значение. Проводится аналогия между диффузией по специальным внутренним границам раздела и объемной диффузией в упорядочивающихся сплавах. Делается вывод о возможности скоррелированного механизма диффузии по специальным границам раздела в твердых телах.

Опыт изучения границ зерен в твердых телах показывает, что наиболее интересные и надежные результаты можно получить, лишь изучая свойства одиночных границ на бикристаллических образцах с заданными кристаллографическими параметрами. Первые работы по изучению ориентационных зависимостей термодинамических и диффузионных характеристик межфазных границ определенного типа на бикристаллах, выращенных из расплава, появились относительно недавно [1, 2]. Так, в работе [2] была исследована температурная зависимость коэффициентов диффузии индия по межфазным границам кручения $\langle 001 \rangle$ олово-германий в интервале температур 40—160 °С при атмосферном давлении. В ней, в частности, были получены очень высокие значения предэкспоненциального множителя диффузии по специальным границам, на 4—6 порядков превышающие интервал значений, характерный для вакансионной диффузии, происходящей по механизму случайных блужданий (10^{-2} — $10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$). Возможное объяснение этого эффекта состоит в том, что механизм диффузии по специальным границам отличается от классического вакансионного механизма одиночных случайных блужданий.

Одной из важнейших характеристик элементарного акта диффузии является активационный объем V^* , равный по определению разности объемов системы в основном и активированном состояниях. Вот почему по величине активационного объема можно судить о механизме процесса. Измерить V^* можно, изучая диффузию под давлением. Целью данной работы было изучение барической зависимости коэффициентов диффузии индия по межфазным границам кручения $\langle 001 \rangle$ олово-германий.

Измерения проводились на серии из 25 бикристаллов олово-германий с одиночными межфазными границами кручения $\langle 001 \rangle$ в интервале углов разориентации 0° — 45° . Слой индия наносился на поверхность образцов электролитически. Диффузионные отжиги проводились при постоянной температуре 161 ± 2 °С. Печь с образцами размещалась внутри жидкост-

ной камеры высокого давления с переменной внешней механической поддержкой. Рабочей жидкостью для создания гидростатического давления служило силиконовое масло. Распределение концентрации индия на поперечном шлифе измерялось с помощью микрорентгеноспектрального анализа. По распределению концентрации определялись коэффициенты объемной и (с помощью метода Фишера) пограничной диффузии [2].



Было проведено четыре диффузионных отжига при различных давлениях: атмосферном, а также 3.9, 7.2, 11.5 кбар. Продолжительность отжигов составляла соответственно: 144, 36, 75 и 28 часов. Давление в камере поддерживалось с точностью ± 0.2 кбар. Величина коэффициента диффузии индия по межфазным границам немонотонно меняется

Рис. 1. Зависимость произведения коэффициента диффузии индия на ширину границы $D'\delta$ от угла разориентации φ при давлениях 1 (1) и 3.9 (2) кбар.

с углом разориентации (рис. 1, 2). Максимальные коэффициенты диффузии наблюдаются при давлениях до 7.2 кбар на специальных границах с углами разориентации 1, 31 и 40° (величина обратной плотности совпадающих узлов Σ равна для этих границ соответственно 1, 17 и 5 [1]).

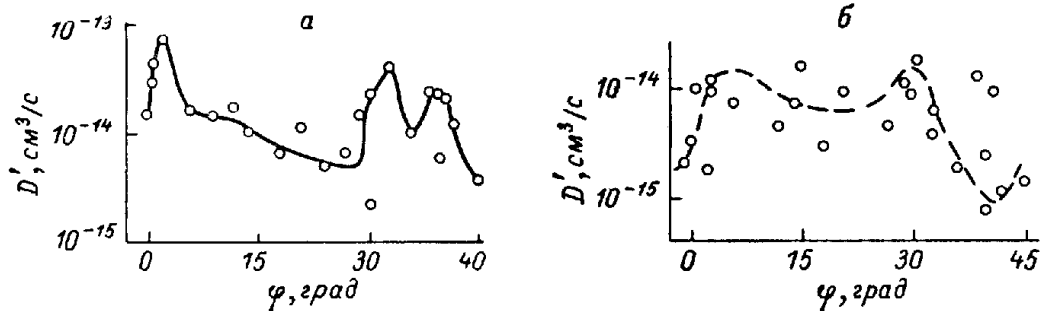


Рис. 2. Ориентационная зависимость величины $D'\delta$ при давлениях 7.2 (а) и 11.5 кбар (б).

С ростом давления коэффициенты объемной и пограничной диффузий уменьшаются (рис. 3 и 4 соответственно), причем на специальных границах коэффициенты диффузии падают быстрее, чем на границах общего типа. Если коэффициент диффузии имеет вид

$$D = A \exp(-\Delta G/kT), \quad (1)$$

где ΔG — свободная энергия активации, а A — постоянная, то, дифференци-

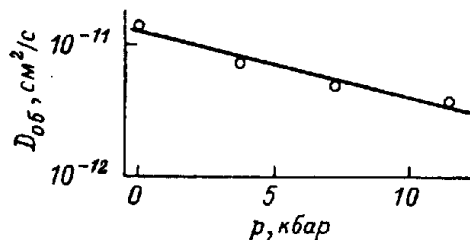


Рис. 3. Зависимость коэффициента объемной диффузии индия в олове от давления.

руя (1) по давлению, получим выражение для активационного объема V^* , который определяется по барическим зависимостям D

$$V^* = -kT \frac{\partial \ln D}{\partial p}. \quad (2)$$

По данным наших экспериментов, для объемной диффузии индия в олове параллельно оси с величина активационного объема составляет $V_b^* = 4.0$ см³/моль (при температуре эксперимента диффузионный отвод индия с межфазной границы происходит только в объем олова, коэффи-

коэффициент объемной диффузии индия в германии пренебрежимо мал [2]). Отношение активационного объема V_b^* к удельному атомному объему олова Ω равно 0.25. Для самодиффузии в олове это отношение составляет $(V_b^*/\Omega)=0.32$ [3]. Величина активационного объема пограничной диффузии различна для разных границ и немонотонно меняется с углом разориентации (рис. 5). Максимумы активационного объема соответствуют

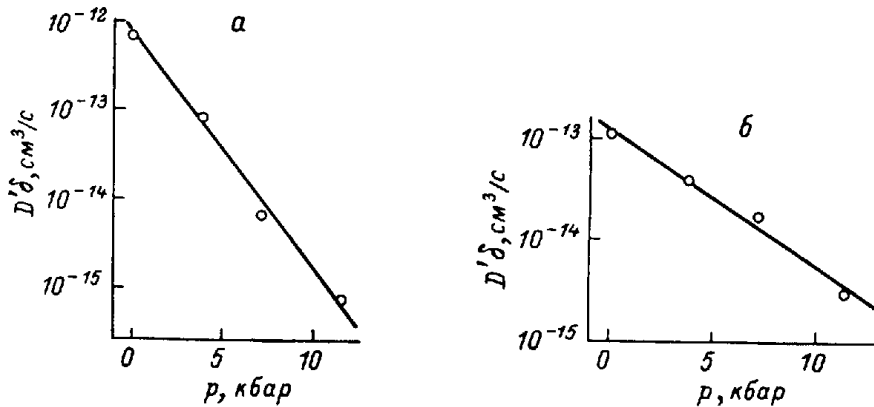


Рис. 4. Зависимость произведения коэффициента диффузии индия на ширину границы $D'\delta$ от давления p .

a — граница кручения Sn—Ge, $\varphi=4^\circ$, *b* — $\varphi=18^\circ$.

специальным межфазным границам. Величина отношения активационного объема пограничной диффузии к активационному объему объемной диффузии индия в олове изменяется от 1.5 до 5.5. Этот факт, по нашему мнению, означает, что диффузия по МФГ является коллективным процессом.

На рис. 6 приведена зависимость логарифма произведения коэффициента диффузии по МФГ при нулевом давлении D'_{0p} на диффузионную ширину границы δ от активационного объема для изучения системы границ. Наблюдаемую линейную связь между этими величинами можно назвать барическим компенсационным эффектом по аналогии с температурным компенсационным эффектом [2]. Из линейной связи между величинами $\ln D'_{0p} \cdot \delta$ и V^*

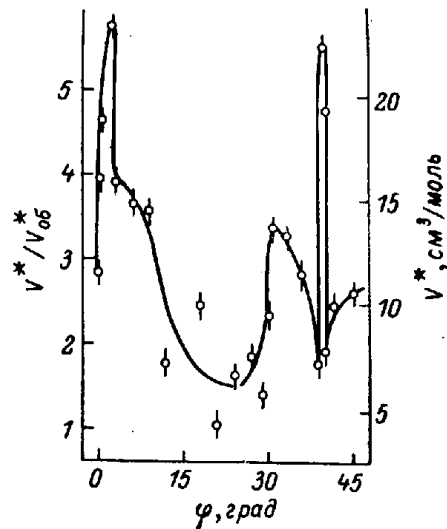


Рис. 5. Зависимость активационного объема V^* диффузии индия по межфазным границам Sn—Ge от угла разориентации φ .

$$\ln D'_{0p} \delta = a + bV^* \quad (3)$$

(где a и b — коэффициенты, определяемые из опыта) следует, что существует некоторое «давление компенсации» p_c , при котором коэффициенты диффузии по всем границам равны

$$\ln D'\delta = \ln D'_{0p} \delta - \frac{pV^*}{kT}, \quad (4)$$

$$\ln D'\delta = a + bV^* - \frac{pV^*}{kT} \rightarrow \text{при } p = p_c \quad b = \frac{p_c}{kT}. \quad (5)$$

В нашем случае $p_c=8.3$ кбар. Физически это означает, что при давлениях, больших p_c , коэффициенты диффузии по специальным границам выше, чем по границам общего типа (рис. 2, б).

Как уже отмечалось, активационный объем наиболее велик для специальных межфазных границ, обладающих более высокой упорядочен-

ностью по сравнению с межфазными границами общего типа. О связи величины активационного объема V^* со степенью совершенства специальной межфазной границы, которую можно охарактеризовать величиной Σ — обратной плотности совпадающих узлов на границе, свидетельствуют данные, приведенные на рис. 7. Величина активационного объема, так же как и величины энергии активации и предэкспоненциального множителя уменьшаются с ростом Σ . Таким образом, чем выше структурное совершенство границы (меньше величина Σ), тем выше и активационные параметры диффузии индия по межфазным границам: энергия активации E' , энтропия активации $S' \sim \ln D_0' \delta$ и активационный объем V^* .

В то же время величины активационных параметров диффузии (E' , $D_0' \delta$ и V^*) для границ общего типа совпадают с соответствующими значениями для объемной диффузии. Этот факт, по нашему мнению, недву-

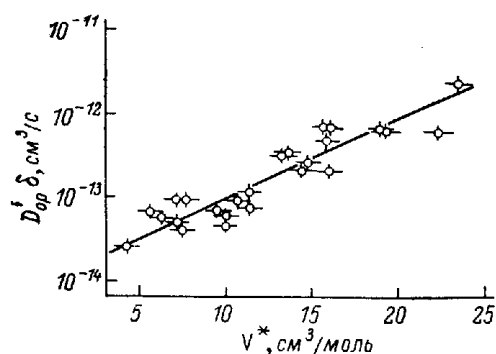


Рис. 6. Зависимость произведения коэффициента диффузии на ширину границы при нулевом давлении $D_0' \delta$ от активационного объема V^* .

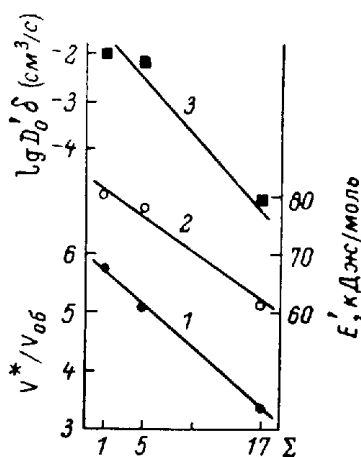


Рис. 7. Зависимость активационного объема V^* (1) энергии активации E' (2) и предэкспоненциального множителя диффузии по специальным межфазным границам Sn—Ge (3), от обратной плотности совпадающих узлов Σ .

смысленно свидетельствует о том, что механизм диффузии по специальным границам отличается от механизма нескоррелированных случайных перескопов атомов. При этом «степень коллективности» растет по мере перехода от границ общего типа к специальным и от специальных границ с высоким значением параметра Σ к наиболее упорядоченным границам с малым Σ .

Физическая причина отличий механизма диффузии по специальным границам от диффузии по границам общего типа состоит в том, что при диффузии в объеме и по границам общего типа все положения диффундирующего атома равновероятны с энергетической точки зрения. В то же время на специальных границах есть «места» разного сорта, занимая которые атом, в особенности атом примеси, будет иметь различную энергию. При этом диффузия по специальным границам приобретает особенности, присущие процессу диффузии в системах с местами разного сорта: например, в сплавах с упорядочением, интерметаллидах, щелочно-галогидных кристаллах. В этих случаях при переходе от менее упорядоченных систем к более упорядоченным также увеличиваются значения энергии активации, предэкспоненциального множителя, активационного объема, возможны очень высокие скорости диффузии (до 10^{-4} см²/с [4]). Диффузия в таких системах происходит путем скоррелированных, групповых перескопов атомов (модель Элкока [5] и др.).

Полученные в данной статье результаты вместе с данными [2] позволяют, по нашему мнению, сделать вывод о сходстве механизма диффузии по специальным внутренним границам раздела и объемной диффузии в упорядоченных системах, которая происходит путем скоррелированных перемещений групп атомов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Б. С. Бокштейн, Л. М. Клингер, Б. Б. Страумал, Л. С. Швиндлерман. ФТТ, 23, 202, 1981.
- [2] В. В. Страумал, В. С. Бокштейн, Л. М. Клингер, Л. С. Швиндлерман. Scripta met., 15, 1197, 1981.
- [3] N. H. Nachtrieb, C. Coston. In: Physics of Solids at High Pressures, Eds C. T. Tomizuka, R. M. Emrick, p. 336. N. Y., Academic Press, 1965.
- [4] В. Хагелъ. Диффузия в интерметаллидах. В кн.: Интерметаллические соединения, с. 440. М., Metallurgia, 1970.
- [5] E. W. Elcock, C. W. McCombie. Phys. Rev., 109, 605, 1958.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Ногинский район
Московская область

Поступило в Редакцию
11 января 1983 г.
В окончательной редакции
23 февраля 1983 г.