

08,12,19

Температурная зависимость времени установления вакансионного равновесия в простых кристаллах

© Ю.К. Товбин, В.Н. Комаров

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
Москва, Россия

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru;

(Поступила в Редакцию 27 марта 2013 г.

В окончательной редакции 10 июля 2013 г.)

Рассчитаны времена установления вакансионного равновесия t^* в сферических образцах простых кристаллов радиуса R за счет теплового движения атомов в ходе процесса, максимально приближенного к равновесному, при понижении температуры от температуры плавления до текущего значения T . Получено: 1) с уменьшением T время достижения t^* экспоненциально увеличивается, 2) с уменьшением радиуса образца R время t^* экспоненциально уменьшается. Общая тенденция увеличения времени t^* за счет понижения температуры перекрывает эффект уменьшения размера образца R , поэтому для любых малых образцов всегда существует диапазон температур $T < T^*$, для которого процесс диффузии практически замораживается.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 12-03-00028а.

Вакансии являются простейшими точечными дефектами любых твердых тел [1–3]. Они играют ключевую роль в диффузии атомов в кристаллах однокомпонентных веществ и сплавах [2–4]. Также вакансии во многом определяют реальные свойства кристаллических материалов, влияя на все физические характеристики: электронную проводимость, дифракцию нейтронов и рентгеновских лучей, теплоемкость и тепловое расширение, магнитные и механические свойства и т.д. Поэтому характер распределения вакансий по объему образца (пленки или зерна) определяет все локальные свойства материала.

В большинстве ситуаций обычно предполагается, что при понижении температуры ниже температуры плавления T_f равновесное распределение вакансий в отвердевшем веществе достигается за пренебрежимо малое время, и это допущение распространяется на широкий диапазон низких температур. В последнее время много внимания уделяется микро- и нанокристаллам, для которых существование равновесного распределения вакансий по объему малых тел считается очевидным. Исходя из этого делаются разные оценки физических и химических свойств наноматериалов [5,6].

Далее диффузия простых веществ преимущественно осуществляется по вакансионному механизму [1–4], и выражение для коэффициента диффузии записывается как $D = D_0 \exp(-\beta E)$, где E — энергия активации коэффициента диффузии, D_0 — предэкспонента коэффициента диффузии, $\beta = (kT)^{-1}$. В первом приближении выражение для D сохраняется во всем температурном интервале (квантовые кристаллы исключаются), и его температурная зависимость обусловлена отношением βE в экспоненте. Величины E и D_0 являются основными параметрами, определяемыми в экспериментах и представляемыми в литературе [1,7–9]. Но вопрос об области температур применимости этих параметров и

возможности их использования в температурном диапазоне, в котором такие измерения не проводились, остается не до конца понятным. Также проблемным остается вопрос о соотношениях коэффициентов диффузии для больших образцов и тонких пленок и их температурной зависимости [7,8,10,11].

Для ответа на эти вопросы необходимо оценить времена установления равновесного состояния кристалла, начиная от времени его затвердевания при температуре тройной точки T_f (или температуры плавления), и проследить весь квазиравновесный процесс до интересующей нас температуры T . При понижении температуры образца сначала уменьшается плотность вакансий на границе и далее она понижается внутри объема за счет диффузии вакансии к поверхности. Решение соответствующего уравнения диффузии определяет время, необходимое для достижения равновесного состояния при фиксированной температуре. Наиболее близкий к равновесным условиям режим проведения процесса состоит в пошаговом понижении температуры и достижении равновесия при каждой температуре. Такая временная траектория исключает какое-либо влияние предыстории образца, и при временах, больших времени t^* , требуемого для достижения равновесного состояния кристалла, гарантирует отсутствие разных неравновесных эффектов. При $t < t^*$ кристалл будет находиться в неравновесном состоянии и для определения параметров коэффициента диффузии необходимо знание характера распределений вакансий в образце. Одновременно получим ответ на вопрос о возможности реализации равновесного состояния кристалла за „разумное“ время эксперимента.

Чтобы избежать любых модельных представлений, используем экспериментальные данные по температурной зависимости коэффициента диффузии [7–9]. Макси-

Таблица 1. Литературные данные по измерениям коэффициента диффузии в температурных интервалах $T_{\min} - T_{\max}$ (верхняя граница T_{\max} максимально приближена к температуре плавления T_i) и параметры коэффициента диффузии D_0 и E для ряда кристаллов

| Кристалл | T_i , К | $T_{\min} - T_{\max}$, К | D_0 , cm^2/s | E , kcal/mol | Ссылки |
|----------|-----------|---------------------------|--------------------------------|----------------|------------|
| Ag | 83.8 | 72–83 | 4.0 | 3.9 | 8,10,13,14 |
| Kr | 116 | 90–115 | 5.0 | 4.8 | 8,10,13,14 |
| Xe | 133 | 130– T_i | 9.7 | 7.4 | 8,10,13,14 |
| Na | 370.7 | 274–367 | 0.242 | 10.45 | 8,9,15 |
| K | 336.1 | 273–333 | 0.31 | 10.75 | 8,9,16 |
| Al | 931.5 | 729–916 | 1.71 | 33.9 | 8,9,17 |
| Ag | 1235 | 914–1228 | 0.67 | 45.9 | 8,9,18 |
| Au | 1337 | 1031–1333 | 0.084 | 41.6 | 8,9,19 |
| Cu | 1356 | 1163–1334 | 0.78 | 48.9 | 8,9,20 |
| Si | 1699 | 1498–1673 | 0.8 | 109.8 | 8 |

мальное время, в течение которого возможно достижение равновесного состояния в реальном эксперименте, определяется как время процесса от T_i до нижнего достижимого значения температуры в эксперименте. Соответствующие литературные данные представлены в табл. 1.

Время процесса при $T = \text{const}$ естественно сильно зависит от размера образца: чем меньше радиус сферического образца R_s , тем быстрее устанавливается равновесное распределение вакансий.

Обозначим через t_0 время, необходимое для установления в нем равновесного распределения вакансий $C_0(T_i)$ с начала момента его кристаллизации при $T = T_i$. Через δT обозначим шаг по температуре при ее понижении. Процесс охлаждения начинается с поверхности $R = R_s$ (на которой устанавливается новая концентрация вакансий $C_0(T_i - \delta T)$) и распространяется вглубь сферы. Тепловое равновесие устанавливается много быстрее, чем концентрационное, поэтому процесс идет при фиксированной температуре. Будем обозначать концентрацию вакансий в центре сферы $R = 0$ в начальный момент времени (равновесную концентрацию вакансий при температуре T_i) через C_1 . В ходе установления вакансионного равновесия по истечении некоторого времени t в центре сферы концентрация должна стать достаточно близкой к значению $C_0(T_i - \delta T)$, чтобы считать весь образец имеющим одну концентрацию вакансий, равную $C_0(T_i - \delta T)$, отвечающую температуре $T_i - \delta T$. И далее продолжается процесс охлаждения образца таким же ступенчатым образом.

Для сферического образца такая постановка задачи отвечает одномерной задаче на радиальную диффузию вакансий с граничным условием $C_0(T)$ при $R = R_s$, которое описывается уравнением

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C}{\partial R} \right),$$

где D — коэффициент диффузии, C — концентрация вакансий в момент времени t в точке радиусом R ,

$0 \leq R \leq R_s$. Если в начальный момент времени $t = 0$ концентрация вакансий на сферической поверхности равна $C = C_0$, а внутри сферы при любом R концентрация $C = C_1$, то, согласно [12], решение в любой момент времени t будет иметь вид

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 + \frac{2R_s}{\pi R} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi R}{R_s}\right) \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{R_s^2}\right).$$

Если через C_1^* обозначить концентрацию вакансий в центре сферы в любой момент времени, то она определяется как предел $R \rightarrow 0$

$$\frac{C_1^* - C_1}{C_0 - C_1} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{R_s^2}\right).$$

Для больших времен, близких к времени исчерпания неравновесных вакансий при данной температуре T (в этом случае все члены суммы, умноженные на экспоненты с показателями, пропорциональными $-n^2 t$, много меньше первого слагаемого, соответствующего $n = 1$), приведем конечное выражение для времени, необходимого чтобы разница между величинами C_0 и C_1^* была достаточно мала — т.е. весь образец находился в новом равновесном состоянии, в следующем виде:

$$D\pi^2 t = R_s^2 U, \quad U = -\ln\left(\frac{C_0 - C_1^*}{2(C_0 - C_1)}\right). \quad (1)$$

В предположении о дифференциальном характере охлаждения $C_1 - C_0 \sim 10^{-2} C_1$ и значительной степени исчерпания плотности неравновесных вакансий в центре сферы $C_1^* - C_0 = \delta_c C_0$, где δ_c — заданная малая величина, данное решение связывает время t с температурной зависимостью коэффициента диффузии. Из формулы (1) следует, что с уменьшением R_s на порядок значение времени t уменьшается на два порядка. Одновременно, с учетом $D = D_0 \exp(-\beta E)$, из формулы (1) следует, что уменьшается температура, для которой может быть

Таблица 2. Рассчитанные характеристики процесса установления вакансионного равновесия t_0 , t^* и δ^* для образцов кристаллов разного размера R_s

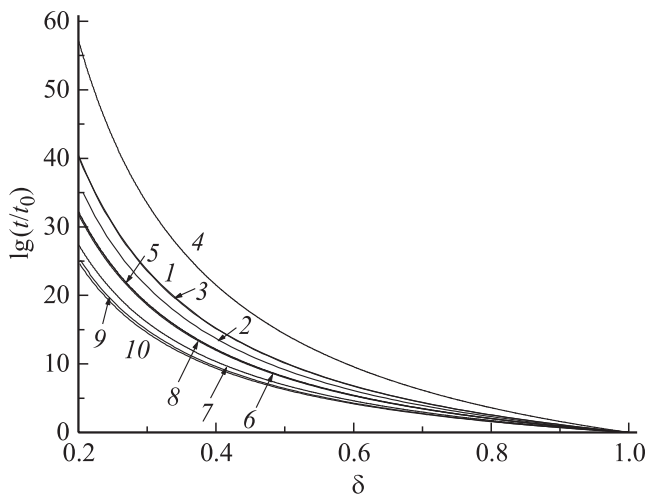
| Кристалл | Параметр | R_s | | | | | | | |
|----------|------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | 1 cm | 1 mm | 0.1 mm | 10 μ m | 1 μ m | 100 nm | 10 nm | 1 nm |
| Ag | t_0, s | $2.59 \cdot 10^9$ | $2.59 \cdot 10^7$ | $2.59 \cdot 10^5$ | $2.59 \cdot 10^3$ | $2.59 \cdot 10^1$ | $2.59 \cdot 10^{-1}$ | $2.59 \cdot 10^{-3}$ | $2.59 \cdot 10^{-5}$ |
| | t^*, s | $1.32 \cdot 10^{11}$ | $1.32 \cdot 10^9$ | $1.32 \cdot 10^7$ | $1.32 \cdot 10^5$ | $1.32 \cdot 10^3$ | $1.32 \cdot 10^1$ | $1.32 \cdot 10^{-1}$ | $1.32 \cdot 10^{-3}$ |
| | δ^* | 0.86 | 0.73 | 0.64 | 0.57 | 0.52 | 0.46 | 0.43 | 0.39 |
| Kr | t_0, s | $1.85 \cdot 10^8$ | $1.85 \cdot 10^6$ | $1.85 \cdot 10^4$ | $1.85 \cdot 10^2$ | $1.85 \cdot 10^0$ | $1.85 \cdot 10^{-2}$ | $1.85 \cdot 10^{-4}$ | $1.85 \cdot 10^{-6}$ |
| | t^*, s | $8.27 \cdot 10^{10}$ | $8.27 \cdot 10^8$ | $8.27 \cdot 10^6$ | $8.27 \cdot 10^4$ | $8.27 \cdot 10^2$ | $8.27 \cdot 10^0$ | $8.27 \cdot 10^{-2}$ | $8.27 \cdot 10^{-4}$ |
| | δ^* | 0.78 | 0.66 | 0.58 | 0.52 | 0.46 | 0.42 | 0.40 | 0.35 |
| Xe | t_0, s | $8.51 \cdot 10^8$ | $8.51 \cdot 10^6$ | $8.51 \cdot 10^4$ | $8.51 \cdot 10^2$ | $8.51 \cdot 10^0$ | $8.51 \cdot 10^{-2}$ | $8.51 \cdot 10^{-4}$ | $8.51 \cdot 10^{-6}$ |
| | t^*, s | $2.19 \cdot 10^{11}$ | $2.19 \cdot 10^9$ | $2.19 \cdot 10^7$ | $2.19 \cdot 10^5$ | $2.19 \cdot 10^3$ | $2.19 \cdot 10^1$ | $2.19 \cdot 10^{-1}$ | $2.19 \cdot 10^{-3}$ |
| | δ^* | 0.81 | 0.70 | 0.62 | 0.55 | 0.52 | 0.45 | 0.41 | 0.38 |
| Na | t_0, s | $4.81 \cdot 10^6$ | $4.81 \cdot 10^4$ | $4.81 \cdot 10^2$ | $4.81 \cdot 10^0$ | $4.81 \cdot 10^{-2}$ | $4.81 \cdot 10^{-4}$ | $4.81 \cdot 10^{-6}$ | $4.81 \cdot 10^{-8}$ |
| | t^*, s | $7.51 \cdot 10^8$ | $7.51 \cdot 10^6$ | $7.51 \cdot 10^4$ | $7.51 \cdot 10^2$ | $7.51 \cdot 10^0$ | $7.51 \cdot 10^{-2}$ | $7.51 \cdot 10^{-4}$ | $7.51 \cdot 10^{-6}$ |
| | δ^* | 0.76 | 0.60 | 0.50 | 0.43 | 0.38 | 0.34 | 0.30 | 0.28 |
| K | t_0, s | $5.56 \cdot 10^6$ | $5.56 \cdot 10^4$ | $5.56 \cdot 10^2$ | $5.56 \cdot 10^0$ | $5.56 \cdot 10^{-2}$ | $5.56 \cdot 10^{-4}$ | $5.56 \cdot 10^{-6}$ | $5.56 \cdot 10^{-8}$ |
| | t^*, s | $1.83 \cdot 10^8$ | $1.83 \cdot 10^6$ | $1.83 \cdot 10^4$ | $1.83 \cdot 10^2$ | $1.83 \cdot 10^0$ | $1.83 \cdot 10^{-2}$ | $1.83 \cdot 10^{-4}$ | $1.83 \cdot 10^{-6}$ |
| | δ^* | 0.81 | 0.65 | 0.54 | 0.46 | 0.40 | 0.36 | 0.32 | 0.29 |
| Al | t_0, s | $4.04 \cdot 10^7$ | $4.04 \cdot 10^5$ | $4.04 \cdot 10^3$ | $4.04 \cdot 10^1$ | $4.04 \cdot 10^{-1}$ | $4.04 \cdot 10^{-3}$ | $4.04 \cdot 10^{-5}$ | $4.04 \cdot 10^{-7}$ |
| | t^*, s | $7.85 \cdot 10^9$ | $7.85 \cdot 10^7$ | $7.85 \cdot 10^5$ | $7.85 \cdot 10^3$ | $7.85 \cdot 10^1$ | $7.85 \cdot 10^{-1}$ | $7.85 \cdot 10^{-3}$ | $7.85 \cdot 10^{-5}$ |
| | δ^* | 0.78 | 0.65 | 0.56 | 0.49 | 0.44 | 0.40 | 0.36 | 0.33 |
| Ag | t_0, s | $9.65 \cdot 10^7$ | $9.65 \cdot 10^5$ | $9.65 \cdot 10^3$ | $9.65 \cdot 10^1$ | $9.65 \cdot 10^{-1}$ | $9.65 \cdot 10^{-3}$ | $9.65 \cdot 10^{-5}$ | $9.65 \cdot 10^{-7}$ |
| | t^*, s | $6.94 \cdot 10^{10}$ | $6.94 \cdot 10^8$ | $6.94 \cdot 10^6$ | $6.94 \cdot 10^4$ | $6.94 \cdot 10^2$ | $6.94 \cdot 10^0$ | $6.94 \cdot 10^{-2}$ | $6.94 \cdot 10^{-4}$ |
| | δ^* | 0.74 | 0.63 | 0.54 | 0.48 | 0.43 | 0.39 | 0.36 | 0.32 |
| Au | t_0, s | $4.95 \cdot 10^7$ | $4.95 \cdot 10^5$ | $4.95 \cdot 10^3$ | $4.95 \cdot 10^1$ | $4.95 \cdot 10^{-1}$ | $4.95 \cdot 10^{-3}$ | $4.95 \cdot 10^{-5}$ | $4.95 \cdot 10^{-7}$ |
| | t^*, s | $5.89 \cdot 10^9$ | $5.89 \cdot 10^7$ | $5.89 \cdot 10^5$ | $5.89 \cdot 10^3$ | $5.89 \cdot 10^1$ | $5.89 \cdot 10^{-1}$ | $5.89 \cdot 10^{-3}$ | $5.89 \cdot 10^{-5}$ |
| | δ^* | 0.77 | 0.63 | 0.53 | 0.46 | 0.41 | 0.36 | 0.33 | 0.30 |
| Cu | t_0, s | $6.42 \cdot 10^7$ | $6.42 \cdot 10^5$ | $6.42 \cdot 10^3$ | $6.42 \cdot 10^1$ | $6.42 \cdot 10^{-1}$ | $6.42 \cdot 10^{-3}$ | $6.42 \cdot 10^{-5}$ | $6.42 \cdot 10^{-7}$ |
| | t^*, s | $1.31 \cdot 10^9$ | $1.31 \cdot 10^7$ | $1.31 \cdot 10^5$ | $1.31 \cdot 10^3$ | $1.31 \cdot 10^1$ | $1.31 \cdot 10^{-1}$ | $1.31 \cdot 10^{-3}$ | $1.31 \cdot 10^{-5}$ |
| | δ^* | 0.86 | 0.71 | 0.60 | 0.52 | 0.46 | 0.41 | 0.38 | 0.34 |
| Si | t_0, s | $6.16 \cdot 10^{14}$ | $6.16 \cdot 10^{12}$ | $6.16 \cdot 10^{10}$ | $6.16 \cdot 10^8$ | $6.16 \cdot 10^6$ | $6.16 \cdot 10^4$ | $6.16 \cdot 10^2$ | 6.16 |
| | t^*, s | $3.65 \cdot 10^{16}$ | $3.65 \cdot 10^{14}$ | $3.65 \cdot 10^{12}$ | $3.65 \cdot 10^{10}$ | $3.65 \cdot 10^8$ | $3.65 \cdot 10^6$ | $3.65 \cdot 10^4$ | $3.65 \cdot 10^2$ |
| | δ^* | 0.89 | 0.79 | 0.71 | 0.65 | 0.60 | 0.55 | 0.51 | 0.48 |

получено равновесное состояние вакансий во всем образце за заданный интервал времени. Обозначим эту температуру через T^* . Ниже будем характеризовать температуру через отношение $\delta = T/T_i$. Расчет проведен при $\delta T = 1$ К и $\delta_c = 10^{-4}$.

На рисунке приведены безразмерные кривые времени достижения вакансионного равновесия для десяти монокристаллов как функции безразмерной температуры при $R_s = 1$ см. Время выхода на равновесное состояние при температуре плавления обозначено через t_0 . В наших расчетах оно оценивалось по формулам (1) как время установления равновесной концентрации вакансий при понижении температуры от T_i до $T_i - \delta T$. С уменьшением температуры кривые возрастают почти по экспоненциальному закону.

Значения t_0 для образцов радиуса 1 см приведены в табл. 2. В табл. 2 также приведены времена выхода

на равновесное состояние t_0 для образцов от 1 см до 1 nm (первое число в каждой ячейке). Второе число t^* — время выхода на равновесное состояние при понижении температуры от T_{max} до минимальной температуры T_{min} в рассматриваемом эксперименте. Значения параметров E и D_0 , найденные авторами работ [8–20] из измерений в указанных температурных интервалах, приведены в табл. 1. Эти данные использованы при нахождении t_0 и t^* . Значения t_0 (за исключением Na и K) соизмеримы с длительностью одного года $\sim 3.15 \times 10^7$ s или превосходят ее. Т.е. даже при температуре плавления, чтобы выйти на равновесное состояние, нужны времена, превосходящие время обычных лабораторных измерений. Тем более это относится к минимальной температуре проведения эксперимента — время t^* превосходит t_0 примерно на два–три порядка. Поэтому при любом дальнейшем понижении температуры кривым



Обобщенная зависимость приведенного времени установления равновесия вакансий t/t_0 , в сферическом образце радиуса $R_s = 1$ см от приведенной температуры плавления $\delta = T/T_1$ для монокристаллов: 1 — Ar, 2 — Kr, 3 — Xe, 4 — Si, 5 — Ag, 6 — Al, 7 — Au, 8 — Cu, 9 — Na, 10 — K.

на рисунке (по оси ординат десятичные логарифмы!) отвечают достаточно большие времена $t > t^*$, которые не могут быть реализованы в лабораторных условиях.

Уменьшение размера образца резко сокращает время установления вакансионного равновесия. О практически мгновенном установлении равновесия можно говорить только для образцов с радиусом порядка и меньше $1 \mu\text{m}$ (за исключением Si).

Третье число в каждой ячейке табл. 2 — значение $\delta^* = T^*/T_i$. Оно получается, если моделировать описанным в статье способом охлаждение образца радиуса R_s (при заданных значениях параметров $C_0, C_1, \delta T, \delta_c$) в течение такого же времени, для которого в реальном эксперименте при $R_s = 1$ см была достигнута минимальная температура (см. табл. 1). Чем меньше R_s , тем до более низких температур можно было охладить образец за время реального эксперимента (реальные эксперименты проводились с плохо определенным дисперсным составом). Это означает, что приведенные значения δ^* характеризуют то максимальное понижение температуры, которое может быть достигнуто в эксперименте, с достижением вакансионного равновесия. При более низких температурах в условиях эксперимента не возможно было бы достигнуть равновесия. Все примеры указывают на существование температурного диапазона от нуля до T^* К, в котором не достигается полное равновесие образца.

Следует учесть, что с уменьшением R_s до 10 nm для малых систем нельзя применять законы классической термодинамики (или модели сплошной среды) [21] и от континуального описания миграции необходимо переходить к дискретным моделям для описания равновесного состояния кристалла и миграции атомов. Величина $R_s = 1$ nm приведена с методической целью — она лишена физического смысла не только по отно-

шению к уравнению диффузии, но и по отношению к сферической форме образца. Наконец, при уменьшении размера микрокристаллов следует учитывать, что для них резко увеличивается вклад поверхностной диффузии по границам зерен и материал становится мелкодисперсным, т.е. его свойства отличаются от объемных свойств монокристаллов. Даже для $R_s = 10$ nm диапазон температур, с которых принципиально достижимо равновесное состояние начинается от $\delta^* = 0.3-0.4$ (речь не идет о квантовых кристаллах).

Полученный результат не противоречит тепловой теореме Нернста. Равновесная плотность вакансий экспоненциально убывает по мере уменьшения температуры вещества как $\theta_V = J \exp(-Q/R_B T)$, где J — отношение статистических сумм атома в кристалле и в паре, Q — энергия удаления атома в вакуум при сублимации [1–4], R_B — универсальная газовая постоянная. При стремлении T к нулю θ_V также стремится к нулю, и в пределе низких температур равновесный дефектный кристалл обязательно должен освободиться от вакансий. Данное выражение получается из анализа статистических сумм, в которых подсчитывается число конфигураций, реализуемых при всевозможных размещениях атомов и вакансий по узлам решетки [1–4]. Каждая из конфигураций реализуется путем перестановки атомов и вакансий, но реальная траектория их перемещений не конкретизируется, так же как не конкретизируется и время, необходимое для такой перестановки. Поскольку нет никаких ограничений на способ перебора всех конфигураций, то и конечный результат согласуется с теоремой Нернста. В реальном процессе понижения температуры в монокристалле в ходе его релаксации имеется единственный диффузионный путь перераспределения атомов и вакансий. Можно показать [22], что предельный результат такого процесса на бесконечных

Таблица 3. Время установления равновесия t_0 при T_i и $\delta T = 1$ К для образцов четырех кристаллов при различных значениях δ_c

| δ_c | $t_0, 10^7$ s в кристаллах | | | |
|------------|----------------------------|------|------|------|
| | Ar | Kr | Au | Al |
| 10^{-4} | 259 | 18.3 | 4.95 | 4.04 |
| 10^{-3} | 265 | 18.5 | 4.97 | 4.14 |

Таблица 4. Влияние δT на величину t_0 для образцов трех кристаллов

| Кристалл | $t_0, 10^7$ s при $\delta T, \text{K}$ | | | | | | |
|----------|----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 5 | 3 | 2 | 1 | 0.5 | 0.25 | 0.1 |
| Ar | 305 | 292 | 280 | 259 | 237 | 214 | 184 |
| Al | 4.95 | 4.67 | 4.44 | 4.04 | 3.64 | 3.22 | 2.68 |
| Au | 6.19 | 5.80 | 5.49 | 4.95 | 4.40 | 3.85 | 3.12 |

Таблица 5. Параметры E , D_0 для образцов Al и Na, полученные разными экспериментальными группами при измерениях в различных диапазонах температур $T_{\min}-T_{\max}$, и соответствующие рассчитанные значения t_0 ($R_s = 1$ см, $\delta T = 1$ К)

| Кристалл | $T_{\min}-T_{\max}$, К | E , kcal/mol | D_0 , cm ² /s | Ссылки | t_0 , 10 ⁷ s |
|----------|-------------------------|----------------|----------------------------|--------|---------------------------|
| Al | 729–916 | 34.0 | 1.71 | 9,17 | 4.04 |
| | 673–883 | 34.5 | 2.2 | 9,23 | 4.07 |
| | 358–482 | 30.2 | 0.176 | 9,24 | 5.02 |
| | 515–770 | 29.5 | 0.137 | 9,25 | 4.43 |
| | 515–916 | 29.0 | 0.1 | 9,26 | 4.75 |
| Na | 274–367 | 10.5 | 0.242 | 9,15 | 0.481 |
| | 220–370 | 10.0 | 0.2 | 9,27 | 0.314 |
| | 273–370 | 10.1 | 0.145 | 9,28 | 0.478 |
| | 195–370 | 8.5 | 0.0057 | 9,29 | 1.45 |
| | 150–280 | 8.6 | 0.004 | 9,29 | 1.98 |
| | 195–370 | 8.6 | 0.0064 | 9,30 | 1.31 |
| | 115–205 | 9.0 | 0.02 | 9,31 | 0.601 |

времена приводит к такому же выражению для плотности вакансий, как и прямой подсчет перебора всех конфигураций. Однако времена релаксации становятся настолько большими (см. рисунок и данные табл. 2), что за время эксперимента до порядка десяти лет такие состояния при низких температурах не реализуются.

В заключение следует обсудить влияние условий проведения процесса охлаждения. Это выбор степени истощения вакансий, отвечающей установлению равновесия в образце, (табл. 3) и величина шага при температуре δT при понижении температуры (табл. 4), а также роль различий в образцах монокристаллов, с которыми работали разные экспериментальные группы (табл. 5).

Табл. 3 показывает, что выбранная степень истощения неравновесных вакансий достаточна для надежного расчета времени установления равновесия при температуре плавления T_f и $\delta T = 1$ К.

Табл. 4 демонстрирует влияние величины понижения температуры за один шаг δT на значение времени установления равновесного состояния t_0 . Получено, что увеличение шага по температуре δT увеличивает время релаксации. Поведенные расчеты дают с шагом $\delta T = 1$ К увеличение времени t_0 примерно на 70% по сравнению с минимальным шагом $\delta T = 0.1$ К. Однако указанные общие закономерности полностью сохраняются.

Табл. 5 демонстрирует на примере кристаллов Al и Na роль различий в образцах, использованных разными экспериментальными группами. Отличия в экспериментах также связаны и разными температурными интервалами, в которых проводились измерения, что привело к нахождению разных наборов параметров E и D_0 . Наиболее естественно сравнивать значения t_0 , времени достижения равновесия при температуре плавления, которая установлена достаточно точно и при этой температуре наименьшее влияние оказывает методика формирования образца, тогда как сами параметры и величина D могут заметно меняться. Данные табл. 5 показывают, что зна-

чения t_0 могут отличаться до 20% для Al и в несколько раз для Na. Хотя общие закономерности, отмеченные в данной работе сохраняются, табл. 5 дает наглядный пример расхождений, получаемых разными группами авторов. Этот факт хорошо известен в литературе [7–9]. Его причина как раз и состоит в том, что эволюция состояний образца, как до эксперимента, так и в ходе эксперимента сильно влияет на получаемые результаты. Это приводит к невоспроизводимости результатов измерений и к разным кажущимся аномалиям. Так, например, в измерениях диффузии в пленках с разной шириной были получены значения коэффициента диффузии в тонких пленках меньше, чем в массивных образцах [13,14,32]. Объяснение этого факта [10] состоит в том, что тонкие пленки быстрее приходят в равновесие, чем массивные, и при понижении температуры в них резко понижается концентрация вакансий, необходимых для перемещений атомов. В массивных образцах релаксация диффузионного выравнивания концентрации вакансий протекает много медленней, и поэтому в ряде ситуаций, когда процесс диффузии исследуется в охлажденном неравновесном образце, избыток вакансий ускоряет процесс диффузии. Т.е. предыстория состояния образца влияет на процесс диффузии в исследуемых условиях. Такого рода ситуации достаточно сложно проконтролировать, и это влияет на получаемые в эксперименте значения величин E и D_0 .

Полученные в данной работе результаты согласуются по сильному влиянию предыстории образца на размерную зависимость коэффициента диффузии с работой [10] и объясняют наблюдаемые в эксперименте отклонения от размерных зависимостей коэффициентов диффузии при условии достижения полного равновесия на предыдущем этапе. Т.е. фактор предыстории очень сильно влияет на измеряемые значения коэффициента диффузии и является ответственным за невоспроизводимость измерений [7–9]. Аналогичный вывод получается для диффузии примесей [1–4,7–9] и для термической компо-

ненты движения дислокаций [33]. Это указывает на ограничение при использовании экстраполяции величин E и D_0 в область низких температур, находящихся вне диапазона измерений [8,11], а также при использовании термодинамических подходов к описанию твердых тел в широком диапазоне температур из-за необходимости учета реальных процессов миграции атомов.

Список литературы

- [1] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. ГИТТЛ, М.-Л. (1950). 384 с.
- [2] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [3] Л. Жирифалько. Статистическая теория твердого тела. Мир, М. (1975). 382 с.
- [4] К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. Наука, М. (1981). 350 с.
- [5] И.П. Суздаев. Нанотехнология: физико-химия кластеров, наноструктур и наноматериалов. КомКнига, М. (2006). 588 с.
- [6] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит, М. (2001). 234 с.
- [7] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. Металлургия, М. (1974). 280 с.
- [8] Х. Мерер. Диффузия в твердых телах. Интеллект, Долгопрудный. (2011). 536 с.
- [9] G. Neumann, C. Tuijn. Self-Diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals: Handbook of Experimental Data. Pergamon Mater. Ser. 14, (2009). 349 p. [10] N.P. Tishchenko. Physica Status Solidi (a) 73, 279
- [10] N.P. Tishchenko. Physica Status Solidi A 73, 279 (1982).
- [11] В.Н. Чувильдеев. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. Физматлит, М. (2004). 304 с.
- [12] J. Crank. The mathematics of diffusion. Clarenton Press-Oxford. (1975). 414 p.
- [13] A. Berne, G. Boato, M. De Paz. Nuovo Cimento 24, 1179 (1962).
- [14] A. Berne, G. Boato, M. De Paz. Nuovo Cimento 46, 182 (1966).
- [15] N.H. Nachtrieb, E. Catalano, J.A. Weil. J. Chem. Phys. 20, 1185 (1952).
- [16] J.N. Mundy, L.W. Barr, F.A. Smith. Phil. Mag. 15, 411 (1967).
- [17] T.S. Lundy, J.F. Murdock. J. Appl. Phys. 33, 1671 (1962).
- [18] S.J. Rothman, N.L. Peterson, J.T. Robinson. Phys. Status Solidi 39, 635 (1970).
- [19] Ch. Herzig, H. Eckseler, W. Bussmann, D. Cardis. J. Nucl. Mater. 69/70, 61 (1978).
- [20] S.J. Rothman, N.L. Peterson. Phys. Status Solidi 35, 305 (1969).
- [21] Ю.К. Товбин. ЖФХ 87, 1461 (2012).
- [22] Ю.К. Товбин. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. Наука, М. (1990). 288 с.
- [23] M. Beyeler, Y. Adda. J. Physique 29, 345 (1968).
- [24] T.E. Volin, R.W. Balluffi. Phys. Status Solidi 25, 163 (1968).
- [25] R. Messer, S. Dais, D. Wolf. In: Proc. 18th Ampe're Congress / Eds P.S. Allen, E.R. Andrews, C.A. Bates. Nottingham. (1974). P. 327.
- [26] S. Dais, R. Messer, A. Seeger. Mater. Sci. Forum 15-18 419 (1987).
- [27] D.F. Holcomb, R.E. Norberg. Phys. Rev. 98, 1074 (1955).
- [28] J.N. Mundy. Phys. Rev. B3, 2431 (1971).
- [29] G. Brunger, O. Kanert, D. Wolf. Solid State Commun. 33, 569 (1980).
- [30] G. Neumann, V. Tolle. Phil. Mag. A 61, 563 (1990).
- [31] M. Neumann, P. Scharwaechter, A. Seeger, W. Frank, K. Freitag, M. Konuma, G. Majer. Defect and Diffusion Forum 143-147, 85 (1997).
- [32] E.H.C. Parker, H.R. Clyde, B.L. Smith. Phys. Rev. 176, 1107 (1968).
- [33] А. Ивенс, Р. Роулингс. В сб.: Термически активированные процессы в кристаллах. Мир, М. (1973). С. 172.