

УДК 539.2

©1993

О ЗАВИСИМОСТИ ЧИСЛА ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ОТ ВРЕМЕНИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

Г.Г.Арушанов, Е.И.Исмаев, Ш.Б.Убайдуллаев, А.И.Эргашев

Получены аналитические зависимости числа точечных дефектов от времени изотермического процесса отжига для постоянной и переменной энергии активации. Приведенные теоретические результаты полезны для анализа экспериментальных данных и в предсказании результатов новых экспериментов.

Возрастающий интерес к материалам с заданными свойствами в качестве базовых материалов для интегральной оптики [1], функциональной электроники [2], лазерной техники [3] стимулирует изучение процессов дефектообразования в твердых телах как в теоретическом, так и экспериментальном плане [4-6].

Для процесса, кинетика которого определяется одной энергией активации, последняя может быть найдена при достаточно общих предположениях [7]. Однако процесс, характеризуемый одной энергией активации, может усложняться вследствие наличия самых дефектов. Например, деформация решетки кристалла, обусловленная наличием дефектов, может изменить энергию активации их перемещения. В работах [6,7] рассмотрен простой случай линейной зависимости энергии активации от числа дефектов

$$E = E_0 - \alpha n, \quad (1)$$

где E — энергия активации, n — число имеющихся дефектов, α — коэффициент пропорциональности. В [7,8] кривые изотермического отжига при постоянной ($\alpha = 0$) и переменной ($\alpha > 0$) энергиях активации были получены численно. Аналитическая зависимость числа дефектов от времени изотермического отжига явно не была найдена.

В данной работе мы получим явные аналитические зависимости для $n(t)$ и исследуем более сложные зависимости $E(n)$, чем (1), а также реакции, порядок которых может быть равен не только целому, но и полуцелому числу. Такие полуторные порядки характерны для цепных реакций. Большое разнообразие порядков имеет место в случае гетерогенных (т.е. на границе раздела фаз) каталитических процессов.

Уравнение кинетики химической реакции, описывающее уменьшение числа дефектов n со временем t в случае линейного уменьшения энергии активации с увеличением n (1), имеет вид [7]

$$dn(t)/dt = -K_0 n^\gamma e^{-E_0/kT} e^{a n} = K n^\gamma, \quad a \equiv \alpha/kT, \quad (2)$$

где в соответствии с формулой Аппениуса характеристический кинетический коэффициент

$$K = K_0 e^{-E/kT}, \quad (3)$$

T — абсолютная температура, γ — порядок реакции. Интегрирование этого дифференциального уравнения в пределах от $n_0 = n(t=0)$ до $n = n(t)$ дает

$$\int_{n_0}^n \frac{e^{-an}}{n^\gamma} an = K_1 t, \quad K_1 = K_0 e^{-\varepsilon_0/kT}. \quad (4)$$

Этот интеграл при любом целом $\gamma = l = 0, 1, 2, 3, \dots$ выражается через интегральную показательную функцию. В случае постоянной энергии активации получаем точные выражения

$$n(t) = [n_0^{-l+1} + (l+1)K_1 t]^{-1/l-1} \quad l \neq 1, \\ n(t) = n_0 \exp(K_1 t), \quad l = 1. \quad (5)$$

Точное аналитическое напряжение для $n(t)$ при любых значениях γ получается только в случае $\alpha \simeq 0$. В случае $\alpha > 0$ точное выражение для $n(t)$ справедливо также при $\gamma = 0$, когда

$$n(t) = a^{-1} \ln(e^{-an_0} + K_1 ta). \quad (6)$$

При $a \rightarrow 0$ логарифмическая зависимость (6) переходит в линейную (5) при $l = 0$, как и должно быть.

В случае реакции первого порядка $\gamma = 1$, что соответствует диффузии к фиктивному числу стоков, $n(t)$ определяется из трансцендентного уравнения

$$E_i(-an) = E_i(-an_0) - K_1 t. \quad (7)$$

Используя соответствующие приближенные выражения для интегральной показательной функции [8], можно получить, что при выполнении условий $an \ll 1$ и $an \gg 1$ $n(t)$ падает экспоненциально и логарифмически соответственно.

В случае реакции второго порядка ($\gamma = 2$) зависимость $n(t)$ определяется из трансцендентного уравнения [9,10]

$$F_2(n) = n^{-1} e^{-an} + a E_i(-an) = n_0^{-1} e^{-an_0} + a E_i(-an_0) + K_1 t \equiv f_2(t), \quad (8)$$

которое было приведено ранее [7], но исследовано только численно (графически) [7,8]. Решение этого уравнения рассмотрим в двух предельных случаях

$$an \ll 1, \quad (9)$$

$$an \gg 1. \quad (10)$$

При очень малых временах отжига $0 \lesssim t \lesssim 1$ с, когда $n(t)$ близко n_0 и может выполняться неравенство (10), разложим левую часть $F_2(n)$

уравнения (8) в степенной ряд по степеням $n \rightarrow n_0$. Для m -й производной функции $F_2(n)$ по n в точке $n = n_0$ имеем

$$F_2'(n_0) = e^{-an_0}/n_0^2,$$

$$-F_2''(n_0)/F_2'(n_0) = a + 2/n_0,$$

$$F_2'''(n_0)/F_2'(n_0) = \left(a + \frac{2}{n_0}\right) \left[1 + \frac{2}{a^2 n_0^2 (1 + 2/an_0)}\right],$$

$$-F_2^{IV}(n_0)/F_2'(n_0) = \left(a + \frac{2}{n_0}\right) \left[1 + \frac{6}{a^2 n_0^2 (1 + 2/an_0)^2} + \frac{4}{a^2 n_0^2 (1 + 2/an_0)^3}\right]. \quad (11)$$

При выполнении неравенства

$$an_0 \gg 1 \quad (12)$$

в квадратных скобках (11) можно оставить единицу и с хорошей степенью точности написать для m -й производной [10]

$$F_2^m(n_0) \simeq (-1)^m e^{-an_0} n_0^{-2} (a + 2/n_0)^{m-1}, \quad m = 1, 2, 3. \quad (13)$$

Из (8) имеем

$$F_2(n = n_0) = F_2^{(0)}(n_0) = f_2(0). \quad (14)$$

Кроме того, при выполнении неравенства (12) из (8) следует приближенное равенство

$$f_2(0) \approx e^{-an_0}/an_0^2. \quad (15)$$

Учитывая последние три формулы, получаем приближенное выражение для $n(t)$ при малых временах отжига

$$n(t) \simeq n_0 - \frac{\ln[f_2(t)/f_2(0)]}{a + 2/n_0}, \quad 0 \lesssim t \lesssim 1 \text{ с}. \quad (16)$$

При достаточно больших временах отжига $t \gtrsim 1$ с предлагается несколько приближенных решений уравнения (8)

$$n(t) \approx \begin{cases} [f_2(t) + a]^{-1}, & 1 \lesssim t \lesssim 50 \text{ с}, \\ [f_2(t) + a \ln f_2(t)]^{-1}, & t \gtrsim 10 \text{ с}, \\ \{f_2(t) + a[1 - \ln(1.78a)]\}^{-1}, & t \gtrsim 100 \text{ с}. \end{cases} \quad (17)$$

В случае $\gamma = 3$ соответствующее трансцендентное уравнение имеет вид

$$F_3(n) \equiv \frac{e^{-an}}{n} \left(\frac{1}{n} - a\right) - a^2 E_i(-an) = \frac{e^{-an_0}}{n_0} \left(\frac{1}{n_0} - a\right) - a^2 E_i(-an_0) + 2K_1 t \equiv f_3(t). \quad (18)$$

При очень малых временах отжига удобно левую часть (18) разложить в ряд по степеням $n - n_0$, для чего полезно привести связь между $F_3(n)$ и $F_2(n)$

$$F_3(n) \equiv \varphi(n) - aE_2(n), \quad \varphi(n) \equiv e^{-an/n^2}. \quad (19)$$

Поступая так же, как в случае $\gamma = 2$, для $n(t)$ получаем зависимость типа (16), где надо произвести замену $f_2(t) \rightarrow f_3(t)$

$$n(t) \approx n_0 - \frac{\ln[f_3(t)/f_3(0)]}{a + 2/n_0}. \quad (20)$$

Формулы, аналогичные (17), для случаев $\gamma = 3$ имеют вид

$$n(t) = \begin{cases} \sqrt{\{f_3(t) + a^2[\ln(1.780) - 1.5]\}^{-1}}, \\ \left\{ a + \sqrt{f_3(t) + a^2[\ln(1.780) - 0.5]} \right\}^{-1}. \end{cases} \quad (21)$$

При $a \rightarrow 0$ эти выражения переходят в (5) при $l = 3$.

Полученные до сих пор формулы для $n(t)$ основывались на выражении интеграла (4) при $\gamma = l = 0, 1, 2 \dots$ через интегральную показательную функцию и на приближенном решении возникающих трансцендентных уравнений. Теперь попытаемся получить приближенные выражения для $n(t)$ в случае переменной энергии активации (1) для произвольных значений γ . Для этого оценку интеграла (4) произведем двумя способами: разложением подынтегральной экспоненты в степенной ряд и интегрированием по частям. При выполнении неравенства

$$an_0 \ll 1 \quad (22)$$

можно получить такое приближенное выражение

$$n(t) \simeq \left[n_1^{-\gamma+1} + a \frac{\gamma-1}{\gamma-2} (n_1^{-\gamma+2} - n_0^{-\gamma+2}) \right]^{-1/\gamma-1}, \quad \gamma \neq 0, 1, 2, \quad (23)$$

где $n_1(t)$ дается (5) при замене $l \rightarrow \gamma$. При $\gamma = 0$ имеем точное выражение (6). При $\gamma = 1$

$$n(t) \simeq n_0 \exp[-K_1 t - an_0(1 - e^{-K_1 t})], \quad (24)$$

При $\gamma = 2$

$$n(t) \simeq [n_1^{-1} + a \ln(n_0/n_1)]^{-1}, \quad (25)$$

где $n_1(t)$ дается (5) при $l = 2$. Отметим, что полученные формулы могут давать хорошие аппроксимации при выполнении не только условия (22), но и противоположного неравенства (12). Дело в том, что основной вклад в интеграл (4) вносят малые значения переменной интегрирования. Например, согласно выражению (25), при $an_0 \simeq 5$ и $t = 10$ с получаем близкое к точному значение $\sim 10^{-2}$.

Рассмотрим теперь оценки, получаемые методом интегрирования по частям. Таким способом при больших временах отжига можно получить приближенные выражения

$$n(t) \simeq \left[n_1^{-\gamma+1} + a(\gamma-2)^{-1} n_1^{-\gamma+2} \right]^{-1/\gamma-1},$$

$$n_1(t) \equiv [(\gamma-1)K_1 t]^{-1/\gamma-1}, \quad \gamma \neq 1, 2, \quad (26)$$

$$n(t) \simeq (aK_1 t)^{-1/\gamma} \exp \left[-\frac{a}{\gamma} (aK_1 t)^{-1/\gamma} \right], \quad \gamma \neq 0. \quad (27)$$

В общем случае полуцелых $\gamma = l + \frac{1}{2}$ ($l = 0, 1, 2, \dots$) интеграл (4) выражается через интеграл вероятности [4]. В случае $\gamma = \frac{1}{2}$ и $\gamma = \frac{3}{2}$ уравнения кинетики имеют соответственно вид

$$\sqrt{\pi/a} [\operatorname{erf}(\sqrt{an_0}) - \operatorname{erf}(\sqrt{an})] = K_1 t, \quad \gamma = 1/2. \quad (28)$$

$$2\sqrt{\pi/a} \operatorname{erf}(\sqrt{an}) - \operatorname{erf}(\sqrt{an_0}) + 2(e^{-an}/\sqrt{n_0} - e^{-an_0}/\sqrt{n_0}) = K_1 t, \quad \gamma = 3/2. \quad (29)$$

Вместо зависимости (1) мы анализировали также зависимости

$$E = E_0 - \alpha\sqrt{n}, \quad (30)$$

$$E = E_0 - \alpha n^2. \quad (31)$$

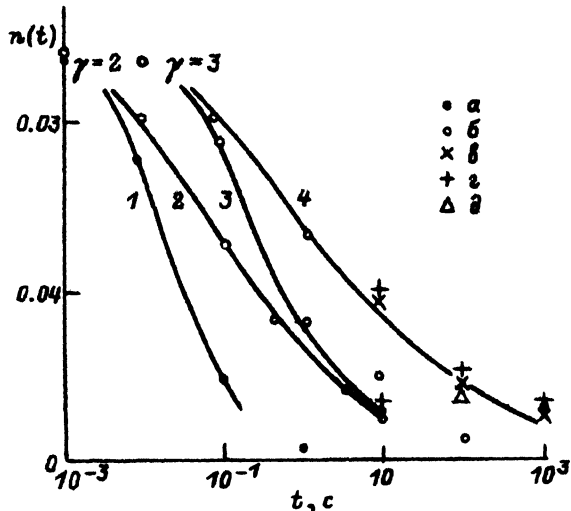
В случае (30) получается (4) с заменой $\gamma \rightarrow 2\gamma - 1$, $n \rightarrow \sqrt{n}$. В случае (31) и четных $\gamma = 2l$ соответствующий интеграл (4) выражается через интеграл вероятности, т.е. порядок реакции $\gamma = l + 1/2$ для зависимости (1) заменяется на порядок $\gamma = 2l$ и $\sqrt{n} \rightarrow n$. Если же $\gamma = 2l + 1$, то получается интеграл (4) с заменами $\gamma \rightarrow l + 1$ и $n \rightarrow n^2$.

Перейдем к качественным и количественным оценкам наших точных и приближенных формул. Из рис. 49 [7] (воспользуемся случаем и отметим опечатку: по оси ординат величину необходимо уменьшить в десять раз), на котором изображены кривые отжига при постоянной и переменной энергиях активации ($\alpha = 0$ и $\alpha > 0$ в формуле (1)) при температуре 250°C и $\gamma = 2$ и 3 , видно, что эти кривые при постоянной и переменной энергиях активации при достаточно больших временах отжига t почти параллельны друг другу: они удаляются друг от друга с ростом t очень медленно. Такая качественная картина следует из наших формул. Действительно, из (4) и (5) получим

$$n_0^{-1} - n^{-1} = -K_1 t, \quad \gamma = 2,$$

$$(n_0^{-1} - n^{-1})2^{-1}(n_0^{-1} + n^{-1}) = -K_1 t, \quad \gamma = 3. \quad (32)$$

Отсюда видно, что t для кривой $\gamma = 2$ соответствует $t' = 2^{-1}t(n_0^{-1} + n^{-1})$ для кривой $\gamma = 3$, т.е. при одинаковых n время отжига при $\gamma = 3$ увеличивается по сравнению с временем при $\gamma = 2$ в $2^{-1}(n_0^{-1} + n^{-1})$ раз. При $n \simeq n_0 = 0.1$ это отношение ~ 10 , а при $n = 0.01 \leq n_0$ оно достигает



Сравнение кривых отжига при постоянной и переменной энергиях активации при температуре 250°C , построенных при значениях параметров ($K_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $n_0 = 0.1$) и ($E_0/k = 12500 \text{ K}$, $\alpha/k = 0$, $E_0/k = 15000 \text{ K}$, $\alpha/k = 25000 \text{ K}$).

Точки на кривых 1-4 рассчитаны по нашим формулам. Кривая 1: а — (5); кривая 2: а — (17), б — (16), в — (25), г — (27); кривая 3: б — (5); кривая 4: а — (21), б — (20), в — (23), г — (26), д — (27).

~ 100 . В случае переменной энергии активации по формуле (19) находим, что отношение левых сторон уравнений (8) и (18), соответствующих $\gamma = 2$ и 3, равно

$$\frac{F_3(n)}{F_2(n)} = \frac{e^{-an}}{n^2 F_2} - a. \quad (33)$$

Правая часть (33) при $n \simeq n_0$ численно равна ~ 10 , а при $n = 0.01$ равна ~ 100 , т.е. мы получаем те же числа, что и в случае постоянной энергии активации в согласии с графическим результатом (31) [8]. Из сравнения наших формул при одинаковых γ , но для постоянной и переменной энергий активации также следует растяжение масштаба времени для кривой изотермического отжига, что также находится в согласии с графическими результатами работ [7,8].

В заключение приведем некоторые численные результаты, полученные из наших формул и хорошо согласующиеся с точными значениями $n(t)$ при $\gamma = 2$ и 3. Сначала рассмотрим случай $\gamma = 2$. Из (17)

$n(2.3) \simeq 0.02$, $n(10) \simeq 10^{-2}$, $n(30) \simeq 6 \cdot 10^{-3}$, $n(240) \simeq 10^{-3}$, $n(2800) \simeq 10^{-4}$,
из (20)

$n(10^{-2}) \simeq 0.08$, $n(0.055) \simeq 0.06$, $n(10^{-1}) \simeq 0.05$, $n(0.3) \simeq 0.03$,
из (25)

$n(1) \simeq 0.03$, $n(10) \simeq 0.01$,
из (27)

$$n(10) \simeq 0.01.$$

Для реакции третьего порядка имеем такие результаты. Из (21)

$$n(10^3) \simeq 10^{-2},$$

из (20)

$$n(10^{-1}) \simeq 0.08, \quad n(1) \simeq 0.05, \quad n(10) \simeq 0.02,$$

из (23) и (26)

$$n(10) \simeq 0.04, \quad n(10^2) \simeq 0,02, \quad n(10^3) \simeq 10^{-2},$$

из (27)

$$n(10^{-2}) \simeq 0.02.$$

Более детально иллюстрация работоспособности наших формул приводится на рисунке.

Полученные нами аналитические формулы зависимости изменения числа точечных дефектов от времени изотермического процесса отжига для постоянной и переменной энергии активации могут оказаться полезными при анализе экспериментальных данных, а также в предсказании результатов экспериментальных исследований.

Список литературы

- [1] Алферов Ж.И. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. М., 1989.
- [2] Блистанов А.А. и др. Акустические кристаллы. М.: Наука, 1982.
- [3] Звелто С. Физика лазеров. М.: Мир, 1979.
- [4] Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. М.: Мир, 1979.
- [5] Точечные дефекты в твердых телах / Под ред. Б.И.Болтакса. М.: Мир, 1979.
- [6] Бирман Дж. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел. М.: Мир, 1978.
- [7] Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966.
- [8] Dienes G.J. // Phys. Rev. 1953. V. 91. N 5. P. 1283-1984.
- [9] Янке У., Эмде Ф., Леш. Специальные функции. М.: Наука, 1968.
- [10] Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев А.И. Интегралы и ряды. М.: Наука, 1981.

Институт ядерной физики
Ташкент

Поступило в Редакцию
21 апреля 1993 г.
В окончательной редакции
23 июня 1993 г.