

J.P. STARK

Department of Mechanical Engineering
The University of Texas at Austin

SOLID STATE DIFFUSION

A Wiley-Interscience Publication

JOHN WILEY & SONS

New York · London · Sydney · Toronto

Дж. П. Старк

ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Перевод с английского
канд. физ.-мат. наук А. В. Назарова,
канд. физ.-мат. наук В. Ф. Петрунина,
А. М. Гусака, А. М. Клемперта
под редакцией
доктора техн. наук Л. И. Трусова

Москва
„ЭНЕРГИЯ“
1980

ном учебнике *. Во всех трех случаях, когда возникает необходимость в статистическом подходе, использован метод наиболее вероятного распределения, в основе которого лежит минимизация свободной энергии системы, находящейся в равновесном состоянии.

Некоторые читатели могут возразить, что включенное в гл. 2 пространное изложение кинетического подхода появляется в тексте книги несколько преждевременно. Однако автору такой путь введения феноменологической теории представляется наиболее логичным. В самом деле, естественнее показать, что диффузионный поток пропорционален градиенту химического потенциала, нежели руководствоваться не совсем строгими термодинамическими соображениями.

Феноменологической теории принадлежит большая роль в интерпретации результатов экспериментов, проводимых с концентрированными растворами. К сожалению, некоторые авторы не являются достаточно аккуратными в своих определениях. Поэтому в гл. 4 дано строгое определение понятия самодиффузии, а затем на примере разбавленных твердых растворов показана связь коэффициента самодиффузии с недиагональными феноменологическими коэффициентами и вкладом вакансионного течения. Аналогичная система феноменологических коэффициентов возникает, когда на массоперенос оказывают влияние внешние поля. Это дает удобный способ сопоставления между собой как экспериментальных, так и теоретических результатов, что и сделано в данной главе.

Ко всем главам подобраны задачи. Первым главам соответствуют более легкие задачи; задачи повышенной трудности и те, что требуют для своего решения обращения к вычислительной машине, отмечены звездочкой. Задачи включены в приложение к тексту, чтобы дополнить его по глубине изложения и охвату материала.

Дж. П. Старк

* Hill T. Introduction to Statistical Thermodynamics.

ДИФфуЗИОННЫЙ ПОТОК В НЕПРЕРЫВНОЙ СРЕДЕ

Движение атомов в кристаллах подчиняется различным законам, записываемым при рассмотрении процесса растворения для макроскопической непрерывной среды. Сопоставление экспериментально наблюдаемых макроскопических характеристик с поведением атомов, объясняющих эти законы, выраженные в континуальной форме, и есть главная цель исследований по диффузии. Сказанное отнюдь не означает, что сами по себе континуальные соотношения не играют никакой роли. Они служат фундаментом при изучении подавляющего большинства процессов, относящихся к фазовым превращениям, окислению и другим явлениям в твердом теле, сопровождающимся массопереносом. В то же время исследование коэффициентов, входящих в эти континуальные соотношения и определяющих скорости протекания упомянутых процессов, создает основу для разработки и совершенствования свойств новых материалов.

Анализом континуальных закономерностей занимается обычно прикладная математика, поэтому включение указанного вопроса в курс теории диффузии в твердых телах может показаться неуместным. В большинстве случаев это замечание справедливо. Однако при попытке интерпретировать макроскопические законы с помощью атомно-кинетического подхода неправильное применение континуальных соотношений может принести только вред. Такая опасность возникает, в частности, в ситуации, когда в пределах ошибки эксперимента две различные трактовки приводят к одинаковым результатам. В связи с этим некоторое внимание в книге уделено математическим операциям над континуальными соотношениями, выраженными в форме дифференциальных уравнений.

Сначала, однако, мы введем в рассмотрение уравнения непрерывности. Результаты, полученные в континуальном приближении, в конечном итоге будут сравниваться с результатами кинетического описания движения отдельных атомов. Последние перемещаются относительно атомов, покоящихся в узлах кристаллографических плоскостей решетки. Поэтому уравнения непрерывности должны быть записаны в системе координат, движущейся с той же скоростью, что и сами плоско-

сти. В однородном многокомпонентном сплаве поток атомов данного компонента представляет собой векторную величину, численно выражающую количество вещества данного компонента, пересекающее в единицу времени единичную площадку, перпендикулярную вектору потока. Выражение для потока произвольно выбранного компонента $K(J_K)$ имеет следующий вид:

$$J_K = -D_K^* \nabla C_K + C_K V_{FK}, \quad (1.1)$$

где D_K^* — коэффициент самодиффузии меченых атомов компонента K ; C_K — концентрация компонента K ; V_{FK} — скорость дрейфа атомов рассматриваемого компонента, обусловленная действием силы F .

Коэффициент самодиффузии является, вообще говоря, тензором второго ранга. Он выражается в квадратных сантиметрах на секунду ($\text{см}^2/\text{с}$). В этом случае концентрацию, равную количеству вещества в единице объема, удобно измерять в молях на кубический сантиметр ($\text{моль}/\text{см}^3$). Произведение коэффициента диффузии, представляющего собой тензор, на градиент концентрации, который является вектором, образует свертку тензоров.

Выражение, получаемое из (1.1) при $V_{FK}=0$, известно под названием первого закона Фика. Происхождение члена, содержащего скорость, связано с наличием атомов, испытывающих направленное движение под влиянием внешнего поля. Как установлено экспериментально, направленный массоперенос может быть вызван электрическим или гравитационным полем, полями, обусловленными наличием градиентов температуры, химического потенциала и т. д.

Если плоскости решетки движутся с некоторой скоростью V_L относительно фиксированной лабораторной системы отсчета, то поток J_K^L в этой новой системе координат оказывается связанным с потоком, определяемым с помощью (1.1), простым соотношением:

$$J_K^L = J_K + C_K V_L = -D_K^* \nabla C_K + C_K (V_{FK} + V_L). \quad (1.2)$$

Такая ситуация часто возникает, когда внешнее поле, вызывающее направленное смещение атомов компонента K , одновременно является причиной дрейфа атомов всех остальных компонентов системы. Понятно, что если атомы каждого из компонентов системы будут перемещаться относительно решетки со свойственной только им скоростью, то может прийти в движение и вся кристаллическая решетка в целом.

Результирующее изменение количества вещества компонента K в единицу времени в данном объеме V , неподвижном в лабораторной системе отсчета, равно:

$$\frac{d}{dt} \int_V C_K dV = \int_V \frac{\partial C_K}{\partial t} dV. \quad (1.3)$$

Изменение количества вещества компонента K в элементе объема V может осуществляться двояким путем. Во-первых, согласно выражению (1.2) вещество может втекать и вытекать через поверхность, ограничивающую данный элемент объема. Во-вторых, возможен распад или образование компонента K внутри рассматриваемого объема за счет происходящей там химической реакции, хотя последнее и менее типично для твердых тел.

Обобщая только что сказанное, предположим, что имеют место r химических реакций, каждая из которых дает вклад в изменение количества компонента K . Пусть $v_{Kj}R_j$ — скорость j -й химической реакции, отнесенная к единице объема. Тогда отнесенная к тому же объему суммарная скорость изменения количества вещества компонента K за счет различных реакций равна

$$\sum_{j=1}^r v_{Kj} R_j,$$

где величина v_{Kj} положительна при образовании и отрицательна при разрушении компонента K .

Каждый коэффициент v_{Kj} , деленный на молекулярную массу M_K , пропорционален стехиометрическому коэффициенту компонента K в уравнении для j -й химической реакции, а R_j представляет собой скорость j -й химической реакции, выраженную в единицах массы, деленной на объем и время. Поверхность Ω элемента объема охарактеризуем вектором $d\Omega$, направление которого совпадает с направлением внешней нормали. Тогда вклады за счет химических реакций и потока вещества через поверхность будут связаны со скоростью изменения концентрации компонента K посредством соотношения

$$\frac{d}{dt} \left(\int_V C_K dV \right) = - \int_{\Omega} J_K^L d\Omega + \sum_{j=1}^r \int_V v_{Kj} R_j dV. \quad (1.4)$$

Применяя к поверхностному интегралу теорему Гаусса*, можно привести выражение (1.4) к виду

$$\frac{d}{dt} \int_V C_K dV = \int_V \left(-\nabla J_K^L + \sum_{j=1}^r v_{Kj} R_j \right) dV = \int_V \frac{\partial C_K}{\partial t} dV,$$

откуда в силу полной произвольности объема V следует:

$$\frac{\partial C_K}{\partial t} = -\nabla J_K^L + \sum_{j=1}^r v_{Kj} R_j. \quad (1.5)$$

* В советской физико-математической литературе эта теорема называется теоремой Гаусса—Остроградского. — *Прим. пер.*

Выражение (1.5) представляет собой обобщенную формулировку закона сохранения количества вещества.

Может показаться странным обсуждение вопроса о химических реакциях, протекающих внутри однородного кристалла. Однако простой пример показывает необходимость учета вклада реакций в уравнение (1.5). Рассмотрим, к примеру, диффузию водорода через стальной образец, т.е. явление водородного охрупчивания. Водород, по всей вероятности, присутствует в растворе в атомарной форме, поскольку его атомы располагаются внутри кристалла в междоузлиях. Если ион водорода встречается на своем пути ион кислорода и подходит к нему на достаточно близкое расстояние, то за счет локального перераспределения коллективизированных электронов может образоваться пара типа $H:O$, которая будет мигрировать через кристалл со скоростью, отличной от скорости перемещения изолированного водородного иона. Таким образом, здесь приходится рассматривать два коэффициента диффузии, один из которых относится к образовавшейся паре, а другой — к изолированному водородному иону. Так как пара менее подвижна, чем изолированный ион, подобный механизм захвата помогает в некоторых случаях объяснить снижение скорости водородного охрупчивания стального слитка.

Конкретный пример, где используется химическая реакция в твердом теле, рассмотрен в гл. 7. Поэтому здесь мы не будем на этом останавливаться, т.е. положим $R_j=0$ для всех j . Кроме того, ограничимся одномерным вариантом соотношений (1.1), (1.2) и (1.5), как делается при решении большинства исследовательских задач. Это ограничение оправдывается тем, что в диффузионном эксперименте исследователь пытается для каждого компонента образца выработать кинетическую трактовку коэффициента диффузии меченых атомов D_K^* и скорости атомов V_{FK} во внешнем поле. Эту информацию, так же как и решение дифференциального уравнения (1.5), легче всего получить, когда концентрационные градиенты и внешняя сила действуют в одном кристаллографическом направлении. Если хотя бы диагональные элементы матрицы коэффициентов диффузии не равны нулю (как показано в конце этой главы для некоторых кристаллографических систем), то, полагая внешнее поле и концентрационные градиенты направленными вдоль оси x , приведем выражение (1.1) к виду

$$J_K = -D_K^* \frac{\partial C_K}{\partial x} + C_K V_{FK}. \quad (1.6)$$

Аналогично этому для (1.5) получаем:

$$\frac{\partial C_K}{\partial t} = - \frac{\partial J_K^L}{\partial x} \quad (1.7)$$

или

$$\frac{\partial C_K}{\partial t} = D_K^* \frac{\partial^2 C_K}{\partial x^2} + \frac{\partial D_K^*}{\partial x} \frac{\partial C_K}{\partial x} - \frac{\partial C_K}{\partial x} (V_{FK} + V_L) - C_K \frac{\partial (V_{FK} + V_L)}{\partial x}. \quad (1.8)$$

Возникает впечатление, что, представив скорость, обусловленную внешней силой, как

$$V_{FK} = V'_K - \frac{\partial D_K^*}{\partial x},$$

можно записать (1.6) в виде

$$J_K = - \frac{\partial D_K^* C_K}{\partial x} + C_K V'_K. \quad (1.9)$$

Однако детальный анализ показывает, что если коэффициент диффузии меченых атомов зависит от координат (например, при наличии градиента температуры), то в выражение для скорости дрейфа меченых атомов V'_K входит член $\partial D_K^* / \partial x$. В этом случае, поскольку члены, зависящие от градиента коэффициента диффузии, взаимно уничтожаются и не дают вклада в поток, соотношение (1.9) должно использоваться совместно с уравнением (1.7). Входящая в выражения (1.1), (1.6) и (1.8) скорость V_{FK} , таким образом, не зависит от градиента коэффициента диффузии. Вклад последнего в диффузионный поток обсуждается в гл. 2, где на основе кинетического подхода дан вывод соотношения (1.9), из которого при взаимном уничтожении соответствующих слагаемых получается выражение (1.6).

ДИФфуЗИЯ В БЕСКОНЕЧНОМ КРИСТАЛЛЕ

Если в кристалл бинарного металлического сплава введена примесь бесконечно малой концентрации, то подвижность атомов примеси во внешнем электрическом поле будет отлична от нуля и результирующая скорость дрейфа оказывается равной $V_{FK} + V_L = Q_K E D_K^* / kT$, где Q_K — эффективный электрический заряд иона примеси; E — напряженность электрического поля; k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура. При постоянстве напряженности электрического поля E и коэффициента диффузии D_K^* (последнее имеет место при равномерном распределении температуры) уравнение (1.8) принимает следующий вид:

$$\frac{\partial C_K}{\partial t} = D_K^* \left[\frac{\partial^2 C_K}{\partial x^2} - \alpha \frac{\partial C_K}{\partial x} \right], \quad (1.10)$$

где $\alpha = Q_K E / kT$.

Выражение (1.10) представляет собой линейное дифференциальное уравнение с постоянными коэффициентами. Решив его при соответствующих начальных и граничных условиях, мы найдем распределение примеси C_K как функцию от x и t . Для решения таких задач наиболее подходящим является метод интегральных преобразований. Допустим, что тонкий слой вещества примеси с поверхностной плотностью Q_0 в начальный момент времени $t=0$ нанесен на торец полубесконечного образца постоянного сечения. В то же время в образце примесь отсутствует. Соответствующие начальные и граничные условия запишутся в виде

$$C_K(x, t=0) = 0;$$

$$\int_0^{\infty} C_K(x, t) dx = Q_0$$

и

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_K(x, t) < \infty.$$

Чтобы решить задачу, введем в рассмотрение функцию

$$\bar{C}(x, s) = \int_0^{\infty} C_K(x, t) e^{-st} dt. \quad (1.11)$$

Выражение (1.11) преобразует дифференциальное уравнение в частных производных в обыкновенное дифференциальное уравнение. Интегрируя (1.11) по частям, легко показать, что

$$s \bar{C}(x, s) - C_K(x, t=0) = \int_0^{\infty} e^{-st} \frac{\partial C_K}{\partial t} dt. \quad (1.12)$$

Кроме того, очевидно:

$$\frac{\partial^n \bar{C}}{\partial x^n} = \int_0^{\infty} e^{-st} \frac{\partial^n C_K}{\partial x^n} dt, \quad (1.13)$$

$$n = 1, 2, \dots$$

Подставляя (1.11) — (1.13) в уравнение (1.10) и используя начальное условие $C_K(x, t=0) = 0$, получаем:

$$\frac{d^2 \bar{C}}{dx^2} - \alpha \frac{d \bar{C}}{dx} - \frac{s}{D_K^*} \bar{C} = 0, \quad (1.14)$$

Таким образом, с помощью преобразования Лапласа (1.11) дифференциальное уравнение в частных производных (1.10) удалось свести к обыкновенному дифференциальному уравнению (1.14), удовлетворить которому можно, положив $\bar{C} = A e^{\gamma x}$

Будем считать, что $\alpha \geq 0$, и подставим предполагаемое решение в (1.14). Тогда получаем характеристическое уравнение:

$$\gamma^2 - \alpha\gamma - \frac{s}{D_K^*} = 0, \quad (1.15)$$

корни которого суть

$$\gamma = \frac{\alpha}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\alpha^2 + \frac{4s}{D_K^*}\right)}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \bar{C} = & A_1 \exp \left\{ \left[\frac{\alpha}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\alpha^2 + \frac{4s}{D_K^*}\right)} \right] x \right\} + \\ & + A_2 \exp \left\{ \left[\frac{\alpha}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\left(\alpha^2 + \frac{4s}{D_K^*}\right)} \right] x \right\}. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Из условия ограниченности предела $\lim_{x \rightarrow \infty} C_K(x, t)$ следует ограниченность решения $\bar{C}(x, s)$ при $x \rightarrow \infty$, в силу чего $A_1 = 0$.

Преобразуем теперь оставшееся граничное условие

$$\int_0^\infty C_K(x, t) dx = Q_0$$

в условие для функции $\bar{C}(x, s)$:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-st} \int_0^\infty C_K(x, t) dx dt &= \int_0^\infty \bar{C}(x, s) dx = \int_0^\infty e^{-st} Q_0 dt = \frac{Q_0}{s} = \int_0^\infty A_2 \exp - \\ &- \left\{ \left[\frac{-\alpha}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\alpha^2 + \frac{4s}{D_K^*}\right)} \right] x \right\} dx = \\ &= \frac{A_2}{\frac{-\alpha}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\alpha^2 + \frac{4s}{D_K^*}\right)}}, \end{aligned} \quad (1.17)$$

откуда

$$A_2 = \frac{-Q_0}{s} \left[\frac{\alpha}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\left(\alpha^2 + \frac{4s}{D_K^*}\right)} \right].$$

Применяя теорему обращения преобразования Лапласа, получаем решение $C_K(x, t)$ в виде комплексного интеграла

$$C_K = \frac{Q_0}{4\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} e^{st} \frac{\left[\alpha - \sqrt{\left(\alpha^2 + \frac{4s}{D_K^*} \right)} \right]}{s} \times \\ \times \exp \left\{ \left[\frac{\alpha}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\left(\alpha^2 + \frac{4s}{D_K^*} \right)} \right] x \right\} ds, \quad (1.18)$$

где σ есть абсцисса пути интегрирования, которая расположена справа от всех особых точек подынтегральной функции. Для упрощения анализа произведем замену переменной: $4Z/D_K^* = \alpha^2 + 4s/D_K^*$ и $dZ = ds$. Тогда

$$C_K = \frac{-Q_0}{4\pi i} \times \\ \times \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\exp \left[\alpha x/2 - \alpha^2 D_K^* t/4 \right] \left(\alpha - 2 \sqrt{Z/D_K^*} \right) \exp \left(Zt - x \sqrt{Z/D_K^*} \right) dZ}{\left(Z - D_K^* \alpha^2/4 \right)}.$$

Подынтегральное выражение имеет простой полюс в точке $Z = D_K^* \alpha^2/4$ и две точки ветвления, определяемые равенствами $x \sqrt{Z/D_K^*} = 0$ и $(\alpha - 2 \sqrt{Z/D_K^*}) = 0$. Вторую точку ветвления можно исключить посредством еще одной замены переменной:

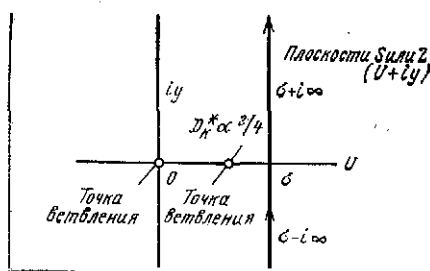


Рис. 1.1. Контур Бромвича.

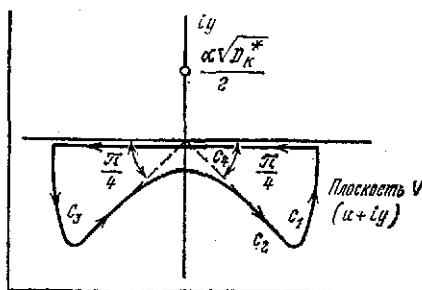


Рис. 1.2. Контур C_2 в выражении (1.20).

$Z = (iV)^2$ и $dZ = -2VdV$, которая переводит путь интегрирования, показанный на рис. 1.1, в контур C_2 на рис. 1.2. Следовательно,

$$C_K = \frac{Q_0}{\pi \sqrt{D_K^*}} \exp \left(\frac{\alpha x}{2} - \frac{\alpha^2 D_K^* t}{4} \right) I, \quad (1.19)$$

где

$$I = \int_{C_2} \frac{V \exp - \left[V^2 t + i V x / \sqrt{D_K^*} \right]}{\left(V - \frac{i \alpha \sqrt{D_K^*}}{2} \right)} dV = \int_{C_1} f(V) dV. \quad (1.20)$$

По теореме Коши о вычетах (см. рис. 1.2)

$$\int_{C_1} f(V) dV + \int_{C_2} f(V) dV + \int_{C_3} f(V) dV + \int_{C_4} f(V) dV = 2\pi i \sum \text{Res } f(V). \quad (1.21)$$

При $\alpha \geq 0$ все особые точки функции $f(V)$ оказываются вне контура интегрирования $C_1 + C_2 + C_3 + C_4$, откуда $\sum \text{Res } f(V) = 0$. Если же $\alpha < 0$, то в точке $V = i\alpha \sqrt{D_K^*}/2$ существует простой полюс с вычетом, отличным от нуля. Таким образом, вид решенный зависит от знака α .

Полагая $V = \rho e^{i\theta}$ и рассматривая поведение $f(V)$ на дугах C_1 и C_3 , где $-\pi/4 < \theta < 0$ и $-\pi < \theta < -3\pi/4$ соответственно, приходим к выводу, что на обеих дугах при $\rho \rightarrow \infty$ из-за множителя $\exp(-V^2 t)$ подынтегральное выражение $f(V) dV \rightarrow 0$. Тогда

$$\int_{C_1} f(V) dV = \int_{C_3} f(V) dV = 0.$$

Следовательно, равенство (1.21) при $\rho \rightarrow \infty$ принимает вид:

$$\begin{aligned} I = \int_{C_2} f(V) dV &= 2\pi i \text{Res} \frac{i\alpha \sqrt{D_K^*}}{2} - \int_{C_4} f(V) dV = \\ &= 2\pi i \text{Res} \frac{i\alpha \sqrt{D_K^*}}{2} + \int_{-\infty}^{\infty} f(V) dV. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Очевидно, при $\alpha \geq 0$ $\text{Res}(-i|\alpha| \sqrt{D_K^*}/2) = 0$, поскольку функция $f(V)$ является аналитической в этой точке. Производя замену $\delta_0 = V \sqrt{D_K^*}$, приходим к интегралу

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(V) dV = I = \sqrt{D_K^*} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(2\delta_0 - i\alpha) \exp(-\delta_0^2 D_K^* t - i\delta_0 x) \delta_0 d\delta_0}{\delta_0^2 + \alpha^2/4}. \quad (1.23)$$

Приравняв нулю мнимую часть и пользуясь четностью подынтегральной функции, можем записать:

$$I = 2 \sqrt{D_K^*} \int_0^{\infty} \frac{\delta_0 \exp(-\delta_0^2 D_K^* t) [2\delta_0 \cos(x\delta_0) + \alpha \sin(x\delta_0)] d\delta_0}{\delta_0^2 + \alpha^2/4}. \quad (1.24)$$

С другой стороны, если $\alpha < 0$, то аналогично (1.24)

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(V) dV =$$

$$= 2 \sqrt{D_K^*} \int_0^{\infty} \frac{\delta_0 \exp(-\delta_0^2 D_K^* t) [2\delta_0 \cos(x\delta_0) + \alpha \sin(x\delta_0)] d\delta_0}{\delta_0^2 + \alpha^2/4}. \quad (1.25)$$

Кроме того, вычет в этом случае отличен от нуля, т. е.

$$\text{Res}\left(-i|\alpha| \frac{\sqrt{D_K^*}}{2}\right) = -i|\alpha| \frac{\sqrt{D_K^*}}{2} \exp\left(\frac{\alpha^2 D_K^* t}{4} - \frac{|\alpha| x}{2}\right). \quad (1.26)$$

Подставляя в (1.19) при $\alpha > 0$ выражение (1.24), получаем:

$$C_K = \frac{Q_0}{\pi} \exp\left(\frac{\alpha x}{2} - \frac{\alpha^2 D_K^* t}{4}\right) \times$$

$$\times \int_0^{\infty} \frac{\delta_0 e^{-\delta_0^2 D_K^* t} [2\delta_0 \cos(x\delta_0) + \alpha \sin(x\delta_0)] d\delta_0}{\delta_0^2 + \alpha^2/4}. \quad (1.27)$$

Если же $\alpha < 0$, то

$$C_K = Q_0 \left\{ -\alpha \exp(\alpha x) + \frac{\exp}{\pi} \left(\frac{\alpha x}{2} - \frac{\alpha^2 D_K^* t}{4} \right) \times \right.$$

$$\times \left. \int_0^{\infty} \frac{\delta_0 e^{-\delta_0^2 D_K^* t} [2\delta_0 \cos(x\delta_0) + \alpha \sin(x\delta_0)] d\delta_0}{\delta_0^2 + \alpha^2/4} \right\}. \quad (1.28)$$

На рис. 1.3 показан график решения (1.27), построенный для некоторого гипотетического времени диффузии t при условии, что внешнее поле E приложено в положительном направлении оси x . Для сравнения на рис. 1.4 приведен график того же решения при $\alpha=0$ ($E=0$). Положим в выражениях (1.27) и (1.28) $\alpha=0$. Несмотря на то что выражения (1.27) и (1.28) имеют довольно сложный вид, при $\alpha=0$ удастся получить сравнительно простую форму решений. В этом случае оба выражения сводятся к одному:

$$C_K = \frac{2Q_0}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\delta_0^2 D_K^* t} \cos(x\delta_0) d\delta_0 = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D_K^* t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D_K^* t}\right). \quad (1.29)$$

График решения (1.29) показан на рис. 1.4. Легко видеть, что тангенс угла наклона графика, зависимости $\ln C_K$ от x^2 ра-

вен $-1/(4D_K^* t)$, что представляет собой большое удобство при экспериментальном определении коэффициента диффузии. С этой целью слой радиоактивного индикатора наносят в процессе диффузионного отжига на торец длинного образца, выдерживаемого при повышенной температуре в течение некоторого времени t . Коэффициент диффузии при отсутствии внешних полей определяется тогда методом снятия слоев образца и измерением спада активности изотопа. Разделив величину ин-

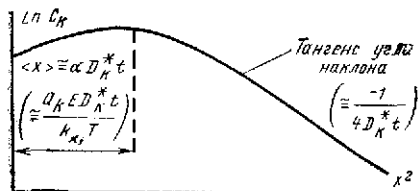


Рис. 1.3. График решения уравнения диффузии во внешнем электрическом поле.

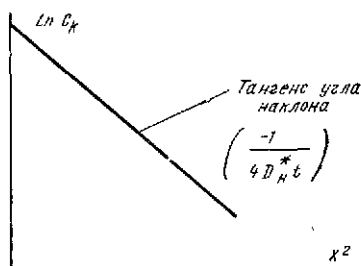


Рис. 1.4. График решения уравнения диффузии при отсутствии внешнего поля.

тенсивности излучения на массу снятого слоя (пропорциональную его объему), получают график зависимости удельной интенсивности от x^2 . Поскольку наклон графика равен $-1/(4D_K^* t)$, а t известно заранее, сразу определяют D_K^* .

Совершенно другие результаты получаются, когда на образец наложено электрическое поле. В этом случае вследствие дополнительного дрейфа вещества, обусловленного действием внешней силы, максимум концентрации устанавливается не в начале координат, а на некотором расстоянии от края образца, приблизительно равном $(V_L + V_{FK})t$. Наблюдаемый эффект характерен для внешних сил, обусловленных наличием электрического поля или градиента температуры.

Для полноты изложения заметим, что согласно выражению (1.29) при возрастании x^2 от нуля до $4D_K^* t$ концентрация диффундирующего вещества в образце убывает в e раз. Поэтому при значениях $x \gg 2\sqrt{D_K^* t}$ концентрация станет ничтожно малой. Отмеченное обстоятельство позволяет на практике ограничить длину диффузионного образца с тем расчетом, чтобы осталось применимым выражение (1.29). Кроме того, этим обстоятельством руководствуются при выборе оптимальной толщины слоя, снимаемого с образца при проведении измерений, необходимых для построения графика зависимости $\ln C_K$ от x^2 . Обычно

на каждом участке убывания концентрации в e раз стараются получить несколько экспериментальных точек. Если, например, по условиям эксперимента достаточно иметь 5 точек, то толщина одного слоя должна равняться приблизительно $0,4 \sqrt{D_K^* t}$. Известно, что минимальная толщина снимаемого слоя ограничена возможностями имеющегося в наличии оборудования. Тогда диффузионное время t определяют, исходя из удобства масштаба графика на рис. 1.4, посредством сопоставления минимально возможной толщины слоя с величиной $0,4 \sqrt{D_K^* t}$.

Наряду с интегральным преобразованием Лапласа, помогающим исключить из дифференциального уравнения временную переменную t , для решения диффузионных задач зачастую удобно применять метод интеграла Фурье, преобразующий уравнение по пространственной переменной x . Методика решения с помощью преобразования Фурье показана на двух приведенных ниже примерах.

Сначала мы решим уравнение (1.10) для системы начальных и граничных условий, эквивалентной использованной выше. Для простоты опять положим коэффициент D_K^* постоянным. Тогда можно ожидать, что при $\alpha=0$ вновь полученное решение совпадет с выражением (1.29). Начальные и граничные условия для рассматриваемой задачи запишутся в следующем виде:

$$C_K(x, 0) = 2Q_0 \delta(x);$$

$$C_K(x = \pm \infty, t) = \frac{\partial C_K}{\partial x}(x = \pm \infty, t) = 0,$$

где через $\delta(x)$ обозначена δ -функция Дирака, а множитель 2 в начальном условии учитывает то обстоятельство, что при диффузии в неограниченный образец ($-\infty < x < +\infty$) требуется мощность источника вещества, удвоенная по сравнению с использованной ранее для полуограниченного образца. В противном случае при $\alpha=0$ мы получили бы предыдущий ответ, уменьшенный в два раза.

Для решения задачи введем в рассмотрение пару комплексных преобразований Фурье:

$$\phi(p, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ipx} C_K(x, t) dx; \quad (1.30a)$$

$$C_K(x, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ipx} \phi(p, t) dp. \quad (1.30b)$$

Применяя (1.30а) к уравнению (1.10), имеем:

$$D_K^* \alpha \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial C_K}{\partial x} e^{-ipx} dx = D_K^* \alpha \left\{ e^{-ipx} C_K \right\}_{-\infty}^{\infty} + ip \phi \Big\} = i \alpha D_K^* p \phi;$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} D_K^* e^{-ipx} \frac{\partial^2 C_K}{\partial x^2} dx = D_K^* \left\{ e^{-ipx} \frac{\partial C_K}{\partial x} \right\}_{-\infty}^{\infty} + ip C_K e^{-ipx} \Big|_{-\infty}^{\infty} -$$

$$- p^2 \phi(p, t) \Big\} = - p^2 D_K^* \phi(p, t).$$

Результат в правой части последнего равенства следует из граничных условий; отметим, что для преобразования второй производной по переменной x приходится дважды использовать интегрирование по частям. Таким образом, приходим к вспомогательному уравнению

$$\frac{d\phi(p, t)}{dt} = - D_K^* \phi(p^2 + i\alpha p),$$

общее решение которого имеет вид:

$$\phi(p, t) = A \exp[-D_K^* t(p^2 + i\alpha p)]. \quad (1.31)$$

Теперь применим преобразование Фурье к начальному условию:

$$\phi(p, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} 2Q_0 \delta(x) e^{-ipx} dx = 2Q_0. \quad (1.32)$$

Сравнивая (1.31) при $t=0$ с (1.32), получаем:

$$A = 2Q_0.$$

Следовательно,

$$C_K(x, t) = \frac{Q_0}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ipx - p^2 D_K^* t - i\alpha p D_K^* t) dp. \quad (1.33)$$

Производя замену $V = p \sqrt{D_K^* t}$, приводим выражение (1.33) к виду

$$C_K(x, t) = \frac{Q_0}{\pi \sqrt{D_K^* t}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{iVx}{\sqrt{D_K^* t}} - V^2 - i\alpha V \sqrt{D_K^* t}\right) dV,$$

а вторая замена переменной

$$U = V - \frac{i}{2} \left[\frac{x}{\sqrt{D_K^* t}} - \alpha \sqrt{D_K^* t} \right]$$

в результате дает:

$$C_K(x, t) = \frac{Q_0 \exp - \frac{1}{4} \left[x / \sqrt{D_K^* t} - \alpha \sqrt{D_K^* t} \right]^2}{\pi \sqrt{D_K^* t}} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u^2) du = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D_K^* t}} \exp \left[-\frac{(x - \alpha D_K^* t)^2}{4 D_K^* t} \right], \quad (1.34)$$

так как последний интеграл равен $\sqrt{\pi}$. Легко видеть, что при $\alpha=0$ выражения (1.34) и (1.29) совпадают.

При решении уравнения диффузии с постоянными коэффициентами иногда удается применить последовательно два интегральных преобразования. Опять же при $\alpha=0$ и постоянном D_K^* в уравнении (1.10) такая возможность существует. Выбор типа преобразования определяется начальными и граничными условиями. Итак, пусть диффузионный образец является, как и выше, полубесконечным и пусть соответствующие начальные и граничные условия имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} C_K(0, t) &= C_0; \\ C_K(x, 0) &= 0; \\ \lim_{x \rightarrow \infty} C_K(x, t) &= 0; \\ \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{dC_K}{dx} &= 0. \end{aligned}$$

Первое граничное условие о поддержании постоянства концентрации в начале координат в сочетании с последними двумя условиями наводит на мысль об использовании синус-преобразования Фурье на полубесконечном интервале. Кроме того, при заданном начальном условии уместно применить преобразование Лапласа. Следовательно, существует возможность комбинации обоих преобразований.

С этой целью рассмотрим пару синус-преобразований Фурье на полубесконечном интервале:

$$\Phi = \int_0^{\infty} C_K \sin(\gamma x) dx; \quad (1.35a)$$

$$C_K = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \Phi \sin(\gamma x) d\gamma. \quad (1.35b)$$

Тогда, интегрируя дважды по частям, получаем:

$$\int_0^{\infty} \frac{d^2 C_K}{dx^2} \sin(\gamma x) dx = \left[\sin(\gamma x) \frac{dC_K}{dx} \right]_0^{\infty} - \gamma C_K \cos(\gamma x) \Big|_0^{\infty} - \gamma^2 \Phi. \quad (1.36)$$

С учетом первого и двух последних граничных условий, а также условия $\alpha=0$ уравнение (1.10) можно привести к виду

$$\frac{1}{D_K^*} \frac{d\Phi}{dt} = -\gamma^2 \Phi + \gamma C_0. \quad (1.37)$$

Введем теперь в рассмотрение пару преобразований Лапласа:

$$\bar{\Phi}(S) = \int_0^{\infty} e^{-St} \Phi(t) dt; \quad (1.38a)$$

$$\Phi = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} e^{St} \bar{\Phi}(S) dS. \quad (1.38b)$$

Применяя (1.38a) к уравнению (1.37) и используя для преобразования временной производной выражение, аналогичное (1.12) при начальном условии $C_K(x, 0)=0$, получаем:

$$\bar{\Phi} = \frac{D_K^* \gamma C_0 / S}{D_K^* \gamma^2 + S}.$$

Отсюда с помощью (1.35b) и (1.38b) имеем:

$$C_K = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \sin(\gamma x) \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} C_0 \frac{D_K^* (\gamma/S) e^{St} dS d\gamma}{2\pi i (S + \gamma^2 D_K^*)}. \quad (1.39)$$

Функция, стоящая в последнем выражении под знаком комплексного интеграла по переменной S , не имеет других особенностей, кроме простых полюсов в точках $S=0$ и $S=-\gamma^2 D_K^*$, что значительно облегчает применение теории вычетов при интегрировании по S . Из сказанного следует, что

$$\begin{aligned} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{C_0 D_K^* (\gamma/S) e^{St} dS}{2\pi i (S + \gamma^2 D_K^*)} &= 2\pi i \sum \text{Res}(0, -\gamma^2 D_K^*) = \\ &= C_0 \frac{1 - e^{-\gamma^2 D_K^* t}}{\gamma}. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Подставим теперь (1.40) в выражение (1.39):

$$C_K = \frac{2C_0}{\pi} \int_0^{\infty} \sin(\gamma x) \left(1 - e^{-\gamma^2 D_K^* t} \right) \frac{d\gamma}{\gamma}. \quad (1.41)$$

Преобразуем последний интеграл с помощью соответствующих замен $\eta = x/\sqrt{D_K^* t}$ и $\mu = \gamma/\sqrt{D_K^* t}$ в интеграл

$$\begin{aligned} C_K &= \frac{2C_0}{\pi} \int_0^\infty \sin(\mu\eta) (1 - e^{-\mu^2}) \frac{d\mu}{\mu} = C_0 \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \sin(\mu\eta) e^{-\mu^2} \frac{d\mu}{\mu} \right\} = \\ &= C_0 \left[1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\eta d\beta \left(\int_0^\infty e^{-\mu^2} \cos(\mu\beta) d\mu \right) \right] = \\ &= C_0 \left[1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\eta d\beta \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\beta^2/4} \right) \right] = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\eta}{2} \right) \right], \quad (1.42) \end{aligned}$$

где через $\operatorname{erf}(\eta/2)$ обозначен интеграл ошибок:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\beta^2} d\beta,$$

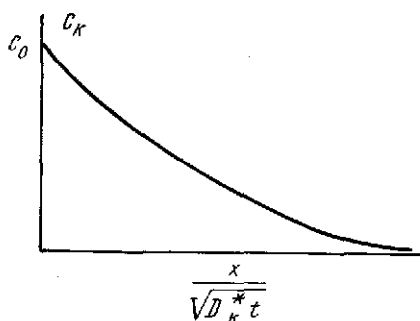


Рис. 1.5. График распределения концентрации примеси в полубесконечном стержне при постоянной концентрации на торце.

представляющий собой табулированную функцию. График решения (1.42) показан на рис. 1.5.

Экспериментальным путем указанное решение можно получить при сваривании встык двух длинных образцов бинарного сплава с различным содержанием компонента K . Тогда, если коэффициент диффузии постоянен, $\alpha=0$ и изменения объема при перемешивании в процессе диффузии не наблюдается, распределение концентрации растворенного компонента C_K будет подчиняться следующему закону:

$$\frac{C_K - C_1}{C_2 - C_1} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_K^* t}} \right), \quad (1.43)$$

где C_2 и C_1 — начальные концентрации компонента в соответствующих половинках сплавленного образца, причем $C_2 > C_1$.

Рассмотренные выше примеры иллюстрируют наиболее распространенные методы расчета концентрации диффундирующего вещества при условии постоянства коэффициента диффузии и дрейфовой подвижности. В основе этих методов лежат преобразование Лапласа, комплексное преобразование Фурье и синус-

преобразование Фурье на полубесконечном интервале. В результате получаются выражения, из которых при сравнении с экспериментальными данными можно извлечь информацию о коэффициенте диффузии и скорости дрейфа при диффузии в сплаве, к которому эти данные относятся.

Однако дрейфовая скорость αD_K^* далеко не всегда является постоянной. По существу, как будет показано позднее для бинарного сплава, эта скорость зачастую оказывается пропорциональной градиенту логарифма концентрации. Для бинарных систем, в частности для твердых растворов замещения, в ряде случаев можно использовать выражение (1.6), взятое в виде

$$J_K = -D_K \frac{\partial C_K}{\partial x}, \quad (1.44)$$

где $D_K = D_K^* r_K \alpha_K$. Множитель α_K , отличный от α , представляет собой термодинамический фактор $(1 + d \ln \gamma_K / d \ln N_K)$, где γ_K — коэффициент активности, а N_K — мольная доля компонента K . Коэффициент r_K учитывает вакансионное течение в растворе замещения. Как α_K , так и r_K могут зависеть от концентрации, и, к тому же, может наблюдаться движение самих плоскостей решетки кристалла. В системе координат, связанной с кристаллографическими плоскостями, имеем:

$$J_K = -D_K^* \frac{\partial C_K}{\partial x} + C_K V_{FK}. \quad (1.6)$$

Сравнивая (1.44) и (1.6), легко видеть, что

$$C_K V_{FK} = D_K^* (1 - r_K \alpha_K) \frac{\partial C_K}{\partial x}. \quad (1.45)$$

Относя диффузионный поток к фиксированной в пространстве системе координат, для которой справедливо выражение (1.7), следует ввести в рассмотрение скорость решетки V_L :

$$J_K^L = -D_K^* \frac{\partial C_K}{\partial x} + C_K (V_{FK} + V_L) = -D_m \frac{\partial C_K}{\partial x}. \quad (1.46)$$

Скорость решетки связана с движением обоих компонентов сплава, а движение каждого компонента относительно решетки описывается уравнением, аналогичным (1.44) или (1.6) при условии (1.45). Теперь, поскольку r_K и α_K зависят от концентрации, то и коэффициент D_m в выражении (1.46) будет зависеть от концентрации. Величина D_m представляет собой коэффициент взаимной диффузии, так как он характеризует оба компонента (при этом считается, что в выражении (1.46) можно пренебречь изменением объема при перемешивании). Подставляя (1.46) в выражение (1.7), имеем:

$$\frac{\partial C_K}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_m \frac{\partial C_K}{\partial x} \right). \quad (1.47)$$

Из-за наличия в этом дифференциальном уравнении переменного коэффициента D_m методы интегральных преобразований неприменимы. Путь к решению данного дифференциального уравнения впервые был указан Больцманом. Он заключается в преобразовании координат с помощью подстановки $\eta = x/\sqrt{t}$. Тогда получаем:

$$\frac{\partial C_K}{\partial t} = \frac{\partial C_K}{\partial \eta} \frac{d\eta}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{x}{t^{3/2}} \frac{dC_K}{d\eta};$$

$$\frac{dC_K}{dx} = \frac{dC_K}{d\eta} \frac{d\eta}{dx} = \frac{1}{t^{1/2}} \frac{dC_K}{d\eta}$$

и уравнение (1.47) сводится к обыкновенному дифференциальному уравнению вида

$$-\frac{\eta}{2} \frac{dC_K}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D_m \frac{dC_K}{d\eta} \right). \quad (1.48)$$

При этом важно иметь начальные условия, согласующиеся с этим преобразованием. Если в начальный момент времени $t=0$ распределение концентрации подчиняется равенствам

$$C_K = C_1 \text{ для } x > 0;$$

$$C_K = C_2 \text{ для } x < 0,$$

то решением уравнения диффузии (1.48) при постоянном коэффициенте $D_m = D$ должно служить выражение (1.43). Однако вследствие влияния термодинамических факторов нельзя ожидать, что коэффициент D_m останется постоянным. Следовательно, нужно избрать другой метод решения. Во-первых, с помощью подстановки

$$\psi = \frac{C_K - C_1}{C_2 - C_1}$$

приведем уравнение (1.48) к виду

$$-\frac{\eta}{2} \frac{d\psi}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left[D_m \frac{d\psi}{d\eta} \right] \quad (1.49)$$

при начальных условиях

$$\psi = 0 \text{ для } x > 0 \text{ при } t = 0$$

и

$$\psi = 1 \text{ для } x < 0 \text{ при } t = 0.$$

Кроме того, поскольку D_m является функцией C_K , он будет зависеть и от нормированной концентрации ψ , удовлетворяющей новому дифференциальному уравнению и начальным условиям

$$\psi = 0 \text{ при } \eta = \infty$$

и

$$\psi = 1 \text{ при } \eta = -\infty.$$

(1.50)

Метод решения уравнения (1.49) при условиях (1.50) был дан Матано*. Следуя этому методу, заметим, что уравнение (1.49) может быть переписано в виде

$$-\frac{\eta}{2} d\psi = d \left[D_m \frac{d\psi}{d\eta} \right],$$

где правая часть является точным дифференциалом. Следовательно,

$$-\int_{\psi=0}^{\psi=\psi'} \frac{\eta}{2} d\psi = \left[D_m \frac{d\psi}{d\eta} \right]_{\psi=0}^{\psi=\psi'}.$$

Из рис. 1.6 видно, что при $\psi \rightarrow 0$ $d\psi/d\eta \rightarrow 0$. Поэтому

$$-\int_{\psi=0}^{\psi=\psi'} \frac{\eta}{2} d\psi = D_m \frac{d\psi}{d\eta} \Big|_{\psi=\psi'}. \quad (1.51)$$

В диффузионном эксперименте образец подвергается в течение некоторого времени t отжигу при повышенной температуре, а затем охлаждается до комнатной температуры. На этой стадии эксперимента применяется метод разделения на слои с целью измерения и построения графика зависимости ψ от $x/t^{1/2}$. Поскольку временная переменная зафиксирована на некотором постоянном значении t , график фактически отражает зависимость ψ от x . Следовательно, обратное преобразование также имеет смысл, т. е.

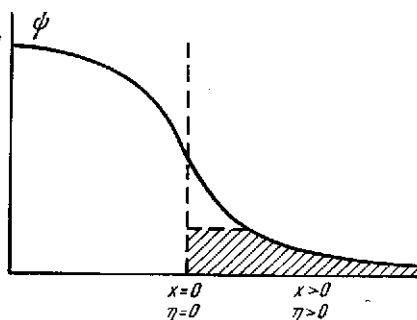


Рис. 1.6. К методу Матано интегрирования уравнения диффузии.

$$D_m(\psi') = -\frac{1}{2t} \int_0^{\psi'} \frac{x d\psi}{\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{\psi'}}. \quad (1.52)$$

Начало отсчета ** $x=0$ определяется уравнением

$$\int_0^1 x d\psi = 0. \quad (1.53)$$

Теперь из уравнений (1.52) и (1.53) можно определить значение переменного коэффициента диффузии, соответствующее концентрации $\psi=\psi'$.

* Matano С. — Japan Phys., 1933, vol. 8, p. 109.

** Так называемая плоскость Матано. — Прим. пер.

Выражения (1.52) и (1.53) дают, по-видимому, лучший практический способ решения уравнения (1.49). Хотя существуют другие методы, они содержат математические трудности. Для иллюстрации трудностей, с которыми приходится сталкиваться при решении подобных задач, будем считать, что коэффициент диффузии с достаточной точностью может быть представлен в виде ряда по степеням концентрационной переменной ψ :

$$D_m = D_m(\psi_0) + \left. \frac{\partial D_m}{\partial \psi} \right|_{\psi_0} (\psi - \psi_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 D_m}{\partial \psi^2} \right|_{\psi_0} (\psi - \psi_0)^2 + \dots \quad (1.54)$$

Если оставить в разложении первые два члена и подставить их в уравнение (1.49), получим:

$$\begin{aligned} -\frac{\eta}{2} \frac{d\psi}{d\eta} &= \frac{d}{d\eta} \left\{ \left[D_m(\psi_0) + \left. \frac{\partial D_m}{\partial \psi} \right|_{\psi_0} (\psi - \psi_0) \right] \frac{d\psi}{d\eta} \right\} = \\ &= D_m(\psi_0) \frac{d^2\psi}{d\eta^2} + \left. \frac{\partial D_m}{\partial \psi} \right|_{\psi_0} \left(\frac{d\psi}{d\eta} \right)^2. \end{aligned} \quad (1.55)$$

Уравнение (1.55) относится к разряду нелинейных дифференциальных уравнений, которые, как правило, являются исключительно трудными для решения. Попытка же удержать в разложении для коэффициента диффузии как можно большее число членов только усложняет задачу.

Во всех рассмотренных примерах образцы считались бесконечно длинными, что выполняется на практике, если длина образца l намного превышает характерную длину диффузии $\sqrt{D_K t}$. Иногда такое ограничение создает определенные неудобства. Поэтому представляет интерес исследовать случай, когда образец уже не может считаться бесконечным, и посмотреть, как будет меняться решение уравнения диффузии.

ДИФфуЗИЯ В КРИСТАЛЛЕ КОНЕЧНЫХ РАЗМЕРОВ

Пусть процесс диффузии описывается дифференциальным уравнением (1.47). Предположим, что образец имеет конечную длину l , а коэффициент диффузии D_m будем считать постоянным. Начальные и граничные условия задачи:

$$C_K(x, t=0) = f(x);$$

$$J_K(x=0, l) = 0.$$

Второе условие может быть переписано следующим образом:

$$\left. \frac{\partial C_K}{\partial x} \right|_{x=0}^{x=l} = 0.$$

В самом деле, последнее равенство означает, что диффундирующее вещество полностью поглощается в образце. Следовательно, при $x=0$ и $x=l$ поток равен 0.

Поскольку коэффициент D_m является постоянным, для решения уравнения имеет смысл применить метод разделения переменных. С этой целью представим решение в виде $C_K = T(t) \bar{X}(x)$ и подставим его в уравнение (1.47). Тогда получим:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\bar{X}} \frac{d^2 \bar{X}}{dx^2} = \text{const.} \quad (1.56)$$

Если постоянная равна $-\lambda_n^2$, то

$$T = \exp(-\lambda_n^2 D_m t);$$

$$\bar{X} = A_n \sin(\lambda_n x) + B_n \cos(\lambda_n x)$$

и

$$\frac{d\bar{X}}{dx} = A_n \lambda_n \cos(\lambda_n x) - B_n \lambda_n \sin(\lambda_n x).$$

Далее:

$$\frac{\partial C_K}{\partial x} = 0, \text{ если } \frac{d\bar{X}}{dx} = 0,$$

так что, подставляя $x=0$, получаем $A_n=0$. Чтобы удовлетворить граничному условию в точке $x=l$, следует положить $\lambda_n = n\pi/l$. Таким образом,

$$C_K = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 D_m t\right]. \quad (1.57)$$

Используем теперь начальное условие $C_K(x, t=0) = f(x)$. Имеем:

$$\int_0^l f(x) \cos\left(\frac{m\pi x}{l}\right) dx = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \int_0^l \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \cos\left(\frac{m\pi x}{l}\right) dx,$$

откуда в силу свойства ортогональности косинусов

$$B_m = \frac{\int_0^l f(x) \cos\left(\frac{m\pi x}{l}\right) dx}{\int_0^l \cos^2\left(\frac{m\pi x}{l}\right) dx} = \frac{2}{l} \int_0^l f(x) \cos\left(\frac{m\pi x}{l}\right) dx. \quad (1.58)$$

Подставив (1.58) в (1.57), найдем искомое решение дифференциального уравнения:

$$C_K = \frac{2}{l} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\int_0^l f(x) \cos \left(\frac{n\pi x}{l} \right) dx \right] \cos \left(\frac{n\pi x}{l} \right) \exp \left[- \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 D_m t \right]. \quad (1.59)$$

При использовании выражения (1.59) для обработки диффузионного эксперимента приходится учитывать довольно большое число слагаемых, поскольку ряды в этом выражении сходятся сравнительно медленно. Кроме того, определение с его помощью коэффициента диффузии на базе экспериментальных данных представляет собой трудную задачу. В этом отношении для определения величин D_K^* и α непригодны и выражения (1.27) и (1.28). Чтобы по экспериментальной информации было легко определить коэффициенты D_K^* , α или D_m , решения дифференциального уравнения диффузии, получаемые в замкнутом аналитическом виде, должны содержать только элементарные или табулированные функции. Поэтому обычно стараются избежать экспериментальных условий, математические модели которых приводят к выражениям типа (1.27) и (1.28) при $\alpha \neq 0$ или же к выражению, подобному (1.59). Естественно, что исследователь предпочитает ставить эксперимент таким образом, чтобы можно было воспользоваться выражениями типа (1.29), (1.34), (1.42), (1.43) или (1.52). Последнее, однако, далеко не всегда представляется возможным.

Прежде чем закончить описание математических моделей диффузии в непрерывной среде, следует вкратце остановиться на диффузии в гетерогенных и многофазных системах. Подобные задачи возникают как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях. В однофазных системах уравнение баланса (1.7) выполняется всегда, по крайней мере в неподвижной лабораторной системе отсчета. Однако в условиях фазового роста и перемещения поверхности раздела фаз уравнение (1.7) оказывается непригодным и должно быть заменено аналогичным уравнением, записанным для движущейся системы координат. Последнее уравнение будет выполняться в каждой области гомогенности. Необходимо также задать условия сопряжения на поверхностях раздела, связывающие между собой концентрации одного и того же компонента в двух смежных фазах. Согласно второму закону термодинамики одним из таких условий является непрерывность химического потенциала при переходе через поверхность раздела. Часто используется второе условие, а именно непрерывность потока рассматриваемого компонента при переходе через границу фаз. Таким образом, концентрация данного компонента K и ее градиент не должны быть одновременно непрерывными при переходе через поверхности раздела в гетерогенных системах. Прекрасным примером подобной диффузионной задачи может служить задача об окислении металла с образованием двух или большего числа окислов с составами, отвечающими различным стехиометрическим соотношениям.

Симметрия кристаллической решетки образца, исследуемого в диффузионном эксперименте, накладывает ограничения на компоненты тензора коэффициентов диффузии. Можно показать, что эти ограничения подчиняются принципу Неймана. Обозначим оси координат через x_1 , x_2 и x_3 . Тогда выражение для потока компонента K при отсутствии внешнего поля будет иметь следующий вид:

$$J_i = - \sum_{j=1}^3 D_{ij} \frac{\partial C_K}{\partial x_j}, \quad (1.60)$$

где индекс i относится к потоку в направлении оси x_i .

Принцип Неймана утверждает, что если преобразование координат входит в группу преобразований симметрии рассматриваемого кристалла, то тензор коэффициентов диффузии остается при таком преобразовании инвариантным. В общем случае координаты тензора коэффициентов диффузии при переходе от старой системы координат x_i к новой системе координат $\bar{x}_i$ преобразуются следующим образом. Пусть D'_{ij} — компоненты тензора в новых координатах $\bar{x}_i$. Тогда

$$D'_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \frac{\partial \bar{x}_i}{\partial x_k} \frac{\partial x_l}{\partial \bar{x}_j} D_{kl} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 a_{ik} a_{jl} D_{kl}, \quad (1.61)$$

где $\partial \bar{x}_i / \partial x_k = a_{ik}$ — направляющие косинусы преобразования.

Принцип Неймана гарантирует, что если коэффициенты a_{ik} определяют операцию симметрии для данной решетки, то $D'_{ij} = D_{ij}$.

Приведем примеры таких вращений для следующих трех случаев:

1. Поворотная ось второго порядка совпадает с осью x_1 , матрица (a) с элементами a_{ij} имеет вид:

$$(a) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix};$$

2. Поворотная ось третьего порядка совпадает с осью x_1 :

$$(a) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix};$$

3. Ось симметрии четвертого порядка совпадает с осью вращения x_1 :

$$(a) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}.$$

Таким образом, в кубическом кристалле матрица тензора коэффициентов диффузии записывается в виде

$$(D) = \begin{bmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{11} \end{bmatrix};$$

в гексагональном кристалле — в виде

$$(D) = \begin{bmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{bmatrix}$$

и т. д.

Для иллюстрации процедуры, выполняемой при таком исследовании, рассмотрим простое преобразование компонент тензора в двумерном случае [трехмерный случай описывается выражением (1.61)]:

$$D'_{ij} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 a_{ik} a_{jl} D_{kl}, \quad (1.62)$$

или, раскрывая суммы, получим:

$$D'_{11} = a_{11}a_{11}D_{11} + a_{11}a_{12}D_{12} + a_{12}a_{11}D_{21} + a_{12}a_{12}D_{22}; \quad (1.63a)$$

$$D'_{12} = a_{11}a_{21}D_{11} + a_{11}a_{22}D_{12} + a_{12}a_{21}D_{21} + a_{12}a_{22}D_{22}; \quad (1.63б)$$

$$D'_{21} = a_{21}a_{11}D_{11} + a_{21}a_{12}D_{12} + a_{22}a_{11}D_{21} + a_{22}a_{12}D_{22}; \quad (1.63в)$$

$$D'_{22} = a_{21}a_{21}D_{11} + a_{21}a_{22}D_{12} + a_{22}a_{21}D_{21} + a_{22}a_{22}D_{22}. \quad (1.63г)$$

Возьмем теперь для примера двумерную гексагональную решетку и рассмотрим в ней операции зеркальной симметрии и вращения вокруг оси третьего порядка:

$$(a) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad (1.64)$$

$$(a) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}. \quad (1.65)$$

Применяя (1.64) к выражениям (1.63а)—(1.63г), получаем, что $D'_{11} = D_{11}$, $D'_{12} = -D_{12}$, $D'_{21} = -D_{21}$ и $D'_{22} = D_{22}$. Поскольку (1.64) представляет собой преобразование симметрии для гексагональной решетки, то из принципа Неймана следует $D'_{ij} = D_{ij}$, что в сочетании с полученными равенствами немедленно дает $D_{12} = D_{21} = 0$. Применяя к тем же выражениям (1.63а) — (1.63г) преобразование (1.65), приходим к соотношениям

$$\begin{aligned} D'_{11} &= \frac{1}{4} D_{11} + \frac{3}{4} D_{22}; \\ D'_{22} &= \frac{3}{4} D_{11} + \frac{1}{4} D_{22}. \end{aligned} \quad (1.66)$$

Наконец, так как $D'_{ij} = D_{ij}$, из выражений (1.66) следует, что в двумерной гексагональной решетке $D_{11} = D_{22}$. Таким образом, для данной решетки имеем:

$$(D) = \begin{bmatrix} D_{11} & 0 \\ 0 & D_{11} \end{bmatrix}. \quad (1.67)$$

Следовательно, при соответствующем выборе кристаллографической оси в диффузионных экспериментах на монокристаллах коэффициент диффузии можно рассматривать просто как константу. Это означает, что во многих экспериментальных работах применение принципа Неймана позволит свести исследование тензора коэффициентов диффузии к определению одной скалярной величины. Так, например, в кубическом кристалле коэффициент диффузии не зависит от ориентации: в направлении $\langle 111 \rangle$ получается тот же коэффициент диффузии, что и в направлении $\langle 100 \rangle$. Эти соображения понадобятся нам в гл. 3 при анализе корреляционного множителя.

С другой стороны, при диффузионных исследованиях в кристаллических структурах, в которых коэффициент диффузии не является изотропным, следует подходить с большой осторожностью к вопросу об ориентации направления диффузии относительно главных кристаллографических осей. Если, к примеру, в гексагональном монокристалле градиент концентрации составляет угол θ с осью c , то коэффициент диффузии определяется выражением

$$D(\theta) = D_{11} \sin^2 \theta + D_{33} \cos^2 \theta. \quad (1.68)$$

Аналогичное выражение должно быть справедливо и для тетрагонального кристалла, в котором компонента коэффициента диффузии вдоль оси c также равна D_{33} .

КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ

Для того чтобы вычислить коэффициент диффузии примеси в кристалле, необходимо уметь определять вклад в кинетическую энергию кристалла атома растворенного вещества и его соседей.

Рассмотрим такой атом, помещенный в кристалл, и предположим, что мы хотим вычислить вклад этого атома во внутреннюю энергию кристалла. Вычисление потенциальной энергии отдельного (не обязательно междоузельного) атома проще всего начать в предположении, что все остальные атомы неподвижны и занимают соответствующие узлы в решетке. Если этот выделенный атом, который пометим индексом i , также покоится в своем узле, то можно рассматривать его виртуальные смещения относительно положения равновесия. Пусть ϕ_i — потенциальная энергия i -го атома, тогда ее можно разложить в ряд по малым смещениям атома δ . С точностью до слагаемых второго порядка такое разложение имеет вид:

$$\phi_i(\delta_x, \delta_y, \delta_z) = \phi_i(0) + \frac{1}{2} F_i (\delta_x^2 + \delta_y^2 + \delta_z^2) + \dots, \quad (2.1)$$

где $\phi_i(0)$ — энергия связи i -го атома в узле. Отметим отсутствие слагаемого, линейного по $\delta_x, \delta_y, \delta_z$: сила, действующая на атом в положении равновесия ($\delta_x = \delta_y = \delta_z = 0$), равна нулю. Если смещения действительно малы, выражение (2.1) достаточно точно описывает энергию.

Из классической механики следует, что при малых смещениях кинетическая энергия частицы будет такой же, как у гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F_i}{m_i}}, \quad (2.2)$$

где m_i — масса атома i .

С другой стороны, квантовая механика утверждает, что энергия этой частицы будет такой же, как у квантового гармонического осциллятора с энергией ϵ_i :

$$\epsilon_i = \phi_i(0) + h\nu_i \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right), \quad (2.3)$$

где $n_x=0, 1, 2, 3, \dots$ и аналогично для n_y, n_z , h — постоянная Планка, а ν — частота, определенная в (2.2). Здесь предполагалось, что ϵ_i — единственный вклад, который атом i вносит в энергию кристалла. Таким образом, любые типы электронных взаимодействий учитываются только как добавки к $\phi_i(0)$ и F_i . При указанном допущении можно вычислить ту долю, которую атом i вносит в свободную энергию кристалла. Для конденсированных фаз при низких давлениях термодинамический потенциал Гиббса и свободная энергия практически равны, и мы используем их взаимозаменяемость, когда это будет удобно. При повышенных давлениях атомный объем атома i меняется. Изменяется также энергия связи $\phi_i(0)$ и силовая константа F_i . Таким образом, при повышении давления обе величины ν_i и $\phi_i(0)$ становятся чувствительными к изменению атомного объема. В связи с этим положение атома i в кристалле, а также то, является ли он междоузельным или замещающим атомом, изолирован ли он от атомов такого же сорта или окружен ими, все это будет влиять на энергию $\phi_i(0)$ и на ν_i , т. е. взаимное расположение частиц в кристалле будет влиять на энергию.

В данном состоянии атом i будет давать вклад в потенциальную и кинетическую свободную энергию кристалла за счет величины A_i . Выражения для A_i , полученные методами статистической механики, имеют следующий вид:

$$A_i = -kT \ln \left\{ \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \exp - \frac{\epsilon_i}{kT} \right\}; \quad (2.4a)$$

$$A_i = \phi_i(0) - 3kT \ln g(\nu_i), \quad (2.4b)$$

где

$$g(\nu_i) = \frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}}. \quad (2.5)$$

Так как мы обсуждаем диффузию и частоты атомных скачков, нас в основном интересуют свойства кристалла при высоких температурах. При таких температурах атом i дает вклад E_i во внутреннюю энергию и вклад S_i в колебательную энтропию. Эти величины могут быть найдены из выражений для A_i следующим образом: необходимо подставить (2.5) в (2.4) и перейти к пределу при $T \gg h\nu_i/k$. Тогда выражение (2.4) переходит в

$$A_i = \phi_i(0) + \frac{3}{2} h\nu_i + 3kT \ln \frac{h\nu_i}{kT}. \quad (2.6)$$

Теперь, так как

$$E_i = - \frac{\partial \left(\frac{A_i}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \bigg|_{\nu_i},$$

находим:

$$E_i = \phi_i(0) + \frac{3}{2} h\nu_i + 3kT \quad (2.7a)$$

и

$$S_i = 3k \left(1 - \ln \frac{h\nu_i}{kT} \right). \quad (2.7b)$$

Выражение (2.7a) непосредственно приводит к хорошо известному закону Дюлонга и Пти, согласно которому вклад атома в теплоемкость равен $3k$; энергия и энтропия всего кристалла представляют собой сумму вкладов от каждого атома. Для однокомпонентной системы легко найти внутреннюю энергию E и энтропию S :

$$E = \sum_i E_i; \quad (2.8a)$$

$$S = \sum_i S_i. \quad (2.8b)$$

Многокомпонентные системы соотношениями (2.8) описываются слишком упрощенно, поскольку в них не учтены конфигурационные эффекты. Однако при вычислениях, подобных использованному в (2.8), следует провести анализ нормальных мод колебаний ν_i . Хорошо известным анализом такого типа является аппроксимация Дебая, согласно которой распределение частот колебаний исследуется посредством континуального приближения. Можно считать ν_i в уравнении (2.7) для чистого кристалла максимальной частотой, соответствующей минимальной длине волны, однако анализ нормальных мод в металлах с примесями дает другие частоты с большими длинами волн*.

В результате вышеприведенных модельных допущений при вычислении кинетической энергии кристалла следует полагать, что каждый атом колеблется около своего положения равновесия с частотой ν , причем ν — максимальная частота колебаний атомов в кристалле. Для чистых металлов это будет так называемая дебаевская частота.

Уравнение (2.2) наводит на мысль, что для междоузельных примесных атомов очень малой массы максимум частоты колебаний мог бы быть больше, чем дебаевская частота растворителя. Можно представить себе, что по истечении некоторого времени атом пытается выскочить из своего узла. Время от времени волны, способствующие сложным колебаниям, могут накладываться так, что возможен скачок атома в пустой сосед-

* Более подробно затронутые здесь вопросы изложены в книге А. А. Смирнова «Молекулярно-кинетическая теория металлов». — *Прим. пер.*

ний эквивалентный узел*. Число успешных скачков компонента K за секунду — частота скачков Γ_K . Эта частота будет произведением максимального числа попыток скачков атома за секунду ν_K на вероятность того, что попытка окончится успешно, P_K . Отсюда

$$\Gamma_K = \nu_K P_K. \quad (2.9)$$

Обычно атом принуждается к равновесному положению, соответствующему минимуму потенциальной энергии. Такие равновесные положения разделены энергетическими барьерами. Поэтому, чтобы попытка скачка оказалась успешной, атом должен преодолеть барьер. Множитель P_K — вероятность того, что атом достигнет соответствующей флюктуации по энергии. Такую флюктуацию можно представить себе несколькими способами. Атом мог сам достичь энергии, необходимой для преодоления сил, действующих со стороны его соседей, и перехода в смежный узел. Аналогично соседние атомы могли накопить энергию, достаточную, чтобы уйти с пути перескакивающей частицы, предоставляя ей свободу перемещения. По-видимому, в действительности осуществляется некоторое наложение обоих процессов. Поэтому можно рассматривать флюктуацию кинетической энергии диффундирующего атома и атомов, окружающих его.

В процессе этого движения потенциальная энергия вовлеченных в него частиц меняется так, что разложение (2.1) больше неприменимо. Какая-то другая функция должна заменить приближение, использованное в (2.1). Если провести разложение в ряд аналогично тому, как это сделано в выражении (2.1), для той части траектории атома, где достигается максимум энергии, то можно ожидать изменения $\phi_i(0)$ и F_i для каждого из атомов, участвующих в прыжке, т. е. перемещающегося атома и его соседей. Вклад каждого из этих атомов в свободную энергию будет изменяться на величину ΔA_i [см. формулу (2.6)]:

$$\Delta A_i = \Delta \phi_i(0) + \frac{3}{2} h \Delta \nu_i + 3kT \ln \frac{\nu_{if}}{\nu_{io}}, \quad (2.10)$$

где ν_{if} и ν_{io} — частоты, соответствующие активированному и исходному состояниям.

Можно просуммировать выражение (2.10) по всем атомам, которые принимают участие во флюктуации, приводящей к прыжку. В результате получим ΔG_K — гиббсовский термодинамический потенциал активации для атома компонента K :

$$\Delta G_K = \sum_i \Delta A_i + \Delta(PV)_i. \quad (2.11)$$

* Соседняя эквивалентная позиция определяется механизмом диффузии. В случае междоузельного механизма ею является ближайшее пустое междоузелье, при вакансионном механизме — ближайший вакантный узел. — Прим. авт.

Если изменения давления и объема также включены в уравнение, как показано в (2.11), то ΔG_K следует интерпретировать как изменение термодинамического потенциала Гиббса. Статистическая механика дает нам вероятность того, что флуктуация термодинамического потенциала равна ΔG_K . Эта вероятность определяется по формуле

$$P_K = \exp\left(-\frac{\Delta G_K}{kT}\right). \quad (2.12)$$

С учетом выражений (2.9) и (2.12) частота прыжков атома компонента K будет равна:

$$\Gamma_K = \nu_K \exp\left(-\frac{\Delta G_K}{kT}\right). \quad (2.13)$$

ГРАДИЕНТ ЧАСТОТЫ СКАЧКОВ

На основании выражения (2.13) можно полагать, что частота скачка независима от направления. Это, однако, может не быть верным, потому что мы имеем дело с термодинамической величиной в экспоненте. Член $\Delta G_K/kT$ является термодинамической функцией, которая зависит от интенсивных термодинамических переменных: давления, температуры и концентрации. Если любая из этих трех переменных зависит от положения в кристалле, например от координаты оси X , тогда, вероятно, $\Delta G_K/kT$ также зависит от X . Если проекция на ось X перемещения атома при прыжке между двумя соседними узлами есть b и предполагается, что вершина энергетического барьера достигается в середине траектории атома $-b/2$, тогда для прыжка в направлении $+X$ имеем:

$$\Gamma_{+K} = \Gamma_K(x=0) + \frac{b}{2} \frac{\partial \Gamma_K}{\partial x} = \Gamma_K(x=0) \{1 + \delta_K\}, \quad (2.14)$$

где

$$\delta_K = \frac{b}{2\Gamma_K(x=0)} \frac{\partial \Gamma_K}{\partial x} = -\frac{b\partial \Delta G_K/kT}{2\partial x}.$$

Этот член ожидается всякий раз, когда градиент давления, температуры или концентрации может привести к появлению $\delta_K \neq 0$.

Прыжок в отрицательном направлении по X будет зависеть от градиента следующим образом:

$$\Gamma_{-K} = \Gamma_K(x=0) - \frac{b}{2} \frac{\partial \Gamma_K}{\partial x} = \Gamma_K(x=0) \{1 - \delta_K\}. \quad (2.15)$$

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ПОЛЯ НА ЧАСТОТУ СКАЧКОВ

Внешние поля могут изменять характеристики прыжка движущегося атома независимо от причин, рассмотрение которых привело к выражениям (2.14) и (2.15). Это изменение приводит к появлению члена, содержащего скорость (см. формулу (1.6)). С другой стороны, член, содержащий градиент частоты скачка, обсуждавшийся в предыдущем параграфе, приводит к появлению градиента коэффициента диффузии в уравнении (1.9). Связанные с этими соображениями вопросы рассмотрены более подробно в этом и следующем параграфе.

Градиент коэффициента химической активности, градиент электрического поля, градиент температуры и другие факторы действуют на перескакивающий атом подобно силе, изменяющей скорость прыжка в направлении внешнего поля. Эта сила независимо от характера воздействующего поля вызывает изменение частоты скачка в направлении $+X$, которая связана с приращением, изменением энергии $\Delta H = (b/2)F$. Поскольку сила F коллинеарна оси X , $b/2$ — проекция расстояния между основным и активированным состояниями на ось X , в пределах которого сила действует на атом. Воздействие указанной силы должно изменять вероятность прыжка следующим образом:

$$\begin{aligned}\Gamma_{+K} &= \Gamma_K(F=0) \exp \left\{ \frac{bF}{2kT} \right\} = \Gamma_K(F=0) \left\{ 1 + \frac{bF}{2kT} \right\} = \\ &= \Gamma_K(F=0) \{ 1 + \epsilon_K \}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Прыжки в направлении, противоположном действию поля, сила замедляет аналогичным образом:

$$\Gamma_{-K} = \Gamma_K(F=0) \{ 1 - \epsilon_K \}. \quad (2.17)$$

Обычно, когда какое-то поле действует на диффундирующий атом, его влияние сказывается двояким образом: один эффект обусловлен градиентом частоты скачка и описывается выражением (2.14), другой — реакцией на внешнее поле (2.16). При наличии градиента давления, химической активности или температуры такая ситуация описывается выражениями

$$\begin{aligned}\Gamma_{+K} &= \Gamma_K \{ 1 + \delta_K + \epsilon_K \}; \\ \Gamma_{-K} &= \Gamma_K \{ 1 - \delta_K - \epsilon_K \}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Электрическое поле, например, не влияет на коэффициент диффузии в заметной степени, и, следовательно, для него

$$\delta_K = 0. \quad (2.19)$$

Однако оно изменяет частоту скачка аналогично тому, как это описано в (2.16). Поэтому

$$\epsilon_K = \frac{Eqb}{2kT}, \quad (2.20)$$

где E — напряженность поля; q — эффективный ионный заряд диффундирующего атома; $b/2$ — проекция на ось X расстояния до активированного состояния. Тогда, поскольку $\delta_K=0$, (2.18) принимает вид:

$$\Gamma_{\pm K} = \Gamma_{0K} \{1 \pm \epsilon_K\}, \quad (2.21)$$

где ϵ_K определяется по формуле (2.20); индекс 0 означает отсутствие любого из полей.

Однако при наличии градиента температуры в выражения (2.18) будут входить оба члена:

$$\delta_K = \frac{b}{2} \frac{\partial \Delta G_K / kT}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}; \quad (2.22a)$$

$$\epsilon_K = - \frac{b}{2} \frac{q_K^*}{kT^2} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2.226)$$

где q_K^* — теплота переноса компонента K , т. е. количество энергии, которое переносит диффундирующий атом, когда он перемещается на расстояние b в направлении поля (градиента температуры). Эта энергия дает вклад в количество тепла, переносимого при неоднородном распределении температуры.

Поскольку δ и ϵ отличны от нуля, это вызовет изменение частоты скачка, определяемое по формуле (2.18):

$$\Gamma_{\pm K} = \Gamma_{0K} \{1 \pm \delta_K \pm \epsilon_K\}, \quad (2.23)$$

где δ и ϵ находим с помощью выражений (2.22a) и (2.226) соответственно.

Следовательно, при наличии градиентов концентрации, температуры и давления поле оказывает влияние на частоту скачка. Причем этот эффект описывается выражением, аналогичным (2.23). В случае градиентов электрического поля, гравитационного поля и т. д. члены типа δ_K , определенные в (2.14), отсутствуют. Тогда частота изменяется до известной степени аналогично (2.21).

МЕХАНИЗМЫ ДИФфуЗИИ

Механизм диффузии в большой степени обусловлен ближайшим окружением атома. Нетрудно описать диффузию и термодинамические свойства (внутренняя энергия и уравнение состояния) в газе, если предположить, что каждый из атомов движется с определенной скоростью в некотором направлении до столкновения. Такая последовательность событий определяет среднюю кинетическую энергию и среднюю длину свободного пробега атома. Построение кинетической теории диффузии и теории термодинамических свойств в жидкостях и аморфных телах осложняется тем, что пока не существует достаточно удовлетворительных моделей указанных состояний вещества.

В теории диффузии жидкость трактуют или как плотный газ, или как почти твердое тело. Ни одна из трактовок не является полностью удовлетворительной для диффузии, однако термодинамические свойства лучше описываются, если использовать статистическую механику плотного газа. Диффузия, вероятно, должна трактоваться подобным же образом.

Для твердых тел механизм диффузии зависит от расположения рассматриваемого атома примеси относительно атомов растворителя. В растворах внедрения атом примеси находится большей частью в междоузлиях, хотя он может иногда аннигилировать с вакансией. Таким образом, одним из диффузионных механизмов следует считать междоузельный механизм, при котором атом из одного междоузлия перемещается в соседнее пустое междоузлие. На рис. 2.1 этот процесс проиллюстрирован для ГЦК решетки. В этом случае подрешетка междоузлий также ГЦК типа. Движение газов в металлах, например водорода в железе, служит примером системы, где, как полагают, осуществляется междоузельный механизм.

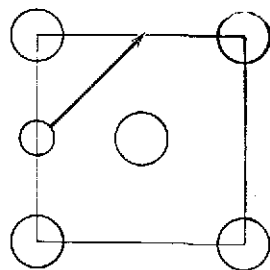


Рис. 2.1. Междоузельный механизм диффузии в ГЦК решетке; проекция элементарной ячейки на плоскость (100).

Движение атомов примеси в растворах замещения является более сложным, потому что в большинстве случаев атом примеси занимает узел решетки до и после прыжка. Возможно простейший случай такой диффузии — это так называемый кольцевой механизм, когда группа атомов одновременно перескакивает в соседние узлы. Причем конфигурация этой группы представляет собой кольцо, как показано на рис. 2.2, где приведены двух- и четырехатомные кольца в ГЦК кристаллической системе. Двухатомный кольцевой механизм (иногда его называют обменный механизм) для любого из плотноупакованных кристаллов, ГЦК или гексагональных плотноупакованных (ГПУ) всерьез не рассматривают из-за очень больших искажений решетки, которые связаны с ним. Такие искажения потребовали бы концентрации большого количества энергии в малой области, что представляет собой редкое событие. Многоатомный кольцевой механизм не имеет этого недостатка; однако одновременное движение большого числа атомов, по-видимому, также маловероятное событие. Здесь препятствием является значение энтропии, а не энергии.

Вполне возможно, что при движении атомов примеси в растворах замещения преобладает вакансионный механизм. В основе этого механизма лежит тот факт, что при любой температуре выше абсолютного нуля определенная часть узлов решетки пуста. Таким образом, имеется малая, но конечная ве-

роятность того, что соседний с атомом примеси узел является вакантным. Тогда атом примеси может переместиться, перескочив в вакантный узел решетки. Эта идея проиллюстрирована на рис. 2.3 опять на примере ГЦК решетки. На рисунке показан также дивакансионный механизм. Для большинства металлов при температурах, близких к точке плавления, доля вакантных узлов становится существенно больше той, когда можно пренебречь возможностью расположения двух вакансий в соседних узлах. Это тем более справедливо, поскольку вакансии имеют тенденцию к объединению. Например в ГЦК структурах имеются 24 разорванные связи вокруг двух изолированных вакансий, но только 18 вокруг дивакансии. Вследствие этого: во-

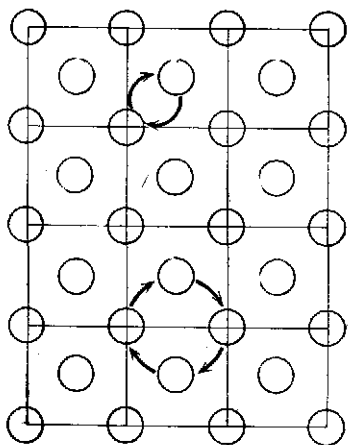


Рис. 2.2. Двух- и четырехатомный кольцевой механизм в ГЦК решетке.

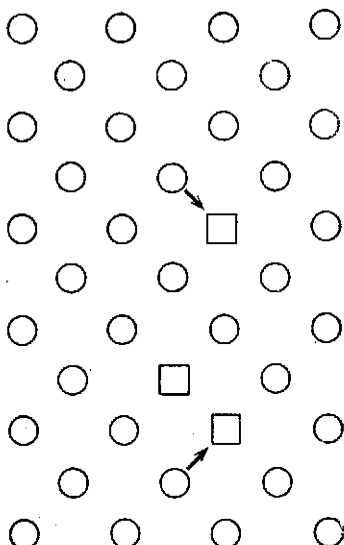


Рис. 2.3. Вакансионный и дивакансионный механизм диффузии в ГЦК решетке. Показана диссоциация дивакансий.

первых, вакансии стремятся к объединению, во-вторых, они прыгают с большей скоростью благодаря увеличению искажений решетки в окрестности вакансионной пары. Подробное обсуждение вакансионного механизма приведено в гл. 3 и 4. С дивакансиями дело обстоит сложнее, и они обсуждаются в гл. 5 и 6.

Другие механизмы, которые существенны в растворах замещения, — это междоузельный механизм вытеснения и краудинный. При механизме вытеснения атом, который обычно находится в узле, движется следующим образом: вначале он некоторым способом попадает в междоузлие, затем двигается по ре-

шетке с небольшими искажениями, выталкивая соседний атом из узла в междоузлие и занимая освободившийся узел. Полагают, что механизм вытеснения имеет место в некоторых солях, например AgBr . Краудион — это дополнительный ион, смещающий своих соседей вдоль одного из направлений плотной упаковки в решетке. Краудион движется посредством смещения избыточного атома вдоль направления плотной упаковки. Краудионный механизм, по-видимому, имеет место при отжиге после радиационных повреждений (поток частиц высокой энергии мог бы создать краудионные дефекты).

Далее в этой главе будет рассмотрена диффузия посредством междоузельного механизма. При диффузии в растворах замещения существенное значение имеют кристаллические дефекты, такие, как дислокации и границы зерен, особенно при низких температурах. Обсуждение этих вопросов проводится в гл. 7.

ДИФфуЗИОННЫЙ ПОТОК ВНЕДРЕННЫХ АТОМОВ. МЕТОД СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ

Рассмотрим три соседние плоскости, в которых могут находиться внедренные атомы примеси. Эти плоскости перпендикулярны полю, направленному по оси X , и кристалл ориентирован таким образом, что внедренные атомы могут перескакивать только в соседние плоскости. В этом случае, если b — расстояние между соседними плоскостями, то проекция скачка междоузельного атома на ось X также равна b . Следовательно для октаэдрических позиций в ГЦК и ОЦК кристаллах это плоскости типа (100) , а поле приложено в направлении $\langle 100 \rangle$. Далее, поле, тип которого пока не указывается, может вызывать градиент частоты прыжка, так же как дрейфовую скорость, в соответствии с изложенным в предыдущих двух параграфах.

Чтобы вычислить диффузионный поток внедренных атомов компонента K , рассмотрим число их N_i на единице площади в плоскости i ; $i=1, 2$ или 3 , как указано выше. Любой из этих атомов может перескочить в соседнюю плоскость с частотой Γ_{ijk} . Это выражение представляет собой частоту прыжков компонента K из плоскости i в плоскость j ; $i, j=1, 2$ или 3 . За диффузионный поток через плоскость 2 примем половину разности интенсивностей, с которыми атомы прибывают и покидают плоскость 2 в положительном и отрицательном по X направлениях. Таким образом,

$$J_K = \frac{1}{2} \{N_1 \Gamma_{12K} + N_2 \Gamma_{23K} - N_2 \Gamma_{21K} - N_3 \Gamma_{32K}\}. \quad (2.24)$$

Локальная концентрация компонента K в плоскости i $C_{iK} = N_i/b$. Концентрации в соседних плоскостях связаны между

собой с точностью до членов первого порядка относительно малых величин разложением в ряд. Отсюда имеем:

$$C_{3K} = C_{2K} + b \partial C_K / \partial x; \quad (2.25)$$

$$C_{1K} = C_{2K} - b \partial C_K / \partial x.$$

Подстановка соотношений (2.25) в (2.24) дает:

$$\begin{aligned} J_K &= \frac{b^2}{2} \left\{ \frac{N_1 - N_2}{b^2} \frac{\Gamma_{12K} + \Gamma_{21K}}{2} + \left[\frac{N_1 + N_2}{2b} \right] \frac{\Gamma_{12K} - \Gamma_{21K}}{b} + \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{N_2 - N_3}{b^2} \right] \frac{\Gamma_{23K} + \Gamma_{32K}}{2} + \left[\frac{N_2 + N_3}{2b} \right] \frac{\Gamma_{23K} - \Gamma_{32K}}{b} \right\}; \\ J_K &= \frac{b^2}{2} \left\{ - \frac{\partial C_K}{\partial x} \frac{\Gamma_{12K} + \Gamma_{21K}}{2} + \left(C_{2K} - \frac{b}{2} \frac{\partial C_K}{\partial x} \right) \frac{\Gamma_{12K} - \Gamma_{21K}}{b} + \right. \\ &\quad \left. + \left(- \frac{\partial C_K}{\partial x} \right) \frac{\Gamma_{23K} + \Gamma_{32K}}{2} + \left(C_{2K} + \frac{b}{2} \frac{\partial C_K}{\partial x} \right) \frac{\Gamma_{23K} - \Gamma_{32K}}{b} \right\}. \quad (2.26) \end{aligned}$$

Частоты прыжков также связаны между собой. Обозначим вероятность прыжка в единицу времени из плоскости 2 как Γ_K^1 :

$$\Gamma_K^1 = \frac{\Gamma_{23K} + \Gamma_{21K}}{2}. \quad (2.27)$$

Учитывая это, можно принять

$$\Gamma_{12K} = \Gamma_{23K} - b \frac{\partial \Gamma_K^1}{\partial x}$$

и

$$\Gamma_{32K} = \Gamma_{21K} + \frac{\partial \Gamma_K^1}{\partial x}. \quad (2.28)$$

Кроме того, удобно обозначить

$$\delta \Gamma_K^1 = \Gamma_{23K} - \Gamma_{21K}, \quad (2.29)$$

что одновременно отражает влияние силы и градиента коэффициента диффузии. Следовательно, в (2.29) предполагается, что соотношение (2.23) применимо. Подставляя (2.27) — (2.29) в уравнение (2.26), находим:

$$\begin{aligned} J_K &= \frac{b^2}{2} \left\{ - \frac{\partial C_K}{\partial x} \left(\Gamma_K^1 - \frac{b}{2} \frac{\partial \Gamma_K^1}{\partial x} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \left(C_{2K} - \frac{b}{2} \frac{\partial C_K}{\partial x} \right) \left(\frac{\delta \Gamma_K^1}{b} - \frac{\partial \Gamma_K^1}{\partial x} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \left(- \frac{\partial C_K}{\partial x} \right) \left(\Gamma_K^1 + \frac{b}{2} \frac{\partial \Gamma_K^1}{\partial x} \right) + \right. \end{aligned}$$

$$+ \left(C_{2K} + \frac{b}{2} \frac{\partial C_K}{\partial x} \right) \left(\frac{\delta \Gamma_K^1}{b} - \frac{\partial \Gamma_K^1}{\partial x} \right) \Bigg) = \\ = \frac{b^2}{2} \left\{ -2\Gamma_K^1 \frac{\partial C_K}{\partial x} - 2C_K \frac{\partial \Gamma_K^1}{\partial x} + 2C_K \frac{\delta \Gamma_K^1}{b} + \dots \right\}. \quad (2.30)$$

В фигурных скобках уравнения (2.30) члены порядка b опущены, поскольку они пренебрежимо малы. Следовательно, с точностью до первого порядка и для далекодействующих сил имеем:

$$J_K = -b^2 \frac{\partial C_K \Gamma_K^1}{\partial x} + C_K b \delta \Gamma_K^1 = - \frac{\partial C_K D_K^*}{\partial x} + C_K V_K^1 = \\ = - \frac{b^2}{2} \frac{\partial C_K \Gamma_{0K}}{\partial x} + C_K V_K^1, \quad (2.31)$$

где $D_K^* = \frac{b^2}{2} \Gamma_{0K}$; $\Gamma_{0K} = 2\Gamma_K^1$ и $V_K^1 = b\delta\Gamma_K^1$.

Уравнение (2.31) можно непосредственно сравнить с (1.9). При таком сравнении удобно подставить в (2.31) выражение (2.23) или (2.14), чтобы вычислить градиент коэффициента диффузии. После объединения выражений (2.31), (2.23) и (2.14) член, содержащий градиент коэффициента диффузии, сокращается, поскольку он входит и в $\partial D_K^*/\partial x$, и в V_K^1 . Следовательно, можно переписать (2.31), используя $V_{FK} = V_K^1 + \partial D_K^*/\partial x$. Тогда

$$J_K = -D_K^* \frac{\partial C_K}{\partial x} + C_K V_{FK},$$

что совпадает с (1.6). Члены в V_K^1 , которые включают δ_K из формулы (2.14), в уравнении (1.6) не представлены: градиент коэффициента диффузии в поток не входит.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДИФфуЗИИ В ТРОЙНЫХ ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННЫХ КУБИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Рассмотрим две смежные (100) плоскости в трехмерном ГЦК кристалле, ориентированные так, что они перпендикулярны внешнему полю, или градиенту температуры, или градиенту электрического потенциала. Предполагается, что концентрация примесных атомов, располагающихся в узлах решетки, мала и они неподвижны, а вакансии не учитываются. Концентрация междоузельных атомов, занимающих октаэдрические позиции, также мала. Направление диффузии параллельно внешнему полю; градиенты концентраций обеих примесей направлены по X . Выражение для потока сравнивается с ранее полученным в пре-

дыдушем параграфе: в предельных случаях оба выражения эквивалентны.

Можно обозначить эти плоскости как 1 и 2, а число внедренных атомов на единицу площади указанных плоскостей как N_i , $i=1, 2$. Расстояние между плоскостями равно b , этой же величине равна проекция вектора перемещения внедренного атома при скачке на ось X , что составляет половину от размера элементарной ячейки. Кроме того, пусть Γ_{ij} ($i, j=1, 2$) — частота скачков внедренных атомов из плоскости i в плоскость j .

В результате этих определений находим, что поток междоузельных атомов равен:

$$J = N_1\Gamma_{12} - N_2\Gamma_{21} = (N_1 - N_2) \frac{\Gamma_{12} + \Gamma_{21}}{2} + \frac{N_1 + N_2}{2} (\Gamma_{12} - \Gamma_{21}). \quad (2.32)$$

Если концентрацию внедренных атомов в плоскости i записать как $C_i = N_i/b$ и положить C^1 равным среднему от двух концентраций, то уравнение (2.32) может быть переписано в виде

$$J = b^2\Gamma \frac{C_1 - C_2}{b} + bC^1 (\Gamma_{12} - \Gamma_{21}), \quad (2.33)$$

где $\Gamma = (\Gamma_{12} + \Gamma_{21})/2$.

Удобно разделить уравнение (2.33) на число междоузельных позиций в единице объема M' . Тогда, положив $C^1/M' = C_0$, получим:

$$\frac{J}{M'} = -b^2\Gamma \frac{\partial C_0}{\partial x} + bC_0 (\Gamma_{12} - \Gamma_{21}). \quad (2.34)$$

Следовательно, C_0 — локальная доля занятых междоузельных позиций. Здесь подразумевается, что

$$C_1 = M' \left(C_0 - \frac{b}{2} \frac{\partial C_0}{\partial x} \right) \quad (2.35)$$

и

$$C_2 = M' \left(C_0 + \frac{b}{2} \frac{\partial C_0}{\partial x} \right),$$

где C_0 можно связать с псевдоконцентрацией посредине между плоскостями 1 и 2. С этой же точки зрения I_0 могло бы соответствовать средней доле узлов в плоскостях 1 и 2, которые заняты атомами примеси. Доля таких узлов на плоскостях при $\pm(b/2 + nb)$ для $n=0, 1, 2 \dots$ в среднем будет равна:

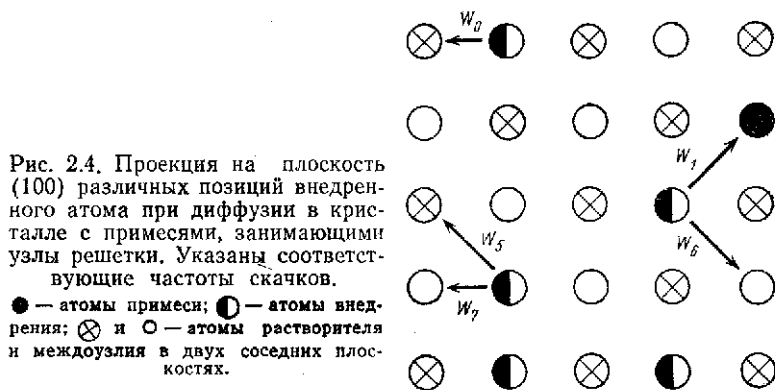
$$I_0 \left[\pm \left(\frac{b}{2} + nb \right) \right] = I_0 \pm \left(\frac{b}{2} + nb \right) \frac{\partial I_0}{\partial x} \quad (2.36a)$$

и

$$C_0 \left[\pm \left(\frac{b}{2} + nb \right) \right] = C_0 \pm \left(\frac{b}{2} + nb \right) \frac{\partial C_0}{\partial x}. \quad (2.36b)$$

Здесь рассматривается ситуация, когда концентрация обеих примесей достаточно мала, так что количество комплексов (пар, триплетов) невелико. Таким образом, при блуждании внедренного атома по кристаллу он будет изредка объединяться с другим и образовывать пару внедренных атомов. Обозначим долю междоузельных позиций, занятых такими парами, через C_p . Далее с частотой такого же порядка блуждающий внедренный ион будет образовывать связанный комплекс с одним из изолированных атомов примеси, располагающихся в узлах. Поэтому I_p определим как долю узлов на одной из подрешеток, которая содержит ионы, относящиеся к парам указанного типа.

Примесные ионы, которые участвуют в образовании, перемещении или диссоциации вышеописанных пар, будут влиять на частоты скачков внедренных атомов. Следовательно, набор частот прыжков внедренных атомов будет определяться таким образом, чтобы отразить это обстоятельство. Это можно сделать



аналогично определению частот скачков вакансии в разбавленном растворе замещения. Пусть W_0 — частота скачков внедренного атома, который изолирован от других внедренных атомов и от атомов примеси, располагающихся в узлах решетки. Через W_1 обозначим частоту таких прыжков атома, когда он остается ближайшим соседом атома примеси другого сорта, располагающегося в узле; W_2 — частоту диссоциации такой пары; W_3 — частоту образования. Значение W_4 равно частоте скачка при распаде связанной пары внедренных атомов, W_5 — частота скачка при образовании связанной пары и W_6 — частота скачка внедренного атома при миграции связанной пары (рис. 2.4).

Если определить C^* как долю междоузельных позиций, в которых находятся изолированные внедренные атомы, то можно описать модель, рассмотренную выше, с помощью двух реакций. Обозначим через I^* долю изолированных атомов примеси, рас-

положенных в узлах решетки, тогда эти реакции имеют вид:

$$C^* + C^* \xrightleftharpoons[L_2]{L_1} C_p; \quad (2.37)$$

$$C^* + I^* \xrightleftharpoons[L_4]{L_3} I_p,$$

что приводит к следующим соотношениям при равновесии:

$$\frac{dI_p}{dt} = L_3 C^* I^* - L_4 I_p = 0; \quad (2.38)$$

$$\frac{dC_p}{dt} = L_1 (C^*)^2 - L_2 C_p = 0.$$

Эти соотношения представляют собой условие микроскопического равновесия. В выражениях (2.38) $L_1 = 7 \cdot 12 W_6$; $L_2 = 7 \cdot 2 W_5$; $L_3 = 6 \cdot 8 W_4$ и $L_4 = 8 W_3$.

Приведенные частоты обуславливают описание равновесия уравнениями

$$C_p = \frac{6W_6}{W_5} (C^*)^2 \quad (2.39)$$

и

$$I_p = \frac{6W_4}{W_3} C^* I^*.$$

Если учесть сохранение массы компонентов

$$C_0 = C^* + I_p + 2C_p; \quad (2.40)$$

$$I_0 = I^* + I_p,$$

то уравнение можно решить относительно C_p и I_p . Поскольку $I_p \ll I_0$ и $C_p \ll C_0$, результат можно аппроксимировать следующим образом:

$$Z_p = \frac{C_p}{12C_0} \approx \frac{W_6}{2W_5} C_0; \quad (2.41)$$

$$Y_p = \frac{I_p}{6C_0} \approx \frac{W_4}{W_3} I_0.$$

Вблизи данного внедренного атома имеется шесть различных узлов решетки, в которых можно обнаружить соседей, образующих пару, принадлежащую к I_p . Поэтому определим Y_p как вероятность того, что при равновесии один из узлов заполнен. Аналогично каждый внедренный атом имеет 12 ближайших междоузельных позиций, в которых связанный с ним другой внедренный атом мог бы находиться. Поэтому Z_p — вероятность того, что данный внедренный атом имеет в одной из соседних междоузельных позиций атом того же сорта.

Можно предположить, что такое равновесие имеет место даже при наличии градиента концентрации; его отсутствие означает, что нарушено микроскопическое равновесие. Если система находится во внешнем поле, то вероятности Z_p и Y_p будут зависеть от ориентации комплекса относительно поля; этой зависимостью здесь пренебрежем. Малость вклада от указанного эффекта в дальнейшем обосновывается. Приближение парных комплексов Лиднарда наводит на мысль, что соответствующие члены привели бы к поправкам второго порядка в выражении для потока.

Чтобы в уравнении (2.33) вычислить Γ_{12} и впоследствии G_{21} , рассмотрим диффундирующий междоузельный атом, расположенный в плоскости 1. Частота скачков этого атома зависит от локальной концентрации примеси и внешнего поля. Вероятность того, что внедренный атом имеет по соседству в первой или второй сфере атомы примеси, располагающиеся в узлах или междоузлиях, должна представлять локальные условия. Например, дальнедействующих сил нет, имеется четыре узла во второй координационной сфере на расстоянии $3b/2$ от положения $x=0$ и диффундирующий атом расположен в $-b/2$. Нетрудно найти вероятность того, что один из них заполнен. Она равна $I_0(3b/2)$. Если один из этих четырех узлов занят атомом примеси, то скачок внедренного атома в направлении к такому узлу осуществлялся бы с частотой W_4 , а частота скачка в любую из трех других позиций равна W_0 . Поэтому в выражение для Γ_{12} входит слагаемое $4I_0(3b/2)(W_4 + 3W_0)$. Внешнее поле к тому же оказывает влияние на частоту скачка: $W_4^\pm = W_4(1 \pm \epsilon_4)$; знак $\pm$ появляется вследствие того, что прыжок может быть параллелен или антипараллелен полю. Если поле параллельно оси X , будем ставить знак плюс. Учет этого обстоятельства видоизменяет вышеприведенное выражение, которое принимает вид:

$$4I_0(3b/2)[W_4(1 + \epsilon_4) + 3W_0(1 + \epsilon_0)] = 4I_0(3b/2)[W_4^+ + 3W_0^+].$$

Рассмотрев все междоузельные позиции в первой и второй координационных сферах, найдем среднюю частоту скачка:

$$\begin{aligned} \Gamma_{12} = & 4I_0\left(\frac{3b}{2}\right)(W_4^+ + 3W_0^+) + 4I_0\left(\frac{b}{2}\right)(3W_4^+ + 5W_0^+) + \\ & + Y_p\left(\frac{b}{2}\right)(4W_1^+) + 4Y_p\left(-\frac{b}{2}\right)(W_1^+ + 3W_3^+) + \\ & + Y_p\left(-\frac{3b}{2}\right)(4W_3^+) + C_0\left(\frac{3b}{2}\right)(4W_6^+) + 4C_0\left(\frac{3b}{2}\right)(2W_6^+ + 2W_0^+) + \\ & + 4C_0\left(\frac{3b}{2}\right)(W_6^+ + 3W_0^+) + 8C_0\left(\frac{b}{2}\right)(W_6^+ + 3W_0^+) + \\ & + 4Z_p\left(\frac{b}{2}\right)(2W_7^+ + 2W_5^+) + 4Z_p\left(-\frac{b}{2}\right)(2W_7^+ + 2W_5^+) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 4Z_p \left(-\frac{3b}{2} \right) (4W_5^+) + 8I_0 \left(-\frac{b}{2} \right) (4W_0^+) + 4I_0 \left(-\frac{3b}{2} \right) (4W_0^+) + \\
& + 4I_0 \left(-\frac{5b}{2} \right) (4W_0^+) + 8C_0 \left(-\frac{b}{2} \right) (4W_0^+) + 8C_0 \left(-\frac{3b}{2} \right) (4W_0^+) + \\
& + 4C_0 \left(-\frac{5b}{2} \right) (4W_0^+) + C_0 \left(-\frac{5b}{2} \right) (4W_0^+) + 4C_0 \left(-\frac{5b}{2} \right) (4W_0^+) + \\
& + 4W_0^+ \left\{ 1 - 4I_0 \left(\frac{3b}{2} \right) - 8I_0 \left(\frac{b}{2} \right) - Y_p \left(\frac{b}{2} \right) - 4Y_p \left(-\frac{b}{2} \right) - \right. \\
& - Y_p \left(-\frac{3b}{2} \right) - 9C_0 \left(\frac{3b}{2} \right) - 8C_0 \left(\frac{b}{2} \right) - 4Z_p \left(\frac{b}{2} \right) - 4Z_p \left(-\frac{b}{2} \right) - \\
& - 4Z_p \left(-\frac{3b}{2} \right) - 8I_0 \left(-\frac{b}{2} \right) - 4I_0 \left(-\frac{3b}{2} \right) - 4I_0 \left(-\frac{5b}{2} \right) - \\
& \left. - 8C_0 \left(-\frac{b}{2} \right) - 8C_0 \left(-\frac{b}{2} \right) - 8C_0 \left(-\frac{3b}{2} \right) - 9C_0 \left(-\frac{5b}{2} \right) \right\}. \quad (2.42)
\end{aligned}$$

Первые члены представляют собой произведение вероятности нахождения атома примеси в первой или второй координационной сфере на частоту прыжка, соответствующую такому расположению примесного атома. Последний член в скобках представляет вероятность прыжка в единицу времени (при условии, что в пределах первой и второй координационных сфер нет атомов примеси), умноженную на вероятность осуществления указанного условия.

Выражение (2.42) может быть существенно упрощено после некоторых алгебраических преобразований и сокращения ряда слагаемых. После упрощения получим:

$$\begin{aligned}
\Gamma_{12} = & 4W_0^+ + 4I_0 \left(\frac{3b}{2} \right) (W_4^+ - W_0^+) + 12I_0 \left(\frac{b}{2} \right) (W_4^+ - W_0^+) + \\
& + Y_p \left(\frac{b}{2} \right) (4W_1^+ - 4W_0^+) + 4Y_p \left(-\frac{b}{2} \right) (W_1^+ + 3W_3^+ - 4W_0^+) + \\
& + Y_p \left(-\frac{3b}{2} \right) (4W_3^+ - 4W_0^+) + C_0 \left(\frac{3b}{2} \right) (16W_6^+ - 16W_0^+) + \\
& + 8C_0 \left(\frac{b}{2} \right) (W_6^+ - W_0^+) + 4Z_p \left(\frac{b}{2} \right) (2W_7^+ + W_5^+ - 4W_0^+) + \\
& + 4Z_p \left(-\frac{b}{2} \right) (2W_7^+ + 2W_5^+ - 4W_0^+) + \\
& + 4Z_p \left(-\frac{3b}{2} \right) (4W_5^+ - 4W_0^+). \quad (2.43)
\end{aligned}$$

Аналогичным образом можно найти Γ_{21} :

$$\Gamma_{21} = 4W_0^- + 4I_0 \left(-\frac{3b}{2} \right) (W_4^- - W_0^-) + 12I_0 \left(-\frac{b}{2} \right) (W_4^- - W_0^-) +$$

$$\begin{aligned}
& + 4Y_p \left(-\frac{b}{2} \right) (W_1 - W_0) + 4Y_p \left(\frac{b}{2} \right) (W_1 + 3W_3 - 4W_0) + \\
& + 4Y_p \left(\frac{3b}{2} \right) (W_3 - W_0) + 16C_0 \left(-\frac{3b}{2} \right) (W_6 - W_0) + \\
& + 8C_0 \left(-\frac{b}{2} \right) (W_6 - W_0) + 4Z_p \left(-\frac{b}{b} \right) (2W_7 + W_5 - 4W_0) + \\
& + 8Z_p \left(\frac{b}{2} \right) (W_7 + W_5 - 2W_0) + 16Z_p \left(\frac{3b}{2} \right) (W_5 - W_0). \quad (2.44)
\end{aligned}$$

Дальнейшие преобразования облегчаются при объединении выражений (2.36) и (2.41), вследствие этого

$$\begin{aligned}
Z_p \left(\pm \left(\frac{b}{2} + nb \right) \right) &= \frac{W_6}{2W_5} \left\{ C_0 \left(\pm \left(\frac{b}{2} + nb \right) \right) \right\}; \\
Y_p \left(\pm \left(\frac{b}{2} + nb \right) \right) &= \frac{W_4}{W_3} \left\{ I_0 \left(\pm \left(\frac{b}{2} + nb \right) \right) \right\}. \quad (2.45)
\end{aligned}$$

Подставляя соотношения (2.45) и (2.36) в формулы (2.43) и (2.44), находим среднюю частоту

$$\begin{aligned}
\Gamma &= \frac{\Gamma_{12} + \Gamma_{21}}{2} = 4 \left\{ W_0 + I_0 \left[4(W_4 - W_0) + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + 2 \frac{W_4}{W_3} (W_1 + 2W_3 - 3W_0) \right] + \right. \\
& \quad \left. + C_0 \left[6(W_6 - W_0) + \frac{W_6}{2W_5} (4W_7 + 7W_5 - 12W_0) \right] \right\} \quad (2.46)
\end{aligned}$$

и, кроме того, разность частот

$$\begin{aligned}
\Gamma_{12} - \Gamma_{21} &= 8b \left\{ \frac{\partial I_0}{\partial x} \left[3(W_4 - W_0) + \frac{3W_4}{W_3} (W_0 - W_3) \right] + \right. \\
& \quad \left. + \frac{\partial C_0}{\partial x} \left[7(W_6 - W_0) + \frac{W_6}{W_5} \left(3W_0 - \frac{13W_5}{4} \right) \right] + \right. \\
& \quad \left. + W_0 \epsilon_0 + 2 \frac{W_4}{W_3} I_0 (2W_1 \epsilon_1 + 4W_3 \epsilon_3 - 6W_0 \epsilon_0) + \right. \\
& \quad \left. + 4I_0 (W_4 \epsilon_4 - W_0 \epsilon_0) + 6C_0 (W_6 \epsilon_6 - W_0 \epsilon_0) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{W_6 C_0}{2W_5} (4W_7 \epsilon_7 + 7W_5 \epsilon_5 - 12W_0 \epsilon_0) \right\}. \quad (2.47)
\end{aligned}$$

В выражении (2.47) ϵ_i зависит от типа внешнего поля. Так, для электрического поля имеем $\epsilon_i = E_i / q_0 kT$, где E — напряженность поля; q — эффективный заряд внедренного иона.

В случае градиента температуры $\epsilon_i = (-q_i^* / 2kT^2) \nabla T$, где q_i^* — теплота переноса для скачка с частотой W_i .

Градиенты коэффициента активности не представлены в выражении (2.47). Активность отражает ближайшее атомное окружение диффундирующего иона, тогда как члены, соответст-

вующие воздействию внешнего поля, имеют макроскопический характер. Можно понять это различие следующим образом: для очень сильно разбавленных растворов коэффициент активности отражает постоянство энтальпии и энтропии смеси изолированных атомов (закон Генри). По мере того как концентрация растет, становится возможным образование пар и можно обнаружить отклонение от закона Генри. Это, как показано ниже, оказывает влияние на поток. При более высоких концентрациях анализ соответствующих членов в рамках кинетической теории комплексов более высокого порядка становится очень сложным. При использовании ранее определенных частот скачков этот анализ аналогичен первому приближению квазихимической теории образования пар.

С помощью формул (2.34), (2.46) и (2.47) выражение для потока внедренных атомов можно определить следующим образом:

$$-\frac{J}{M'} = b^2 \Gamma \left[\frac{\partial C_0}{\partial x} + \frac{C_0 A}{\Gamma} \frac{\partial C_0}{\partial x} + \frac{C_0 B}{\Gamma} \frac{\partial I_0}{\partial x} + \frac{C_0 Q}{kT^2} \nabla T - \frac{C_0 Q_e E}{kT} \right], \quad (2.48a)$$

где

$$A = -8 \left[7(W_6 - W_0) + \frac{W_6}{W_5} \left(3W_0 - \frac{13W_6}{4} \right) \right];$$

$$B = -8 \left[3(W_4 - W_0) + \frac{3W_4}{W_3} (W_0 - W_3) \right];$$

$$Q = \frac{8}{\Gamma} \left\{ W_0 q_0^* + 4I_0 (W_4 q_4^* - W_0 q_0^*) + \right. \\ \left. + \frac{W_3 I_6}{W_3} (2W_1 q_1^* + 4W_3 q_3^* - 6W_0 q_0^*) + 6C_0 (W_6 q_6^* - W_0 q_0^*) + \right. \\ \left. + \frac{W_6 C_0}{2W_5} (4W_7 q_7^* + 7W_5 q_5^* - 12W_0 q_0^*) \right\},$$

а Q_e имеет такой же вид, как и Q , за исключением того, что $q_i^* = q$ для всех i .

В дальнейшем предпочтение будет отдаваться другому варианту записи выражения (2.48a):

пусть

$$4\Gamma_0 = \Gamma + C_0 \left\{ \frac{6W_6}{W_5} W_0 + 2W_0 - \frac{15}{2} W_6 \right\}$$

и

$$4A_0 = A - \left\{ \frac{6W_6 W_0}{W_5} + 2W_0 - \frac{15}{2} W_6 \right\},$$

так что, когда E и ∇T равны нулю, можно записать (2.48a) следующим образом:

$$-\frac{J}{M'} = 4b^2 \Gamma_0 \left\{ \frac{\partial C_0}{\partial x} + \frac{C_0 A_0}{\Gamma_0} \frac{\partial C_0}{\partial x} + \frac{C_0 B}{\Gamma_0} \frac{\partial I_0}{\partial x} \right\}. \quad (2.48b)$$

Выражение (2.48а) имеет несколько характерных особенностей. Во-первых, отметим, что теплота переноса при термодиффузии Q и эффективный заряд в условиях электропереноса зависят от концентрации; происхождение этой концентрационной зависимости связано с образованием пар либо внедренных атомов, либо пар смешанного типа, когда в одном из ближайших к внедренному атому узлов находится атом примеси.

Вторая и, может быть, более важная особенность — это наличие вторых двух членов в выражении (2.48). Происхождение их также связано с образованием пар. Эти члены A и B приводят к появлению дрейфовой скорости междоузельных атомов, основой которой является различие частот скачков, соответствующих образованию или распаду пар. Указанные члены играют ту же роль, что и градиент коэффициента активности в феноменологической теории. Разумно поэтому попытаться построить феноменологическую теорию и провести сравнение. Следовательно, мы будем строить феноменологическую теорию, основываясь на предположении, что процессы образования и диссоциации пар влияют на величину диффузионного потока. Кроме того, предполагается, что поток подчиняется уравнению — $(J/M') = = \sum_k L_{ik} (\partial \mu_k / \partial x)$, где μ_k — химический потенциал компонента K .

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Чтобы определить химический потенциал, предположим, что недиагональные феноменологические коэффициенты $L_{ij} (i \neq j)$ в этой модели равны нулю, так как атомы примеси, располагающиеся в узлах, неподвижны и должны выполняться соотношения взаимности Онзагера. В последнем параграфе этой главы рассмотрена ситуация, когда L_{ij} не равны нулю. Следовательно, если $E = \nabla T = 0$, предполагается, что поток описывается выражением

$$\begin{aligned} -\frac{J}{M'} &= L_{11} \frac{\partial \mu_1}{\partial x} = L_{11} \frac{\partial \mu_1}{\partial C_0} \frac{\partial C_0}{\partial x} + L_{11} \frac{\partial \mu_1}{\partial I_0} \frac{\partial I_0}{\partial x} = \\ &= \frac{L_{11} kT}{C_0} \frac{\partial C_0}{\partial x} + L_{11} kT \frac{\partial \ln \gamma}{\partial C_0} \frac{\partial C_0}{\partial x} + L_{11} kT \frac{\partial \ln \gamma}{\partial I_0} \frac{\partial I_0}{\partial x}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Первые члены в уравнениях (2.48) и (2.49) связаны с энтропией смешения идеального раствора и поэтому должны быть равны. Следовательно, из сравнения имеем:

$$L_{11} = \frac{4b^2 \Gamma_0 C_0}{kT}. \quad (2.50)$$

Два вторых члена в уравнениях (2.48) и (2.49) линейно не-

зависимы. Это дает

$$\frac{A_0}{\Gamma_0} = \frac{\partial \ln \gamma}{\partial C_0}$$

и

$$\frac{B}{\Gamma_0} = \frac{\partial \ln \gamma}{\partial I_0}.$$
(2.51)

Уравнения (2.51) представляют собой пару совместных дифференциальных уравнений в частных производных. Поскольку Γ_0 имеет вид $W_0 + EC_0 + FI_0$, где E и F — функции от W_i , уравнения (2.51) могут быть упрощены, если предположить, что E и F почти равны нулю. Тогда из (2.46) мы находим:

$$F = 3(W_4 - W_0) + 2 \frac{W_4}{W_8} (W_1 + 2W_3 - 3W_0) \approx 0;$$

$$E = -\frac{3}{2} W_6 - 4W_0 + \frac{W_0}{2W_5} (4W_7 + 7W_8) \approx 0.$$
(2.52)

После объединения выражений (2.52) и (2.51) получим

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial C_0} \approx \frac{A_0}{W_0} \left\{ 1 - \frac{E}{W_0} C_0 - \frac{F}{W_0} I_0 \right\} \approx \frac{A_0}{W_0};$$

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial I_0} \approx \frac{B}{W_0} \left\{ 1 - \frac{E}{W_0} C_0 - \frac{F}{W_0} I_0 \right\} \approx \frac{B}{W_0},$$
(2.53)

так как C_0 и I_0 тоже малы. Уравнение (2.53) можно проинтегрировать. Окончательный результат запишем в виде

$$\ln \gamma = \ln \gamma_0 + \frac{A_0}{W_0} C_0 + \frac{B}{W_0} I_0,$$
(2.54)

где γ_0 — коэффициент активности для бесконечно разбавленного раствора (закон Генри).

Вид коэффициента активности, приведенный в формуле (2.54), кажется необычным. В следующем параграфе с помощью статистической механики показано, что выражение (2.54) — весьма приемлемое приближение для коэффициента активности. Сначала, однако, на основе (2.54) запишем выражение для химпотенциала. Очевидно, что в этом случае теория дает:

$$\mu = kT \left\{ \ln C_0 \gamma_0 + C_0 \left(12 - 12 \frac{W_0}{W_8} \right) + I_0 \left(6 - \frac{6W_4}{W_8} \right) \right\}. \quad (2.55)$$

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА РАЗБАВЛЕННЫХ ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Чтобы рассчитать химический потенциал примеси в разбавленном трехкомпонентном растворе, нужно вычислить статистическую сумму для описанной ранее системы в приближении,

аналогичном тому, в котором получено выражение (2.55). Для этой цели нам потребуются дополнительные определения. Пусть N_1 — число внедренных атомов, M — число атомов примеси, располагающихся в узлах, и N — число атомов растворителя. В этом параграфе предполагается, что $N \gg N_1$, $N \gg M$ и число узлов решетки $N + M \approx N$. Кроме того, определим соответствующие энергии связи. Пусть E_0 — энергия связи двух атомов растворителя; E_1 — энергия изолированного внедренного атома в решетке растворителя; E_2 — энергия связи атома примеси, занимающей узлы решетки, с атомами растворителя; E_3 — энергия связи двух внедренных атомов и E_4 — энергия связи двух примесных атомов разных сортов.

Если исключить внедренные атомы, то энергия решетки E_L может быть найдена по формуле

$$E_L = 6(N - M)E_0 + 12ME_2. \quad (2.56)$$

Далее определим K_1 как число изолированных внедренных атомов, K_2 — как число пар внедренных атомов и K_3 — число пар смешанного типа. После этих определений найдем E_{SL} — энергию подрешетки, в узлах которой располагаются внедренные атомы:

$$E_{SL} = K_1 E_1 + K_2 E_3 + K_3 E_4. \quad (2.57)$$

Полная энергия системы равна $E_L + E_{SL}$.

Плотность состояний системы может быть разделена на две части. Одна связана с решеткой $\Omega_L(N, M)$, другая — с подрешеткой $\Omega_{SL}(N, M, N_1, K_1, K_2, K_3)$. Тогда полная плотность состояний находится из соотношения

$$\Omega = \Omega_L \Omega_{SL}. \quad (2.58)$$

Теперь, поскольку плотность состояний решетки и ее энергия зависят только от N и M , статистическая сумма для решетки не будет давать вклад в свободную энергию подрешетки, т. е. все эффекты взаимодействия будут связаны с подрешеткой, в узлах которой находятся внедренные атомы. Поэтому химический потенциал внедренных атомов можно определить посредством статистической суммы для подрешетки Q_S , имеющей следующий вид:

$$Q_S = \sum_{K_1 K_2 K_3} \Omega_{SL} \exp - \frac{\{K_1 E_1 + K_2 E_3 + K_3 E_4\}}{kT}, \quad (2.59)$$

где сумма берется по всем значениям K_1, K_2, K_3 , удовлетворяющим условию $K_1 + 2K_2 + K_3 = N_1$. Это условие потребуется в дальнейшем.

Вычисление плотности состояний представляет собой весьма сложную проблему даже в приближении, которое учитывает образование только пар. Насколько известно автору, точное выражение отсутствует. Ниже изложен подход, дающий довольно

разумное приближение, о чем свидетельствуют полученные результаты.

Сначала подразделим внедренные атомы в соответствии с энергиями связи на три различные группы, насчитывающие K_1 , $2K_2$ и K_3 частиц. После этого подрешетка будет разделена на три части. Одна содержит узлы, которые являются соседями атомов примеси, располагающимися по узлам основной решетки. Другая — узлы, в которых находятся изолированные внедренные атомы. В узлах третьей расположены пары внедренных атомов. Последние две части можно выделить, если пары размещены по узлам без перекрытия.

По предположению, $M > K_3$ и вокруг каждого располагающегося в узле основной решетки атома примеси имеется шесть междоузельных позиций, где могут быть размещены внедренные атомы. Определим Ω_3 как число способов размещения K_3 атомов по $6M$ позициям, причем так, что только одна пара смешанного типа может быть образована с помощью каждого атома примеси, располагающейся по узлам. Тогда можно вычислить Ω_3 по формуле

$$\Omega_3 = \frac{6M(6M-6)(6M-12)\dots[6M-6(K_3-1)]}{K_3!} = \frac{6^{K_3} M!}{K_3! (M-K_3)!} \quad (2.60)$$

Остается $N + M - 6M$ междоузельных позиций, в которых будут размещаться $K_1 + 2K_2$ атомов. Как полагалось, K_1 атомов изолированы и можно ожидать, что каждый из них исключает 13 позиций: одна, в которой он расположен, плюс 12 ближайших соседей. Однако если исключить только 12 позиций для каждого атома, принадлежащего к K_1 , то можно рассмотреть обмены некоторых из $2K_2$ атомов, образующих пары, с группой, содержащей K_1 атомов. Подразделение между этими группами необходимо, поскольку атомы неразличимы. Пусть Ω_1 — число способов размещения K_1 атомов по соответствующим позициям. Положим $B = (N - 5M)/12$, тогда Ω_1 определяется с помощью выражения

$$\begin{aligned} \Omega_1 &= \frac{(12B)(12B-12)(12B-24)\dots[12B-12(K_1-1)]}{K_1!} = \\ &= \frac{(12)^{K_1} B!}{K_1! (B-K_1)!} \end{aligned} \quad (2.61)$$

Остается $12(B - K_1)$ междоузельных позиций, где могут быть размещены пары внедренных атомов. Теперь каждая пара занимает две позиции и существует по крайней мере 18 пустых междоузлий, ближайших к этой паре. Следовательно, чтобы не допустить возможности образования триплетов, нужно исключить 20 позиций для каждой пары. Кроме того, если первый член пары может быть помещен в одной из $12(B - K_1)$ позиций, то

второй член этой пары находится в одной из 12 позиций, соседних с первой. Поэтому существует Ω_2 способов размещения K_2 пар по этим позициям. Пусть $20D=12(B-K_1)$, тогда

$$\begin{aligned}\Omega_2 &= \frac{(20D)(12)(20D-20)(12)\dots[20D-(K_2-1)20]12}{2^{K_2} K_2!} = \\ &= \frac{[(20)(6)]^{K_2} D!}{K_2! (D-K_2)!}\end{aligned}\quad (2.62)$$

Множитель 2^{K_2} в формуле (2.62) необходим для того, чтобы учесть возможность обмена местами атомов внутри пары. Ниже плотность состояний подрешетки найдена исходя из соотношения

$$\Omega_{SL} = \Omega_1 \Omega_2 \Omega_3. \quad (2.63)$$

Соотношение (2.63) — приближенное выражение для плотности состояний (точный вид, по-видимому, неизвестен). Как показано при последующих вычислениях, это приближение оказывается довольно разумным, если $N \gg M$ и $N \gg N_1$. Сущность этого приближения заключается в распределении атомов по группам K_1 , $2K_2$ и K_3 , что особенно справедливо для первых двух K_1 и $2K_2$. Причем следовало бы (в частности, при более высоких концентрациях, чем рассмотренные) добавить поправочные члены, учитывающие обмен атомов между группами. Это дополнительное усложнение здесь опускается. Однако приемлемость полученного приближения демонстрируется ниже.

Если объединить выражения (2.59) — (2.63) и наложить условие $K_1 = N_1 - 2K_2 - K_3$, то статистическая сумма для подрешетки принимает вид:

$$Q_{SL} = \sum_{K_2, K_3} \Omega_{SL}(N, M, N_1, K_2, K_3) e^{-E_{SL}/kT}; \quad (2.64a)$$

$$Q_{SL} = \sum_{K_2, K_3} F(K_2, K_3), \quad (2.64b)$$

где

$$\begin{aligned}E_{SL} &= N_1 E_1 + K_2 (E_2 - 2E_1) + K_3 (E_3 - E_1) = \\ &= N_1 E_1 - K_2 H_2 - K_3 H_3\end{aligned}\quad (2.65)$$

(множители в круглых скобках обозначены через H_2 и H_3);

$$\begin{aligned}\Omega_{SL} &= \left\{ 12^{N_1-2K_2} \left[\frac{N-5M}{12} \right]! (120)^{K_2} \left(\frac{1}{2} \right)^{K_3} \times \right. \\ &\times \left[\frac{3}{5} \left(\frac{N-5M}{12} - N_1 + 2K_2 + K_3 \right) \right]! M! \Big/ (N_1 - 2K_2 - K_3)! \times \\ &\times \left[\frac{N-5M}{12} - N_1 + 2K_2 + K_3 \right]! K_2! K_3! (M - K_3)! \times \\ &\times \left[\frac{3}{5} \left(\frac{N-5M}{12} - N_1 + 2K_2 + K_3 \right) - K_2 \right]! \Big\}.\end{aligned}\quad (2.66)$$

Суммирование в выражении (2.64) усложняет определение химического потенциала. Приближение максимального члена, применяемое в статистической механике, позволяет преодолеть указанную трудность посредством выделения наибольшего члена в выражении (2.64). С помощью этого метода определяются значения K_2 и K_3 , наиболее близкие к равновесным. Для этой цели K_2^* и K_3^* находят из решения пары совместных уравнений [звездочка означает, что K_2 и K_3 соответствуют максимальному члену выражения (2.646)]:

$$\left. \frac{\partial \ln F}{\partial K_2} \right|_{N_1, K_3} = 0; \quad (2.67)$$

$$\left. \frac{\partial \ln F}{\partial K_3} \right|_{N_1, K_2} = 0,$$

если K_2 и K_3 равны K_2^* и K_3^* . В пределе, когда $N \gg N_1$ и $N \gg M$, уравнения (2.67) приводятся к виду, позволяющему получить решения:

$$K_2^* = \frac{6N_1^2}{N+M} e^{H_2/kT} = (N+M) C_p; \quad (2.68)$$

$$K_3^* = \frac{6N_1 M}{N+M} e^{H_3/kT} = (M+N) I_p.$$

Выражения (2.39) и (2.68) находятся в полном соответствии, если положить $W_6/W_5 = e^{H_2/kT}$ и $W_4/W_3 = e^{H_3/kT}$. Соответствие между (2.39) и (2.68) служит основным аргументом в доказательстве, что аппроксимация плотности состояний в данной статистической модели достаточно разумна. Теперь статистическая сумма может быть записана в виде

$$Q_{SL} = \Omega_{SL}(N, M, N_1, K_2^*, K_3^*) \frac{\exp[-E_{SL}(N_1, K_2^*, K_3^*)]}{kT} = F(K_2^*, K_3^*). \quad (2.69)$$

Химический потенциал внедренных атомов находится по формуле

$$-\frac{\mu}{kT} = \left. \frac{\partial \ln Q_{SL}}{\partial N_1} \right|_{N, M, T} = \left. \frac{\partial \ln F(K_2^*, K_3^*)}{\partial N_1} \right|_{N, M, T, K_2^*, K_3^*} + \left. \frac{\partial \ln F(K_2^*, K_3^*)}{\partial K_2^*} \right|_{N, M, T, K_3^*} \frac{\partial K_2^*}{\partial N_1} + \left. \frac{\partial \ln F(K_2^*, K_3^*)}{\partial K_3^*} \right|_{N, M, T, K_2^*} \frac{\partial K_3^*}{\partial N_1}. \quad (2.70)$$

Однако уравнения (2.67) все еще применимы и из них следует, что два последних члена в выражении (2.70) тождественно равны нулю. Поэтому получаем довольно простой результат:

$$\frac{\mu}{kT} = - \left. \frac{\partial \ln Q_{SL}}{\partial N_1} \right|_{N, M, T, K_2^*, K_3^*} \quad (2.71)$$

Если провести вычисления по формуле (2.71) в предельном случае $N \gg N_1$, который предполагает также, что $N \gg K_2^*$ и $N \gg K_3^*$, то найдем:

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \frac{N_1}{N+M} + \frac{E_1}{kT} + \frac{N_1}{N+M} (12 - 12e^{H_1/kT}) + \frac{M}{N+M} (6 - 6e^{H_2/kT}). \quad (2.72)$$

Используемое в (2.72) приближение имеет следующий характер:

$$\ln \left(1 + \frac{N_1}{N} + \frac{M}{N} + \frac{2K_2}{N} + \frac{K_3}{N} \right) = \frac{N_1}{N} + \frac{M}{N} + \frac{2K_2}{N} + \frac{K_3}{N}.$$

Следует также принять, что $K_2 \ll N_1$, $K_3 \ll N_1$ и что оставлены только линейные члены по N_1 и M .

Используя ранее определенные частоты скачков и подставляя

$$\frac{M}{N+M} = I_0, \quad \frac{N_1}{N+M} = C_0, \quad \text{получаем:}$$

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \gamma_0 C_0 + C_0 \left(12 - 12 \frac{W_6}{W_5} \right) + I_0 \left(6 - 6 \frac{W_4}{W_3} \right), \quad (2.73)$$

где $\ln \gamma_0 = E_1/kT$. Выражения (2.73) и (2.55) идентичны.

Если $W_4/W_3 \gg 1$, имеет место тенденция к образованию смешанных пар. Тогда, очевидно, B в формулах (2.48) отрицательно всякий раз, когда $W_0 \approx W_3$, $W_4 \gg W_3$ и $W_4 \approx W_0$, $W_3 \ll W_4$.

Если, например, $dC_0/dx \approx 0$, то упомянутое условие может привести к потоку внедренных атомов в область, которая обогащена примесью другого сорта, размещающейся по узлам решетки. Это восходящая диффузия $D_{12} < 0$ представляет собой проявление стремления внедренных атомов понизить свой химический потенциал за счет образования сегрегаций в области, богатой примесью другого сорта. То же заключение может быть сделано на основе выражения (2.55).

Аналогично из выражений (2.48) и (2.55) следует, что поток будет направлен из области, богатой атомами примеси, размещающимися по узлам решетки, если $W_4/W_3 \ll 1$ при условиях $W_0 \approx W_3$ и $W_4 \ll W_3$ или $W_4 > W_0$ и $W_3 \gg W_4$. Отметим также, что B равно нулю, когда $W_0 = W_3$ и W_4 , так что в этом случае примесные атомы, находящиеся в узлах, не влияют на диффузию внедренных атомов.

Очевидно, что аналогичные замечания можно сделать по поводу величины A в выражениях (2.48) и (2.55) для случаев, когда $W_6/W_5 \gg 1$ или $W_6/W_5 \ll 1$. Если пары внедренных атомов стабильны, то имеется нарастающая тенденция к восходящей диффузии. При условии $W_6/W_5 \gg 1$ химический потенциал уменьшается образование сегрегаций внедренных атомов.

Кинетическая модель диффузии внедренных атомов в тройных разбавленных твердых растворах разработана для случая, когда образование пар внедренных атомов и пар смешанного типа влияет на поток. Соответствующие члены приводят к появ-

лению градиента химического потенциала, что может быть причиной восходящей диффузии. Градиент коэффициента активности — проявление образования пар и комплексов более высокого порядка и сил небольшого радиуса действия, не таких, как при наличии градиентов температуры и электрического поля. В присутствии последних тенденция к образованию пар приводит к концентрационной зависимости эффективного заряда или теплоты переноса.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Утверждение, что градиент химического потенциала является движущей силой диффузии внедренных атомов, концентрация которых мала, было подтверждено в двух предшествующих параграфах. Изучавшаяся там модель была упрощением явления диффузии в реальном сплаве, содержащем внедренные атомы, потому что атомы примеси, располагающиеся в узлах, рассматривались как неподвижные. При исследовании действительной ситуации, когда все компоненты могут двигаться, возникают трудности, для преодоления которых удобно воспользоваться феноменологическим подходом. Интересно, что уравнение, ранее полученное для потока внедренных атомов, по виду очень близко уравнению, учитывающему движение атомов примеси, размещающихся по узлам решетки. Уравнение для потока (2.486) в случае, если ∇T и E равны нулю, можно записать следующим образом:

$$J_1 = -D_{11} \frac{\partial C_1}{\partial x} - D_{12} \frac{\partial C_2}{\partial x}, \quad (2.74)$$

где компонент 1 — внедренные атомы, а компонент 2 — атомы примеси другого сорта. Это уравнение имеет правильный вид несмотря на то, что коэффициенты диффузии D_{ij} не являются точно такими, как приведенные в (2.486). Можно написать уравнение для второго компонента:

$$J_2 = -D_{22} \frac{\partial C_2}{\partial x} - D_{21} \frac{\partial C_1}{\partial x}. \quad (2.75)$$

Уравнения (2.74) и (2.75) справедливы для переноса массы, если концентрация меняется только в связи с изменением местоположения. Коэффициенты диффузии D_{ij} — функции концентрации и не обязательно положительные величины. Поскольку коэффициенты диффузии не обязательно положительны, возможна диффузия против градиента концентрации, что приводит к разрывам в концентрационной зависимости. Это слишком необычная ситуация, чтобы рассматривать ее с математической точки зрения, как в гл. 1. При рассмотрении других форм уравнений (2.74) и (2.75), в которых присутствуют гра-

диенты химического потенциала, таких трудностей можно избежать. То, что надлежащему выбору движущих сил придается особое значение, следует из результатов двух предшествующих параграфов.

Поскольку химические потенциалы можно принять за независимые термодинамические переменные, заменяющие концентрации в соответствии с уравнениями (2.74) и (2.75), то

$$\frac{\partial C_j}{\partial x} = \sum_{K=1}^2 \frac{\partial C_j}{\partial \mu_K} \frac{\partial \mu_K}{\partial x}. \quad (2.76)$$

Подставляя соотношение (2.76) в (2.74) или в (2.75), получаем:

$$J_i = - \sum_{j=1}^2 \sum_{K=1}^2 D_{ij} \frac{\partial C_j}{\partial \mu_K} \frac{\partial \mu_K}{\partial x} = - \sum_{K=1}^2 L_{iK} \frac{\partial \mu_K}{\partial x}, \quad (2.77)$$

где i равно 1 или 2 и

$$L_{iK} = \sum_{j=1}^2 D_{ij} \frac{\partial C_j}{\partial \mu_K}. \quad (2.78)$$

Величины L_{iK} называются феноменологическими коэффициентами. В рамках кинетической теории, описанной в предыдущем параграфе, мы нашли, что

$$L_{11} = D_{11} \frac{\partial C_1}{\partial \mu_1} + D_{12} \frac{\partial C_2}{\partial \mu_2}; \quad (2.79a)$$

$$L_{12} = D_{11} \frac{\partial C_1}{\partial \mu_2} + D_{12} \frac{\partial C_2}{\partial \mu_2}. \quad (2.79b)$$

Условие $L_{12} = 0$ — следствие частной модели, которое получается следующим образом: выражение

$$J_2 = - L_{21} \frac{\partial \mu_1}{\partial x} - L_{22} \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \quad (2.80)$$

предполагалось равным нулю, а соответствующий компонент неподвижным. Поскольку $\partial \mu_2 / \partial x$ и $\partial \mu_1 / \partial x$ произвольны, $L_{22} = -L_{21} = 0$. Как будет показано, $L_{21} = L_{12}$; отсюда $L_{12} = 0$.

Целью этого параграфа является обобщение уравнения (2.77) на случай, когда можно учесть произвольные движущие силы, подходящим способом описания которых являются градиенты химического потенциала. Преимущество выбора градиента химического потенциала в качестве движущей силы основывается на законах термодинамики. Из термодинамики известно, что химический потенциал компонента в некоторой фазе имеет то же самое значение, что и в других фазах, которые находятся в равновесии с первой. Таким образом, химический потенциал компонента в сплаве произвольного состава при рав-

новесии будет константой, если градиенты температуры или давления отсутствуют. Неудивительно поэтому, что если система выведена из равновесного состояния, то химические потенциалы быстро становятся непрерывными функциями. Концентрации при переходе через границы фаз не являются непрерывными. Следовательно, переопределение потоков в терминах градиентов химических потенциалов вместо градиентов концентраций представляет большой практический интерес; первые становятся непрерывными уже на ранних стадиях диффузии. При получении уравнений для потоков в терминах градиентов химических потенциалов достигается обобщение вида этих уравнений на случай любых неравновесных процессов, один из примеров которых — диффузионный перенос вещества.

Чтобы подойти к этой проблеме, сначала следует рассмотреть термодинамику неравновесных процессов, в которых наличествуют диффузионные потоки. Основная интересующая нас величина σ — скорость производства энтропии в единице объема. Эта величина положительно определена и стремится к нулю по мере приближения к равновесию.

В некотором произвольно выбранном объеме системы V полная энтропия S изменяется по двум причинам. Одна из них — производство энтропии, т. е. изменение ее вследствие внутренних необратимых процессов, другая — поток энтропии извне. Поток энтропии связан, между прочим, с потоком вещества и присущей этому веществу энтропией. Скорость изменения энтропии в объеме V системы с плотностью массы ρ поэтому равна:

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \frac{\partial \rho S}{\partial t} dV, \quad (2.81)$$

где S — энтропия на единицу массы внутри системы.

Изменение энтропии, обусловленное взаимодействием выделенной системы с внешней средой, учитывается посредством полного потока энтропии $J_{S,t}$ через поверхность Ω объема V . Поэтому скорость изменения энтропии представлена в виде

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \frac{\partial \rho S}{\partial t} dV = - \int_{\Omega} J_{S,t} d\Omega + \int_V \sigma dV. \quad (2.82)$$

Полный поток энтропии связан с потоком энтропии J_s соотношением

$$J_s = J_{S,t} - \rho S v_m, \quad (2.83)$$

где v_m — скорость локального центра масс.

Если объединить выражения (2.82) и (2.83), применить теорему Гаусса и использовать определение субстанционной производной по времени, где

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_m \nabla,$$

то (2.82) может быть записано следующим образом:

$$\frac{pdS}{dt} = -\nabla J_s + \sigma. \quad (2.84)$$

Уравнение (2.84) описывает скорость изменения энтропии для любого неравновесного процесса. Те процессы, которые дают вклад в σ и представляют для нас интерес, главным образом связаны с потоками заряда, тепла и вещества, т. е. в системе могут быть потоки любого из компонентов K , поток заряда J_e и поток тепла J_q . Силы, вызывающие эти явления, представляют собой градиент химического потенциала компонента K ($-\nabla\mu_K/T$), градиент электрического потенциала (E) и градиент температуры ($-\nabla T/T$). Если обозначить силы x_i , а соответствующие или сопряженные им потоки J_i , то можно получить выражение для скорости производства энтропии в единице объема:

$$T\sigma = \sum_i J_i x_i. \quad (2.85)$$

Чтобы вывести уравнения вида (2.77), выражение (2.85) можно использовать следующим образом. Известно, что член $T\sigma$ положителен и становится равным нулю при достижении равновесия. Силы x_i и потоки при равновесии также должны обратиться в нуль. Пусть индекс e означает равновесие, т. е.

$$T\sigma|_e = 0. \quad (2.86)$$

Кроме того,

$$\left. \frac{\partial T\sigma}{\partial x_j} \right|_e = J_j|_e + \sum_i x_i \left. \frac{\partial J_i}{\partial x_j} \right|_e = 0, \quad (2.87)$$

так как x_i и J_j равны нулю в отсутствие сил.

Основываясь на формулах (2.86) и (2.87), по-видимому, целесообразно разложить $T\sigma$ в ряд Маклорена по переменным x_i . Отсюда

$$T\sigma = T\sigma|_e + \sum_j \left. \frac{\partial T\sigma}{\partial x_j} \right|_e x_j + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left. \frac{\partial^2 T\sigma}{\partial x_i \partial x_j} \right|_e x_i x_j + \dots \quad (2.88)$$

Такое разложение возможно при отсутствии магнитного поля. Сравнив выражение (2.88) с (2.86) и (2.87), получим:

$$T\sigma = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left. \frac{\partial^2 T\sigma}{\partial x_i \partial x_j} \right|_e x_i x_j + \dots \quad (2.89)$$

Если оставить только первый ненулевой член ряда, тогда можно вывести уравнения для потоков, описывающие неравновесные процессы вблизи равновесного состояния, путем сопоставления выражений (2.85) и (2.89). Это приводит нас к сле-

дующим соотношениям:

$$J_i = \frac{1}{2} \sum_j \frac{\partial^2 T\sigma}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_e x_j = \sum_j L_{ij} x_j. \quad (2.90)$$

Уравнение (2.77) имеет точно такую же форму, как (2.90) поскольку градиенты химического потенциала в (2.90) обозначены через x_K . Величины L_{iK} , вошедшие в (2.90), известны как феноменологические коэффициенты. Очевидно, что

$$L_{iK} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 T\sigma}{\partial x_i \partial x_K} \Big|_e. \quad (2.91)$$

Таким образом, при отсутствии магнитного поля имеем:

$$L_{iK} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 T\sigma}{\partial x_i \partial x_K} \Big|_e = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 T\sigma}{\partial x_K \partial x_i} = L_{Ki}. \quad (2.92)$$

Соотношения (2.92) известны как соотношения взаимности Онзагера. Указанная связь между феноменологическими коэффициентами имеет существенное значение для эксперимента. Хорошо известно, что поток тепла является следствием неоднородного распределения температуры. Отличные от нуля феноменологические коэффициенты означают, что если распределение температуры неоднородно, то можно ожидать перенос вещества. Соотношения взаимности приводят к тому, что градиент химического потенциала, который первоначально дает поток вещества, будет также вызывать перенос тепла. Это явление наблюдается в газах, в твердых телах эффект слишком мал, чтобы его можно было определить экспериментально. Соотношения (2.92) предполагают существование целого ряда явлений, которые происходят, когда система выведена из состояния равновесия. Например, диффузионные потоки компонентов в смеси следуют уравнениям

$$J_i = -L_{i1} \frac{\nabla \mu_1}{T} - L_{i2} \frac{\nabla \mu_2}{T} + \dots - L_{iq} \frac{\nabla T}{T} + \dots, \quad (2.93)$$

где N — число компонентов, $i = 1, 2, 3, \dots, N$.

Поток тепла записывается аналогичным образом:

$$J_q = -L_{q1} \frac{\nabla \mu_1}{T} - L_{q2} \frac{\nabla \mu_2}{T} + \dots - L_{qq} \frac{\nabla T}{T}. \quad (2.94)$$

Относительно формулы (2.92) следует заметить, что равенства $L_{i1} = L_{1i}$, $L_{i2} = L_{2i}$ очень интересны и, еще более любопытно, равенство $L_{iq} = L_{qi}$. Градиент химического потенциала вызывает поток тепла аналогично тому, как градиент температуры — ток вещества.

Феноменологические коэффициенты и соотношения взаимности были введены для того, чтобы обобщить уравнения для токов, возникающих в результате воздействия термодинамических движущих сил. Достоинство любой феноменологичес

теории заключается во всеобщности выводов, которые она дает. Однако при этом упускаются детали кинетических процессов, которые могут иметь место. Причем указанные процессы могут быть ответственны за отличие феноменологических коэффициентов от нуля. Ранее в этой главе были определены перекрестные эффекты между электрическим полем и градиентом температуры, с одной стороны, и потоком внедренных атомов с другой. Было также учтено образование пар внедренных атомов и пар смешанного типа. Упомянутые взаимодействия позволяют детально разобрать происхождение составляющих градиента химического потенциала. Отметим, что в твердых растворах возможно присутствие в значительных количествах других комплексов, которые могут повлиять на потоки благодаря отличному от нуля вкладу в градиенты химических потенциалов или феноменологические коэффициенты.

Если в рассмотренном ранее тройном сплаве учесть вакансии, то атомы примеси, размещенные в узлах решетки, и атомы растворителя становятся подвижными. Это приводит к возможности образования ряда комплексов, которые влияют на поток внедренных атомов. Блуждание вакансии вблизи изолированного атома — первый из возможных вариантов. Присутствие внедренного атома изменяет частоту скачков вакансии, и, вероятно, вакансия меняет частоту прыжков внедренного атома; такой комплекс мог бы привести к аннигиляции вакансии при попадании междоузельного атома в вакантный узел. Кроме того, при образовании комплексов потоки изменяются. Эти два явления могли бы также иметь место, если один или несколько из соседних узлов вакансии занимают атомы другой примеси. Аннигиляция пары примесь — вакансия при попадании в пустой узел внедренного атома, конечно, изменила бы частоту скачков атомов примеси, располагающихся в узлах; поэтому присутствие внедренных атомов уменьшило бы поток этой примеси. Образовавшийся комплекс уменьшил бы также подвижность внедренного атома, поскольку атом, обычно перемещающийся по междоузлиям, на какое-то время попал бы в узел, т. е. ловушку. Такое захватывание, очевидно, приведет к появлению недиагональных феноменологических коэффициентов L_{ik} , $i \neq K$, поскольку присутствие и, следовательно, химический потенциал одной из примесей влияют на подвижность другой.

Аналогичное явление захвата ожидается в тройном сплаве с двумя примесями внедрения. Непосредственное присутствие внедренных атомов A изменяет частоты скачков соседних внедренных атомов сорта B . Изменение частот дает вклад в химический потенциал. Кроме того, атомы пары типа $A-B$ будут конкурировать при скачках из-за пустых междоузельных позиций. Следовательно, атомы A будут задерживать прыжки B , и наоборот. Последний тип взаимодействия приводит к тому,

что $L_{iK} (i \neq K)$ входящие в феноменологические уравнения, не равны нулю.

Если один из этих механизмов действительно работает и оказывает влияние на поток, тогда очень важно учесть поток вакансий и химический потенциал таким же образом, как если бы эти дефекты были дополнительным компонентом в сплаве. В этом случае в уравнении (2.93) имеются $N+1$ потоков и $N+1$ компонентов, причем последний из них — вакансии. Пусть $\nabla \mu_V|_T$ — градиент химического потенциала вакансии и J_V — поток вакансий, тогда уравнение (2.93), (2.94) можно заменить следующей системой:

$$\begin{aligned} J_i &= -L_{i1} \nabla \mu_1|_T - L_{i2} \nabla \mu_2|_T - \dots - L_{iN} \nabla \mu_N|_T - \\ &\quad - L_{iV} \nabla \mu_V|_T - L_{iq} \frac{\nabla T}{T}, \quad i = 1, \dots, N; \\ J_V &= -L_{V1} \nabla \mu_1|_T - L_{V2} \nabla \mu_2|_T - \dots - L_{VN} \nabla \mu_N|_T - \\ &\quad - L_{VV} \nabla \mu_V|_T - L_{Vq} \frac{\nabla T}{T} \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} J_q &= -L_{q1} \nabla \mu_1|_T - L_{q2} \nabla \mu_2|_T - \dots - L_{qV} \nabla \mu_V|_T - \\ &\quad - L_{qv} \nabla \mu_V|_T - L_{qq} \frac{\nabla T}{T}. \end{aligned} \quad (2.95)$$

Система уравнений (2.95) справедлива, если мы имеем дело с раствором замещения и диффузией по вакансионному механизму. Для растворов внедрения поток вакансий и градиенты химического потенциала имеют значение в том случае, если образуется достаточное количество комплексов внедренный атом — вакансии. Построение кинетической теории, которая наряду с рассмотренными включала бы комплексы высокого порядка, представляется очень сложной проблемой.

НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Если в выражении (2.48а) взять предел для случая, когда $I=0$ и $C_0 \rightarrow 0$, и если $E = \nabla T = 0$, то

$$J = -4b^2 W_0 \frac{\partial M' C_0}{\partial x} = -D^* \frac{\partial M' C_0}{\partial x}, \quad (2.96)$$

поэтому $D^* = 4b^2 W_0$. Если воспользоваться формулой (2.13), то $W_0 = \nu \exp(-\Delta G/kT)$ и, следовательно,

$$D^* = 4b^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{k} - \frac{\Delta H}{kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right). \quad (2.97)$$

Таким образом данная теория предсказывает, что на графике зависимость $\ln D$ от $1/T$ будет давать прямую линию, причем

тангенс угла наклона равен $-\Delta H/k$. Экспериментально прямая линия была найдена на графиках для таких систем, как углерод в железе или азот в ниобии. Причем значение коэффициента диффузии менялось на пять порядков.

В случае диффузии внедренных атомов во внешнем электрическом поле из уравнения (1.10) следует, что когда $t \rightarrow \infty$, устанавливается стационарное распределение концентрации, которое удовлетворяет выражению

$$\frac{\partial \ln C}{\partial x} = \frac{Q_e E}{kT}. \quad (2.98)$$

Таким образом, при наложении внешнего электрического поля можно получать неоднородное, стационарное распределение концентрации, из которого можно определить Q_e . Обычно в таких случаях возникает градиент температуры и интерпретация данных весьма сложна. Тем не менее использование выражения (2.98) или (1.34) дает оценочное значение для Q_e . Например, для углерода в аустените определенное таким образом значение $Q_e = 3,7$ е [1] почти в соответствии с валентностью (+4), ожидаемой для углерода. Для водорода в палладии $Q_e \approx 1$ [2], как и ожидалось. Другие системы имеют значение Q_e , не так хорошо согласуемое с валентностью. Обычно расхождение объясняют передачей импульса электронов к перескакивающему иону. Дополнительная сила, обусловленная электронами проводимости, влияет на движение ионов в электрическом поле. В результате передачи импульса значение Q_e изменяется и становится отличным от ожидаемого значения валентности примеси.

По аналогии с выражением (2.98) можно ожидать, что стационарный градиент концентраций устанавливается при наличии градиента температуры. В таком случае, если ∇T — константа, можно написать:

$$\frac{\partial \ln C}{\partial x} = -\frac{Q \nabla T}{kT^2} \quad (2.99)$$

или

$$\frac{\partial \ln C}{\partial 1/T} = \frac{Q}{kT}.$$

Измерение стационарного градиента или градиента Сорэ, названного так по имени основоположника экспериментов этого типа, позволяет определить значение Q . Например, для углерода в α -железе Q было измерено в [3] и оказалось равным -23 ккал. Для водорода в α -цирконии, по данным [4], $Q = +6$ ккал/моль.

Измерения, ясно показывающие, что движущей силой диффузии являются градиенты химического потенциала, а не концентрации, выполнены Даркеном [5]. Даркен сварил вместе 2 железных бруска, в первом содержалось 0,4% С, во втором —

0,4% С и 4% Si. Таким образом, градиент концентрации углерода первоначально был равен нулю, а концентрационная кривая непрерывна. После диффузионного отжига концентрация углерода приобретает разрыв в точке, соответствующей плоскости сварки. Показано, что химический потенциал углерода при пересечении этой плоскости остается непрерывным. Следовательно, диффузионный поток, вызываемый химическим потенциалом, направлен так, чтобы достичь непрерывного распределения последнего, причем за счет потери непрерывности распределения концентрации углерода. Кремний в этих условиях почти не диффундирует, так как его атомы образуют раствор замещения. Благодаря этому сохранялась большая разность концентраций между двумя сваренными образцами в течение всего эксперимента. Фактически по сравнению с углеродом кремний был почти неподвижен. Ожидается, что в конце концов кремний и, следовательно, углерод, гомогенизируются в образце.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dayal, Darken L.* — Trans. AIME, 1950, vol. 188, p. 1156.
2. *Wagner, Heller G.* — Z. Physik Chem., 1940, Bd 46B, S. 242.
3. *Shewmon P.* — Acta Met., 1960, vol. 8, p. 606.
4. *Sawatsky A.* — J. Nucl. Mater., 1960, vol. 2, p. 321.
5. *Darken L.* — Trans. AIME, 1949, vol. 180, p. 430.

САМОДИФфуЗИЯ ПРИМЕСИ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ
ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ ВАКАНСИОННОМ МЕХАНИЗМЕ

РАВНОВЕСИЕ ВАКАНСИЙ В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ

По мере повышения температуры кристалла возрастают флюктуации кинетической энергии поверхностных атомов и некоторые из них достигают значения, при котором любой поверхностный атом может оставить свой узел и переместиться в другую позицию на поверхности. Время от времени перед некоторым атомом второго слоя узлов решетки обнаруживается пустой узел в первом слое. В результате следующей, достаточно большой флюктуации атом из второго слоя может перескочить в первый, оставляя вакантным узел во втором. Дефект, который так образовался, будет свободно блуждать по кристаллу, и его соседи могут тогда перескакивать в пустой узел. Отметим, что те места, где на поверхность выходят дислокации или границы зерен, энергетически предпочтительнее для указанной последовательности событий.

Количество дефектов, которое образуется в кристалле из N атомов, зависит от температуры и изменения термодинамического потенциала Гиббса кристалла при образовании одной вакансии. Например, если суммирование в выражении (2.11) распространить на те атомы, частоты и энергии связи которых подвержены влиянию единичной вакансии, то можно получить энергию образования вакансии в следующем виде:

$$\Delta G_v = \sum_i \Delta A_i + \Delta(PV)_i. \quad (3.1)$$

Если число дефектов n очень мало по сравнению с числом атомов N , то с хорошим приближением энергия образования n дефектов равна $n\Delta G_v$. Здесь неявно предполагается, что дивакансии или пары вакансий не образуются, хотя возможно наличие взаимодействия, которое удерживает вакансии вместе. Такое предположение верно в большинстве случаев, поскольку в кристалле большое количество узлов $(N+n)$, по которым вакансии могут блуждать не становясь соседями. Однако подвижность дивакансий намного больше, чем одиночных вакансий, так что, пренебрегая вкладом дивакансий в диффузию, следует быть осторожным. Это довольно сложный вопрос диффузии вакансий и сразу решить его должным образом не удастся, поэтому отложим его рассмотрение до гл. 5.

Очевидно, изменение термодинамического потенциала, связанное с образованием n вакансий, представляет собой сумму энергии образования дефектов ($n\Delta G_v$) и вклада, обусловленного изменением конфигурационной энтропии. С учетом вышеупомянутого предположения относительно образования вакансионных кластеров конфигурационная энтропия находится из соотношения Больцмана

$$S_c = k \ln \Omega_c, \quad (3.2)$$

где Ω_c — конфигурационная плотность состояний, т.е. число различных перестановок атомов и вакансий по узлам решетки, которое равно $(N+n)!/(N!n!)$. После объединения этих выражений для термического потенциала кристалла G получим:

$$\exp\left(-\frac{G}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{G_0}{kT}\right) \sum_n \Omega_c \exp\left(-\frac{n\Delta G_v}{kT}\right) \quad (3.3)$$

где G_0 содержит вклады в кинетическую и потенциальную энергию кристалла при рассматриваемых температурах и давлении. Имея в виду проблему распределения частот, можно вычислить G_0 , используя модификации уравнения (2.4) для случаев, соответствующих фиксированному давлению или объему. Чтобы определить наиболее вероятное значение $n=n^*$ после подстановки Ω_c в выражение (3.3), можно воспользоваться приближением максимального члена. Таким образом, если для конфигурационной плотности состояний использовать обычное приближение $\Omega_c = (N+n)!/(N!n!)$, то

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{G}{kT}\right) &= \exp\left(-\frac{G_0}{kT}\right) \sum_n \frac{(N+n)!}{(N!n!)} \exp\left(-\frac{n\Delta G_v}{kT}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{G_0}{kT}\right) \sum_n t_n. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Максимальный член находится из условия

$$\left. \frac{\partial \{-G_0/kT\} + \ln t_n}{\partial n} \right|_{N,T} = 0 \quad (3.5)$$

при $n=n^*$. Если использовать формулу Стирлинга $\ln X! = X \ln X - X$ ($X \gg 1$), тогда решение уравнения (3.5) будет:

$$\frac{n^*}{N+n^*} = \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{kT}\right). \quad (3.6)$$

Более полный анализ, в котором учитывается возможность образования дивакансий, приведен в приложении А. Эффекты, обусловленные наличием дивакансий, обсуждаются в следующих главах.

Вычисление суммы в выражении (3.4) сводится к подстановке максимального члена ряда, полученного по формуле (3.6).

После подстановки можно определить термодинамический потенциал Гиббса для кристалла, содержащего вакансии. Таким образом, если считать, что максимальный член является представителем всего ряда в выражении (3.4), то

$$G = G_0 + n^* \Delta G_v - kT \ln \frac{(N + n^*)!}{N! n^*!}. \quad (3.7)$$

Химический потенциал вакансий можно определить с помощью выражения (3.7) обычным образом по формуле $\mu_v = \partial G / \partial n^*$ при условии, что в кристалле поддерживается равновесие. Тогда

$$\mu_v = \Delta G_v + kT \frac{\partial \ln [n^*! / (N + n^*)!]}{\partial n^*} = \Delta G_v + kT \ln \left(\frac{n^*}{N + n^*} \right), \quad (3.8a)$$

$$\mu_v = 0. \quad (3.8b)$$

Приведенный в гл. 2 анализ привел нас к выводу, что диффузионный поток зависит от градиента химического потенциала. Поэтому на основании равенства (3.8b) можно предположить, что градиент химического потенциала вакансий не дает вклада в поток. Однако это предположение не выполняется при миграции атомов примесей, образующих растворы замещения. В указанном случае можно показать наличие градиента химического потенциала вакансий, даже если они повсюду в равновесии. Например, при неоднородном распределении температуры, если вакансии повсюду в равновесии, уравнение (3.6) должно выполняться. Градиент химического потенциала вакансий при постоянной температуре находим посредством дифференцирования выражения (3.8a):

$$\nabla \mu_v|_T = \nabla (\Delta G_v) + kT \nabla \ln \left(\frac{n^*}{N + n^*} \right) = \nabla (\Delta G_v) - T \nabla \frac{\Delta G_v}{T}; \quad (3.9a)$$

$$\nabla \mu_v|_T = \frac{\Delta H_v}{T} \nabla T. \quad (3.9b)$$

Градиент химического потенциала вакансий появляется из-за того, что температура, которая неявно входит в выражение для концентрации вакансий $n^*/(N + n^*)$, вызывает градиент концентрации их в кристалле. Следовательно, всякий раз когда в системе есть градиенты концентрации вакансий, они должны быть включены в уравнения для потоков примесей, образующих растворы замещения, даже если концентрация вакансий повсюду равновесна. Выражение (3.9) получено в предположении, что вакансии находятся в равновесии с окружением во всем объеме системы. Однако недавно было показано, что такое предположение несправедливо во всех системах при наличии градиента температуры. Для градиента температуры в монокристалле указанное выражение необходимо заменить следующим:

$$\nabla \mu_v|_T = \frac{\gamma \Delta H_v}{T} \nabla T, \quad (3.10)$$

где γ — множитель, значение которого находится в пределах между 0 и 1. Для монокристаллов алюминия значение γ определено экспериментально и равно 0,35. Наличие этого эффекта обсуждается более основательно в следующей главе.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВАКАНСИЙ С АТОМАМИ ПРИМЕСИ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ЗАМЕЩЕНИЯ

В чистых металлах введение вакансий в решетку представляет собой не что иное, как перемещение иона на поверхность. Свободные электроны, которые можно рассматривать как газ, будут стремиться заполнить полость, образовавшуюся подобным образом. В результате образуется отрицательный заряд, связанный с вакантным узлом решетки. Поэтому, когда атом примеси имеет валентность, отличную от атомов растворителя, его ионный заряд будет взаимодействовать с электронами, заполняющими вакансию. Это обстоятельство будет вызывать кулоновское притяжение или отталкивание примесного иона и вакансии. В качестве примера рассмотрим одновалентный растворитель и двухвалентные ионы металла примеси. Двухвалентные ионы будут иметь заряд $+2$, тогда как ионы растворителя имеют заряд $+1$. Избыточный положительный заряд примеси $+1$ будет притягивать вакансию. Таким образом, по утверждению Лазаруса, будет существовать энергия притяжения, удерживающая вакансию в одном из узлов решетки, ближайших к атому примеси. Кроме того, если примесный атом пытается перескочить в вакансию, то же самое кулоновское взаимодействие будет уменьшать необходимую для этого энергию. Следовательно, количество энергии, требуемое для образования вакансии в узле, ближайшем к атому примеси, будет отличаться от энергии образования вакансии в чистом металле. Отметим также, что энергия, необходимая для прыжка атому растворителя в вакантный узел, будет отличаться от энергии, характерной для атома примеси.

Качественную модель кристалла с вакансиями и атомами примеси, которая обсуждалась выше, можно описать, если считать, что частоты скачков вакансий в окрестности примесного атома и вдали от него отличаются. Поэтому будем полагать, что ω_0 — частота обмена вакансии и атома растворителя вдали от атомов примеси. В сильно разбавленном растворе атомы примеси будут изолированы друг от друга. Тогда вышеупомянутое представление может быть отражено, если частоты скачков вакансий в окрестности меченого атома будут различаться. Пусть ω_1 — частота обмена вакансии с атомом растворителя при условии, что они оба являются ближайшими соседями к атому примеси, и ω_2 — частота, с которой вакансия обменивается с атомом примеси. Определим ω_3 как частоту, с которой

вакансия, являющаяся ближайшим соседом атома примеси, перескакивает на место иона растворителя, расположенного во второй координационной сфере примесного атома. Пусть ω_4 — частота скачка, обратного ω_3 , т. е. вакансии в результате становится ближайшим соседом примеси (рис. 3.1).

Образование пары примесный атом — вакансия в сплаве, где концентрация примеси мала, можно рассматривать как один из типов химической реакции, если определить пару ближайших соседей вакансии — примесь как нечто реально существующее, т. е. частицу нового сорта, стлечающегося от других сортов. Предположим, что C — доля узлов, в которых располагаются атомы примеси, имеющие в качестве одного из соседей вакансию. Пусть V — доля узлов, содержащих изолированные вакансии. Кроме того, определим I как долю узлов решетки, в которых находятся изолированные примесные ионы, и пусть I_0 — доля всех узлов, содержащих атомы примеси. По предположению, концентрация примеси мала и образованием комплексов примесных атомов можно пренебречь. Поэтому имеем условие

$$I_0 = I + C. \quad (3.11)$$

Далее за счет скачков вакансий происходит реакция

$$I + V \xrightleftharpoons[R_2]{R_1} C, \quad (3.12)$$

где R_1 и R_2 — соответствующие константы скорости реакций.

Если комплексы, содержащие две вакансии и атом примеси, также игнорируются, то выражения (3.11) и (3.12) описывают только пары. Из (3.12) следует, что концентрация таких комплексов определяется уравнением

$$\frac{dC}{dt} = R_1 IV - R_2 C \quad (3.13)$$

и при равновесии $dC/dt = 0$. Отсюда

$$C = \frac{R_1 IV}{R_2} = \frac{VI_0 (R_1/R_2)}{1 + V (R_1/R_2)}. \quad (3.14)$$

В последнем выражении использовано условие (3.11).

Если Z — число ближайших соседей примесного атома, а M — число узлов во второй координационной сфере, которые вакансии может достичь за один скачок из некоторого узла, яв-

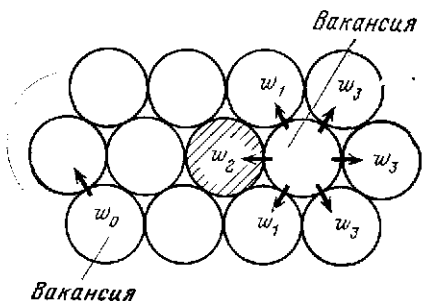


Рис. 3.1. Частоты скачков вакансии в плоскости (111) ГЦК решетки при наличии атома примеси (заштрихован).

ляющегося ближайшим соседом атома примеси, тогда

$$R_1 = ZM\omega_4 \quad (3.15)$$

и

$$R_2 = M\omega_3.$$

Если $V \ll 1$ и ω_4/ω_3 лежит в пределах от 1 до 10 (т. е. $\omega_4/\omega_3 \neq \neq 10^{\pm 4}$ и т. д.), то подстановка (3.15) в выражение (3.14) дает:

$$C \approx \frac{VI_0 Z \omega_4}{\omega_3} \approx ZI_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta G_v - E_b}{kT} \right\}, \quad (3.16)$$

где $\omega_4/\omega_3 = \exp [E_b/kT]$; E_b — энергия связи пары примесь — вакансия.

Поэтому, если частоты скачков ω_3 и ω_4 различны, концентрация вакансий вблизи примеси отличается от той, которую следует ожидать в окрестности какого-то атома растворителя. Это можно легко показать, поскольку доля атомов примеси, имеющих связанные вакансии в первой координационной сфере, равна C/I_0 . Доля атомов растворителя, которые имеют по соседству вакансию, равна только ZV . Поэтому можно сравнить ZV с $C/I_0 = ZV\omega_4/\omega_3$. Указанное обстоятельство обеспечивает изменение полной концентрации вакансий в сплаве. Доля узлов решетки, содержащих вакансии, равна $n^*/N + n^*$, где N — число атомов. Тогда, если V — доля вакансий на $(1 - ZI_0)$ узлах и C — на остальных, доля пустых узлов становится зависимой от концентрации и удовлетворяет выражению

$$\frac{n^*}{(N + n^*)} = V \left\{ 1 - ZI_0 + ZI_0 \frac{\omega_4}{\omega_3} \right\}, \quad (3.17)$$

где $V = \exp \{-\Delta G_v/kT\}$ согласно (3.6).

САМОДИФФУЗИЯ ПРИ ВАКАНСИОННОМ МЕХАНИЗМЕ

Самодиффузия в металлах может быть определена как диффузия меченых атомов в однородном сплаве при отсутствии внешних полей. В такой ситуации поток меченых атомов описывается уравнением, подобным (1.6), но без слагаемого, обусловленного дрейфом в поле движущих сил. Таким образом, поток компонента K будет иметь вид:

$$J_K = -D_K^* \frac{\partial C_K}{\partial x}. \quad (3.18)$$

Вся информация о степени подвижности меченых атомов содержится в коэффициенте самодиффузии D_K^* . Обозначим через $\langle x_n(t_n) \rangle$ среднее смещение меченого атома за n скачков, совершенных в течение интервала времени t_n , причем перемещение атома при каждом из этих скачков имеет проекцию на ось X , отличную от нуля. Поскольку член, содержащий скорость в уравнении (1.6), равен нулю, а также потому, что среднее

смещение меченого атома $\langle x_n(t_n) \rangle$ связано со скоростью дрейфа, $\langle x_n(t_n) \rangle = 0$. Ниже показано, что $\langle x_n^2 \rangle \neq 0$, и в действительности коэффициент самодиффузии меченых атомов вычисляют по формуле

$$D_K^* = \frac{\langle x_n^2 \rangle}{2t_n}. \quad (3.19)$$

Соотношение (3.19) можно легко обосновать следующим образом: выражение (1.34) дает решение, описывающее движение меченых атомов при наличии точечного источника мощностью Q_0 , действовавшего в момент времени $t = 0$. Когда внешние поля отсутствуют (т. е. $\alpha = 0$), выражение для концентрации меченых атомов (1.34) принимает вид:

$$C_K(x, t) = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D_K^* t}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4D_K^* t} \right\}. \quad (3.20)$$

Это означает, что вероятность нахождения меченого атома в положении x в момент времени t равна $C_K(x, t)/2Q_0$. Обозначим такую вероятность через $P_K(x, t)$, тогда

$$P_K(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_K^* t}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4D_K^* t} \right\}. \quad (3.21)$$

С помощью этого выражения $\langle x^2 \rangle$ можно вычислить следующим образом:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P_K(x, t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2}{2\sqrt{\pi D_K^* t}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4D_K^* t} \right\} dx. \quad (3.22)$$

Интегралы такого типа

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{4a^3}}, \quad (3.23a)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad (3.23b)$$

Используя (3.23б), можно убедиться, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_K(x, t) dx = 1.$$

Кроме того, учитывая (3.23а), при вычислении по формуле (3.22) находим соотношение

$$\langle x^2 \rangle = 2D_K^* t,$$

которое идентично (3.19).

В дальнейшем для простоты предполагается, что мы имеем дело с кубическим кристаллом, ориентированным таким образом, что ось X перпендикулярна плоскости (100). Это упрощение приводит к тому, что смещения по x при каждом скачке атома одинаковы. Таким образом, если проекция длины прыжка меченого атома на ось X отлична от нуля, она может быть обозначена через b . Поскольку коэффициент диффузии изотропен, эта ориентация кристалла эквивалентна любой другой; кроме того, она позволяет упростить вычисления.

Чтобы вычислить $\langle x_n^2 \rangle$, сложим смещения x за n прыжков. Получим:

$$x_n = \sum_{i=1}^n x_i.$$

Тогда

$$x_n^2 = \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n x_i \right); \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} x_n^2 = & x_1 x_1 + x_1 x_2 + x_1 x_3 + \dots + x_1 x_n + \\ & + x_2 x_1 + x_2 x_2 + x_2 x_3 + \dots + x_2 x_n + \\ & + \dots \dots \dots + \\ & + x_n x_1 + x_n x_2 + \dots + x_n x_n. \end{aligned}$$

Выражение (3.24) наводит на мысль, что можно сгруппировать члены вдоль главной диагонали и записать другие слагаемые как дополнительные члены следующим образом:

$$\begin{aligned} x_n^2 = & \sum_{i=1}^n x_i x_i + 2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i x_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{n-2} x_i x_{i+2} + \dots \\ = & \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} x_i x_{i+j}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Поскольку проекция на ось X смещения атома при любом прыжке равна $\pm b$ и так как только отличные от нуля члены в (3.25) представляют интерес, очевидно, что

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 = nb^2.$$

Подставив это соотношение в (3.25), последнее можно записать в виде

$$x_n^2 = nb^2 \left\{ 1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \frac{x_i x_{i+j}}{b^2} \right\}. \quad (3.26)$$

Коэффициент диффузии связан с x_n^2 посредством (3.19):

$$D_K^* = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle x_n^2 \rangle}{2t_n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{nb^2}{2t_n} \left\{ 1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \frac{\langle x_i x_{i+j} \rangle}{b^2} \right\}, \quad (3.27)$$

где n — число скачков с отличной от нуля проекцией на ось X .

Если определить среднюю частоту скачков меченых атомов Γ как

$$\Gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{t_n}, \quad (3.28)$$

тогда очевидно, что коэффициент диффузии может быть найден по формуле

$$D_K^* = \frac{b^2 \Gamma}{2} \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ 1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \frac{\langle x_i x_{i+j} \rangle}{b^2} \right\} = \frac{b^2 \Gamma}{2} f. \quad (3.29)$$

Соотношение (3.29) служит определением корреляционного множителя f . Отсюда находим:

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ 1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \frac{\langle x_i x_{i+j} \rangle}{b^2} \right\}. \quad (3.30)$$

Можно сравнить результаты вычислений, приведенные в (3.29) и (3.30), с результатами (2.31) для случая, когда D_K^* равно константе, а V_K^1 равно нулю. Такое сравнение приводит к заключению, что $f=1$ для диффузии примесей внедрения. Установлено, что при диффузии в растворах замещения, осуществляемой посредством вакансионного механизма, корреляционный множитель обычно не равен единице. В действительности, как будет показано, его значение находится в интервале $0 \leq f \leq 1$.

Причины происхождения корреляционного множителя довольно просты. При движении внедренного атома каждый скачок не зависит от предыдущего, т.е. все скачки примеси независимы. В сплавах, представляющих собой сильно разбавленные растворы замещения, все вакансионные скачки также независимы. Однако прыжки меченого атома примеси или растворителя не независимы, а коррелированы. Если только меченый атом обменялся местами с вакансией и проекция его перемещения на ось X при этом равна $\pm b$, то следующий, наиболее вероятный прыжок меченого атома — прыжок назад, т.е. обмен с той же вакансией. Таким образом, наиболее вероятное смещение по x для последовательности из двух прыжков — нуль. Именно по этой причине $f \leq 1$. Корреляционный множитель изменяет ситуацию, при которой последовательность из n скачков не приводит

к соотношению $x_n^2 = nb^2$; в случае вакансионного механизма смещение почти всегда меньше этого значения.

Вычисление коэффициента диффузии теперь сводится к определению средней частоты скачков меченого атома Γ и корреляционного множителя f .

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЧАСТОТЫ СКАЧКОВ ПРИМЕСИ В СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ

Вычисление частоты скачков меченого атома в стационарном состоянии легко проводится при использовании средней по времени концентрации вакансий вблизи меченого атома примеси. Для того чтобы меченый атом совершил скачок, соседний узел, в который меченый атом может перескочить и проекция вектора перемещения в который на ось X отлична от нуля, должен быть вакантным. В объемно-центрированных или граничноцентрированных кубических кристаллах, ориентированных так, что плоскость (100) перпендикулярна оси X , имеется восемь узлов в плоскостях, соседних с плоскостью, содержащей меченый атом, куда последний может перейти при обмене с вакансиями. Координата x при этом увеличивается или уменьшается на величину b . Вероятность того, что один из этих узлов содержит вакансию, равна $C/(ZI_0)$, где C найдено из выражения (3.16). Частота, с которой меченый атом и вакансия обмениваются местами, была ранее обозначена ω_2 . Таким образом, для скачков, дающих вклад в смещение по x в ГЦК или ОЦК структурах, имеем:

$$\Gamma = \frac{8C}{ZI_0} \omega_2 = 8V\omega_2 \frac{\omega_4}{\omega_3}. \quad (3.31)$$

Здесь множитель 8 связан с наличием 8 узлов вокруг меченого атома, в которые последний мог бы перескочить при обмене с вакансией, смещаясь по x на расстояние, равное $\pm b$; C/ZI_0 — вероятность того, что любой из этих узлов вакантен.

Комбинируя (3.31) с (3.29), находим:

$$D_K^* = 4b^2 V \omega_2 \frac{\omega_4}{\omega_3} f; \quad (3.32a)$$

$$D_K^* = 4b^2 v_K f \exp \left\{ - \frac{(\Delta G_m + \Delta G_v - E_b)}{kT} \right\}. \quad (3.32b)$$

Здесь как и ранее, v_K — частота колебаний меченого атома; ΔG_v — свободная энергия образования вакансии в чистом металле; ΔG_m — свободная энергия, необходимая для обмена местами примеси и вакансии, так что

$$\omega_2 = v_K \exp \left(- \frac{\Delta G_m}{kT} \right)$$

и E_b — энергия связи вакансии и меченого атома.

Вообще говоря, при диффузии меченых атомов в сплаве следует ожидать, что f до некоторой степени зависит от температуры. При современной точности эксперимента такая зависимость незаметна по сравнению с экспоненциальной зависимостью, содержащейся в соотношении (3.326). В результате можно нанести значения коэффициента диффузии на график зависимости $\ln D$ от $(1/T)$. Если f — константа, то можно ожидать в соответствии с (3.326), что тангенс угла наклона прямой на таком графике будет равен:

$$\frac{\partial \ln D_K^*}{\partial 1/T} = - \frac{(\Delta H_v + \Delta H_m - E_b)}{k}, \quad (3.33)$$

где ΔH_v — энтальпия образования вакансии; ΔH_m — энтальпия обмена вакансии с меченым атомом примеси.

При самодиффузии меченых атомов растворителя в чистом металле $E_b = 0$; в этом случае $\omega_4 = \omega_3 = \omega_2 = \omega_1 = \omega_0$. Кроме того, корреляционный множитель — константа и, следовательно, наклон, определяемый выражением (3.33), позволяет определить энергии миграции и образования вакансии. Величины ΔH_v и ΔH_m можно измерить независимым образом, и в пределах экспериментальной ошибки их сумма хорошо согласуется со значением $(\partial \ln D_K^*)/(\partial 1/T)$, полученным из экспериментальных данных по диффузии меченых атомов растворителя, так как в этом случае

$$\frac{\partial \ln D_K^*}{\partial 1/T} = - \left(\frac{\Delta H_v + \Delta H_m}{k} \right).$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОГО МНОЖИТЕЛЯ

Чтобы получить выражение для корреляционного множителя, нужно в формуле (3.30) перейти к пределу. Следует отметить, что основное упрощение обусловлено соотношением $\langle x_i x_{i+j} \rangle = \langle x_i x_{i+j} \rangle$ при всех i . Это выполняется, поскольку обмены между единичной вакансией и единичным меченым атомом примеси неразличимы, за исключением ориентации. Так как они неразличимы, вероятность двух последовательных скачков в одном и том же направлении не зависит от того, какой скачок считается первым. Очевидно также, что вероятность двух последовательных скачков в противоположных направлениях не зависит от того, какой из них первый. Таким образом, вероятность того, что первый скачок совершен в направлении $+X$, а второй в направлении $-X$, будет такой же, как вероятность в случае обратной последовательности событий. Аналогично вероятность того, что первый прыжок обуславливает положительное смещение по X и за ним следует второй с отрицательным смещением, тождествен

венна вероятности такой последовательности: второй прыжок с отрицательным смещением, третий — с положительным.

В результате этого упрощения $\langle x_i x_{i+j} \rangle = \langle x_1 x_{1+j} \rangle$, так что все члены в сумме по i в выражении (3.30) одинаковы и ряд содержит $(n-j)$ одинаковых членов. Таким образом, можно написать:

$$f = 1 + 2 \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^{n-1} \frac{(n-j)}{n} \frac{\langle x_1 x_{1+j} \rangle}{b^2}. \quad (3.34)$$

Если взять предел $n \rightarrow \infty$ и учесть, что $|x_1 x_{1+j}| = b^2$, то приходим к выводу

$$f = 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\langle x_1 x_{1+j} \rangle}{b^2}. \quad (3.35)$$

Условие равенства $\langle x_i x_{i+j} \rangle = \langle x_1 x_{1+j} \rangle$ не всегда верно. Особый пример такой ситуации — диффузия посредством вакансионных пар. Детальное обсуждение трудностей, которые при этом возникают, и примеры задач, где это предположение нарушается, даны в гл. 5. Пусть $P_{\parallel}^{(2)}$ — вероятность того, что второй прыжок меченого атома параллелен ($\parallel$) первому прыжку, и $P_a^{(2)}$ — вероятность того, что второй прыжок антипараллелен (a) первому прыжку меченого атома. При некоррелированном движении меченого атома $P_{\parallel}^{(2)} = P_a^{(2)}$ и $\langle x_1 x_2 \rangle = 0$. Чтобы вычислить $\langle x_1 x_2 \rangle$, просуммируем смещение по X для двух только что упомянутых случаев, умножив их на соответствующие вероятности. Тогда

$$\langle x_1 x_2 \rangle = |x_1| \{ (+|x_2|) P_{\parallel}^{(2)} + (-|x_2|) P_a^{(2)} \} = b^2 \{ P_{\parallel}^{(2)} - P_a^{(2)} \} \quad (3.36)$$

— это первый член ряда в выражении (3.35).

Подобным же образом можно определить $P_{\parallel}^{(l)}$ как вероятность того, что l -й скачок меченого атома параллелен первому скачку, и вероятность $P_a^{(l)}$ — аналогично для антипараллельного l -го скачка по отношению к первому скачку. Эти величины можно использовать, чтобы найти $\langle x_1 x_l \rangle$, $l > 1$, как указано в соотношении (3.36):

$$\langle x_1 x_l \rangle = |x_1| \{ (+|x_l|) P_{\parallel}^{(l)} + (-|x_l|) P_a^{(l)} \} = b^2 \{ P_{\parallel}^{(l)} - P_a^{(l)} \}. \quad (3.37)$$

Рассмотрим случай, когда $l=3$; чередование трех скачков произошло так, что два последних связаны с первым скачком. Имеются четыре возможные ситуации для соотношения между последними двумя скачками: два параллельных прыжка (а); два антипараллельных прыжка (б); комбинация параллельного и антипараллельного скачков (в); комбинация антипараллельного и параллельного скачков (г). Это означает, что x_2 параллельно x_1 и x_3 параллельно x_2 (а); x_2 антипараллельно x_1 и x_3

антипараллельно x_2 (б); x_2 параллельно x_1 и x_3 антипараллельно x_2 (в); x_2 антипараллельно x_1 и x_3 параллельно x_2 (г).

В случаях (а) и (б) x_3 параллельно x_1 , тогда как в случаях (в) и (г) они антипараллельны. Отсюда

$$\begin{aligned} P_{\parallel}^{(3)} &= [P_{\parallel}^{(2)}]^2 + [P_a^{(2)}]_a^2; \\ P_a^{(3)} &= 2P_{\parallel}^{(2)} P_a^{(2)}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Наконец, рассмотрим ситуацию, в которой $(l-1)$ -й скачок параллелен первому и l -й скачок параллелен скачку $(l-1)$ (а); скачок с номером $(l-1)$ антипараллелен первому скачку и l -й скачок антипараллелен $(l-1)$ -му скачку (б); скачок с номером $(l-1)$ параллелен первому и l -й скачок антипараллелен скачку с номером $(l-1)$ (в); скачок с номером $(l-1)$ антипараллелен первому и l -й скачок параллелен скачку $(l-1)$ (г). Из (а) и (б) следует, что l -й скачок параллелен первому. Отсюда

$$P_{\parallel}^{(l)} = P_{\parallel}^{(l-1)} P_{\parallel}^{(2)} + P_a^{(l-1)} P_a^{(2)}. \quad (3.39)$$

Аналогично для (в) и (г) находим:

$$P_a^{(l)} = P_{\parallel}^{(l-1)} P_a^{(2)} + P_a^{(l-1)} P_{\parallel}^{(2)}. \quad (3.40)$$

Подставляя (3.39) и (3.40) в (3.37), получаем:

$$\begin{aligned} \langle x_1 x_l \rangle &= b^2 \{ P_{\parallel}^{(l-1)} P_{\parallel}^{(2)} + P_a^{(l-1)} P_a^{(2)} - P_{\parallel}^{(l-1)} P_a^{(2)} - P_a^{(l-1)} P_{\parallel}^{(2)} \} = \\ &= b^2 \{ [P_{\parallel}^{(l-1)} - P_a^{(l-1)}] [P_{\parallel}^{(2)} - P_a^{(2)}] \}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Тогда имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\langle x_1 x_l \rangle}{b^2} &= \frac{\langle x_1 x_{l-1} \rangle}{b^2} \frac{\langle x_1 x_2 \rangle}{b^2} = \frac{\langle x_1 x_{l-2} \rangle}{b^2} \frac{\langle x_1 x_2 \rangle}{b^2} \frac{\langle x_1 x_2 \rangle}{b^2} = \\ &= \left\{ \frac{\langle x_1 x_2 \rangle}{b^2} \right\}^{l-1} = \{ P_{\parallel}^{(2)} - P_a^{(2)} \}^{l-1}; \end{aligned} \quad (3.42a)$$

$$\frac{\langle x_1 x_l \rangle}{b^2} = \frac{\langle x_1 x_{1+(l-1)} \rangle}{b^2}. \quad (3.42b)$$

Из (3.42) следует:

$$\frac{\langle x_1 x_{1+j} \rangle}{b^2} = \left[\frac{\langle x_1 x_2 \rangle}{b^2} \right]^j = [P_{\parallel}^{(2)} - P_a^{(2)}]^j. \quad (3.43)$$

Подстановка выражения (3.43) в (3.35) дает:

$$f = 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \left[\frac{\langle x_1 x_2 \rangle}{b^2} \right]^j = \frac{1 + \langle x_1 x_2 \rangle / b^2}{1 - \langle x_1 x_2 \rangle / b^2} = \frac{1 + P_{\parallel}^{(2)} - P_a^{(2)}}{1 + P_a^{(2)} - P_{\parallel}^{(2)}}. \quad (3.44)$$

Так как в полученное выражение входят вероятности, соответствующие только второму скачку, верхний индекс (2) можем опустить:

$$f = \frac{1 + P_{\parallel} - P_a}{1 + P_a - P_{\parallel}}. \quad (3.45)$$

ВЫЧИСЛЕНИЕ $P_{\parallel}$ и P_a ДЛЯ ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННЫХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Разумно предположить, что в отсутствие полей движение вакансий в сплаве, содержание примеси в котором мало, будет случайным.

В окрестности примесного атома частоты прыжков вакансий меняются на значения, которые были определены ранее (ω_i , $i=1,4$), и отличаются от ω_0 . В результате вероятность обмена вакансий с некоторым атомом уже не $1/12$ для каждого из ее ближайших соседей. Так, например, если вакансия — ближайший сосед к примеси, она может отделиться от примеси с частотой ω_3 ; имеется семь положений, в которые она при этом может перейти. Она может перескочить в другой ближайший от примеси узел с частотой ω_1 , причем будет четыре таких узла. Она также может прыгнуть в узел, занятый примесью, с частотой ω_2 . Таким образом, вероятность того, что вакансия и примесь обменяются, равна:

$$\frac{\omega_3}{\omega_2 + 4\omega_1 + 7\omega_3}. \quad (3.46)$$

Такие вероятности могут быть определены для любой пары узлов в кристалле; если узлы не ближайшие соседи, вероятность обмена за один прыжок вакансий будет нулевой. Предположим, что помечены все возможные положения вакансий относительно атома примеси. Рассмотрим вакансию в узле j , и пусть A_{ij} — вероятность того, что вакансия попадет в узел i за один прыжок. Если некоторым способом определена вероятность $P_{n-1}^{(j)}$ нахождения вакансий в узле j после $(n-1)$ скачков, тогда можно определить вероятность попадания вакансий в узел i после n скачков:

$$P_n^{(i)} = A_{ij} P_{n-1}^{(j)}.$$

Если далее рассмотреть все возможные узлы j , тогда полная вероятность того, что вакансия находится в узле i после n скачков,

$$P_n^{(i)} = \sum_j A_{ij} P_{n-1}^{(j)}. \quad (3.47)$$

Чтобы упростить уравнение (3.47), запишем его в матричной форме. Обозначим через P_n вектор-столбец, элементами которого

являются вероятности $P_u^{(i)}$, и через A -матрицу, элементами которой являются вероятности A_{ij} . Тогда имеем матричное уравнение

$$P_n = AP_{n-1}, \quad (3.48)$$

которое справедливо для всех n .

Таким образом,

$$P_1 = AP_0, \quad (3.49)$$

где P_0 определяет некоторое начальное положение вакансии.

Далее

$$P_2 = AP_1 = A^2 P_0 \quad (3.50)$$

и

$$P_n = A^n P_0$$

по индукции.

Мы хотим вычислить полную вероятность того, что вакансия находится в данном положении относительно атома примеси, безотносительно к числу скачков, совершенных ею от начального положения, описываемого P_0 :

$$P_T = \sum_{n=0}^{\infty} P_n. \quad (3.51)$$

Следовательно, если исходное положение вакансии задается P_0 , вероятность найти ее в любом другом узле из множества возможных конфигураций определяется посредством A_{ij} как

$$P_T = \sum_{n=0}^{\infty} P_n = \sum_{n=0}^{\infty} A^n P_0 = (I - A)^{-1} P_0. \quad (3.52)$$

В уравнении (3.52) I — единичная матрица размерности N , где N — размерность A , а P_T и P_0 — вектор-столбцы размерности N . Проще говоря, A — матрица случайных блужданий вакансии по кристаллу; матричная функция $(I - A)^{-1}$ дает вероятность прыжка вакансии для всех возможных прыжков; P_0 дает начальное положение вакансии. Ясно, что $P_{||}$ и P_a могут быть вычислены посредством простых преобразований выражения (3.52).

На практике желательно использовать наименьшие из возможных размерностей матрицы A и векторов P_n , P_T и т.д. Симметрия кристаллов обеспечивает большие возможности для понижения размерности в пределах заданной точности. Другими словами, точность вычислений зависит от числа используемых конфигураций; для нахождения точного решения потребовался бы учет всех возможных конфигураций вакансии — примесь в кристалле. Ясно, что практически это невозможно, поэтому обычно рассматривают конечное число положений вакансии вблизи примеси.

При различной ориентации кристалла относительно оси X многие конфигурации примесь — вакансия связаны посредством симметрии вращений относительно этой оси. В качестве примера рассмотрим ближайшие к атому примеси узлы в ГЦК решетке. Причем сориентируем кристалл так, чтобы ось X была параллельна направлению $\langle 100 \rangle$. Тогда четыре узла будут слева от примеси в соседней плоскости (100), четыре узла справа и четыре в той же плоскости, что и атом примеси.

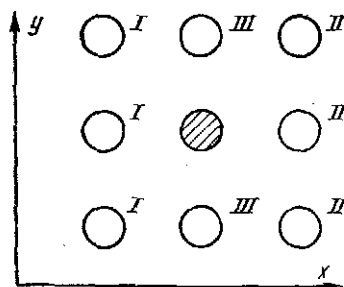


Рис. 3.2. Проекция на плоскость (100) конфигураций вакансии — примесь в ГЦК решетке (атом примеси заштрихован, римские цифры относятся к классам конфигураций).

Можно разделить эти узлы на три соответствующих упомянутым расположениям класса — 1, 2 и 3. Каждый узел в классе может быть совмещен с другим узлом в том же классе при повороте на 90° относительно оси, проходящей через атом примеси и параллельной направлению $\langle 100 \rangle$ (рис. 3.2). К тому же вероятность того, что вакансия из узла класса 1 переместится в любой другой узел, одинакова для всех узлов класса 1.

Поскольку вышеупомянутые вероятности прыжков одинаковы, можно понизить размерность A , P_T , P_0 , учитывая вероятности скачков от узлов одного класса к узлам другого класса. Класс узлов определяется конфигурациями, которые эквивалентны после n -кратного поворота относительно оси X .

В результате применения классов узлов необходимо переопределить элементы матрицы A так, чтобы они согласовывались с этим применением. Таким образом, практически A_{ij} — вероятности того, что дефект переместится за один прыжок из любого узла класса j в данный узел класса i . Тогда P_0 — вероятность того, что вакансия первоначально находится в некотором узле в пределах определенного класса. Элементы A_{ij} определяются при дальнейшем рассмотрении.

Для трех классов узлов, окружающих примесь в ГЦК кристалле, описанных ранее, рассмотрим следующие элементы матрицы вероятностей прыжков вакансии. Вероятность прыжка из некоторого узла в классе 1 в другой соседний узел того же класса равна:

$$\frac{\omega_1}{\omega_2 + 4\omega_1 + 7\omega_3}.$$

Имеется два узла в классе 1, из которых можно достичь данный узел в этом же классе за один прыжок вакансии. Таким образом,

$$A_{11} = \frac{2\omega_1}{\omega_2 + 4\omega_1 + 7\omega_3} = \frac{2\omega_1}{d}, \quad (3.53)$$

где $d = w_2 + 4w_1 + 7w_3$. В качестве второго примера рассмотрим A_{33} . Вероятность перехода из некоторого узла в классе 3 в другой узел того же класса равна w_2/d . Существует только один узел в классе 3, из которого можно перескочить в данный узел того же класса за один прыжок вакансии. Поэтому

$$A_{33} = \frac{w_2}{d}. \quad (3.54)$$

По соображениям, которые будут приведены позднее, обмены вакансия — примесь с проекцией перемещения на ось X , отличной от нуля, из A исключены, т. е. $A_{21} = A_{12} = 0$. Иначе говоря, матрица следующая:

$$A = \begin{bmatrix} \frac{2w_1}{d} & 0 & \frac{2w_1}{d} \\ 0 & \frac{2w_1}{d} & \frac{2w_1}{d} \\ \frac{2w_1}{d} & \frac{2w_1}{d} & \frac{w_2}{d} \end{bmatrix}. \quad (3.55)$$

Чтобы вычислить $P_{\parallel}$ и P_a , рассмотрим ориентацию второго прыжка меченого атома по отношению к первому прыжку. При вычислении P_a предположим, что первый прыжок меченого атома был в положительном направлении оси X . Антипараллельный прыжок будет поэтому в отрицательном направлении. Как описано выше, прыжок меченого атома в отрицательном направлении по X происходит, если дефект расположен в одном из узлов класса 1, так как в этом случае вакансия находится слева от меченого атома. Поэтому после первого прыжка меченого атома вакансия будет в одном из узлов класса 1. Вероятность того, что она находится в данном узле этого класса, равна $1/4$, поскольку в классе 1 имеется 4 узла. Таким образом, при вычислении вероятности P_a будем считать, что вакансия начнет свое движение со следующего исходного распределения вероятности:

$$P_0 = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (3.56)$$

Антипараллельный прыжок может осуществиться с вероятностью

$$\frac{w_2}{w_1 + 4w_1 + 7w_3}$$

для каждого из четырех узлов в классе 1. Определим отсюда вероятность перехода меченого атома как элемент вектор-строки. Величины компонентов вектора — вероятности скачков из различных классов конфигураций β . Таким образом, $Q(\beta)$ — вектор-

строка, которая допускает обмен вакансии и меченого атома при конфигурации β . Перед антипараллельным прыжком вакансии находится в классе 1. Поэтому вероятность антипараллельного прыжка

$$Q(\beta) = \frac{4w_2}{w_2 + 4w_1 + 7w_3} (1, 0, 0), \quad (3.57)$$

если P_0 определяется по формуле (3.56). После объединения выражений (3.52), (3.55) и (3.56) получим P_T — полную вероятность того, что вакансия, начав движение в классе 1, переместится в любой другой класс за какое-либо число скачков. Скалярное произведение P_T и $Q(\beta)$, определенное в (3.57), дает P_a . Отсюда

$$P_a = Q(\beta) (I - A)^{-1} P_0, \quad (3.58)$$

где при конкретных расчетах должны быть использованы выражения (3.55) — (3.57). Ранее упоминалось, что из матрицы A исключены прыжки меченого атома с проекцией на ось X , отличной от нуля. В противном случае многократные прыжки меченого атома давали бы вклад в выражение (3.58), а для расчета P_a необходимо учесть только один скачок меченого атома, что и обеспечивается множителем $Q(\beta)$.

Чтобы вычислить $P_{||}$, необходимо изменить только взаимное расположение частиц, участвующих в обмене, так как если первый скачок был в положительном по X направлении, тогда для $P_{||}$ второй скачок будет также в этом направлении. Вакансия должна располагаться в узле класса 2, чтобы совершить параллельный прыжок, если она была в классе 1 после первого прыжка. Таким образом, допустив, что узлы класса 2 дают β^I -прыжки, получаем:

$$P_{||} = Q(\beta^I) (I - A)^{-1} P_0, \quad (3.59)$$

где индекс I означает зеркально отображенные узлы; A и P_0 определены в (3.55) и (3.56), а $Q(\beta^I)$ имеет вид:

$$Q(\beta^I) = \frac{4w_2}{w_2 + 4w_1 + 7w_3} (0, 1, 0). \quad (3.60)$$

Заметим, что выражение (3.59) описывает ситуацию, когда вакансия, начав движение в узлах класса 1, движется вокруг меченого атома в узлы класса 2, не совершая обменов с меченым атомом, и затем обменивается с ним один раз.

В результате имеем:

$$P_a = \frac{w_2 (WX - 4w_1^2)}{W (WX - 8w_1^2)}; \quad (3.61a)$$

$$P_{||} = \frac{4w_1^2 w_2}{W (WX - 8w_1^2)}, \quad (3.61b)$$

где $W = d - 2w_1 = w_2 + 2w_1 + 7w_3$; $X = d - w_2 = 4w_1 + 7w_3$.

Корреляционный множитель может быть вычислен, если использовать выражения (3.45) и (3.61). Из (3.61) получаем:

$$P_{\parallel} - P_a = -\frac{w_2}{W}$$

и

$$f = \frac{1 + (P_{\parallel} - P_a)}{1 - (P_{\parallel} - P_a)} = \frac{2w_1 + 7w_3}{2w_1 + 2w_2 + 7w_3}. \quad (3.62)$$

Точность формулы (3.62) может быть повышена, если учесть большее число конфигураций в матрице А. Это сделано Маннингом [1], который нашел, что

$$f = \frac{2w_1 + 7Fw_3}{2w_1 + 2w_2 + 7Fw_3}, \quad (3.63)$$

где, если положить $w_4/w_0 = \theta$,

$$F = 1 - \frac{1}{7} \left[\frac{10\theta^4 + 180,5\theta^3 + 927\theta^2 + 1341\theta}{2\theta^4 + 40,2\theta^3 + 254\theta^2 + 597\theta + 436} \right]. \quad (3.64)$$

Отметим, что, когда $\theta \gg 1$, $F = 2/7$; когда $\theta = 1$, $F = 5,15/7$ и когда $\theta \ll 1$, $F = 1$. Для случая самодиффузии меченых атомов в чистом металле $f = 0,781$, так как $w_0 = w_1 = w_2 = w_3 = w_4$. С другой стороны, если провести вычисления по формуле (3.62) при этих же условиях, $f = 9/11 = 0,82$. Расхождение составляет около 6% и иллюстрирует точность вычислений, даваемую выражениями (3.61) для P_a и $P_{\parallel}$. Заметим, что при этих условиях корреляционный множитель есть постоянная величина. В других случаях, поскольку частоты скачков пропорциональны больцмановскому экспоненциальному множителю, корреляционный множитель в выражении (3.62) или (3.63) зависит от температуры, что должно влиять на температурную зависимость D_K^* .

Коэффициент самодиффузии для атомов примеси в ГЦК кристаллах находим, объединяя выражение (3.32) с (3.63). Тогда

$$D_K^* = 4b^2 \frac{Vw_2w_4(2w_1 + 7Fw_3)}{w_3(2w_1 + 2w_2 + 7Fw_3)}. \quad (3.65)$$

Возможно, что в свете корреляционных эффектов наиболее интересный предельный случай для коэффициента диффузии реализуется в ситуации, когда $w_2 \gg w_i$, $i \neq 2$. Без учета корреляций можно интуитивно ожидать, что коэффициент диффузии будет очень большим. Как легко видеть из (3.65), это в действительности не так. Когда w_2 велико,

$$D_K^* = 4b^2 \frac{Vw_4}{w_3} \left(w_1 + \frac{7}{2} Fw_3 \right), \quad (3.66)$$

при этом скорость диффузии атомов примеси не зависит от

частоты скачков ω_2 . В этом случае коэффициент диффузии зависит от частоты возвращения вакансии в первую координационную сферу меченого атома ω_4 , частоты диссоциации комплекса вакансии — атом примеси ω_3 и частоты, с которой вакансия может перемещаться по первой координационной сфере, не обмениваясь с атомом примеси. Интересно, что график зависимости $\ln D_K^*$ от $1/T$ для выражения (3.66) может быть интерпретирован почти как график самодиффузии растворителя, если $\omega_4 \approx \omega_3 \approx \omega_1 \approx \omega_0$. Такой график — обычный метод интерпретации экспериментальных данных, и приведенный пример поясняет, что необходимо проявлять осторожность при его использовании. В этом частном случае необходима другая информация, чтобы показать, что $\omega_2 \gg \omega_i$ при $i \neq 2$. Одна из возможностей — измерение корреляционного множителя f , который при больших ω_2 стремится к нулю. Данные по изотопическому эффекту дают подходящий способ определения f .

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЧАСТОТЫ СКАЧКОВ И КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ МЕТОДОМ СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ [2]

Одним из проявлений случайного движения точечных дефектов является установление равновесного распределения вакансий по узлам кристаллической решетки. Вероятность пребывания вакансии в данном узле кристалла при равновесии — это величина, представляющая собой результат усреднения по траекториям дефектов, движущихся случайным образом. При вакансионном механизме коррелированность блужданий существенно сказывается на величине среднего квадрата смещения меченого атома, что находит отражение в значении корреляционного множителя. А так как коэффициент диффузии пропорционален f , то указанный эффект заметно влияет и на него. Равновесное распределение вакансий около меченого атома есть результат усреднения по всей последовательности обменов вакансии — меченый атом. Причем в этой последовательности взаимодействие с данной вакансией учитывается до тех пор, пока ее траектория не попадет в область кристалла, где вакансии распределены случайно, т. е. их распределение не зависит от рассматриваемого меченого атома, или не достигнет стока; тогда какая-нибудь другая вакансия придет ей на смену. Поскольку корреляционный множитель усредняет движение меченого атома по последовательности вакансионных обменов, его вычисление должно начинаться с первого обмена вакансии с меченым атомом. Кроме того, концентрация вакансий, которая используется, чтобы вычислить коэффициент диффузии, должна соответствовать концентрации на узлах вблизи меченого атома при первом обмене его с вакансией, поскольку корреляционный множитель и среднее число прыжков учитывают

все последующие обмены. Эта концентрация вакансий около меченого атома, при которой происходит первый прыжок, не является равновесной концентрацией, если только меченый атом и вакансии не обменивались местами, кроме, быть может, одного раза; корреляционный множитель при данных обстоятельствах равен единице. Когда корреляционный множитель не равен единице, концентрация вакансий в окрестности меченого атома, при которой происходит первый прыжок, уменьшается по сравнению с равновесной; однако, как описано ниже, среднее число скачков становится большим, что и приводит в результате к равновесию вакансий. Явное выражение для коэффициента диффузии включает все эти случаи.

Чтобы проследить за всеми перемещениями, которые приводят к диффузии меченых атомов и последующему установлению равновесия вакансий, рассмотрим меченый атом в произвольном узле кубического кристалла, ориентированного так, чтобы ось X была перпендикулярна кристаллической плоскости (100). Концентрация примеси мала, и можно полагать, что меченый атом находится на некотором расстоянии от источников и стоков дефектов. Проще всего проводить рассмотрение следующим образом: пусть меченый атом помещен в центр сферы, поверхность которой содержит однородное распределение источников и стоков. Длина скачка меченого атома — λ , проекция на ось X смещения атома за один скачок — b . Дефект начинает свое движение у источника и мигрирует к меченому атому. Так как нужно усреднять все последующие возвращения этого выделенного дефекта к меченому атому, важно установить, что дефект ранее не попадал в узел, в котором он может обмениваться с меченым атомом. Мы будем предполагать, что на поверхности сферы источников поддерживается равновесие дефектов. В дальнейшем будет показано, что равновесие дефектов для каждого узла внутри сферы характеризуется некоторой средней величиной, причем усреднение производится по всем путям миграции вакансий от источника к стоку.

Вообще говоря, существует несколько возможных конфигураций меченый атом — дефект, в котором возможен прыжок выделенного меченого атома с ненулевой проекцией на ось X^* . Однако для моновакансионного механизма существует только одна и ее зеркальное отображение. Когда дефект находится в такой конфигурации, он также находится в конфигурации, которая образуется непосредственно за прыжком меченого атома в отрицательном направлении по X из конфигурации α . Из этого положения дефект может обмениваться местами с меченым атомом, т. е. последний совершит β -прыжок в направлении $+X$. По-

* Эти конфигурации будут обозначаться α ($\alpha = 1, 2, \dots, N$). При дальнейшем рассмотрении эти же самые конфигурации иногда обозначаются через β или γ . — *Прим. пер.*

этому определим $\nu_{\pi-\alpha}$ как эффективную частоту образования указанной конфигурации*.

Предполагается, что дефект ранее не был в какой-либо конфигурации, где прыжок возможен, т.е. после начала движения от источника и до рассматриваемого момента он не должен был находиться по соседству с меченым атомом. С образованием $\bar{\alpha}$ -конфигурации может произойти несколько событий. Поэтому следует ввести дополнительные определения. С этой целью определим P_a как полную эффективную вероятность скачка в направлении X , который антипараллелен (α) предыдущему скачку $-\alpha$. Дефект мог бы также блуждать вокруг меченого атома, не вызывая смещение последнего в направлении $+X$, и в конечном счете вызвать скачок меченого атома в направлении $-X$. Следовательно, определим $P_{||}$ как эффективную вероятность того, что вслед за α -скачком меченого атома в направлении $-X$ произойдет обмен меченый атом — дефект типа β в том же направлении, т.е. прыжки будут параллельны.

Если бы дефект сначала приблизился к меченому атому и попал в конфигурацию, которая следует за прыжком $-\alpha$, не обмениваясь ранее с меченым атомом и не попадая до этого в любые другие конфигурации, которые могли бы вызвать скачок меченого атома в направлении X , тогда только два прыжка могли бы произойти. Дефект мог бы вызвать такие смещения меченого атома: $+b$ с эффективной вероятностью P_a (1) или $-b$ с вероятностью $P_{||}$ (2).

Если предположить, что случай (1) имеет место, тогда следующие смещения меченого атома могли дать вклад в полное смещение: $+2b$ с вероятностью $P_{||}$ (3) или $0b$ с вероятностью P_a (4). С другой стороны, если случай (2) имеет место, тогда меченый атом мог совершить перемещение $-2b$ с вероятностью $P_{||}$ (5) или $0b$ с вероятностью P_a (6).

Вероятность того, что имеет место случай (1) с последующей миграцией дефекта к стоку, очевидно, равна:

$$P_a(1 - P_{||} - P_a). \quad (3.67)$$

Выражение в круглых скобках — это вероятность того, что прыжков меченого атома больше не было. Оно подразумевает, что β -скачок был первым и последним прыжком меченого атома. С другой стороны, мог иметь место процесс (2) с последующим движением дефекта к стоку. Эффективная вероятность в этом случае определяется следующим образом:

$$P_{||}(1 - P_{||} - P_a). \quad (3.68)$$

* Согласно [2] (см. список литературы к гл. 4) индекс π означает, что дефект (например, вакансия) ранее не был в положении, при котором возможен скачок меченого атома, а индекс $-\alpha$, — что образовалась точно такая же конфигурация, как и после скачка меченого атома из конфигурации α ! — Прим. пер.

Следовательно,

$$v_{\pi-\alpha}(P_{\parallel} + P_a)(1 - P_{\parallel} - P_a)$$

— полное число прыжков в единицу времени для последовательности из одного прыжка.

Кроме того, частота появления последовательностей прыжков меченых атомов, каждая из которых начинается, как описано выше, и состоит из n прыжков, имеет вид:

$$\Gamma_n = v_{\pi-\alpha}(P_{\parallel} + P_a)^n(1 - P_{\parallel} - P_a), \quad (3.69)$$

поэтому полная частота скачков Γ при таких последовательностях определяется выражением:

$$\Gamma = \sum_{n=1}^{\infty} n\Gamma_n = v_{\pi-\alpha}(P_{\parallel} + P_a)(1 - P_{\parallel} - P_a)^{-1}. \quad (3.70)$$

Поскольку при каждом прыжке происходит смещение атома по оси X — либо $+b$, либо $-b$, коэффициент диффузии D может быть записан как

$$D_K^* = \frac{1}{2} b^2 v f, \quad (3.71)$$

где v — частота прыжка при скачках, обеспечивающих смещение $+b$; f — корреляционный множитель.

Так как только половина вакансий приближается к меченому атому с левой стороны, только половина всех скачков включена в ряд, появившийся в (3.70). Таким образом, поскольку $+\alpha$ - и $-\alpha$ -скачки происходят равновероятно

$$v = 2\Gamma, \quad (3.72)$$

корреляционный множитель

$$f = 1 + 2(P_{\parallel} - P_a)(1 - P_{\parallel} + P_a)^{-1}. \quad (3.73)$$

Если в эту формулу подставить $P_{\parallel} + P_a = P_1$ и $P_{\parallel} - P_a = P_2$, то на основании выражений (3.70) — (3.73) получим $f = (1 + P_2)(1 - P_2)^{-1}$ и

$$D_K^* = b^2 v_{\pi-\alpha} P_1 (1 - P_1)^{-1} (1 + P_2) (1 - P_2)^{-1}. \quad (3.74)$$

Чтобы оценить выражение (3.74) и тем самым коэффициент диффузии, определим систему матриц блуждания дефектов, подобных матрице A .

Первая из матриц вероятностей переходов интересующих нас здесь — матрица A , представляющая M конфигураций дефектов; A — та же самая матрица, что использовалась ранее. Кроме того, $P_0(\alpha)$ — вектор-столбец размерности M , элементами которого являются вероятности пребывания меченого атома в данном узле вслед за скачком типа α . Выражение $P_0(\alpha^I)$ имеет аналогичный смысл, но для прыжка меченого атома из зер-

кальню-отраженной конфигурации. Далее $Q(\beta)$ — вероятности переходов меченого атома для скачков β -типа, записанные как вектор-строка; $Q(\beta^I)$ — соответствующие вероятности для обратных скачков. После этих определений можно проследить за серией обменов меченый атом — дефект, чтобы определить величины, вошедшие в выражение (3.74). Они выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta}^a &= Q(\beta)(I - A)^{-1} P_0(\alpha^I); \\ P_{\alpha\beta}^n &= Q(\beta)(I - A)^{-1} P_0(\alpha). \end{aligned} \quad (3.75)$$

Чтобы вычислить $v_{\pi-\alpha}$ перейдем к системе, содержащей только те узлы, которые можно достичь за один скачок из узлов класса A . Предполагается, что эти внешние узлы являются узлами-источниками для дефектов. Определим $T(\gamma)$ как число дефектов, перескакивающих в единицу времени из системы внешних узлов в некоторый узел γ , содержащийся в системе узлов, включенных в A . Выражение $T(\gamma)$ может быть записано как вектор-столбец. Итак, $v_{\pi-\alpha}$ — частота, с которой дефекты покидают внешние узлы и попадают в конфигурацию — α , не обмениваясь при этом с меченым атомом и не попадая в любой другой узел, где обмен меченого атома может произойти. Следовательно, с помощью $T(\gamma)$ находим вероятность того, что траектория дефекта будет достигать конфигурации — α ; эта вероятность $H_{-\alpha\gamma}$ и тогда

$$v_{\pi-\alpha} = \sum_{\gamma} H_{-\alpha\gamma} T(\gamma). \quad (3.76)$$

Рассмотрим класс узлов σ , в которые можно переместиться за один прыжок из какого-то узла конфигурации — α в направлении удаления от меченого атома. Можно написать:

$$H_{-\alpha\gamma} = \sum_{\sigma} H_{-\alpha\sigma} H_{\sigma\gamma}. \quad (3.77)$$

Матричные элементы $H_{-\alpha\sigma}$, определяемые как вероятности попадания в какой-нибудь узел конфигурации — α , равны произведению числа узлов в классе — α и вероятности скачка из класса σ . Матричные элементы $H_{\sigma\gamma}$ находятся как сумма вероятностей для всех переходов дефектов из γ в σ . Чтобы их найти, введем вторую матрицу блуждания дефектов A_3 . Элементы A_{3ij} — вероятности переходов из системы узлов j в некоторый узел i . Из A_3 исключены все прыжки меченого атома, а также все прыжки дефектов из узлов классов α и α^I . После этих определений матрица H с элементами $H_{-\alpha\gamma}$ находится по формуле

$$H = (I - A_3)^{-1}. \quad (3.78)$$

Поскольку из A_3 исключены скачки дефекта, при которых он покидает узлы классов α и α^I , функция $(I - A_3)^{-1}$ позволяет дефекту достичь α и α^I только один раз. Это объединяет переходы, описанные в (3.77), которые включают все траектории дефектов к меченому атому, в одно замкнутое выражение. Из соотношений (3.76) — (3.78) находим

$$v_{\pi-\alpha} = H_{-\alpha}(I - A_3)^{-1}T, \quad (3.79)$$

где $H_{-\alpha}$ — вектор-строка вероятностей пребывания дефекта в узлах класса $-\alpha$.

Коэффициент диффузии находится как комбинация выражений (3.74), (3.75) и (3.79).

Чтобы проиллюстрировать вышеописанный формализм на простом примере, рассмотрим диффузию меченых атомов примеси в ГЦК решетке, осуществляемую посредством вакансионного механизма. В дальнейшем придется обращаться матрицы, связанные с переходами дефектов, но вычисления будут слишком громоздкими при обращении матрицы размерности большей, чем 3×3 . Такой матрицы достаточно, чтобы включить три класса ближайших соседних узлов к меченому атому примеси, диффундирующему перпендикулярно к плоскости (100) в ГЦК решетке сплава. Последующая аппроксимация включала бы узлы, являющиеся вторыми ближайшими соседями к меченому атому, и это потребовало бы обращения матриц большей размерности.

Для целей, сформулированных выше, определим три ранее упомянутых класса узлов, в которых может находиться вакансия. Класс 1 имеет четыре узла слева от меченого атома, из которых возможен прыжок вакансии в направлении $+X$; класс 2 — это четыре зеркально-отраженных узла; класс 3 имеет четыре узла в той же самой плоскости, что и меченый атом.

На узлах класса 3 устанавливается равновесная концентрация вакансий, когда произошла полная эволюция флуктуаций, т.е. допускается, что последовательность коррелированных обменов меченый атом — вакансия ограничена. Мы рассмотрим два аспекта флуктуаций на узлах класса 3: концентрация вакансий до образования α -комплексов (а); концентрация вакансий, учитывающая ряд коррелированных скачков меченого атома (б). Вычисление $v_{\pi-\alpha}$ является отражением условия (а). По определению из выражения для $v_{\pi-\alpha}$ исключены переходы вакансий из узлов классов 1 и 2 в узлы класса 3; в результате стационарная концентрация вакансий на узлах класса 3 при условии (а) меньше, чем равновесная концентрация.

Чтобы продемонстрировать действительность равновесия вакансий на узлах класса 3, устанавливающегося в результате всех флуктуаций — случай (б), можно вычислить их концентрацию, используя матрицу A_2 , которая включает обмены меченого атома следующим образом:

$$A_2 = \begin{bmatrix} \frac{2w_1}{d} & \frac{w_2}{d} & \frac{2w_1}{d} \\ \frac{w_2}{d} & \frac{2w_1}{d} & \frac{2w_1}{d} \\ \frac{2w_1}{d} & \frac{2w_1}{d} & \frac{w_2}{d} \end{bmatrix}, \quad (3.80)$$

где $d = w_2 + 4w_1 + 7w_3$.

С помощью выражения (3.80) можно вычислить вероятность попадания вакансии в некоторый узел класса 3 в единицу времени из источника, которым при используемой аппроксимации являются вторые ближайшие соседи меченого атома, следующим образом:

$$7w_4 V \{ [A_2(I - A_2)^{-1}]_{31} + [A_2(I - A_2)^{-1}]_{32} + [A_2(I - A_2)^{-1}]_{33} + I_{33} \}, \quad (3.81)$$

где V — концентрация вакансий у источника при равновесии. Матричные индексы обозначают номера элементов матриц; эти элементы представляют собой полные вероятности переходов в узлы класса 3 из классов 1, 2, 3 и соответственно прямо из источника.

Вероятность перехода вакансий из узлов класса 3 есть произведение стационарной концентрации N_V^3 и суммарной частоты прыжков $d = w_2 + 4w_1 + 7w_3$.

Приравнивая эти две вероятности, получаем:

$$N_V^3 d = 7w_4 V \{ [(I - A_2)^{-1} - I]_{31} + [(I - A_2)^{-1} - I]_{32} + [(I - A_2)^{-1} - I]_{33} \}. \quad (3.82)$$

Решая уравнение (3.82), с помощью A_2 , определенной в (3.80), находим для случая (б) результат, который и следовало ожидать:

$$N_V^3 = \frac{w_4 V}{w_3}. \quad (3.83)$$

Выражение (3.83) является следствием того факта, что равновесие вакансий вблизи данного атома устанавливается в результате случайного движения последних. Большую часть времени в окрестности меченого атома вакансии отсутствуют, однако хаотическое движение приводит к тому, что одна из них, начиная блуждание у источника, иногда попадает в эту окрестность. Пока вакансия находится в окрестности меченого атома, она может вызвать ряд его скачков. В конце концов вакансия покинет меченый атом. Под равновесным значением концентрации вакансий в узле будем понимать величину, равную средней доле времени, в течение которого вакансия и меченый атом занимают соседние позиции. Такая последовательность событий отражена в уравнениях (3.82) и (3.83).

Если траектории движения вакансий от источника к атому не попадают в некоторые узлы, концентрация вакансий в них будет принимать неравновесное значение.

В случае, если на узлах класса 3 вакансии равновесны, $v_{\pi-\alpha}$ можно легко вычислить. Для каждого узла в конфигурации $-\alpha$ имеется семь узлов, из которых вакансия может перескочить в α -узел с частотой ω_4 . Концентрация вакансий на каждом из этих семи узлов равна равновесной концентрации вблизи источника V . Имеется также два узла (класса 3) в плоскости, содержащей меченый атом, которые являются соседями меченого атома и могут действовать как источники. Предполагается, что равновесная концентрация вакансий на этих узлах равна $V\omega_4/\omega_3$ и вакансии перескакивают из них в $-\alpha$ -узел с частотой ω_1 . Тогда находим:

$$v_{\pi-\alpha} = 4 [7\omega_4 V + 2\omega_1 N_V^3]; \quad (3.84a)$$

$$v_{\pi-\alpha} = 4 \left[7\omega_4 V + 2\omega_1 \frac{V\omega_4}{\omega_3} \right] = 4 \frac{\omega_4}{\omega_3} (7\omega_3 + 2\omega_1) V, \quad (3.84b)$$

если N_V^3 — некоторое произвольное значение концентрации вакансий, и при равновесном распределении вакансий из условия $N_V^3 = (\omega_4/\omega_3) V$ получаем выражение (3.84b). Иначе говоря, выражение (3.84a) применимо в общем случае, даже когда N_V^3 — неравновесное значение, как это требуется при реальных расчетах $v_{\pi-\alpha}$.

С другой стороны, если неясно, действительно ли на узлах класса 3 поддерживается равновесное распределение вакансий, можно использовать выражение (3.79), чтобы вычислить $v_{\pi-\alpha}$, или же можно вычислить среднюю концентрацию вакансий на узлах класса 3 и следовать методике, описанной в (3.82). Последний из вышеупомянутых методов демонстрируется первым; оба метода дают одинаковые результаты.

В случае (а), для того чтобы правильно вычислить $v_{\pi-\alpha}$ по указанной методике, должна быть использована другая матрица A_3 . В новую матрицу A_3 включены все переходы из узлов классов 1 и 2, так как вакансия должна еще достичь узлов классов 1 и 2. Следовательно,

$$A_3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{2\omega_1}{d} \\ 0 & 0 & \frac{2\omega_1}{d} \\ 0 & 0 & \frac{\omega_3}{d} \end{bmatrix}. \quad (3.85)$$

Если подставить (3.85) в (3.82), получим

$$N_V^3 = \frac{7\omega_4 V}{4\omega_1 + 7\omega_3}; \quad (3.86)$$

этот результат можно сравнить с выражением (3.83). Подставляя (3.86) в (3.84а), находим, что правильное выражение для частоты попадания вакансии в узлы конфигурации $-\alpha$ имеет вид:

$$v_{\pi-\alpha} = 4(7\omega_4) \left(\frac{6\omega_1 + 7\omega_3}{4\omega_1 + 7\omega_3} \right) V. \quad (3.87)$$

В заключительной части вычислений коэффициента диффузии необходимо определить вероятности $P_{\parallel}$ и P_{α} по соотношениям (3.75). Для этого потребуется матрица A , приведенная в (3.55).

Потребуется также матрицы Q , $P_0(\alpha^I)$ и $P_0(\alpha)$. По определению имеем:

$$Q(\beta) = \frac{4\omega_2}{d} (1 \ 0 \ 0);$$

$$P_0(\alpha^I) = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix};$$

и

$$P_0(\alpha) = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (3.88)$$

как ус ловились ранее.

Подставив выражения (3.55) и (3.88) в (3.75), получим:

$$P_{\alpha} = \frac{(WX - 4\omega_1^2)\omega_2}{W(WX - 8\omega_1^2)}; \quad (3.61a)$$

$$P_{\parallel} = \frac{4\omega_1^2\omega_2}{W(WX - 8\omega_1^2)}, \quad (3.61b)$$

где $W = d - 2\omega_1$ и $X = d - \omega_2$.

Тогда коэффициент диффузии находится при подстановке формул (3.87) и (3.61) в (3.74). После этих подстановок найдем выражение для коэффициента диффузии, которое имеет обычный вид:

$$D_K^* = 4b^2 \frac{\omega_2\omega_4}{\omega_3} Vf,$$

где при используемой аппроксимации $f = (2\omega_1 + 7\omega_3)/(2\omega_1 + 2\omega_2 + 7\omega_3)$.

Важно также вычислить, используя выражение (3.78), частоту попадания вакансии в узлы, ближайшие к меченому атому $v_{\pi-\alpha}$. Чтобы сделать это, нам нужны только векторы $H_{-\alpha}$ и T , так же как матрица A_3 , определенная ранее соотношением (3.85). Элемент вектор-строки $H_{-\alpha}$ представляет собой вероятность того, что вслед за прыжком меченого атома типа α вакансия попадет в один из узлов рассматриваемого класса. В данном случае вакансия находится в одном из узлов класса 1. Вероятность нахождения ее в данном узле класса 1 равна 1. В классе 1 имеется четыре узла. Поэтому

$$H_{-\alpha} = 4(1, 0, 0). \quad (3.89)$$

Вектор-столбец T описывает частоты скачков вакансий в узлы всех классов, которые вакансии может достичь за один прыжок из источника. Поскольку в рассматриваемом приближении источники находятся во второй координационной сфере меченого атома, вакансии может достичь за один прыжок все три класса узлов. В любой узел из классов 1, 2 или 3 можно попасть из семи узлов-источников при прыжке с частотой ω_4 . Тогда вероятность попадания в любой узел каждого из трех классов в единицу времени есть произведение $7\omega_4$ и концентрации вакансий около источника, которая равна V . В результате T можно записать следующим образом:

$$T = 7\omega_4 V \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (3.90)$$

Подстановка выражений (3.85), (3.89) и (3.90) в (3.79) дает тот же результат, что и ранее полученный в (3.87).

В выражении (3.34) корреляционный множитель вычисляется в пределе, когда число скачков становится бесконечным. Это представляется уместным для средней частоты прыжка, вычисленной при помощи стационарной концентрации вакансий вблизи примеси $V\omega_4/\omega_3$. Среднее число скачков, приходящееся на вакансию, которое можно вычислить по формуле (3.70), очевидно, конечно. Это вызывает сомнение в правильности введения корреляционного множителя с помощью упомянутого соотношения. На такой вопрос можно ответить сравнением разложения в ряд $\langle x^2 \rangle$ для произвольного числа прыжков с аналогичным разложением, вычисляемым по формуле $D_K^*/v_{\pi-\alpha} = \langle x^2 \rangle$.

Предположим, что единичная вакансия подошла к меченому атому примеси. Меченый атом может совершить прыжок, обеспечивающий смещение $+b$, с вероятностью P_a или прыжок со смещением $-b$, вероятность которого $P_{\parallel}$. Тогда в случае одного прыжка $\langle x^2 \rangle_1$ определяется по формуле

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle_1 &= b^2 [(+1)^2 (P_a) + (-1)^2 (P_{\parallel})] (1 - P_{\parallel} - P_a) = \\ &= b^2 (P_a + P_{\parallel}) (1 - P_{\parallel} - P_a). \end{aligned} \quad (3.91)$$

Последний сомножитель — это вероятность того, что произошел только один прыжок. Второй прыжок может быть параллелен первому, тогда расстояние от первоначального положения составит $\pm 2b$, или антипараллелен, в этом случае смещение будет равно нулю, так как меченый атом вернется в исходное положение. Поэтому

$$\langle x^2 \rangle_2 = b^2 (P_{\parallel} + P_a) [4(P_{\parallel})] (1 - P_{\parallel} - P_a). \quad (3.92)$$

При продолжении последовательности прыжков получим:

$$\begin{aligned} \frac{\langle x^2 \rangle}{b^2} = & (P_{\parallel} + P_a) [1 + 4P_{\parallel} + 9(P_{\parallel})^2 + P_{\parallel} P_a + P_a P_{\parallel} + \\ & + 16(P_{\parallel})^3 + 4(P_{\parallel})^2 P_a + 4P_{\parallel} (P_a)^2 + 4P_a (P_{\parallel})^2 + \\ & + 4(P_a)^2 P_{\parallel} + \dots] (1 - P_{\parallel} - P_a); \end{aligned} \quad (3.93a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\langle x^2 \rangle}{b^2} = & (P_{\parallel} + P_a) [1 + 3P_{\parallel} + 5(P_{\parallel})^2 - \\ & - P_a - 3P_{\parallel} P_a + P_a P_{\parallel} + \dots]. \end{aligned} \quad (3.93b)$$

Для сравнения приведем $D_K^*/(v_{\pi-\alpha} b^2)$, которое имеет следующий вид:

$$\frac{D_K^*}{b^2 v_{\pi-\alpha}} = P_1 (1 - P_1)^{-1} (1 + P_2) (1 - P_2)^{-1}. \quad (3.94)$$

Если подставить $P_1 = P_{\parallel} + P_a$ и $P_2 = P_{\parallel} - P_a$, выражение (3.94) переходит в

$$\begin{aligned} \frac{D_K^*}{b^2 v_{\pi-\alpha}} = & (P_{\parallel} + P_a) \left[\sum_{n=0}^{\infty} (P_{\parallel} + P_a)^n \right] (1 + P_{\parallel} - P_a) \times \\ & \times \left[\sum_{n=0}^{\infty} (P_{\parallel} - P_a)^n \right]; \end{aligned} \quad (3.95a)$$

$$\begin{aligned} \frac{D_K^*}{b^2 v_{\pi-\alpha}} = & (P_{\parallel} + P_a) [1 + P_{\parallel} + P_a + (P_{\parallel})^2 + P_{\parallel} P_a + P_a P_{\parallel} + \\ & + (P_a)^2 + \dots] (1 + P_{\parallel} - P_a) [1 + P_{\parallel} - P_a + P_{\parallel}^2 - P_{\parallel} P_a - \\ & - P_a P_{\parallel} + (P_a)^2 + \dots]; \end{aligned} \quad (3.95b)$$

$$\begin{aligned} \frac{D_K^*}{b^2 v_{\pi-\alpha}} = & (P_{\parallel} + P_a) [1 + 3P_{\parallel} - P_a + 5(P_{\parallel})^2 - \\ & - 3P_{\parallel} P_a + P_a P_{\parallel} + \dots]. \end{aligned} \quad (3.95в)$$

Заметим, что ряды (3.93б) и (3.95в) тождественно равны. Это подтверждение демонстрирует обоснованность результатов, полученных для корреляционного множителя на основании формулы (3.34).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННЫХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Убедительное экспериментальное доказательство вакансионного механизма диффузии дано сравнением энергии активации самодиффузии меченых атомов в чистых металлах и суммы энергий образования и миграции вакансий в этих же системах. Из теории следует, что, так как при диффузии меченых атомов в чистом металле корреляционный множитель константа, энергия активации должна быть равна сумме энергий образования и миграции вакансий. Эту энергию можно определить по тангенсу угла наклона графика зависимости $\ln D$ от $1/T$, построенного по экспериментальным данным. Наиболее надежные значения энергии образования вакансий получены в экспериментах по объемному расширению, выполненных Симмонсом и Баллупфи (табл. 3.1). Такая же информация может быть получена

Таблица 3.1

*Энергия активации самодиффузии, эВ,
 $D = D_0 \exp (-Q/kT)$*

Элемент	ΔH_v	ΔH_m	$\Delta H_v + \Delta H_m$	Q
Au	0,98[a]	0,82[a]	1,80	1,80[б]
	0,94[в]		1,76	
Ag	1,01[г]	0,83[г]	1,84	1,91[а]
	1,09[д]		1,92	
Al	0,79[е]	0,52[е]	1,31	1,25[ж]
	0,75[ж]		1,27	

^аBauere J., Kochler J. — Phys. Rev., 1957, vol. 107, p. 1493.

^бMakin S., Rowe A., LeClaire A. — Proc. Phys. Soc., 1957, vol. 70B, p. 545.

^вSimmons R., Balluffi R. — Phys. Rev., 1962, vol. 125,

^гГерцрикен С. Д., Новиков Н. — ФММ, 1960, том 9, с. 54.

^дTomizuka C., Sonder E. — Phys. Rev., 1956, vol. 103, p. 1182.

^еDeSorbo W., Turnbull D. — Acta Met., 1957, vol. 7, p. 83.

^жFradin S., Rowland T. — Appl. Phys. Lett., 1967, vol. 11, p. 207.

по измерениям электрического сопротивления, которое обусловлено закалкой вакансий. Кроме того, исследование процесса закалики позволяет получить данные по энергии миграции вакансий. Поэтому в табл. 3.1 представлены данные, позволяющие сравнить результаты этих экспериментов. Отметим, что если из имеющихся данных выбрать те значения суммы $\Delta H_v + \Delta H_m$, которые лучше соответствуют предсказаниям теории, то согласие с Q будет в пределах 0,02 эВ.

Для сравнения в табл. 3.2 представлены значения энергии активации самодиффузии различных примесей в меди и серебре. Указанная энергия учитывает также зависимость от темпе-

Диффузия примеси в разбавленных растворах
 $D = D_0 \exp(-Q/kT)$

Примесь	Заряд иона ΔZ	Q , эВ	Литературный источник
Примеси в Cu			
Zn	+1	1,99	[а]
Hg	+1	1,91	[б]
Ga	+2	2,00	[б]
As	+4	1,83	[б]
Sb	+4	1,83	[в]
Примеси в Ag			
Cd	+1	1,81	[г]
Hg	+1	1,66	[д]
Zn	+1	1,81	[г]
In	+2	1,76	[д]
Tl	+2	1,74	[е]
Sn	+3	1,71	[д]
Pb	+3	1,66	[ж]
Sb	+4	1,66	[з]

^а Hino I., Tomizuka C., Wert C. — Acta Met., 1957, vol. 5, p. 41.

^б Tomizuka C., footnoted by Lazarus D. — Solid State Physics, vol. 10, Academic Press, New York, 1960, p. 117.

^в Inman M. C., Barr L. W. — Acta Met., 1960, vol. 8, p. 112.

^г Sawatzky A., Jaumot F. — Trans. AIME, 1956, vol. 209, p. 1207.

^д Tomizuka C., footnoted by Lazarus D. — Solid State Physics, vol. 10, Academic

^е Hoffman R. — Acta Met., 1953, vol. 6, p. 95.

^ж Hoffman R., Turnbull D., Hart E. — Acta Met., 1955, vol. 3, p. 417.

^з Sonder E., Silfkin L., Tomizuka C. — Phys. Rev., 1954, vol. 93, p. 970.

ратуры корреляционного множителя. Эти результаты представлены для того, чтобы подчеркнуть зависимость энергии активации от разности ионных зарядов примеси и растворителя; как упоминалось ранее, такая разность зарядов является причиной различия частот скачков ω_i ($i=1 \div 4$) и ω_0 . По модели Лазаруса Q должно быть убывающей функцией от ΔZ , как и представлено в таблице. За небольшим исключением, данные соответствуют такой зависимости.

Приведенные примеры полностью исключают возможность вклада дивакансий в самодиффузию в ГЦК металлах. Однако, как теперь полагают многие исследователи, дивакансии дают значительный вклад в диффузионные процессы, особенно вблизи температуры плавления. В приложении А изложены теоретические основы таких воззрений. Кинетический анализ приведен в гл. 5, результаты исследования с помощью ЭВМ — в гл. 6.

Экспериментальным доказательством служит небольшой изгиб кривой на графике зависимости $\ln D$ от $1/T$ для данных по самодиффузии меди. Этот небольшой изгиб приводит исследователей к выводу, что для коэффициента диффузии подходит уравнение вида

$$D = D_{IV} \left(1 + D_{21} \exp - \frac{Q_{21}}{kT} \right),$$

где D_{IV} — коэффициент диффузии посредством моновакансий; член $D_{21} \exp (-Q_{21}/kT)$ — поправка на дивакансии.

В меди, например, Мейер и Зеегер [3] нашли, что если сумма $\Delta H_m + \Delta H_v$ содержится в D_{IV} , то она равна 2,09 эВ и $Q_{21} = 0,51$ эВ. Они нашли также, что D_{21} и Q_{21} не пренебрежимо малы для серебра, золота, никеля, алюминия и свинца. Понятно, что влияние дивакансий следует учитывать при температурах, близких к температуре плавления. При низких температурах диффузия в плотноупакованных решетках металлов, таких, как ГЦК, осуществляется посредством моновакансионного механизма. Этот факт хорошо установлен.

АНОМАЛЬНАЯ ДИФфуЗИЯ В ОБЪЕМНО-ЦЕНТРИРОВАННЫХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Необычное поведение в ОЦК металлах контрастирует с некоторыми основными особенностями диффузии в ГЦК металлах. Все эти особенности согласуются с моновакансионным механизмом диффузии и характеризуются тем, что, как известно, называют «нормальной» диффузией. График зависимости $\ln D$ от $1/T$, построенный по экспериментальным данным, дает прямую линию, так что в соответствии с самодиффузией в ГЦК структурах можно записать:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q}{kT} \right). \quad (3.96)$$

В этом уравнении имеются две особенности, которые, по-видимому, соответствуют всем данным по ГЦК металлам. Первая, D_0 лежит в пределах от 10^{-1} до 10 см²/с. Вторая, $Q \approx 34 T_m$ с точностью до 20%, где T_m — температура плавления.

При «аномальном» поведении в ОЦК металлах график зависимости $\ln D$ от $1/T$ непрямолинеен в случае самодиффузии в системах Zr [4] и Ti [5]. Имеющийся изгиб не соответствует выражению (3.96), если только D_0 и Q не зависят от температуры. В ГЦК металлах температурная зависимость этих величин не обнаружена и поэтому не ожидается в ОЦК металлах. В результате по вопросу о диффузии в ОЦК металлах возникла дискуссия. В случае натрия [6] проблема, по-видимому, решена.

Участники дискуссии придерживаются одной из двух полярных точек зрения, каждая из которых имеет немало сторонников. Одни считают, что мы наблюдаем некоторое новое и сложное поведение в ОЦК металлах, другие — что существует простое объяснение, которое связано с тем, что уже известно о диффузии в ГЦК металлах. Автор относит себя к членам последней группы и поэтому приводит здесь основные принципы второй концепции.

Если мы не будем соглашаться с температурной зависимостью D_0 и Q , тогда для объяснения изгиба на графике $\ln D$ от $1/T$, построенного по экспериментальным данным, используется сумма некоторого количества экспонент, как показано в выражении (3.97):

$$D = \sum_i A_i \exp\left(-\frac{Q_i}{kT}\right). \quad (3.97)$$

В этом выражении обычно достаточно двух или трех членов. Каждый член представляет собой конкурирующий механизм диффузии. Один из членов, вероятно, обусловлен моновакансионным механизмом и доминирует в ГЦК металлах. Существует несколько возможных вариантов для интерпретации других членов, и различные механизмы действительно могут работать в различных системах. Например, всегда существует небольшая совокупность междоузельных атомов, которые обычно находятся в узлах. Такие междоузельные атомы диффундировали бы очень быстро по междоузельному механизму. Обычно соответствующий член ряда пренебрежимо мал, так как число междоузельных атомов слишком мало и коэффициент A_i для этого механизма пропорционален их концентрации. Отсюда не следует, что именно междоузельные атомы вызывают аномалию в ОЦК кристаллах, однако такая возможность не может быть полностью исключена и обсуждается в гл. 7. Там же обсуждаются некоторые сплавы с ГЦК решеткой, которые при обычных условиях являются растворами замещения и где диффузия посредством междоузельных атомов практически неизбежна.

В табл. 3.3 представлены параметры ряда (3.97), состоящего из двух и трех экспонент, соответствующие диффузии в некоторых из ОЦК металлов.

Отметим, что величины A_i , Q_i в табл. 3.3 соответствуют критериям «нормальной» диффузии, и это наводит на мысль, что по крайней мере один из механизмов — вакансионный. Дополнительное доказательство участия вакансий при диффузии в ОЦК металлах — это наличие сдвига меток Киркендалла в этих металлах. Эффект Киркендалла обсуждается в следующей главе.

Я полагаю, что основным моментом дискуссии является вопрос о механизме, вызывающем наличие второго и третьего экспоненциального члена в коэффициенте диффузии. Имеется убе-

Параметры самодиффузии в ОЦК металлах

Металл	A_1 , см ² /с	Q_1 , ккал	A_2 , см ² /с	Q_2 , ккал	A_3 , см ² /с	Q_3 , ккал
Zr _β [a]	1,34	65,2	$8,5 \cdot 10^{-8}$	27,7		
Ti _β [б]	1,09	60,0	$3,6 \cdot 10^{-4}$	31,2		
Na [в]	0,72	11,5	$5,7 \cdot 10^{-3}$	8,53		
	8,0	14,0	$1,4 \cdot 10^{-1}$	10,84	$9 \cdot 10^{-3}$	8,72

^aFederer J. A., Lundy T. S., *ibid.*^бMurdock J. N., Lundy T. S., Stansburg E. E., *ibid.*^вMundy J. N., *ibid.*

дительное доказательство того, что дивакансии дают вклад в самодиффузию ГЦК серебра при высоких температурах. Дивакансии, которые рассматриваются в гл. 5, могут давать вклад в диффузию при высокой температуре также и в ОЦК металлах. Действительно, Петерсон и Чен [7] недавно рассмотрели модель Зеегера, которая количественно объясняет самодиффузию натрия, нормального ОЦК металла, используя модель дивакансий. В модели Зеегера требуется три экспоненциальных члена. Первый соответствует диффузии посредством моноакансий. Второй и третий учитывают обмены меченого атома с дивакансиями. Дивакансия, которая состоит из двух соседних вакансий, может двигаться посредством скачков одного из ближайших соседей только в том случае, если она в половине своих прыжков частично диссоциирует на две вакансии, расположенные в узлах, являющихся вторыми ближайшими соседями. Это обусловлено геометрической природой ОЦК решетки и дает две частоты прыжков при движении дивакансий. Одна соответствует прыжку вакансии из первой во вторую координационную сферу, другая — из второй в первую. Если есть какое-то взаимодействие между вакансиями, эти прыжки осуществляются с разными частотами, дающими два экспоненциальных вклада в коэффициент диффузии.

Другая распространенная модель, объясняющая наличие второго экспоненциального члена в коэффициенте диффузии, принадлежит Кидсону [8]. Он предположил, что может быть сильное взаимодействие между вакансиями и некоторыми примесями в металле. Это обеспечило бы наличие дополнительных вакансий, которые связаны с примесью, однако могут еще обмениваться с меченым атомом. Тогда свободные вакансии давали бы один экспоненциальный вклад, а пары вакансии — атом примеси могли бы обеспечить второй. Кидсоном высказано предположение, что междоузельный кислород мог бы иметь значение в случае циркония. Это интересная идея, так как оказыва-

лось, что экспериментальные результаты, полученные в разных лабораториях, и чистота кристаллов, использованных в этих экспериментах, отличаются. Кроме того, примесь должна быть относительно быстро диффундирующей, как, например, кислород, поскольку вакансия таковой не является.

Существует ряд других механизмов, которые могли бы объяснить наличие второй экспоненты. Однако два предыдущих, по-видимому, наилучшие из предложенных до настоящего времени вариантов объяснения. Вследствие структуры ОЦК решеток в качестве причины появления второй экспоненты можно рассмотреть взаимодействие вакансий и прыжки между вторыми ближайшими соседями. Вероятно, эта причина может быть исключена, потому что энергия активации будет неизбежно больше, чем при обмене первых соседей. Поэтому мы можем исключить такую модель, так как $A_1 \gg A_2$ и $Q_1 > Q_2$ (см. табл. 3.3). Однако нельзя совершенно игнорировать ее; она предлагалась для того, чтобы объяснить некоторые данные по ОЦК структурам, основываясь на связи примеси и вторых соседних вакансий и ее влиянии на диффузию атомов растворителя. Присутствие примеси будет изменять коэффициент диффузии последних (см. гл. 5).

Как упоминалось ранее, нельзя совершенно не учитывать возможность существования междоузельных примесных атомов, и это дает три возможных механизма для того, чтобы объяснить аномальные данные по ОЦК кристаллам. Очевидно, нужны очень тонкие экспериментальные работы по диффузии в ОЦК металлах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manning J. R. — Phys. Rev., 1961, vol. 124, p. 470.
2. Sark J. P. — Acta Met., 1974, vol. 22, p. 533.
3. Mehrer H., Seeger A. — Phys. Stat. Solids, 1969, vol. 35, p. 313.
4. Federer J. A., Lundy T. S. — Trans. AIME, 1963, vol. 227, p. 2341, Kidson G. V. — Can. J. Phys., 1963, vol. 41, p. 1553.
5. Murdock J. F., Lundy T. S., Stansburg E. E. Acta Met., 1964, vol. 12, p. 1033.
6. Mundy J. N. — Phys. Rev., 1971, vol. B3, p. 2431.
7. Peterson N. L., Chen W. K. — Ann. Rev. Mat. Sci., 1973, vol. 3, p. 75.
8. Kidson G. V. — Can. J. Phys., 1963, vol. 41, p. 1563.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Возможно, что проще всего оценить влияние поля с помощью метода, основанного на феноменологических уравнениях для переноса массы и энергии, который изложен в гл. 2. Поэтому начнем с незначительного обобщения уравнений (2.95), в которых термодинамические силы вызывают перенос массы и самодиффузия вводится отчасти как предельный случай действительности. Обобщение связано с введением внешних полей, тогда как в уравнениях (2.95) описаны только внутренние поля, обусловленные градиентом изотермического химического потенциала и градиентом температуры.

Потоки для n -компонентного твердого раствора замещения могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned} J_K &= \sum_{j=1}^n L_{Kj} x_j + L_{Kv} x_v + L_{Kq} x_q; \\ J_v &= \sum_{j=1}^n L_{vj} x_j + L_{vv} x_v + L_{vq} x_q; \\ J_q &= \sum_{j=1}^n L_{qj} x_j + L_{qv} x_v + L_{qq} x_q, \end{aligned} \quad (4.1)$$

где x_j — обобщенные силы; индекс v означает вакансии, а индекс q — поток тепла.

Обобщенные силы можно записать через градиенты изотермического химического потенциала $\nabla \mu_j/T$;

$$\begin{aligned} x_q &= -\frac{1}{T} \nabla T; \\ x_v &= -\nabla \mu_v/T; \\ x_j &= -\nabla \mu_j/T + F_j, \end{aligned} \quad (4.2)$$

где F_j учитывает влияние внешнего поля. В качестве примера такого внешнего поля рассмотрим градиент электрического потенциала. В этом частном случае внешняя сила, действующая на диффундирующий ион, имеет вид:

$$F_j = q_j E, \quad (4.3)$$

где q_j — эффективный ионный заряд атома сорта j ; E — напряженность электрического поля.

Важно помнить, что все описанные выше силы суть независимые величины, поскольку мы рассматриваем возвращение системы к равновесию после некоторой флуктуации. Будем полагать, что наша система микроскопически обратима, так что можно пользоваться соотношениями взаимности Онзагера, поскольку силы являются независимыми параметрами. Итак, микроскопическая обратимость не влияет на сами силы. Этот важный момент легко понять для всех сортов атомов; однако в случае вакансий здесь есть некоторая трудность, которая будет рассмотрена ниже.

Таким образом, мы полагаем, что в системе существует микроскопическая обратимость, памятуя при этом об указанном выше ограничении. Есть два упрощающих момента, которые можно использовать, чтобы преобразовать вышеприведенные уравнения. Предполагается, что сплав атомов замещения принадлежит к одной из кристаллографических систем. В любой области кристалла, где невозможно ни рождение, ни уничтожение вакансий, сумма потоков должна быть равна нулю. Поэтому

$$J_v = - \sum_{K=1}^n J_K. \quad (4.4)$$

Подставляя выражение (4.1) в (4.4), находим, что

$$\begin{aligned} L_{vj} &= - \sum_{K=1}^n L_{Kj}; \\ L_{vv} &= - \sum_{K=1}^n L_{Kv}; \\ L_{vq} &= - \sum_{K=1}^n L_{Kq}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Если использовать предположение, что соотношения взаимности Онзагера имеют место, тогда

$$\begin{aligned} L_{vj} &= L_{jv}, \quad L_{Kj} = L_{jK}; \\ L_{vq} &= L_{qv}, \quad L_{Kq} = L_{qK}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Учитывая соотношения (4.6), вместо (4.5) получаем:

$$\begin{aligned} L_{Kv} &= - \sum_{j=1}^n L_{Kj}; \\ L_{qv} &= - \sum_{j=1}^n L_{qj}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Выражения (4.7) могут быть использованы, чтобы преобразовать (4.1) к следующему виду:

$$J_K = \sum_{j=1}^n L_{Kj}(x_j - x_v) + L_{Kq} x_q; \quad (4.8)$$

$$J_q = \sum_{j=1}^n L_{jq}(x_j - x_v) + L_{qq} x_q.$$

При диффузионном скачке каждого атома переносится некоторое количество теплоты, которое может быть измерено с помощью эксперимента. Пусть величина переносимой энергии, приходящаяся на один диффузионный скачок компонента i , будет Q_i , тогда можно определить:

$$L_{Kq} = \sum_{j=1}^n Q_j L_{Kj}. \quad (4.9)$$

Выражение (4.9) может быть использовано для упрощения (4.8) следующим образом:

$$J_K = \sum_{j=1}^n L_{Kj}(x_j - x_v + Q_j x_q); \quad (4.10a)$$

$$J_q = \sum_{i=1}^n Q_i J_i + \left(L_{qq} - \sum_{j=1}^n L_{jq} Q_j \right) x_q. \quad (4.10б)$$

Отсюда ясно, что энергия Q_i представляет собой теплоту, переносимую при диффузионном прыжке. Это можно показать, положив x_q равным нулю, тогда, как это следует из выражения (4.10б), только диффузионное движение атомов может переносить тепло. Уравнение (4.10a) описывает поток меченых атомов, обусловленный действием обобщенных сил. Дальнейшее упрощение этого уравнения в общем виде невозможно. Поэтому мы рассмотрим строго бинарный сплав, т. е. самую простую из систем, описываемых вышеприведенными уравнениями.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ САМОДИФфуЗИИ

Бинарный сплав — это смесь изотопов двух химических веществ A и B . Самодиффузия относится к движению меченых атомов радиоактивного изотопа одного из элементов, скажем B , в сплаве, который однороден по концентрации A и в котором отсутствуют внешние поля. Таким образом, чтобы определить параметры самодиффузии, необходимо рассмотреть псевдотройной сплав, состоящий из компонентов A , B и очень небольшого количества меченых атомов B , которые будем обозначать B^* ,

и затем следить за потоком меченых атомов. Поскольку внешних сил нет и предполагается, что система однородна по температуре и составу A , можно вывести выражение для градиентов химических потенциалов, как подразумевается в уравнении (4.10). В силу однородности поля температур $x_q=0$. Полей или сил, которые нарушали бы однородное распределение концентраций вакансий, нет. Это означает, что $x_v=0$. Другие химические потенциалы μ_i ($i=A, B$ и B^*) могут быть выведены из соотношения

$$\mu_i = \mu_{i0} + kT \ln C_i \gamma_i, \quad (4.11)$$

где μ_{i0} — химический потенциал чистого металла.

Тогда

$$\nabla \mu_i = kT \left(\frac{\nabla C_i}{C_i} - \nabla \ln \gamma_i \right). \quad (4.12)$$

Для однородного компонента A , $\nabla C_A=0$ по определению. Это также означает, что $\nabla \ln \gamma_A=0$, так что $\nabla \mu_A=0$. Коэффициенты термодинамической активности B и B^* почти равны, поэтому можно обменять атомы B и B^* без существенного возмущения локальной свободной энергии кристалла. Вообще говоря, энергия и энтропия колебаний атомов B и B^* несколько отличаются, однако этот эффект не учитывается. В результате $\nabla \ln \gamma_B = -\nabla \ln \gamma_{B^*}$. Таким образом, $\nabla \mu_A=0$ и соотношения

$$\nabla \mu_B = kT \frac{\nabla C_B}{C_B}; \quad (4.13)$$

$$\nabla \mu_{B^*} = kT \frac{\nabla C_{B^*}}{C_{B^*}}$$

и

$$\nabla C_B = -\nabla C_{B^*} \quad (4.14)$$

определяют условия самодиффузии меченых атомов B^* .

Следовательно, уравнение (4.10a) преобразуется к виду

$$J_{B^*} = -L_{B^*B} \nabla \mu_{B^*} - L_{B^*B} \nabla \mu_B = -\frac{kTL_{B^*B}}{C_{B^*}} \left(1 - \frac{L_{B^*B} C_{B^*}}{L_{B^*B^*} C_B} \right) \nabla C_{B^*}. \quad (4.15)$$

По определению коэффициента самодиффузии при аналогичных условиях имеем:

$$J_{B^*} = -D_{B^*} \nabla C_{B^*}. \quad (4.16)$$

Эти два уравнения можно сравнить, что дает:

$$D_{B^*} = \frac{kTL_{B^*B}}{C_{B^*}} \left(1 - \frac{L_{B^*B} C_{B^*}}{L_{B^*B^*} C_B} \right); \quad (4.17a)$$

$$D_{B^*} \approx \frac{kTL_{B^*B^*}}{C_{B^*}}, \quad (4.176)$$

где последнее приближение следует из предположения $C_{B^*} \ll C_B$. Поэтому выражение (4.17) определяет коэффициент самодиффузии через феноменологические коэффициенты.

ДИФфуЗИЯ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ В НЕОДНОРОДНОЙ ПО СОСТАВУ СИСТЕМЕ

Когда меченый атом движется относительно плоскостей решетки под действием градиента химического потенциала при однородной температуре и отсутствии внешних полей, говорят, что происходит собственная диффузия. Поэтому мы хотим определить, что значит собственный (парциальный) коэффициент диффузии. Это можно сделать, если использовать уравнение (4.10). Поскольку мы, как и в предыдущем параграфе, рассматриваем псевдотройную систему, важно вначале определить величины, которые не позволяют меченым атомам B^* двигаться с той же скоростью, что и атомы B . Снова полагаем, что концентрация атомов типа B^* очень мала. В действительности атомы типа B^* не будут двигаться с точно такой же скоростью, как атомы типа B из-за разности масс изотопов; частоты скачков также немного отличаются. Мы построим здесь гипотетическую ситуацию, в которой ограничения на псевдотройную систему делают ее поведение таким же, как в бинарном сплаве.

Для того чтобы атомы типа B^* вели себя так же, как атомы типа B , они должны реагировать на те же внутренние силы, что и атомы типа B . Поскольку одна из сил, дающих вклад в движение компонента B^* , градиент коэффициента химической активности, она должна быть одинакова для B и B^* . Поэтому полагаем, что

$$\frac{d \ln \gamma_{B^*}}{dx} = \frac{d \ln \gamma_B}{dx} \quad (4.18)$$

Это соотношение должно быть развернуто, чтобы включить градиенты концентраций, так как мы хотим сделать его подобным первому закону Фика. Поэтому

$$\frac{d \ln \gamma_{B^*}}{d \ln C_{B^*}} \left(\frac{1}{C_{B^*}} \frac{d C_{B^*}}{dx} \right) = \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln C_B} \left(\frac{1}{C_B} \frac{d C_B}{dx} \right). \quad (4.19)$$

Если концентрация B^* повсюду пропорциональна концентрации B и если мы предположим, что она остается такой в течение всего времени эксперимента, тогда разделение изотопов не происходит. К тому же, полагая

$$C_B = E_0 C_{B^*}, \quad (4.20)$$

убедимся, что $d \ln C_{B^*} = d \ln C_B$, так что для термодинамических множителей имеем:

$$\frac{d \ln \gamma_{B^*}}{d \ln C_{B^*}} = \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln C_B} = \alpha = 1. \quad (4.21)$$

Тогда можно обращаться со сплавом как с бинарным и термодинамический множитель может быть определен для компонента A из соотношения Гиббса — Дюгема

$$\alpha = \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln C_A} + 1. \quad (4.22)$$

Все вышеприведенное основано на законности выражения (4.20). Это означает, что

$$C_B = E_0 C_{B^*}; \quad (4.23a)$$

$$J_B = E_0 J_{B^*};$$

$$\nabla \ln C_B = \nabla \ln C_{B^*}; \quad (4.23б)$$

$$\nabla C_B = E_0 \nabla C_{B^*}. \quad (4.23в)$$

К тому же

$$\nabla C_A = -\nabla (C_B + C_{B^*} + C_V) \approx -\nabla (C_B + C_{B^*}), \quad (4.24)$$

где C_V — пренебрежимо малая концентрация вакансий. Если вакансии находятся в локально-равновесном состоянии по всему образцу, градиент их изотермического химического потенциала равен нулю. Мы предполагаем, что это справедливо, так что приближение не будет менять результаты. Отсюда

$$x_v = 0. \quad (4.25)$$

Поэтому поток меченых атомов

$$\begin{aligned} J_{B^*} &= -L_{B^*B^*} \nabla \mu_{B^*} - L_{B^*B} \nabla \mu_B - L_{B^*A} \nabla \mu_A = \\ &= L_{B^*B^*} kT \alpha \left\{ \frac{\nabla C_{B^*}}{C_{B^*}} + \frac{L_{B^*B}}{L_{B^*B^*}} \frac{\nabla C_B}{C_B} + \frac{L_{B^*A}}{L_{B^*B^*}} \frac{\nabla C_A}{C_A} \right\}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Здесь использованы выражения (4. 11), (4. 21) и (4. 22).

Подставив в (4. 26) соотношение (4. 23б), получим:

$$J_{B^*} = -\frac{L_{B^*B^*} kT \alpha}{C_{B^*}} \left\{ 1 + \frac{L_{B^*B}}{L_{B^*B^*}} + \frac{L_{B^*A} C_{B^*} \nabla C_A}{L_{B^*B^*} C_A \nabla C_{B^*}} \right\} \nabla C_{B^*}. \quad (4.27)$$

Если выражения (4. 23б), (4. 23в) и (4. 24) справедливы, можно показать, что

$$\frac{\nabla C_A}{\nabla C_{B^*}} = -(1 + E_0)$$

и

$$\frac{C_{B^*}}{C_A} = \frac{C/C_A - 1}{1 + E_0}, \quad (4.28)$$

где полная концентрация $C = C_A + C_B + C_{B^*}$.

Соотношение (4.28) означает, что

$$\frac{C_{B^*}}{C_A} \frac{\nabla C_A}{\nabla C_{B^*}} = - \frac{N_B}{N_A}, \quad (4.29)$$

где N_A и N_B — молярные доли компонентов A и B соответственно.

В конце концов это выражение позволяет привести (4.27) к виду

$$J_{B^*} = - \frac{L_{B^*B^*} k T \alpha}{C_{B^*}} \left\{ 1 + \frac{L_{B^*B}}{L_{B^*B^*}} - \frac{N_B}{N_A} \frac{L_{B^*A}}{L_{B^*B^*}} \right\} \nabla C_{B^*} = - D_{B^*}^I \nabla C_{B^*}. \quad (4.30)$$

Последнее выражение позволяет определить собственный (парциальный) коэффициент диффузии меченых атомов B^* :

$$D_{B^*}^I = D_{B^*} \alpha r_{B^*}, \quad (4.31)$$

где

$$r_{B^*} = 1 + \frac{L_{B^*B}}{L_{B^*B^*}} - \frac{N_B}{N_A} \frac{L_{B^*A}}{L_{B^*B^*}}, \quad (4.32)$$

если использована формула (4.176) для коэффициента самодиффузии компонента B^* . Последняя величина r_{B^*} называется множителем вакансионного ветра. Происхождение термина разъясняется в конце главы. Термодинамический множитель α отличается от 1 в концентрированных растворах; r_{B^*} также отличен от 1 в большинстве случаев. Таким образом, диффузия B^* при наличии градиента химического потенциала характеризуется $D_{B^*}^I$ и имеет два существенных отличия от самодиффузии. Первое — термодинамический множитель отражает тот факт, что компонент B^* реагирует на обобщенную силу, вызываемую градиентом коэффициента активности. Второе — скорости движения A и B будут различаться. На мысль об этом наводят выражения для коэффициентов самодиффузии атомов примеси и растворителя, полученные в предыдущей главе. Если атомы примеси и растворителя диффундируют с различными скоростями, возникает вакансионный ветер, который влияет на подвижность атомов B^* . Таким образом, атомы B^* будут иметь тенденцию дрейфовать в каком-либо направлении из-за того, что по одному из них вакансии будут чаще подходить к диффундирующим атомам.

В последующих разделах получены явные выражения для соответствующих членов в случае разбавленных растворов, которые обсуждались в гл. 3.

Для неупорядоченного сплава, в котором отсутствует взаимодействие вакансий с примесями, Маннинг [1] проанализировал влияние вакансионного ветра и нашел, что

$$D_i^I = D_i^* \alpha r_i, \quad (4.33)$$

где

$$r_A = \frac{1 + 2N_A(D_A^* - D_B^*)}{M_0(N_A D_A^* + N_B D_B^*)}, \quad (4.34)$$

для r_B выражение то же, только индексы A и B нужно взаимно поменять. Здесь M_0 — число, которое зависит от типа кристаллической структуры и имеет значение 7,15 для ГЦК решетки, 5,33 для ОЦК и т. д. Очевидно, множитель, обусловленный вакансионным ветром, зависит от физических свойств, которыми различаются A и B .

ЭФФЕКТ КИРКЕНДАЛЛА И ВЗАИМНАЯ ДИФфуЗИЯ

Если коэффициенты самодиффузии компонентов A и B различны, что почти во всех случаях имеет место, плоскости решетки будут двигаться относительно неподвижного конца образца. Движение этих плоскостей обусловлено нескомпенсированным потоком вакансий. Как упоминалось в гл. 1, собственные коэффициенты диффузии связаны с системой координат, движущейся со скоростью V_L . А в уравнение непрерывности (1.8) нужно подставить выражение для потока атомов A или B относительно лабораторной системы отсчета. Таким образом, коэффициенты диффузии, измеряемые относительно неподвижного конца образца, отличаются от коэффициентов, определяемых в системе отсчета, связанной с кристаллографическими плоскостями решетки. Чтобы определить собственные коэффициенты диффузии, необходимо знать сдвиг плоскостей решетки. Для этой цели в образец при его приготовлении помещаются инертные метки. Тогда, если плоскости решетки сдвигаются, этот сдвиг можно измерить.

Чтобы проанализировать вышесказанное, нужно определить потоки обоих компонентов относительно закрепленного конца образца. Плоскости решетки двигаются со скоростью V_L , поэтому

$$J'_i = -D_i^I \frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i V_L. \quad (4.35)$$

Полный поток атомов J_i , который представляет собой сумму потоков обоих компонентов, принимает вид:

$$J_i = J'_A + J'_B = (D_B^I - D_A^I) \frac{\partial C_A}{\partial x} + (C_A + C_B) V_L. \quad (4.36)$$

Так же можно определить поток относительно закрепленного конца образца:

$$J''_i = -D_i^m \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad (4.37)$$

так что

$$J_i = (D_B^m - D_A^m) \frac{\partial C_A}{\partial x}. \quad (4.38)$$

Этот поток J_i по определению равен нулю, если изменения объема при перемещивании не происходит. Мы предполагаем, что это так; тем самым из соотношений (4.35) — (4.38) получим

$$V_L = (D_A^I - D_B^I) \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad (4.39)$$

и определим коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ следующим образом:

$$\tilde{D} = D_A^m = D_B^m = N_B D_A^I + N_A D_B^I. \quad (4.40)$$

Если подставить формулы (4.33) и (4.34) в (4.40), как это было сделано Маннингом, тогда

$$\tilde{D} = (N_B D_A^* + N_A D_B^*) \alpha R, \quad (4.41a)$$

где

$$R = 1 + \frac{\alpha N_A N_B (D_A^* - D_B^*)}{M_0 (N_A D_B^* + N_B D_A^*) (N_A D_A^* + N_B D_B^*)}. \quad (4.41b)$$

Множители, обусловленные вакансионным ветром, и феноменологические коэффициенты могут быть найдены в случае разбавленных растворов, если использовать кинетическую теорию диффузионной подвижности меченых атомов, которая обсуждается в следующем параграфе.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДИФфуЗИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ [2]

Чтобы проследить за движением меченого атома в поле сил и учесть влияние вакансионного ветра, нужно начать от источника дефекта и позволить ему достичь меченого атома. Эволюция каждой флуктуации* продолжается до тех пор, пока не произойдет последний обмен меченого атома и дефекта.

Итак, предположим, что единичный дефект возник у источника. Он будет двигаться к меченому атому, затем вызовет последовательность коррелированных обменов с ним и далее будет мигрировать к стоку. Пусть кристалл, содержащий меченый атом, будет гранецентрированный кубический, ось X перпендикулярна плоскости (100), меченый атом движется относительно

* В данном случае под флуктуацией понимается серия обменов меченого атома и дефекта. — *Прим. пер.*

фект — меченый атом, который начинается из конфигурации — поля, направленного по X . Если размер элементарной ячейки $2b$, любой обмен дефект — меченый атом с ненулевой проекцией на X будет приводить к смещению меченого атома $\pm b$ по оси X .

Развиваемый формализм дает возможность рассматривать более сложные проблемы, чем вопросы диффузии пар вакансий — примесь, упомянутые в предыдущей главе. При этом выражения для $P_{\parallel}$ и P_a обобщаются и записываются в матричной форме. Обобщение учитывает другие конфигурации, которые могли явиться результатом таких возможностей, как влияние дивакансий на коэффициент диффузии и подвижность; кроме того, внешние поля влияют на вероятности $P_{\parallel}$ и P_a .

Полагаем, что стоки и источники дефектов будут однородно распределены на довольно большом расстоянии от меченого атома. Меченый атом поместим в центр сферы, поверхность которой содержит источники и стоки дефектов.

Вообще говоря, существует ряд конфигураций меченый атом — дефект, которые могут привести к прыжку меченого атома с ненулевой проекцией на ось X . Эти конфигурации будем обозначать α , $\alpha=1, \dots, N$; например, в ГЦК решетке будет одна конфигурация для пары атом примеси — вакансия; две конфигурации для связанной дивакансии и 13 конфигураций для пары вакансий, которые могут распадаться, обмениваясь с атомом примеси. Рисунок 4.1 иллюстрирует конфигурации прыжков связанной дивакансии. Непосредственно вслед за обменом де-

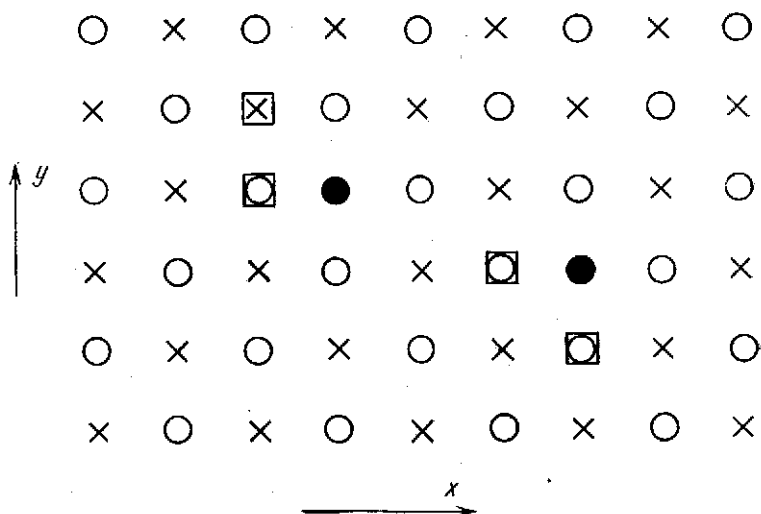


Рис. 4.1. Конфигурации дивакансии и атома примеси, в которых возможен скачок последнего, обозначаются α ($\alpha=1,2$); зеркально-отображенные конфигурации — α' ($\alpha'=1,2$); ГЦК решетка, плоскость (100); □ — вакансия, ● — атом примеси

α , меченый атом и дефект окажутся в конфигурации β . Из этой конфигурации второй прыжок меченого атома может произойти непосредственно, т.е. это будет прыжок β -типа. С другой стороны, дефект мог бы некоторое время блуждать в окрестности меченого атома, затем вернуться к нему, образовав конфигурацию γ , и вызвать скачок меченого атома.

Итак, предположим, что дефект начинает свое движение у источника и мигрирует к меченому атому, образуя в результате конфигурацию, которая может привести к обмену меченый атом — дефект с нулевой проекцией на ось X . В такой конфигурации возможен прямой обмен меченого атома в направлении $+X$, поскольку меченый атом находится в конфигурации, в которой прыжок возможен, он также находится в конфигурации, которая следует за прыжком типа $-\alpha$ в направлении $-X$. Поэтому определим как $v_{\pi-\alpha}$ частоту образования комплекса, непосредственно следующего за скачком меченого атома из $-\alpha$ -конфигурации. Меченый атом, таким образом, имеет возможность совершить прыжок из конфигурации $+\beta$ в положительном по оси X направлении.

Для дальнейшего описания возможных событий следует ввести дополнительные определения. Поскольку поле действует по направлению $+X$, меченый атом мог бы обменяться с дефектом в направлении $+X$ параллельно вектору напряженности поля, но антипараллельно гипотетическому первому скачку $-\alpha$. Следовательно, определим $P_{\alpha\beta}^{+a}$ как эффективную вероятность прыжка β -типа в направлении поля « $+$ » и антипараллельно « a » предыдущему прыжку типа α . Вместо такого прыжка дефект мог бы покинуть меченый атом, блуждать вокруг него, не обмениваясь, и вызвать затем прыжок β -типа, параллельный первоначальному α -прыжку, но направленный против поля « $-$ ». Поэтому определим $P_{\alpha\beta}^{-a}$ как эффективную вероятность того, что вслед за прыжком меченого атома в направлении, противоположном полю, последует обмен меченый атом — дефект в отрицательном направлении по X , но параллельно « $\parallel$ » предыдущему прыжку меченого атома. Для последовательности обменов меченого атома с дефектом следует определить по аналогии $P_{\alpha\beta}^{-a}$ и $P_{\alpha\beta}^{\parallel}$: $P_{\alpha\beta}^{-a}$ — эффективная вероятность того, что произойдет β -прыжок, который антипараллелен предыдущему α -прыжку и направлен против поля, причем предшествующий α -прыжок был совершен в направлении поля. Мы определим $P_{\alpha\beta}^{+\parallel}$ аналогичным образом.

Если дефект подошел к меченому атому и образовал конфигурацию, которая следует за прыжком $-\alpha$, не обмениваясь ранее с меченым атомом и не образуя любых других конфигураций, которые могли бы вызвать скачок меченого атома в направлении X , то после этого могли бы произойти только два события: дефект мог бы обеспечить смещение меченого атома $+b$

с эффективной вероятностью $P_{\alpha\beta}^{+a}$ (1); меченый атом мог бы передвинуться на расстояние $-b$ с вероятностью $P_{\alpha\beta}^{-||}$ (2).

Если предположить, что происходит событие (1), то второй прыжок меченого атома мог бы дать полное смещение $+2b$ с вероятностью $P_{\alpha\beta}^{+||}$ (3) или полное смещение $0b$ с вероятностью $P_{\beta\gamma}^{-a}$ (4). С другой стороны, если происходит событие (2), то второй прыжок меченого атома мог бы сделать полное смещение равным $-2b$ с вероятностью $P_{\beta\gamma}^{-||}$ (5) или $0b$ с вероятностью $P_{\beta\gamma}^{+a}$ (6).

Вероятность того, что происходит событие (1), за которым следует миграция дефекта к стоку, очевидно, дается формулой

$$P_{\alpha\beta}^{+a} \left(1 - \sum_{\gamma} P_{\beta\gamma}^{+||} - \sum_{\gamma} P_{\beta\gamma}^{-a} \right). \quad (4.42)$$

Выражение в скобках — это вероятность того, что прыжки (меченого атома) больше не происходят, и это означает, что β -прыжок был первым и последним прыжком меченого атома.

Если существует N конфигураций, в которых возможен прыжок, то для элементов $P_{\alpha\beta}^{+a}$ потребуется матрица P^{+a} размером $N \times N$. Пусть 1 — единичный вектор-столбец, тогда формула (4.42) может быть записана в виде

$$P^{+a} (I - P^{+||} - P^{-a}) 1, \quad (4.43)$$

где I — единичная матрица размерности N .

С другой стороны, мог произойти процесс (2), вслед за которым дефект идет к стоку. Эффективная вероятность для этого случая равна:

$$P^{-||} (I - P^{-||} - P^{+a}) 1. \quad (4.44)$$

Среднее смещение по X после первого обмена меченый атом — дефект, если предположить, что этот обмен является в то же время последним, есть

$$b \{ P^{+a} (I - P^{+||} - P^{-a}) - P^{-||} (I - P^{-||} - P^{+a}) \} 1. \quad (4.45)$$

Деление выражения (4.45) на b дает полную вероятность того, что смещение меченого атома при первом прыжке будет b и что дефект пойдет затем к стоку.

Для расширенной последовательности обменов меченый атом — дефект выражение, аналогичное (4.45), деленное на b , можно интерпретировать как полную вероятность того, что среднее смещение меченого атома по X будет $+b$. Соответствующую матрицу определим как S^{+} :

$$\begin{aligned} S^{+} = & P^{+a} (I - P^{+||} - P^{-a}) - P^{-||} (I - P^{-||} - P^{+a}) + \\ & + 2P^{+a} P^{+||} (I - P^{+||} - P^{-a}) + 0P^{+a} P^{-a} (I - P^{-||} - P^{+a}) + \\ & + 0P^{-||} P^{+a} (I - P^{+||} - P^{-a}) - 2P^{-||} P^{-||} (I - P^{-||} + P^{+a}) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 3P^{+a} P^{+||} P^{+||} (I - P^{+||} - P^{-a}) + P^{+a} P^{+||} P^{-a} (I - P^{-||} - P^{+a}) - \\
& - P^{+a} P^{-a} P^{-||} (I - P^{-||} - P^{+a}) + P^{+a} P^{-a} P^{+a} (I - P^{+||} - P^{-a}) + \\
& + P^{-||} P^{+a} P^{+||} (I - P^{+||} - P^{-a}) - P^{-||} P^{+a} P^{-a} (I - P^{-||} - P^{+a}) - \\
& - P^{-||} P^{-||} P^{+a} (I - P^{+||} - P^{-a}) - 3P^{-||} P^{-||} P^{-||} \times \\
& \times (I - P^{-||} - P^{+a}) + \dots
\end{aligned} \quad (4.46)$$

Многие из слагаемых в выражении (4.46) сокращаются, и его можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}
S^{+} &= P^{+a} \{ I + P^{+||} + P^{+||} P^{+||} + P^{-a} P^{+a} + \\
& + P^{+||} P^{+||} P^{+||} + P^{+||} P^{-a} P^{+a} + P^{-a} P^{-||} P^{+a} + \\
& + P^{-a} P^{+a} P^{+||} + \dots \} + P^{-||} \{ P^{+a} + P^{-||} P^{+a} + P^{+a} P^{+||} + \\
& + P^{-||} P^{-||} P^{+a} + P^{-||} P^{+a} P^{+||} + P^{+a} P^{+||} P^{+||} + \\
& + P^{+a} P^{-a} P^{+a} + \dots \} - P^{-||} \{ I + P^{-||} + P^{-||} P^{-||} + \\
& + P^{+a} P^{-a} + P^{-||} P^{-||} P^{-||} + P^{-||} P^{+a} P^{-a} + \\
& + P^{+a} P^{+||} P^{-a} + P^{+a} P^{-a} P^{-||} + \dots \} - \\
& - P^{+a} \{ P^{-a} + P^{+||} P^{-a} + P^{-a} P^{-||} + P^{+||} P^{+||} P^{-a} + \\
& + P^{+||} P^{-a} P^{-||} + P^{-a} P^{-||} P^{-||} + P^{-a} P^{+a} P^{-a} + \dots \} = \\
& = P^{+a} \{ F_{(+)} \} + P^{-||} \{ G_{(+)} \} - P^{-||} \{ F_{(-)} \} - P^{+a} \{ G_{(-)} \} = \\
& = P^{+a} \{ F_{(+)} - G_{(-)} \} - P^{-||} \{ F_{(-)} - G_{(+)} \}.
\end{aligned} \quad (4.47)$$

Представить в замкнутом виде четыре ряда матриц в выражении (4.47) посредством матриц данной размерности не удастся; следует перейти к матрицам размерности $2N \times 2N$. Можно проследить за эволюцией системы, используя случайные блуждания дефекта методом, до известной степени аналогичным использованному ранее для вычисления $P_{||}$ и P_a при расчетах D .

Полная эволюция перемещений может быть прослежена, если частоты образования комплекса после прыжка $-\alpha$, $v_{\pi-\alpha}$ записать как элементы диагональной матрицы $v_{(-)}$. Тогда эффективная частота прыжка меченого атома в направлении $+X$, скаляр v_{+e} , находится из следующего уравнения:

$$v_{+e} = 1^T v_{(-)} S_{+} 1 = \sum_{\beta=1}^N \sum_{\alpha=1}^N v_{\pi-\alpha} (S_{+})_{\alpha\beta}, \quad (4.48)$$

где 1^T — транспонированная матрица 1.

До исследования членов ряда в уравнении (4.48) интересно рассмотреть выражение (4.47) в предельном случае.

В этом предельном случае поле отсутствует. Тогда $P^{\parallel} = P^{-\parallel}$ и $P^{+a} = P^{-a}$. Следовательно, используя индекс 0 для обозначения отсутствия поля, получаем:

$$S_{+0} = (P^a - P^{\parallel}) [I - (P^a - P^{\parallel}) - (P^a - P^{\parallel})^2 - (P^a - P^{\parallel})^3 + \dots];$$

$$S_{+0} = (P^a - P^{\parallel}) [I + (P^a - P^{\parallel})]^{-1}.$$

Подстановка $P = P^a - P^{\parallel}$ дает:

$$S_{+0} = P [I + P]^{-1} = P (I - P)^{-1} \{ (I - P) (I + P)^{-1} \} = P (I - P)^{-1} f;$$

$$f = (I - P) (I + P)^{-1} = I - 2S_{+0}, \quad (4.49)$$

где корреляционный множитель f записан в обобщенной матричной форме. Вид матрицы обсуждается в гл. 5. При сравнении, если $N=1$, выражения (4.49) и (3.45) тождественно равны.

ЛИНЕАРИЗАЦИЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ЧАСТОТЫ СКАЧКА

Ожидается, что влияние поля на движение меченого атома пропорционально приложенной силе. Уравнение (4.48) содержит нелинейные члены, появившиеся в результате умножения вероятностей, таких, как в выражении (4.47). При разложении в ряд величин, учитывающих влияние поля, важно поэтому отбросить все нелинейные по силе члены. Для этой цели уравнение (4.48) может быть записано в виде

$$v_{+e} = 1^T \{ (v_{(-)} - v_{(-)0}) + v_{(-)0} \} \{ (S_{+} - S_{+0}) - S_{+0} \} 1,$$

где индекс 0 означает отсутствие поля. Если разложить выражения в скобках в ряд по силе и исключить все нелинейные эффекты, то с точностью до первого порядка получим:

$$v_{+e} = 1^T \{ v_{(-)0} S_{+0} + (v_{(-)} - v_{(-)0}) S_{+0} + v_{(-)0} (S_{+} - S_{+0}) \} 1 =$$

$$= 1^T \{ I + \delta v_{(-)} v_{(-)0}^{-1} + v_{(-)0} \delta S_{+} S_{+0}^{-1} v_{(-)0}^{-1} \} v_{(-)0} S_{+0} 1. \quad (4.50)$$

В уравнении (4.50) δv и δS пропорциональны силе в первой степени. Отметим также, что все члены, связанные с градиентом коэффициента диффузии, в (4.50) опущены. В гл. 2 показано, что градиент коэффициента диффузии не дает вклада в поток меченых атомов и доказательство этого не зависит от механизма диффузии. Поскольку упомянутые члены в уравнении (4.50) опущены, скорость дрейфа меченых атомов, обусловленная действием силы, равна $b(v_{+e} - v_{-e})$. Так как члены, учитывающие воздействие поля в (4.50), линейны по силе, $\delta v_{+} = -\delta v_{-}$ и $\delta S_{+} = \delta S_{-}$. Следовательно,

$$V_F = b(v_{+e} - v_{-e}) = b1^T (2\delta v_{(-)} S_0 + 2v_{(-)0} \delta S_{+}) 1 =$$

$$= b1^T (2\delta v_{(-)} v_{(-)0}^{-1} + v_{(-)0} (\delta S_{+} - \delta S_{-}) S_0^{-1} v_{(-)0}^{-1}) v_{(-)0} S_0 1. \quad (4.51)$$

Поэтому поток меченых атомов находим по формуле

$$J_K = -D_K^* \frac{\partial C_K}{\partial x} + C_K V_F, \quad (4.52)$$

где $\hat{C}_K$ — концентрация.

Чтобы произвести вычисления в выражениях (4.51) и (4.52) и тем самым оценить эффективный заряд при электропереносе или теплоту переноса при термодиффузии, должна быть определена система матриц блуждания дефекта, подобная матрицам случайного блуждания, использованным ранее в гл. 3. Каждую матрицу следует поставить в соответствие системе узлов, окружающей меченый атом и включающей некоторую область кристалла. Тогда, если имеется M таких систем конфигураций, $R_n(i)$ — вероятность того, что занято положение дефекта i после n -го прыжка дефекта из некоторой произвольной области. Здесь $R_n(i)$ — M -компонентный вектор-столбец; M — число взаимных расположений дефекта и меченого атома. Определим матрицу A , матричные элементы которой A_{ij} — вероятности того, что данный узел класса i занят дефектом после n прыжков при условии, что дефект находился в одном из узлов класса j после $(n-1)$ -го скачка. Тогда

$$R_n = A R_{n-1}. \quad (4.53)$$

Если R_0 — начальное распределение вероятностей и $W(\alpha)$ — сумма вероятностей по всем n , представленная в виде вектор-столбца, то

$$W(\alpha) = \sum_{n=0}^{\infty} R_n = (I - A)^{-1} R_0. \quad (4.54)$$

Матрица A и подобные ей будут зависеть от приложенного поля. Поэтому нужно уметь преобразовывать уравнения, подобные (4.54), к виду, линейному по полю. Очевидно, что для этой цели матрица A может быть записана как сумма двух членов: $A = A_0 + \delta A$, где A_0 не зависит от поля и δA пропорциональна напряженности поля.

Из уравнения (4.54) можно легко показать, что

$$W(\alpha) = (I - A_0)^{-1} R_0 + (I - A_0)^{-1} \delta A (I - A_0)^{-1} R_0. \quad (4.55)$$

Первый член в (4.55) не зависит от напряженности поля, второй — пропорционален ей. Члены более высокого порядка в $(I - A)^{-1}$, такие, как $(\delta A)^2$, в этом разложении опускаются.

Прежде всего нас интересует матрица вероятностей переходов A_2 , представляющая M конфигураций дефектов. Матрица A_2 по существу та же, что и в определении Ховарда [3], за исключением двух важных моментов. Первое — в A_2 включены прыжки меченого атома и второе — A_2 линейна по полю, как в уравнении (4.55). Поскольку прыжки меченого атома включены

в A_2 , важно записать матрицу для классов узлов. Если это сделано, прыжок меченого атома будет перемещать систему конфигураций в новое положение каждый раз, когда происходит прыжок меченого атома в направлении X .

Чтобы вычислить S_+ в выражении (4.47) и, следовательно, δS_+ и S_0 в (4.51), может быть использована матрица A_2 . В (4.47) первый член $P^{+a}F_{(+)}$ есть, очевидно, сумма вероятностей того, что последовательность обменов меченый атом — дефект заканчивается +прыжком* меченого атома относительно направления поля при условии, что последовательность началась с +прыжка меченого атома из конфигурации, которая обычно дает +прыжок при первом обмене. Здесь $P^{-||}G_{(+)}$ — сумма вероятностей того, что последовательность обменов меченый атом — дефект начинается с первого прыжка меченого атома, направленного против поля. Путь дефекта берет начало от ориентации, которая обычно приводит к +обмену меченого атома при первом прыжке и заканчивается последовательностью также +обменом. Члены $P^{+a}G_{(-)}$ и $P^{-||}F_{(-)}$ определяются аналогичным образом. Кроме того, определим $R(\alpha)$ как вектор-столбец вероятностей попадания дефекта в некоторый узел вслед за прыжком типа α , $R(\alpha')$ — аналогично для зеркально-отраженной конфигурации. Далее $Q(\beta)$ — вектор-строка вероятностей перехода при прыжке типа β ; $Q(\beta')$ — соответствующее выражение для обратных прыжков. Два последних выражения могут быть записаны в виде $Q_0(\beta) + \delta Q(\beta)$, где δQ линейно по полю. После сделанных выше определений можно проследить за последовательностью обменов меченый атом — дефект и определить члены ряда в соотношении (4.47). Матричные элементы членов в S_+ находим следующим образом:

$$\begin{aligned}(P^{+a}F_{(+)} + P^{-||}G_{(+)})_{\alpha\beta} &= Q(\beta)(I - A_2)^{-1}R(\alpha'); \\(P^{-a}F_{(-)} + P^{+||}G_{(-)})_{\alpha\beta} &= Q(\beta')(I - A_2)^{-1}R(\alpha); \\(P^{+a}G_{(-)} + P^{-||}F_{(-)})_{\alpha\beta} &= Q(\beta')(I - A_2)^{-1}R(\alpha'); \\(P^{-a}G_{(+)} + P^{+||}F_{(+)})_{\alpha\beta} &= Q(\beta)(I - A_2)^{-1}R(\alpha).\end{aligned}\quad (4.56)$$

Из ранее приведенного обсуждения следует, что правая часть выражений (4.56) может быть линеаризована относительно приложенной силы. Выражение (4.56) дает необходимую информацию, чтобы вычислить S_0 и δS .

Для того чтобы вычислить $v_{(-)}$ и, следовательно, $\delta v_{(-)}$ и $v_{(-)0}$, перейдем к системе узлов, которые можно достичь за один прыжок дефекта из узлов, объединенных в A_2 . Предполагается, что эти узлы, внешние по отношению к A_2 , являются узлами источ-

* Автор называет +прыжком прыжок в положительном направлении оси X , а — прыжком — прыжок в отрицательном направлении оси X . — Прим. пер.

ника. Тогда определим $T(\gamma)$ как число дефектов, перепрыгивающих в единицу времени из системы внешних узлов в данный узел γ , содержащийся в классе узлов, включенных в A_2 . Таким образом, $T(\gamma)$ линейно по полю и может быть записано как вектор-столбец. Теперь $\nu_{\pi-\alpha}$ — частота, с которой дефекты покидают внешние узлы и достигают конфигурации $-\alpha$, не обмениваясь при этом с меченым атомом и не попадая в любые другие узлы, где может осуществляться обмен меченого атома. Следовательно, используя $T(\gamma)$, можно найти вероятность того, что траектория дефекта достигнет $-\alpha$; пусть вероятность, что дефект перейдет из γ в $-\alpha$, есть $H_{-\alpha\gamma}$. Тогда полагаем, что

$$\nu_{\pi-\alpha} = \sum_{\gamma} H_{-\alpha\gamma} T(\gamma), \quad (4.57)$$

где $H_{-\alpha\gamma}$ должно быть также линейно по полю, поскольку эти члены дают вклад в вакансионный ветер. Элементы матрицы $H_{-\alpha\gamma}$ находим как сумму вероятностей всех траекторий из γ в $-\alpha$. Для этой цели определим, как и ранее, вторую матрицу блуждания дефектов A_3 . Элементы A_{3ij} суть вероятности переходов из класса узлов j в данный узел i . Из таблицы A_3 исключены все прыжки меченого атома и исключены все прыжки дефектов из узлов типа α для $\alpha=1, \dots, N$. Здесь, однако, A_3 зависит от напряженности поля и поэтому

$$A_3 = A_{30} + \delta A_3. \quad (4.58)$$

После этих определений матрица H с элементами $H_{\alpha\gamma}$ равна:

$$[H = (I - A_3)^{-1}. \quad (4.59)$$

С помощью выражений (4.57) — (4.59) элементы $\nu_{\pi-\alpha}$ находим посредством соотношения

$$\nu_{\pi-\alpha} = H_{-\alpha} (I - A_3)^{-1} T, \quad (4.60)$$

где $H_{-\alpha}$ — вектор, определенный в гл. 3 [см. выражение (3.79)].

Элементы каждой из вышеупомянутых матриц могут быть линеаризованы относительно поля и из этого следует, что

$$\begin{aligned} \nu_{\pi-\alpha} = & H_{-\alpha} (I - A_{30})^{-1} T_0 + H_{-\alpha} (I - A_{30})^{-1} \delta A_3 (I - A_{30})^{-1} T_0 + \\ & + H_{-\alpha} (I - A_{30})^{-1} \delta T = \nu_{\pi-\alpha 0} + \delta \nu_{\pi-\alpha}, \end{aligned} \quad (4.61)$$

где в $\delta \nu_{\pi-\alpha}$ включены два последних слагаемых.

И, наконец, вычисление величин $(\delta S_+ - \delta S_-)$ и S_0 , входящих в выражение (4.51), производится объединением (4.47) и (4.56):

$$\begin{aligned} \delta S_+ - \delta S_- = & S_+ - S_- = P^{+a} [F_{(+)} - G_{(-)}] - P^{-a} [F_{(-)} - G_{(+)}] - \\ & - P^{-a} [F_{(-)} - G_{(+)}] + P^{+a} [F_{(+)} - G_{(-)}]; \end{aligned} \quad (4.62)$$

$$S_0 = \frac{1}{2} (S_+ + S_-) = \frac{1}{2} \{ P^{+a} [F_{(+)} - G_{(-)}] - P^{-||} [F_{(-)} - G_{(+)}] + \\ + P^{-a} [F_{(-)} - G_{(+)}] - P^{+||} [F_{(+)} - G_{(-)}] \}. \quad (4.63)$$

Из соотношений (4.56) элементы $S_{+\alpha\beta}$ находим следующим образом:

$$S_{+\alpha\beta} = Q(\beta) (I - A_2)^{-1} R(\alpha') - Q(\beta') (I - A_2)^{-1} R(\alpha'); \\ S_{-\alpha\beta} = Q(\beta') (I - A_2)^{-1} R(\alpha) - Q(\beta) (I - A_2)^{-1} R(\alpha). \quad (4.64)$$

Как было указано ранее, Q и A_2 следует линеаризовать относительно поля. Эта линеаризация приводит к следующему:

$$S_{+\alpha\beta} = Q_0(\beta) (I - A_{20})^{-1} R(\alpha') - Q_0(\beta') (I - A_{20})^{-1} R(\alpha') + \\ + [\delta Q(\beta) - \delta Q(\beta')] (I - A_{20})^{-1} R(\alpha') + [Q_0(\beta) - Q_0(\beta')] \times \\ \times (I - A_{20})^{-1} \delta A_2 (I - A_{20})^{-1} R(\alpha'). \quad (4.65)$$

Два последних слагаемых в выражении (4.65) — члены, отражающие влияние поля. С помощью аналогичного выражения для $S_{-\alpha\beta}$ получим:

$$S_{0\alpha\beta} = \frac{1}{2} [Q_0(\beta) - Q_0(\beta')] (I - A_{20})^{-1} [R(\alpha') - R(\alpha)]; \quad (4.66)$$

$$(S_+ - S_-) = [\delta Q(\beta) - \delta Q(\beta')] (I - A_{20})^{-1} [R(\alpha') + R(\alpha)] + \\ + [Q_0(\beta) - Q_0(\beta')] (I - A_{20})^{-1} \delta A_2 (I - A_{20})^{-1} [R(\alpha') + R(\alpha)]. \quad (4.67)$$

Отметим, что число вопросов, которые можно рассмотреть аналитически, очень мало, в других случаях соответствующие выражения могут быть запрограммированы для вычислений на ЭВМ. Для немногих случаев, когда аналитические вычисления осуществимы, выражения (4.66) и (4.67) очень громоздки. В такой ситуации эти выражения можно объединить следующим образом:

$$(S_+ \pm S_-)_{\alpha\beta} = [Q(\beta) - Q(\beta')] (I - A_2)^{-1} R(\alpha') \mp \\ \mp [Q(\beta) - Q(\beta')] (I - A_2)^{-1} R(\alpha). \quad (4.68)$$

ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС И ТЕРМОДИФФУЗИЯ ПРИМЕСЕЙ В ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННЫХ КУБИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПРИ МОНОВАКАНСИОННОМ МЕХАНИЗМЕ

Приближенное вычисление подвижности атомов примеси может быть выполнено без использования ЭВМ. В этом случае $N=1$, поэтому матрица S_+ есть матрица размером 1×1 . В вышеприведенных уравнениях следует произвести обращение матриц, связанных с переходами дефекта. Аналитические вычисле-

ния становятся громоздкими для обращения матриц размером свыше 3×3 . Такой размер матрицы достаточен, чтобы включить три класса узлов, являющихся ближайшими соседями к меченому атому, диффундирующему в электрическом поле, которое приложено перпендикулярно кристаллографическим плоскостям (100). Следующее приближение включало бы узлы, которые удалены от меченого атома на расстояние, соответствующее двум прыжкам вакансий, это приближение потребовало бы обращения матрицы 13×13 , которая слишком велика, чтобы это можно было проделать вручную.

Для достижения поставленной цели определим три класса узлов, в которых могут находиться вакансии. Класс 1 включает четыре узла справа от меченого атома, обмен с которыми мог бы привести к прыжку меченого атома в направлении действия поля. Класс 2 — четыре зеркально-отраженных узла и класс 3 — четыре узла, находящихся в той же плоскости, что и меченый атом. Частоты прыжков $w_1 - w_4$ — стандартные для задач такого рода — упоминались в предыдущей главе. При наличии поля можно написать $w_i^\pm = w_i^0 (1 \pm \epsilon_i)$ в соответствии с направлением движения атома относительно поля. Следовательно, ϵ_i пропорционально напряженности поля, а w_i^0 — нет. Поэтому $\epsilon_i = F_i b / 2kT$, где F_i — сила. Пусть

$$d^\pm = w_2^\pm + 2w_1^0 + 2w_1^\pm + 4w_3^0 + 3w_3^\mp.$$

Для вычисления подвижности потребуется использование выражений (4.66) и (4.67) или (4.68); воспользуемся выражением (4.68). Подставляя частоты прыжков в вышеопределенные соотношения, находим:

$$[Q(\beta) - Q(\beta')] = 4 \left(\frac{w_2^+}{d^+}, \frac{-w_2^-}{d^-}, 0 \right), \quad (4.69)$$

так что

$$[\delta Q(\beta) - \delta Q(\beta')] = 4 \left(\frac{w_2^0}{d^0} \epsilon_2 - \frac{w_2^0 \delta d^+}{(d^0)^2} \right) (1, 1, 0), \quad (4.70)$$

где

$$\delta d^+ = w_2^0 \epsilon_2 + 2w_1^0 \epsilon_1 - 3w_3^0 \epsilon_3 \text{ и } d^0 = w_2^0 + 4w_1^0 + 7w_3^0.$$

Кроме того, по определению

$$R(\alpha') = \frac{1}{4} \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \quad (4.71)$$

и

$$R(\alpha) = \frac{1}{4} \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{vmatrix}.$$

Далее способом, аналогичным использованному в гл. 3, и с учетом влияния поля находим:

$$A_3 = \begin{bmatrix} \frac{2w_1^0}{d^+} & \frac{w_2^-}{d^-} & \frac{2w_1^-}{d^0} \\ \frac{w_2^+}{d^+} & \frac{2w_1^0}{d^-} & \frac{2w_1^+}{d^0} \\ \frac{2w_1^+}{d^+} & \frac{2w_1^-}{d^-} & \frac{w_2^0}{d^0} \end{bmatrix}. \quad (4.72)$$

Вакансионный ветер появляется частично из разложения $v_{(-)}$ и нам потребуются матрицы

$$A_3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{2w_1^-}{d^0} \\ 0 & 0 & \frac{2w_1^+}{d_0} \\ 0 & 0 & \frac{w_2^0}{d_0} \end{bmatrix}, \quad (4.73)$$

так же как

$$H_{-\alpha} = 4(1, 0, 0) \quad (4.74)$$

и

$$T = V \begin{bmatrix} 7w_1^0 + 3\epsilon_4 w_4^0 \\ 7w_1^0 - 3\epsilon_4 w_4^0 \\ 7w_4^0 \end{bmatrix}. \quad (4.75)$$

Отметим, что в отсутствие поля матрицы A_2 , A_3 , $H_{-\alpha}$ и T имеют такой же вид, как матрицы, приведенные в гл. 3 при вычислении коэффициента диффузии; индекс 0 при каждой из w_i указывает на отсутствие поля; ϵ_i учитывает реакцию атома, совершающего прыжок на приложенное поле. Влияние поля на частоты прыжков может быть различным, поэтому предполагаем, что сила F_i действует на атом, совершающий прыжок с частотой w_i . Тогда, как упоминалось ранее, $\epsilon_i = F_i b / 2kT$. Для электрического поля сила, действующая при прыжке на атом примеси, есть $q_2 E$, где q_2 — заряд иона примеси и E — напряженность поля. При прыжках атомов растворителя сила равна $q_s E$, где q_s — заряд иона растворителя. Таким образом, для электрического поля $\epsilon_2 = q_2 E b / 2kT$ и $\epsilon_i = q_s E b / 2kT$ при $i \neq 2$.

В случае градиента температуры следует учесть вклад градиента химического потенциала вакансий в движение атомов примеси; градиент температуры может влиять на концентрацию

вакансий, которая в свою очередь влияет на градиент химического потенциала вакансий. Иначе говоря, в других случаях на основании уравнений (4.10) можно ожидать, что сила, действующая на движущийся ион, равна $F_i = q_i (-\nabla T/T)$, где q_i — теплота переноса для прыжка с частотой ω_i^0 . Поскольку химический потенциал вакансий нами учитывается, сила, действующая на ион, определяется выражением

$$F_i = (q_i - \gamma \Delta H_v + E_{bi}) (-\nabla T/T),$$

где ΔH_v — энергия образования вакансии в чистом металле, а E_{bi} — энергия связи вакансии и атома примеси, причем предполагается, что вакансия находится в положении, предшествующем прыжку с частотой ω_i . Множитель γ отражает неравновесное распределение вакансий [см. уравнения (3.9) и (3.10) и последний параграф этой главы]. Поэтому в случае градиента температуры имеем:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \frac{(q_1 - \gamma \Delta H_v + E_b) b (-\nabla T/T)}{2kT}; \\ \epsilon_2 &= \frac{(q_2 - \gamma \Delta H_v + E_b) b (-\nabla T/T)}{2kT}; \\ \epsilon_3 &= \frac{(q_3 - \gamma \Delta H_v + E_b) b (-\nabla T/T)}{2kT}; \\ \epsilon_4 &= \frac{(q_4 - \gamma \Delta H_v) b (-\nabla T/T)}{2kT}, \end{aligned} \quad (4.76)$$

и если размерность матриц A_2 и A_3 больше чем 3×3 , то

$$\epsilon_0 = \frac{(q_0 - \gamma H_v) b (-\nabla T/T)}{2kT}.$$

Запись этих выражений можно сократить, положив $q_i^* = q_i - \gamma \Delta H_v + E_{bi}$, так что при наличии градиента температуры

$$\epsilon_i = \frac{q_i^* b (-\nabla T/T)}{2kT}. \quad (4.77)$$

Вначале вычислим матрицу S_{+0} , элементы которой определены в (4.66) с помощью матриц, приведенных в (4.69), (4.71) и (4.72). После этой подстановки и некоторых алгебраических преобразований получим:

$$S_{+0} = \frac{\omega_2^0}{2\omega_2^0 + 2\omega_1^0 + 7\omega_3^0}. \quad (4.78)$$

Корреляционный множитель связан с этой матрицей, как указано выше. Следовательно, из (4.49) находим, что

$$\bar{f} = 1 - 2S_{+0} = \frac{(2\omega_1^0 + 7\omega_3^0)}{(2\omega_1^0 + 2\omega_2^0 + 7\omega_3^0)}. \quad (4.79)$$

Это выражение находится в согласии с результатами, приведенными в предыдущей главе. Кроме того, с помощью выражения (4.67) или (4.68) можно вычислить $2\delta S_+ = (S_+ - S_-)$. Находим, что

$$\delta S_+ \{ [\epsilon_2 (4\omega_1^0 + 7\omega_3^0) (2\omega_1^0 + 7\omega_3^0) + 3\omega_3^0 \epsilon_3 (4\omega_1^0 + 7\omega_3^0) - 2\omega_1^0 \epsilon_1 (8\omega_1^0 + 7\omega_3^0)] / [7\omega_3^0 (6\omega_1^0 + 7\omega_3^0)] \} S_{+0}. \quad (4.80)$$

Эффективную частоту, с которой вакансии попадают в первую координационную сферу меченого атома, можно вычислить, если использовать соотношения (4.61), (4.73), (4.74) и (4.75).

Тогда

$$v_{\pi-\alpha 0} = \frac{28\omega_4^0 (6\omega_1^0 + 7\omega_3^0) V}{(4\omega_1^0 + 7\omega_3^0)} \quad (4.81)$$

и

$$\delta v = v_{\pi-\alpha 0} \left\{ \frac{3\epsilon_4}{7} \frac{(4\omega_1^0 + 7\omega_3^0)}{(6\omega_1^0 + 7\omega_3^0)} - \frac{2\omega_1^0 \epsilon_1}{6\omega_1^0 + 7\omega_3^0} \right\}. \quad (4.82)$$

Выражения (4.78), (4.80), (4.81) и (4.82) дают основу для вычисления скорости V_F , обусловленной действием силы, как указано в уравнении (4.52) для потока. Объединяя эти выражения и используя выражение для коэффициента диффузии, полученное в предыдущей главе, находим:

$$\frac{bV_F}{2D_K^*} = \epsilon_2 + \frac{\{\omega_3^0 (3\epsilon_2 + 3\epsilon_4) - 4\omega_1^0 \epsilon_1\}}{2\omega_1^0 + 7\omega_3^0}. \quad (4.83)$$

Соотношение (4.83) может быть использовано для вывода формулы подвижности атомов примеси в случае действия электрического поля или градиента температуры. Так, для подвижности при наличии электрического поля получим:

$$\frac{kT\bar{\mu}}{D_K^*} = q_2 + q_3 \frac{(6\omega_3^0 - 4\omega_1^0)}{2\omega_1^0 + 7\omega_3^0}. \quad (4.84)$$

По соотношению Эйнштейна $kT\bar{\mu}/D$ равно q_2 , таким образом, в соотношении (4.84) имеется дополнительный член. Этот дополнительный член является следствием вакансионного ветра или недиагональных феноменологических коэффициентов L_{ij} , где $i \neq j$.

Для подвижности, обусловленной градиентом температуры, соотношение будет более сложным. Используя выражения (4.76) и (4.83), находим:

$$\frac{kT\bar{\mu}}{D_K^*} = q_2^* + \frac{[(3q_3^* + 3q_4^*) \omega_3^0 - 4q_1^* \omega_1^0]}{(2\omega_1^0 + 7\omega_3^0)}. \quad (4.85)$$

Таким образом, в случае, когда движущей силой является градиент температуры, слагаемое, учитывающее наличие вакансионного ветра, имеет несколько другой вид. Чтобы явно включить химический потенциал вакансий, это выражение может быть развернуто с помощью формул (4.76):

$$\frac{kT\bar{\mu}}{D_K^*} = q_2 + \frac{[\omega_3^0(3q_3 + 3q_4 - 3E_b) - 4\omega_1^0 q_1]}{(2\omega_1^0 + 7\omega_3^0)} - (\gamma\Delta H_v - E_b) \frac{(13\omega_3^0 - 2\omega_1^0)}{(2\omega_1^0 + 7\omega_3^0)}. \quad (4.86)$$

СВЯЗЬ НЕДИАГОНАЛЬНЫХ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ И ЭФФЕКТОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ВАКАНСИОННЫМ ВЕТРОМ

Подобные феноменологические коэффициенты появляются в выражениях для потоков, когда движущей силой является градиент химического потенциала или электрическое поле. Уравнение (4.10) содержит $x_j = Q_j E - \nabla \mu_j / T$, где Q_j — эффективный заряд иона j . В результате подвижность, описанную в (4.84), можно использовать, чтобы определить множитель вакансионного ветра r_i , приведенный в формулах (4.31) и (4.32). В случае псевдотройной системы B , B^* и A , описание свойств которой дано в начале этой главы, поток в электрическом поле определяется следующим образом:

$$J_{B^*} = L_{B^*B} q_B E + L_{B^*B} q_B E + L_{B^*A} q_A E. \quad (4.87)$$

Предположив, что никаких других полей кроме электрического нет, рассмотрим образец, представляющий собой однородный сплав, в котором только что включено электрическое поле. Тогда подвижность меченых атомов можно определить непосредственно из уравнения (4.87):

$$\bar{\mu}_{B^*} = \frac{J_{B^*}}{C_{B^*} E};$$

$$\bar{\mu}_{B^*} = \frac{q_B}{C_{B^*}} (L_{B^*B^*} + L_{B^*B}) + \frac{q_A}{C_{B^*}} L_{B^*A}. \quad (4.88)$$

Теперь можно сравнить выражения (4.84) и (4.88) для подвижности при различных условиях, поскольку выражение коэффициента самодиффузии в терминах феноменологических коэффициентов нам известно, т. е.

$$D_B^* = \frac{kTL_{B^*B^*}}{C_{B^*}}. \quad (4.89)$$

Объединяя выражения (4.88) и (4.89), находим:

$$\frac{kT\bar{\mu}_B}{D_B^*} = q_B \left(1 + \frac{L_{B^*B}}{L_{B^*B^*}} \right) + q_A \frac{L_{B^*A}}{L_{B^*B^*}}. \quad (4.90)$$

Множитель вакансионного ветра r_{B^*} определяется по формуле (4.32) и содержит отношение тех же самых феноменологических коэффициентов, что и в уравнении (4.90):

$$r_{B^*} = 1 + \frac{L_{B^*B}}{L_{B^*B^*}} - \frac{N_B}{N_A} \frac{L_{B^*A}}{L_{B^*B^*}}. \quad (4.32)$$

Из (4.90) получаем:

$$1 + \frac{L_{B^*B}}{L_{B^*B^*}} = \frac{\partial kT\bar{\mu}_B / D_B^*}{\partial q_B} \quad (4.91)$$

и

$$\frac{L_{B^*A}}{L_{B^*B^*}} = \frac{\partial kT\bar{\mu}_B / D_B^*}{\partial q_A}. \quad (4.92)$$

В случае примесей малой концентрации выражение (4.84) можно переписать в терминах параметров, приведенных выше. Это подразумевало бы, что

$$\frac{kT\bar{\mu}_B}{D_B^*} = q_B + q_A \frac{(6\omega_3^0 - 4\omega_1^0)}{2\omega_1^0 + 7\omega_3^0}. \quad (4.93)$$

Таким образом, из описанной выше модели, учитывающей взаимодействие вакансий с атомами примеси, и из выражений (4.91) и (4.92) следовало бы, что

$$1 + \frac{L_{B^*B}}{L_{B^*B^*}} = 1,$$

т. е.

$$\frac{L_{B^*B}}{L_{B^*B^*}} = 0 \quad (4.94a)$$

или

$$L_{B^*B} = 0; \quad (4.94b)$$

$$\frac{L_{B^*A}}{L_{B^*B^*}} = \frac{(6\omega_3^0 - 4\omega_1^0)}{2\omega_1^0 + 7\omega_3^0}. \quad (4.95)$$

То, что $L_{B^*B} = 0$, легко понять: концентрация атомов примеси так мала, что вероятность взаимодействий примесь — примесь совсем незначительна. Взаимодействия этого вида дают вклад в L_{B^*B} . В то же время $L_{B^*A} \neq 0$ из-за влияния вакансионного ветра; электрическое поле заставляет вакансии двигаться

ся через решетку растворителя. Это изменяет частоту попадания вакансий в узлы, являющиеся ближайшими соседями меченого атома примеси, отсюда следует соотношение (4.94).

Как упоминалось ранее, множитель вакансионного ветра входит в собственный коэффициент диффузии [см. формулу (4.32)]. Из соотношений (4.94) и (4.95) находим:

$$r_{B^*} = 1 - \frac{N_B}{N_A} \frac{(6\omega_3^0 - 4\omega_1^0)}{(2\omega_1^0 + 7\omega_3^0)} \rightarrow 1 \quad (4.96)$$

при $N_B \rightarrow 0$. Таким образом, для сильно разбавленных растворов собственный коэффициент диффузии определяется выражением (4.31):

$$D_{B^*}' = D_{B^*} \alpha,$$

но $\alpha \rightarrow 1$ в этом пределе, так что

$$D_{B^*}' = D_{B^*}. \quad (4.97)$$

Для растворителя, атомов компонента A , можно написать

$$r_{A^*} = 1 + \frac{L_{A^*A}}{L_{A^*A^*}} - \frac{N_A}{N_B} \frac{L_{A^*B}}{L_{B^*B^*}} \frac{L_{B^*B^*}}{L_{A^*A^*}} \quad (4.98)$$

по аналогии с выражением (4.32). Тогда

$$\frac{N_A}{N_B} \frac{L_{B^*B^*}}{L_{A^*A^*}} = \frac{D_{B^*}}{D_{A^*}}, \quad (4.99)$$

так что получим:

$$r_{A^*} = 1 + \frac{L_{A^*A}}{L_{A^*A^*}} - \frac{L_{A^*B}}{L_{B^*B^*}} \frac{D_{B^*}}{D_{A^*}}. \quad (4.100)$$

В настоящее время из-за отсутствия более точной информации, по-видимому, разумно предположить, что

$$L_{A^*B} = L_{AB} = L_{AB^*} = L_{B^*A},$$

тогда последнее слагаемое в выражении (4.100) пропорционально правой части соотношения (4.95). Первые два члена в (4.100) можно определить из подвижности меченых атомов растворителя. В случае меченых атомов растворителя $\omega_1^0 = \omega_2^0 = \omega_3^0 = \omega_4^0 = \omega_0^0$, $q_2 = q_3 = q_A$, эти соотношения можно подставить в формулу (4.84). Поэтому для меченых атомов растворителя

$$\frac{kT\bar{\mu}_A}{D_{A^*}} = q_A \left(1 + \frac{2}{9} \right) = \frac{q_A}{f_0}, \quad (4.101)$$

причем $f_0 = 9/11$ — корреляционный множитель, соответствующий самодиффузии растворителя.

Теперь

$$1 + \frac{L_{A^*A}}{L_{A^*A^*}} = \frac{\partial kT \bar{\mu}_A / D_{A^*}}{\partial q_A} = \frac{1}{f_0}. \quad (4.102)$$

Подставляя эти результаты в (4.100), получаем:

$$r_{A^*} = \frac{1}{f_0} - \frac{D_{B^*} (6w_3^0 - 4w_1^0)}{D_{A^*} (2w_1^0 + 7w_3^0)}. \quad (4.103)$$

Этот окончательный результат для множителя вакансионного ветра r_{A^*} позволяет получить собственный коэффициент диффузии меченых атомов растворителя при условии, что $\alpha=1$:

$$D'_{A^*} = D_{A^*} \left\{ \frac{1}{f_0} - \frac{D_{B^*} (6w_3^0 - 4w_1^0)}{D_{A^*} (2w_1^0 + 7w_3^0)} \right\}, \quad (4.104)$$

выражение для которого находится в согласии с результатами Ховарда и Лидьярда [4]. Собственный коэффициент диффузии меченых атомов растворителя отличается от коэффициента самодиффузии. Вместо корреляционного множителя в собственном коэффициенте диффузии появляется множитель нескомпенсированного вакансионного ветра, обусловленный движением атомов растворителя в условиях градиента концентрации смеси.

РАЗВИТИЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ЭФФЕКТА СОРЕ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Согласно уравнениям (4.85) или (4.86) даже в разбавленной бинарной системе нельзя прямо определить тепло переноса растворенного вещества из-за воздействия вакансионного ветра. Плоскости кристаллической решетки движутся, так как атомы и примеси и растворителя подвижны; их движение вызывается градиентом температуры. При любом эксперименте в двухкомпонентной системе потоки необходимо относить к неподвижной лабораторной системе отчета. Мы сначала рассмотрим потоки относительно плоскостей решетки, как предполагается в уравнении (4.10), при наличии следующих движущих сил:

$$x_j = -\nabla \mu_j = \frac{-\alpha}{C_j} \Delta C_j; \quad (4.105a)$$

$$x_q = -\nabla T/T \quad (4.105b)$$

и

$$x_v = \gamma \Delta \frac{H_v^0}{T} \Delta T = -\gamma \Delta H_v^0 x_q = \gamma \Delta H_v^0 \left(-\frac{\nabla T}{T} \right). \quad (3.10)$$

Верхний индекс 0 обозначает среднюю энергию образования

сплава. Тогда поток компонента i в бинарной системе, как следует из уравнения (4.10), будет определяться формулой

$$J_i = -\frac{L_{ii} \alpha k T}{C_i} \left\{ 1 - \frac{C_i L_{ij}}{C_j L_{ii}} \right\} \nabla C_i + [L_{ii} (Q_i - \gamma \Delta H_v^0) + L_{ij} (Q_j - \gamma \Delta H_v^0)] x_q, \quad (4.106)$$

где j — индекс другого компонента.

Первый член в правой части уравнения

$$-D_i^I \nabla C_i = -D_i^* \alpha x_i \nabla C_i = L_{ii} \alpha k T \left\{ \frac{1}{C_i} - \frac{L_{ij}}{C_j L_{ii}} \right\} \nabla C_i. \quad (4.107)$$

В приведенном выше уравнении и далее в этом параграфе удобно использовать в качестве единиц концентрации мольные доли. Удобно также определить $Q_i^* = Q_i - \gamma \Delta H_v^0$, так что уравнение (4.106) может быть записано в виде

$$J_i = -D_i^I \nabla N_i + [L_{ii} Q_i^* + L_{ij} Q_j^*] x_q, \quad (4.108)$$

где индекс i может обозначать либо компонент A , либо B , в зависимости от ситуации.

Кристаллические плоскости движутся со скоростью

$$V_L = J_A + J_B, \quad (4.109)$$

где поток компонентов A и B рассматривается относительно неподвижной лабораторной системы отсчета. Тогда поток компонента B относительно этой системы отсчета равен:

$$J'_B = J_B - N_B V_L = -\tilde{D} \nabla N_B + N_B N_A \left\{ Q_B^* \left[\frac{L_{BB}}{N_B} - \frac{L_{AB}}{N_A} \right] + \right. \\ \left. + Q_A^* \left[\frac{L_{BA}}{N_B} - \frac{L_{AA}}{N_A} \right] \right\} x_q; \quad (4.110a)$$

$$J'_B = -\tilde{D} \nabla N_B + \frac{N_B N_A}{\alpha k T} [D_B^I Q_B^* - D_A^I Q_A^*] x_q, \quad (4.110b)$$

где $\tilde{D} = N_B D_A^I + N_A D_B^I$ — коэффициент взаимной диффузии, использованный ранее при описании эффекта Киркендалла.

С течением времени поток относительно лабораторной системы отсчета стремится к нулю. Вклады в поток, обусловленные градиентом концентрации и силой x_q , уравновешиваются. Поэтому $J'_B \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$ и устанавливается стационарный градиент концентрации компонента B . Он называется градиентом Сорэ, по имени одного из первых исследователей в этой области. Эффект разделения компонентов первоначально однородного сплава называется эффектом Сорэ. Если положить J'_B равным нулю, то при $x_q = -\nabla T/T$ из уравнения (4.110) находим:

$$\frac{\nabla N_B}{N_B} = -\frac{N_A \nabla T}{\alpha k T^2} \left\{ \frac{D_B^* r_B Q_B^* - D_A^* r_A Q_A^*}{N_A D_B^* r_B + N_B D_A^* r_A} \right\}; \quad (4.111a)$$

$$\frac{\nabla N_B}{N_B} = - \frac{N_A \nabla T}{\alpha k T^2} \left\{ \frac{D_B^I Q_B^* - D_A^I Q_A^*}{\tilde{D}} \right\}. \quad (4.1116)$$

Предположим, что соответствующие коэффициенты диффузии нам известны. Измерение лишь градиента Соре не позволяет определить Q_B^* , поскольку в выражение (4.111) входят и Q_B^* и Q_A^* . Однако с помощью инертных меток можно измерить скорость смещения плоскостей решетки. На основании уравнений (4.109), (4.110) после несложных преобразований получим выражение для этой скорости:

$$V_L = - (D_A^I - D_B^I) \nabla N_B + \frac{\nabla T}{k T^2} \left\{ N_A D_A^I Q_A^* + N_B D_B^I Q_B^* + \right. \\ \left. + \frac{k T L_{BA}}{N_A N_B} (N_B Q_B^* + N_A Q_A^*) \right\}. \quad (4.112)$$

Феноменологический коэффициент L_{BA} неизвестен. Если использовать такую же модель случайных блужданий в сплаве, как и при рассмотрении упомянутого ранее эффекта Киркендалла, то можно найти [5]:

$$L_{BA} = \frac{2 N_A N_B D_A^* D_B^*}{k T M_0 (N_A D_A^* + N_B D_B^*)}. \quad (4.113)$$

Теперь очевидно, что, выполнив два вида измерений — измерение скорости решетки и измерение градиента Соре [уравнения (4.111) и (4.112)] — и используя (4.113), можно определить Q_A^* и Q_B^* .

В сплавах, представляющих собой разбавленные твердые растворы, дело обстоит проще. Если концентрация примесей бесконечно мала, то скорость движения решетки становится равной:

$$V_L = \frac{\nabla T}{k T^2} D_A^* Q_A^*. \quad (4.114)$$

Далее в пределах бесконечно малых концентраций примеси градиент Соре становится равным:

$$\frac{\nabla N_B}{N_B} = - \frac{\nabla T}{k T^2} \left(Q_B^* - \frac{D_A^*}{D_B^*} r_A Q_A^* \right), \quad (4.115)$$

потому что $N_A \rightarrow 1$, $\alpha \rightarrow 1$ и $r_B \rightarrow 1$ согласно (4.96). Итак, имеется два уравнения, основанных на определенных из эксперимента величинах V_L и $\nabla N_B/N_B$, и три неизвестных Q_A^* , Q_B^* и r_A . Значение r_A можно найти из уравнения (4.103). Поэтому, чтобы однозначно определить Q_B^* , необходим эксперимент, который дает частоты ω_1 и ω_2 . Провести такой эксперимент не просто. Если

концентрация примеси действительно мала, то влияние размера зерен на градиент C_{ore} такому измерению поддается. Как показано в следующем параграфе, размеры зерен влияют на коэффициенты γ в выражениях (3.10), (4.76), (4.86) и т. д. Теплота переноса Q_B^* связана со значением, даваемым кинетической теорией посредством формулы (4.85) или (4.86), т. е. можно приравнять $kT\bar{\mu}/D_K^*$ из выражения (4.85) или (4.86) и Q_B^* , найденное из уравнения (4.115). Отсюда ясно, что Q_B^* — некоторое эффективное значение, которое учитывает несколько типов прыжков вакансий. Если такое сравнение провести, тогда

$$Q_B^* = q_2 + \{ [w_3^0(3q_3 + 3q_4 - 3E_b) - 4w_1^0 q_1] - (\gamma \Delta H_v - E_b)(13w_3^0 - 2w_1^0) \} / (2w_1^0 + 7w_3^0). \quad (4.116)$$

Зависимость γ от размера зерен могла бы дать информацию о частотах w_3^0 и w_1^0 .

КОНЦЕНТРАЦИЯ ВАКАНСИЙ ПРИ НАЛИЧИИ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ

Концентрация вакансий в однокомпонентной системе при тепловом равновесии определяется выражением (3.6). Хорошо известно, что поток энергии в такой системе может вывести ее из состояния теплового равновесия и концентрация вакансий при этом изменится.

Для того чтобы термодинамический потенциал Гиббса имел минимум, что является необходимым условием теплового равновесия, требуется, чтобы температура и давление в системе были постоянны и всюду одинаковы. Когда в образце поддерживается стационарный градиент температуры, это требование не выполняется. Следовательно, к любым предсказаниям, основанным на нахождении экстремума функции Гиббса, нужно относиться с осторожностью. Одно из таких предсказаний состоит в том, что концентрация вакансий будет подчиняться уравнению (3.6), в котором температура теперь является локальной характеристикой и меняется от точки к точке. Концентрация вакансий при этом будет зависеть от координат. В этом параграфе мы проанализируем предположение, согласно которому концентрация вакансий следует зависящему от координат распределению, отличному от распределения, соответствующего минимуму термодинамического потенциала Гиббса.

Согласно уравнению (3.6) доля вакантных узлов решетки равна:

$$N_v^e = \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{kT}\right), \quad (3.6)$$

где предполагается, что температура изменяется вдоль образца.

Отклонение от этого распределения можно описать при помощи введения множителя, который изменяет распределение N^e на N_v :

$$N_v = \beta N_v^e = \beta \exp \left(-\frac{\Delta G_v}{kT} \right), \quad (4.117)$$

где β зависит от координат, а индекс e обозначает равновесное распределение, полученное в соответствии с уравнением (3.6).

Чтобы упростить последующие выкладки, разумно предположить, что экспоненциальная зависимость лишь слегка изменяется и что

$$\beta = \beta_0 \exp \left(1 - \gamma \right) \frac{\Delta H_v}{kT}, \quad (4.118)$$

где β_0 — постоянная величина (не зависящая от локальной температуры), а γ — функция от x , которую следует определить. Тогда уравнения (4.117) и (4.118) обеспечивают достаточно общее распределение дефектов. Комбинируя их, находим, что

$$N_v = \beta_0 \exp \left(\frac{\Delta S_0}{k} - \frac{\gamma \Delta H_v}{kT} \right). \quad (4.119)$$

Можно ожидать, что при малых градиентах температуры γ является постоянной, но не равной 1 величиной, как это следовало бы из требования экстремальности функции Гиббса. Если соотношение (4.119) выполняется, то градиент химического потенциала вакансий определяется из выражения (3.9 а), что обеспечивает выполнимость равенства (3.10):

$$\nabla \mu_v|_T = \gamma \Delta H_v \frac{\nabla T}{T}.$$

Для однокомпонентной системы можно подставить выражения (3.10) и (4.9) в (4.8). Если при этом учесть, что $N_v \ll 1$, то получим:

$$J_1 = L_{11} (Q_1 - \gamma \Delta H_v) x_q; \quad (4.120a)$$

$$J_q = [L_{qq} - L_{11} Q_1 \gamma \Delta H_v] x_q, \quad (4.120b)$$

считая, что $x_1 = -N_v \gamma \Delta H_v x_q$ и $x_v = \gamma \Delta H_v x_q$.

В работе [6] Матлоком и Старком было впервые экспериментально показано, что γ может отличаться от единицы. Они обнаружили, что теплота переноса в чистом алюминии зависит от размера зерен. Для монокристаллов измеренное значение $Q = -\gamma \Delta H_v$ оказалось равным 11,0 ккал/моль, а в случае достаточно мелкозернистых образцов — 2 ккал/моль. Поскольку ΔH_v для алюминия составляет 17,5 ккал, на основании этих данных сделано заключение, что $\delta\gamma > 0,74$. Неравенство получилось вследствие зависимости L_{11} от γ :

$$L_{11} = \frac{c_1 D_1^*}{kT} = \frac{\beta c_1 D_1^*}{kT}, \quad (4.121)$$

где β определено в (4.118) и D_1^e — значение коэффициента диффузии при равновесной концентрации вакансий. Поэтому они высказали предположение, что $\gamma \approx 0$ для монокристалла и $\gamma \approx 1$ в случае поликристаллического образца. Эти значения, вообще говоря, должны соответствовать плотности источников и стоков вакансий на границах зерен.

Таким образом, наибольшее отклонение от равновесия имеет место в монокристаллах, для которых $\gamma \approx 0$. Для проверки этого предположения Макки и Старк [7] измерили концентрацию вакансий в алюминии посредством определения коэффициента диффузии изотопа серебра Ag^{110} в Al. В этой работе найдено, что коэффициент диффузии серебра в зоне холодного конца образца алюминия удовлетворяет соотношению

$$D_1^* = 4b^2 \frac{w_4}{w_3} w_2 f \exp \left\{ \frac{\Delta S_v}{k} - (1-\gamma) \frac{\Delta H_v}{kT_H} - \gamma \frac{\Delta H_v}{kT} \right\} = \beta D_1^e, \quad (4.122)$$

где по результатам эксперимента в случае монокристалла алюминия $\gamma = 0,35$ при $\nabla T \neq 0$. Их результаты служат доказательством того, что γ может отличаться от единицы, так как в упомянутых экспериментах β изменялась от 2 до 6, что выходит далеко за пределы экспериментальной ошибки.

Теоретически отклонение γ от единицы можно предсказать на основе теорем термодинамики необратимых процессов. Первая из таких теорем выведена Пригожиным и утверждает, что скорость производства энергии при стационарном необратимом процессе минимальна. Скорость производства энтропии в элементе объема образца определяется выражением (2.85). Если исключить вакансии из числа независимых компонент, как было сделано в начале этой главы, то уравнение для производства энтропии (2.85) превратится в уравнение для однокомпонентной системы

$$T\sigma = J_q x_q + J_1 (x_1 - x_v). \quad (4.123)$$

Подставляя выражение (4.120) и (4.121) в (4.123), находим:

$$T\sigma = \left\{ L_{qq} - \frac{\beta_0 C_1 D_1^e}{kT} \gamma \Delta H_v (2Q - \gamma \Delta H_v) \exp(1-\gamma) \frac{\Delta H_v}{kT} \right\} x_q^2. \quad (4.124)$$

Теорема о минимальной скорости производства энтропии утверждает, что

$$\delta \int_V T\sigma dv = 0, \quad (4.125)$$

где δ обозначает вариации, а V — объем.

Уравнение (4.125) выполняется, когда

$$\frac{\partial T\sigma}{\partial \gamma} = 0$$

$$\frac{\partial^2 T\sigma}{\partial \gamma^2} > 0,$$

где $T\sigma$ задается равенством (4.124). Прodelав некоторые вычисления, Старк [8] нашел, что эти два условия удовлетворяются, если

$$\gamma = \frac{Q}{\Delta H_0} + \frac{kT}{\Delta H_0} - \left\{ \left(\frac{Q}{\Delta H_0} \right)^2 + \left(\frac{kT}{\Delta H_0} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (4.126)$$

при $Q > 0$; знак минус заменяется на плюс при $Q < 0$. При измерениях Матлока и Старка подразумевалось, что для алюминия $Q > 0$, а ΔH_0 было измерено Симмонсом и Баллуффи. Если значения этих величин подставить в выражение (4.126), то получим, что $\gamma = 0,08$. Этот результат можно сравнить со значением $\gamma = 0,35$, полученным экспериментально [9]. Очевидно, принцип минимальной скорости производства энтропии дает не слишком хорошую оценку γ . Заметим однако, что этот принцип дает значение γ , которое намного ближе к экспериментальному, чем значение $\gamma = 1$, соответствующее принципу минимальности локального термодинамического потенциала Гиббса.

Матлок и Старк обнаружили увеличение длины монокристалла при наличии перепада температур. Такое наблюдение согласуется с наличием большого потока массы в зоне горячего конца образца, направленного к холодному концу. Небольшой поток массы в зоне холодного конца направлен также к холодному концу при условии, что $Q_1 > 0$. Образец удлиняется, так как поток в зоне, прилегающей к горячему концу, больше, чем к холодному.

С другой стороны, если боковая поверхность образца служит стоком вакансий, то вакансии могли бы образовываться на горячем конце и стекать не только к холодному концу, но и на боковую поверхность, $Q_0 = -Q_1 > 0$. Тогда образец сожмется в поперечных направлениях и удлинится в направлении градиента температуры. Это объяснение также согласуется с наблюдениями Матлока и Старка, которые измеряли изменение одного из поперечных размеров. Результаты оказались отрицательными: имеется два поперечных размера, причем один может изменяться, а другой при этом остается почти неизменным.

Два возможных объяснения могут быть резюмированы следующим образом: вакансии перемещаются от поверхности вовнутрь кристалла, где есть дислокации, таким образом, что число узлов решетки не сохраняется. При этом они объединяются или аннигилируют на дислокациях; затем они движутся к горячему концу образца и боковой поверхности, приводя эффективно к появлению внутреннего источника (а); вакансии рождаются на горячем конце и движутся к холодному концу, а также к боковой поверхности при практическом отсутствии внутренних источников и стоков (б).

В любом случае концентрация вакансий не равна значению, которое определяется из условий теплового равновесия, что подтверждается величиной $\gamma=0,35$, определенной при измерении диффузии в зоне холодного конца образца.

Объяснение (а) требует, чтобы член, соответствующий внутренним источникам вакансий, был пропорционален $(\nabla T)^2$; это предполагает производство энтропии, поскольку оно выражается через величины, пропорциональные $(\nabla T)^2$. С другой стороны, если поверхности образца находятся в равновесии, при отсутствии внутренних стоков вакансий внутри не являются равновесными. Это можно довольно легко показать на одномерной модели. Будем предполагать, что внутри кристалла нет источников или стоков вакансий. Тогда источником и стоком вакансий являются соответственно горячий и холодный концы образца. Для стационарного потока вакансий имеем следующее соотношение:

$$\frac{d}{dx} J_v = 0; J_v = a = \text{const}, \quad (4.127)$$

где

$$J_v = -D_v \left[\frac{dN_v}{dx} + \frac{N_v Q_v \nabla T}{kT^2} \right]. \quad (4.128)$$

Если предположить, что концентрация вакансий на горячем и холодном концах образца равновесна, то получим:

$$D_v = D_{ov} e^{-\Delta H_m / kT};$$

$$\beta = \frac{a(Q - \Delta H_m)}{D_{ov} k |\nabla T|}$$

и

$$N_v = \exp \frac{Q}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_H} \right) \left\{ \exp - \frac{\Delta G_v}{kT_H} - \beta \exp \frac{Q}{kT_H} \left[\left(\frac{e^{-U_2}}{U_2} - E_1(U_2) \right) - \left(\frac{e^{-U_1}}{U_1} - E_1(U_1) \right) \right] \right\}, \quad (4.129)$$

где

$$U_1 = \frac{kT_H}{Q - \Delta H_m}$$

и

$$U_2 = \frac{kT}{Q - \Delta H_m}; E_1(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt.$$

Из выражения (4.129) следует, что единственное условие, обеспечивающее равновесие вакансий в каждой точке образца, — это $Q = -\Delta H_v$. В этом случае $\beta = 0$, потому что $a = 0$. В других

случаях поверхность не может поддерживать равновесие вакансий внутри образца и при $Q > -\Delta H_v$ имеется избыточная концентрация вакансий в кристалле, что согласуется с экспериментом.

Таким образом, перед нами дилемма: чтобы принять объяснение (а), предполагающее наличие внутренних действующих источников, нужно придумать модель, в которой мощность источников вакансий была бы пропорциональна $(\nabla T)^2$. Эта проблема еще не решена. С другой стороны, чтобы принять объяснение (б), необходимо предположить, что почти все внутренние источники и стоки вакансий бездействуют: единственными действующими источниками и стоками являются поверхности. Тем не менее образец удлиняется однородно, что предполагает образование внутренних атомных плоскостей; такой процесс, очевидно, предполагает наличие восхождения дислокаций, противоречащее объяснению (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. — М., «Мир», 1971. 271 с.
2. Stark J. P., Manning J. R. — Phys. Rev., 1974, vol. B9, p. 425.
3. Howard R. E. — Phys. Rev., 1965, vol. 144, p. 650.
4. Howard R. E., Lidiard A. B. — J. Phys. Soc. Japan, 1963, vol. 18, p. 197; supplement 11.
5. Manning J. R., *ibid.*
6. Matlock J. H., Stark J. P. — Acta Met., 1971, vol. 19, p. 923.
7. McKee R. A., Stark J. P. — Phys. Rev., 1975, vol. B11, p. 1374.
8. Stark J. P. — Scripta Met., 1971, vol. 5, p. 727.
9. McKee R. A., Stark J. P., *ibid.*
10. McKee R. A., Stark J. P. — Phys. Rev., 1975, vol. B11, p. 1374.

ДИВАКАНСИИ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ
В РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ МНОЖИТЕЛЬ

Описание движения меченого атома примеси при диффузии по вакансиям в разбавленном твердом растворе усложняется из-за возможного влияния второй вакансии или второго примесного атома на его коррелированное движение. Например, когда с меченым атомом одновременно взаимодействуют две вакансии, частоты скачков значительно возрастают. Увеличение частоты скачков может быть настолько большим, что число скачков, обусловленных вакансионными парами, становится сравнимым с числом обменов с одиночными вакансиями даже в том случае, когда концентрация вакансионных пар мала. Справиться с этой трудностью мы можем с помощью метода, примененного в гл. 4 при рассмотрении подвижности меченых атомов, где был разработан формальный аппарат матричных выражений, сводившихся к скалярным для задачи о миграции примеси по одиночным вакансиям. Существование множества различных конфигураций, в которых возможны скачки меченого атома, усложняет анализ при определении коэффициента диффузии и корреляционного множителя. Выведем теперь необходимые матричные соотношения. Рассмотрим сначала выражение для корреляционного множителя (3.30). При $\langle x_i x_{i+j} \rangle = \langle x_i x_{i+j} \rangle$ для всех i оно сводилось к выражению (3.34). В случае различных скачков такое упрощение сделано быть не может. Поэтому мы запишем выражение (3.30) для корреляционного множителя в виде

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ 1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \frac{\langle x_i x_{i+j} \rangle}{b^2} \right\},$$

где b — проекция на ось X вектора смещения при скачке. Если имеется множество различных скачков α , где $\alpha = 1, \dots, N$, следует учитывать вероятность того, что i -й скачок относится к типу α , так что $\langle x_i x_{i+j} \rangle = \langle x_\alpha x_{\alpha,j} \rangle$. Это может оказаться справедливым для любого значения i . Чтобы избежать трудностей с обозначениями, введем в рассмотрение величину C_α , равную доле скачков типа α . Тогда для любого i величина $\langle x_i x_{i+j} \rangle$ с вероятностью C_α равна $\langle x_\alpha x_{\alpha,j} \rangle$, где α, j — j -й по порядку скачок пос-

ле скачка типа α . Таким образом, вместо того, чтобы рассматривать j -й скачок после i -го, мы рассматриваем j -й скачок после скачка типа α , причем этот j -й скачок может с вероятностью C_γ быть скачком произвольного типа γ , $\gamma=1, \dots, N$. Поэтому корреляционный множитель можно вычислить с помощью следующего выражения, полученного Ховардом [1]:

$$\begin{aligned} f &= 1 + 2 \sum_{\alpha=1}^N C_\alpha \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\langle x_\alpha x_{\alpha,j} \rangle}{b^2} = \\ &= \sum_{\alpha=1}^N C_\alpha \left\{ 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\langle x_\alpha x_{\alpha,j} \rangle}{b^2} \right\}, \end{aligned} \quad (5.1)$$

так как $\sum_{\alpha=1}^N C_\alpha = 1$. Если бы имелся только один тип скачков ($N=1$), то выражение в фигурных скобках совпало бы с выражением для корреляционного множителя, как, например, для изолированной пары меченый атом — вакансия. Следовательно, при $N > 1$ имеет смысл ввести частичные корреляционные множители f_α , относящиеся к скачкам α -типа.

Поэтому определим

$$f_\alpha = 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\langle x_\alpha x_{\alpha,j} \rangle}{b^2}, \quad (5.2a)$$

так что

$$f = \sum_{\alpha=1}^N C_\alpha f_\alpha. \quad (5.2b)$$

Рассматривая частичные корреляционные множители и члены $\langle x_\alpha x_{\alpha,j} \rangle$, следует принимать во внимание тот факт, что j -й по порядку скачок после первоначального скачка типа α может относиться к типу β и совершаться как параллельно ($\parallel$), так и антипараллельно ($\perp$) α -скачку. Поэтому соответствующие вероятности, как и в предыдущей главе, обозначим через $P_{\alpha\beta}^{j\parallel}$ и $P_{\alpha\beta}^{j\perp}$, причем влияние внешних полей здесь не учитывается. Величину $\langle x_\alpha x_{\alpha,j} \rangle$ можно выразить через введенные вероятности следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle x_\alpha x_{\alpha,j} \rangle &= \sum_{\beta=1}^N |x_\alpha| \{ + |x_\beta| P_{\alpha\beta}^{j\parallel} + (-|x_\beta| P_{\alpha\beta}^{j\perp}) \} = \\ &= b^2 \sum_{\beta=1}^N (P_{\alpha\beta}^{j\parallel} - P_{\alpha\beta}^{j\perp}). \end{aligned}$$

Для вновь введенных вероятностей можно получить рекуррентное соотношение, как было сделано в гл. 3, 4. По определению имеем:

$$\langle x_{\alpha} x_{\alpha, j+1} \rangle = b^2 \sum_{\beta=1}^N (P_{\alpha\beta}^{j+1||} - P_{\alpha\beta}^{j+1a}) \quad (5.4)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{\langle x_{\alpha} x_{\alpha, j+1} \rangle}{b^2} &= \sum_{\beta=1}^N \sum_{\gamma=1}^N \{ (P_{\alpha\gamma}^{j||} P_{\gamma\beta}^{1||} + P_{\alpha\gamma}^{ja} P_{\gamma\beta}^{1a}) - \\ &- (P_{\alpha\gamma}^{j||} P_{\gamma\beta}^{1a} + P_{\alpha\gamma}^{ja} P_{\gamma\beta}^{1||}) \} = \sum_{\beta=1}^N \sum_{\gamma=1}^N \{ P_{\alpha\gamma}^{j||} (P_{\gamma\beta}^{1||} - P_{\gamma\beta}^{1a}) - \\ &- P_{\alpha\gamma}^{ja} (P_{\gamma\beta}^{1||} - P_{\gamma\beta}^{1a}) \}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Группируя члены в выражении (5.5) и сравнивая с (5.4), получаем:

$$P_{\alpha\beta}^{j+1||} - P_{\alpha\beta}^{j+1a} = \sum_{\gamma=1}^N (P_{\alpha\gamma}^{j||} - P_{\alpha\gamma}^{ja}) (P_{\gamma\beta}^{1||} - P_{\gamma\beta}^{1a}). \quad (5.6)$$

Следовательно, если определить $(N \times N)$ -матрицу P_2^j с элементами

$$(P_2^j)_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{j||} - P_{\alpha\beta}^{ja*}, \quad (5.7)$$

то уравнение (5.6) можно записать в виде

$$P_2^{j+1} = P_2^j P_2^1. \quad (5.8)$$

Очевидно, по индукции

$$P_2^j = (P_2^1)^j = (P_2)^j. \quad (5.9)$$

Сравнивая соотношения (5.3), (5.7) и (5.9), находим, что величины $\langle x_{\alpha} x_{\alpha, j} \rangle / b^2$ являются элементами вектор-столбца

$$\frac{\langle x_{\alpha} x_{\alpha, j} \rangle}{b^2} = P_2^j \cdot 1, \quad (5.10)$$

где 1 — N -мерный вектор-столбец, состоящий из единиц. При умножении на 1 суммирование производится по индексу β . Подставляя (5.10) в (5.2а), получаем частичные корреляционные множители f_{α} как элементы вектор-столбца:

$$f_* = 1 + 2P_2(I - P_2)^{-1} \cdot 1, \quad (5.11)$$

где I —единичная матрица порядка N .

* Отметим, что матрица P в гл. 4 определялась равенством $P = P^a - P^{1||}$.
Прим. пер.

Тогда, если записать величины C_α как элементы вектор-строки $\underline{C}$, выражение для корреляционного множителя принимает следующий вид:

$$\underline{f} = \underline{C} \underline{f}_*. \quad (5.12)$$

Можно также ввести матрицу корреляционных множителей $\underline{f}$ размерности N . Матрица $\underline{f}$ определяется соотношением

$$\underline{f}_* = \underline{f} \cdot \underline{1}, \quad (5.13a)$$

так что

$$\underline{f} = \underline{I} + 2P_2(\underline{I} - P_2)^{-1} = (\underline{I} + P_2)(\underline{I} - P_2)^{-1}. \quad (5.13b)$$

Отметим, что матрица P_2 является обобщением вероятностей, введенных в гл. 3, на случай N типов скачков. Матрица $\underline{f}$ определена в выражении (4.49) через матрицу S_{0+} .

РАСЧЕТ ДОЛИ СКАЧКОВ α -ТИПА И СРЕДНЕЙ ЧАСТОТЫ СКАЧКОВ

Поскольку имеется N типов конфигураций α , где $\alpha = 1, \dots, N$, в которых возможны скачки меченого атома примеси, очевидно, существует установившееся распределение этих конфигураций. Тогда можно определить стационарную вероятность пребывания меченого атома в конфигурации типа α . Предположим, что нам удалось определить число способов M_α , посредством которых реализуется конфигурация типа α . Далее предположим, что частота скачка меченого атома в конфигурации типа α равна W_α . Теперь можно вычислить среднюю частоту скачков меченого атома $\langle W \rangle$, которая равна сумме произведений частот скачков W_α на их вероятности U_α . Поскольку существует $N+1$ конфигурация типа α , то $U_\alpha = M_\alpha / \sum_{\beta=1}^{N+1} M_\beta$, так что средняя частота скачков меченого атома

$$\langle W \rangle = \sum_{\alpha=1}^N U_\alpha W_\alpha = \sum_{\alpha=1}^N W_\alpha \left(M_\alpha / \sum_{\beta=1}^{N+1} M_\beta \right). \quad (5.14)$$

Здесь $(N+1)$ -я конфигурация соответствует отсутствию дефекта вблизи меченого атома, так что в этой конфигурации скачок последнего невозможен. В то же время величина U_α есть доля примесных атомов, находящихся в конфигурации типа α . C_α , по определению, равна доле скачков, совершаемых меченым атомом с частотой W_α . Тогда согласно (5.14) имеем:

$$C_\alpha = \frac{U_\alpha W_\alpha}{\langle W \rangle}. \quad (5.15)$$

Используя приведенные выше рассуждения, можно, нако-

нец, рассчитать коэффициент диффузии. В ГЦК и ОЦК решетках у меченого атома имеется восемь положений, в которые он может совершить скачок, дающий вклад в смещение по оси X . Длина вектора скачка равна $\sqrt{2} b$, где b — проекция на ось X .

Это приводит к следующему выражению для коэффициента диффузии:

$$D_K^* = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t} = \frac{\langle \rho^2 \rangle}{6t} = \frac{b^2}{3} \langle W \rangle f, \quad (5.16)$$

где $\langle W \rangle$ определяется выражением (5.14), а f получен комбинацией выражений (5.11), (5.12) и (5.15).

Для вычисления коэффициента диффузии нужно уметь вычислить функции U_α ; это можно сделать с помощью либо кинетики вакансионного отжига, либо статистической механики. Примером использования кинетики вакансионного отжига является расчет комплекса в гл. 3 [уравнение (3.16)]. Можно также использовать метод случайных блужданий, позволяющий выразить коэффициент диффузии через матрицы $P_{\alpha\beta}^{\parallel}$ и $P_{\alpha\beta}^a$, как в гл. 3. Примеры применения указанных методов даются ниже.

УСКОРЕНИЕ САМОДИФФУЗИИ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИМЕСЬЮ

Частоты скачков вакансии вблизи атома примеси в разбавленном твердом растворе были рассмотрены ранее. Эти частоты ω_i , где $i=1, \dots, 4$, отличаются от частоты ω_0 , с которой совершает скачки меченый атом растворителя в чистом материале. При введении примеси малой концентрации скачки меченых атомов растворителя частично будут совершаться с частотами ω_1 , ω_3 и ω_4 . Вследствие этого изменится средняя частота скачков. В таком случае можно ожидать и изменения корреляционного множителя. Ниже мы детально обсуждаем данный вопрос. При этом изложение соответствует работам Лидьярда [2] и Ховарда и Маннинга [3].

В ГЦК решетке частоты скачков меченого атома растворителя отличаются от ω_0 , если он находится в пределах первых двух координационных сфер примесного атома. Когда меченый атом растворителя расположен в узле первой координационной сферы, частоты его скачков будут равны ω_1 и ω_4 , а если в узле второй, то — ω_3 и ω_0 . Рассчитаем количество скачков, совершаемых с частотами, отличными от ω_0 . Будем рассматривать процесс по отношению к меченому атому растворителя. Вероятность того, что примесь и вакансия занимают данную пару узлов, равна $I_0 V$ для пар вторых ближайших соседей и $\omega_4 I_0 V / \omega_3$ для пар первых ближайших соседей. В случае ГЦК решетки существует 42 возможных положения для пары вторых соседей.

Рассмотрим теперь меченый атом, находящийся в пределах первой координационной сферы атома примеси. Тогда имеются четыре узла, в которые меченый атом мог бы попадать с частотой

той ω_1 и вероятностью $12(\omega_4/\omega_3)I_0V$. Существуют, кроме того, семь узлов, в которые меченый атом может попасть с частотой ω_4 и вероятностью $12I_0V$.

Если же меченый атом растворителя находится в узле второй координационной сферы, то при данном положении вакансии в узле первой координационной сферы обмен с ней может происходить из любого из семи узлов второй сферы с частотой ω_3 и вероятностью $12I_0V \omega_4/\omega_3$. Таким образом, суммарное число скачков, совершаемых в единицу времени с частотами, отличными от ω_0 , определится из выражения

$$4\omega_1[12(\omega_4/\omega_3)I_0V] + 7\omega_4[12I_0V] + 7\omega_3[12(\omega_4/\omega_3)I_0V] = \\ = [4\omega_1 + 14\omega_3] 12I_0V\omega_4/\omega_3. \quad (5.17)$$

Эти скачки совершаются вместо скачков с частотой ω_0 . Число скачков*, частоты которых изменились, можно найти из выражения (5.17), если положить $\omega_1 = \omega_4 = \omega_3 = \omega_0$. Тогда изменение $\delta \langle W \rangle$ средней частоты скачков атома растворителя, обусловленное присутствием атома примеси, находится как разность выражения (5.17) и выражения, полученного при такой замене:

$$\delta \langle W \rangle = 12I_0V(\omega_4/\omega_3)[4\omega_1 + 14\omega_3 - 18\omega_0\omega_3/\omega_4]. \quad (5.18)$$

Когда $I_0 = 0$ (примесь отсутствует), частота скачков меченых атомов растворителя оказывается равной

$$\langle W (I_0 = 0) \rangle = 12V\omega_0. \quad (5.19)$$

Тогда средняя частота скачков атомов растворителя при наличии примеси складывается из частоты скачков в отсутствие примеси и изменения частоты, обусловленного ее присутствием. Таким образом, сложив выражения (5.18) и (5.19), получаем:

$$\langle W \rangle = 12V\omega_0 \left\{ 1 - 18I_0 + \omega_4 I_0 \frac{4\omega_1 + 14\omega_3}{\omega_3\omega_0} \right\}. \quad (5.20)$$

При расчетах корреляционного множителя удобно переписать последнее равенство, оставив за концентрацией вакансий обозначение V и положив $C = 12VI_0\omega_4/\omega_3$. Тогда для средней частоты имеем:

$$\langle W \rangle = 12 \left\{ V(1 - 18I_0)\omega_0 + \frac{C}{3} \left[\omega_1 + \frac{7}{2}\omega_3 \right] \right\} = 12\gamma. \quad (5.21)$$

Чтобы вычислить коэффициент диффузии, требуется знать произведение частоты скачков на корреляционный множитель. Когда меченый атом растворителя расположен не ближе второй координационной сферы атома примеси, можно считать, что на частичный корреляционный множитель для скачков с частотой

* Имеется в виду число скачков в единицу времени. — Прим. пер.

ω_0 присутствие примеси не влияет. Поэтому

$$\langle W \rangle f = \langle W (I_0=0) \rangle f_0 \left[(1 - 18I_0) + \frac{C}{3} \left(\omega_1 X_1 + \frac{7}{2} \omega_3 X_2 \right) \right], \quad (5.22)$$

где $f_0=0,781$ для гранецентрированной кубической решетки.

Последнее равенство перепишем в виде

$$\langle W \rangle f = \langle W (I_0=0) \rangle f_0 \{1 - BI_0\}, \quad (5.23)$$

где

$$B = -18 + \frac{4\omega_3}{f_0\omega_0} \left(\frac{X_1\omega_1}{\omega_3} + \frac{7X_2}{2} \right). \quad (5.24)$$

Коэффициенты X_1 и X_2 связаны с частичными корреляционными множителями. Введенные в выражения (5.21) — (5.24) новые обозначения удобны для машинных расчетов и упрощают окончательный вид выражений. Короче говоря, нужно определить все возможные конфигурации типа α , в которых имеет место скачок ($\alpha=1, \dots, N$), вычислить частичные корреляционные множители f_α , рассчитать C_α , а затем выразить через f_α и C_α произведение $\langle W \rangle f$. Когда это сделано, можно определить X_1 и X_2 .

Часть программы, намеченной нами выше, удалось реализовать благодаря тому, что окончательные выражения (5.23) и (5.24) имеют очень простой вид. По существу машинному расчету подлежат только частичные корреляционные множители и соотношения между ними и коэффициентами X_1 и X_2 . Однако чтобы понять, как это происходит, следует разобраться в подробностях вычисления частичных корреляционных множителей C_α и т. д.

Во-первых, необходимо определить конфигурации, в которых возможны скачки меченого атома. С этой целью поместим меченый атом перед скачком в начало координат $b(0, 0, 0)$, а начальным положением вакансии будем считать $b(1, 1, 0)$. Направляя ось X перпендикулярно плоскостям (100), определим все возможные положения примеси в момент обмена меченого атома с вакансией. Типы возможных конфигураций, частоты скачков и величины C_α приведены в табл. 5.1. Важно отметить, что для $\alpha=1, 2$ величина C_α пропорциональна ω_1 , тогда как при $\alpha>2$ она пропорциональна ω_3 . Благодаря этому мы можем разделить частичные корреляционные множители на две группы и в каждой группе выполнить усреднение. Тогда, обозначая результаты усреднения в обеих группах через X_1 и X_2 , получаем:

$$X_1 = \frac{1}{2} (f_1 + f_2);$$

$$X_2 = \frac{1}{14} (f_3 + 2f_4 + f_5 + 2f_6 + f_7 + f_8 + 2f_9 + f_{10} + 2f_{11} + f_{12}). \quad (5.25)$$

Конфигурации, в которых возможны скачки^a

Тип конфигурации	Положение атома примеси	Частота скачков	$C_\alpha \gamma^b$
1	$b(1, 0, 1)$	W_1	$CW_1/6$
2	$b(0, 1, 1)$	W_1	$CW_1/6$
3	$b(2, 0, 0)$	W_3	$CW_3/12$
4	$b(2, 1, 1)$	W_3	$CW_3/6$
5	$b(2, 2, 0)$	W_3	$CW_3/12$
6	$b(1, 2, 1)$	W_3	$CW_3/6$
7	$b(0, 2, 0)$	W_3	$CW_3/12$
8	$b(1, -1, 0)$	W_4	$CW_3/12$
9	$b(0, -1, 1)$	W_4	$CW_3/6$
10	$b(-1, -1, 0)$	W_4	$CW_3/12$
11	$b(-1, 0, 1)$	W_4	$CW_3/6$
12	$b(-1, 1, 0)$	W_4	$CW_3/12$

^a Howard R. E., Manning J. P., *ibid.*^b γ задается уравнением (5.21); $\gamma = \langle W \rangle / 12$

Появление множителя 2 перед некоторыми f_α в последнем из выражений (5.25) легко понять, рассматривая столбец величин C_α в табл. 5.1. Расчет B по выражению (5.24) и, следовательно, коэффициента диффузии сводится к вычислению частичных корреляционных множителей f_α и их усреднению согласно формулам (5.25). Коэффициент диффузии меченого атома растворителя определится тогда в результате комбинации выражений (5.16), (5.23), (5.24) и (5.25) в виде

$$D = D(I_0 = 0)(1 - BI_0), \quad (5.26)$$

где B следует из равенства (5.24) Величина $D(I_0 = 0)$ представляет собой коэффициент самодиффузии в чистом растворителе. Вычисление B требует составления таблиц коэффициентов X_1 и X_2 , что, поскольку эти коэффициенты выражаются через частичные корреляционные множители, должно быть сделано с помощью метода случайных блужданий.

Частичные корреляционные множители являются элементами 12-компонентного вектор-столбца, определяемого соотношением (5.11), для расчета которого необходимо знание (12×12) -матрицы P_2^1 , вычисляемой по выражениям (5.7) и (5.9). В дальнейшем верхний индекс в обозначении матрицы мы будем опускать. Матричные элементы:

$$P_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{\parallel} - P_{\alpha\beta}^a \quad (5.27)$$

можно вычислять непосредственно или использовать расширенную матрицу и рассчитывать отдельно $P_{\alpha\beta}^{\parallel}$ и $P_{\alpha\beta}^a$. Расчет эле-

ментов расширенной матрицы требует в свою очередь знания матрицы A , введенной в гл. 3, и векторов $Q(\beta)$ и $R(\alpha)$, определенных так, как указано в гл. 4. Элементы расширенной матрицы представляются, таким образом, в следующем виде:

$$P_{\alpha\beta}^{\parallel} = Q(\beta)(I - A)^{-1}R(\alpha)$$

и

$$P_{\alpha\beta}^a = Q(\beta)(I - A)^{-1}R(\alpha^I). \quad (5.28)$$

В матрице A учтены M конфигураций ($M > N$), их зеркальные отображения, а также конфигурации, в которых атом примеси, меченый атом и вакансия расположены в плоскости, перпендикулярной оси X . Следовательно, порядок матрицы A равен $2M + J$, где J — число конфигураций, в которых примесный и меченый атомы и вакансия находятся в плоскости, перпендикулярной оси X .

На практике выполнить указанный расчет чрезвычайно трудно, поэтому элементы $P_{\alpha\beta}^a$ вычисляют непосредственно, уменьшая до M порядок матрицы A , так чтобы в A оказались включенными только те конфигурации, в которых вакансия все время помещается с одной стороны от меченого атома. В этом случае

$$P_{\alpha\beta}^a - P_{\alpha\beta}^{\parallel} = Q(\beta)(I - A)^{-1}R(\alpha^I). \quad (5.29)$$

Зеркально-отображенные конфигурации (i^I) в выражении (5.29) отождествляются с исходными (i). Поскольку теперь вакансия не может пересечь базисную плоскость и подойти к меченому атому с другой стороны, расчет по формуле (5.29) автоматически исключает те вакансионные траектории, которые достигают базисной плоскости с меченым атомом и поэтому могут давать вклад одновременно в $P^{\parallel}$ и P^a . Применяя указанную процедуру, Ховард и Маннинг [4] рассмотрели 12 конфигураций из табл. 5.1, 9 конфигураций, в которых меченый атом отделен примесью от вакансии, и 98 дополнительных конфигураций. Они использовали матрицу A размером 119×119 , (1×119) -вектор-строку $Q(\beta)$ и (119×1) -вектор-столбец $R(\alpha^I)$. В результате вычислений оказалось, что если все частоты скачков ω_i равны между собой, то $X_1 = X_2 = 0,79$, что хорошо согласуется с точным значением 0,781. В противном случае, т. е. когда равенство частот отсутствует, $0 < X_1 < 1$, $0,3 < X_2 < 1$, причем X_1 и X_2 зависят от отношений частот скачков ω_3/ω_1 , ω_2/ω_1 и ω_4/ω_1 . Появление в указанных зависимостях частоты ω_2 обусловлено наличием обменов вакансий с примесью. Читателя, желающего ознакомиться с результатами вычислений X_1 и X_2 более подробно, мы отсылаем к статье упомянутых авторов. К сведению читателя, подобные таблицы и явные выражения для некоторых матричных элементов приводятся ниже.

Как только элементы матрицы P_2 определены, можно приступить к расчету частичного корреляционного множителя с помо-

щью выражения (5.11). С этой целью необходимо выполнить обращение двух квадратных матриц порядка M и N соответственно. С другой стороны, можно было бы рассчитать матрицу S_0 , определяемую выражением (4.66), а затем, воспользовавшись формулой

$$\underline{f} = I - 2S_{0+}, \quad (4.49)$$

найти матрицу $\underline{f}$. Тогда частичные корреляционные множители определяются с помощью выражения (5.13) как элементы вектор-столбца f_* . Последняя процедура требует обращения одной матрицы $(I - A_2)^{-1}$, где размерность A_2 равна $2M + J$. Эта процедура, как показано ниже, является наиболее удобной при вычислении подвижности.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ПАР НА САМОДИФФУЗИЮ ПРИМЕСИ В ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ [5]

Если в первой либо во второй координационной сфере меченого атома примеси находится другой атом примеси, то частота скачков первого изменяется. Это приводит к зависимости коэффициента самодиффузии примеси от ее концентрации; в данном параграфе такая зависимость рассматривается для случая ГЦК решетки. Концентрация различных комплексов меченый атом — примесь — вакансия определяется условием минимума свободной энергии. Минимум свободной энергии обеспечивается за счет кинетики вакансионного отжига. Равновесие в системе является следствием баланса рождения и уничтожения вакансий у источников и стоков. Если допустить, что концентрация примеси мала, то у этих источников и стоков будут образовываться и аннигилировать изолированные вакансии. При таком приближении не учитывается температурная зависимость концентрации атомов примеси вблизи источников и стоков. Кроме того, будем пренебрегать существованием дивакансий, но учитывать наличие примесных пар.

Введем следующие обозначения:

- I_0 — доля атомов примеси;
- I — атомная доля изолированных примесных атомов;
- I_2 — атомная доля примесных пар (вакансия отсутствует);
- J_0 — атомная доля примесных пар с вакансией, присоединенной в 60-градусной конфигурации;
- J_1 — атомная доля примесных пар с вакансией, присоединенной в 90-градусной конфигурации;
- J_3 — атомная доля примесных пар с вакансией, присоединенной в 180-градусной конфигурации;
- J_5 — атомная доля примесных пар с вакансией, присоединенной в 120-градусной конфигурации;
- J_2 — атомная доля пар примесь — вакансия с атомом примеси, присоединенным в 90-градусной конфигурации;

J_4 — атомная доля пар примесь — вакансии с атомом примеси, присоединенным в 180-градусной конфигурации;

J_6 — атомная доля пар примесь — вакансии с атомом примеси, присоединенным в 120-градусной конфигурации;

$$J = J_2 + J_4 + J_6,$$

K_i — частота скачков при реакциях некоторого типа;

L_i — константа скорости реакции;

$\underline{L}$ — константа скорости редуцированных реакций.

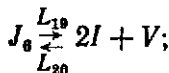
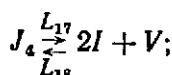
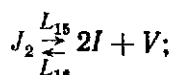
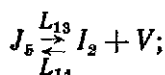
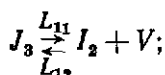
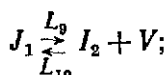
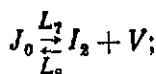
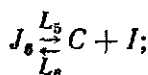
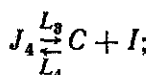
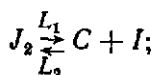
$$M = J_0 + J_1 + J_3 + J_5$$

N_i — конфигурационный коэффициент;

V — доля изолированных вакансий;

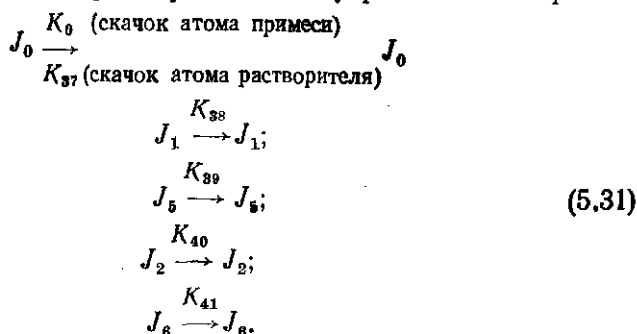
$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ — введенные ранее обычные частоты скачков.

Соответственно этому нужно рассмотреть следующие реакции:



$$\begin{aligned}
& J_0 \xrightleftharpoons[L_{22}]{L_{21}} J_1; \\
& J_1 \xrightleftharpoons[L_{21}]{L_{22}} J_2; \\
& J_1 \xrightleftharpoons[L_{26}]{L_{25}} J_5; \\
& J_3 \xrightleftharpoons[L_{28}]{L_{27}} J_4; \\
& J_3 \xrightleftharpoons[L_{30}]{L_{29}} J_5; \\
& J_5 \xrightleftharpoons[L_{32}]{L_{31}} J_6; \\
& J_0 \xrightleftharpoons[L_{34}]{L_{33}} J_5; \\
& C \xrightleftharpoons[L_{36}]{L_{35}} I + V.
\end{aligned} \tag{5.30}$$

Кроме того, при расчете корреляционного множителя следует учесть также некоторые реакции внутренней конверсии*:



В некоторых системах оказывается важным влияние дивакансий. В таких случаях оно будет заметным, по-видимому, как при бесконечно малых, так и при малых, но конечных концентрациях примеси; последнее имеет место в данной модели. Однако поскольку учет взаимодействия между вакансионными и примесными парами привел бы к неразрешимым затруднениям, роль дивакансий исследуется в первую очередь при бесконечно малых концентрациях примеси. Вклад дивакансий в самодиффузию растворителя находится под вопросом, но, по-видимому, существен при самодиффузии в серебре.

* Без изменения типа комплекса. — *Прим. пер.*

Запишем скорости как $L_i = N_i K_i$, где K_i — частота скачков, а N_i — число способов их осуществления. Тогда находим:

$$\begin{array}{ll}
 N_1 = 4 & N_{19} = 3 \\
 N_2 = 4 \cdot 3 \cdot 4 = 48 & N_{20} = 3 \cdot 2 \cdot 4 \cdot 4 = 96 \\
 N_3 = 8 & N_{21} = 2 \\
 N_4 = 8 \cdot 6 = 48 & N_{22} = 2 \\
 N_5 = 6 & N_{23} = 1 \\
 N_6 = 6 \cdot 2 \cdot 4 \cdot 4 = 192 & N_{24} = 2 \\
 N_7 = 5 & N_{25} = 2 \\
 N_8 = 5 \cdot 4 \cdot 6 = 120 & N_{26} = 1 \\
 N_9 = 6 & N_{27} = 1 \\
 N_{10} = 6 \cdot 4 \cdot 6 = 144 & N_{28} = 2 \\
 N_{11} = 7 & N_{29} = 4 \\
 N_{12} = 7 \cdot 2 \cdot 6 = 84 & N_{30} = 1 \\
 N_{13} = 7 & N_{31} = 1 \\
 N_{14} = 7 \cdot 8 \cdot 6 = 336 & N_{32} = 2 \\
 N_{15} = 4 & N_{33} = 2 \\
 N_{16} = 3 \cdot 4 \cdot 4 = 48 & N_{34} = 1 \\
 N_{17} = 2 & N_{35} = 7 \\
 N_{18} = 2 \cdot 6 = 12 & N_{36} = 7 \cdot 12 = 84
 \end{array} \tag{5.32}$$

В качестве примера расчета коэффициентов N_i рассмотрим N_{13} и N_{14} . В конфигурации типа J_5 насчитывается семь вакансионных скачков, при которых комплекс примесная пара—вакансия распадается, т. е. $N_{13} = 7$. С другой стороны, в комплексе J_5 вакансия может занимать любое из четырех эквивалентных положений около каждого из двух атомов примеси, что дает восемь конфигураций для каждой ориентации примесной пары. Следовательно, существует $7 \cdot 8 = 56$ способов образования комплекса J_5 из примесной пары и вакансии. Наконец, учет шести различных ориентаций примесной пары приводит к значению для $N_{14} = 7 \cdot 8 \cdot 6 = 336$.

Из рассмотрения реакции можно получить информацию о скоростях изменения определенных выше параметров, т. е. dI_2/dt , dJ_0/dt , dJ_1/dt , dJ_2/dt , dJ_3/dt , dJ_4/dt , dJ_5/dt , dJ_6/dt , dC/dt , а условие сохранения количества вещества примеси приводит к равенству

$$I_0 = I + C + 2J_0 + 2J_1 + 2J_2 + 2J_3 + 2J_4 + 2J_5 + 2J_6 + 2I_2.$$

Добавив еще выражение для скорости изменения concentra-

ции изолированных вакансий dV/dt , получим совместную систему из 11 уравнений, где все названные параметры при равновесии могут быть найдены. Тогда, поскольку в этом случае скорости их изменения равны нулю, получаем 11 алгебраических уравнений.

Процедура эта корректна, но громоздка. Кроме того, точный вид выражения для dV/dt усложняется за счет взаимодействия вакансий вблизи источников и стоков. Если концентрация V изолированных вакансий известна, можно оставить 10 уравнений:

$$\begin{aligned}
 I_0 &= I + C + 2(J_0 + J_1 + J_2 + J_3 + J_4 + J_5 + J_6 + I_2); \\
 \frac{dC}{dt} = 0 &= L_1 J_2 + L_3 J_4 + L_5 J_6 + L_{36} IV - (L_2 + L_4 + L_6) CI - L_{35} C; \\
 \frac{dJ_0}{dt} = 0 &= -(L_7 + L_{21} + L_{33}) J_0 + L_8 I_2 V + L_{22} J_1 + L_{34} J_5; \\
 \frac{dJ_1}{dt} = 0 &= -(L_9 + L_{22} + L_{23} + L_{25}) J_1 + L_{10} I_2 V + L_{24} J_2 + L_{26} J_5 + \\
 &\quad + L_{21} J_0; \\
 \frac{dJ_3}{dt} = 0 &= -(L_{11} + L_{27} + L_{29}) J_3 + L_{12} I_2 V + L_{28} J_4 + L_{30} J_5; \\
 \frac{dJ_5}{dt} = 0 &= -(L_{13} + L_{26} + L_{30} + L_{31} + L_{34}) J_5 + L_{14} I_2 V + L_{25} J_1 + \\
 &\quad + L_{29} J_3 + L_{32} J_6 + L_{33} J_0;
 \end{aligned} \tag{5.33}$$

$$\frac{dJ_2}{dt} = 0 = -(L_1 + L_{15} + L_{24}) J_2 + L_2 CI + L_{16} I^2 V + L_{23} J_1;$$

$$\frac{dJ_4}{dt} = 0 = -(L_3 + L_{17} + L_{28}) J_4 + L_4 CI + L_{18} I^2 V + L_{27} J_3;$$

$$\frac{dJ_6}{dt} = 0 = -(L_5 + L_{19} + L_{32}) J_6 + L_6 CI + L_{20} I^2 V + L_{31} J_5;$$

$$\frac{dI_2}{dt} = 0 = -(L_8 + L_{10} + L_{14}) I_2 V + L_7 J_0 + L_9 J_1 + L_{11} J_3 + L_{13} J_5.$$

В то же время, поскольку концентрация V почти не зависит от остальных параметров, все они — J_i и т. д. — определяются с ее помощью. С другой стороны, через все эти параметры можно было бы выразить свободную энергию кристалла. Исключить из выражения для свободной энергии все независимые переменные, кроме V , помогут уравнения реакций. Таким образом, минимизируя получившееся соотношение, можно точно рассчитать V . Каждый из параметров (J_i и т. д.) определяется единственным образом. В самом деле, из выражений (5.33) легко видеть, что $J_i = \alpha_i CI + \beta_i I^2 V$, $i=0, 1, \dots, 6$, $I_2 = \gamma CI + \delta I^2$, где α_i , β_i , γ и

δ — константы. Эти результаты можно подставить в уравнения (5.33), чтобы сначала исключить C , а затем решить оставшееся кубическое уравнение для I . Все эти переменные будут тогда зависеть только от V , а V можно определить независимо.

Изложенную процедуру можно упростить следующим образом. Считаем, что конфигурации, соответствующие переменным J_2, J_4 и J_6 , энергетически почти эквивалентны. То же верно для J_1, J_3, J_5 . Далее конфигурации, соответствующие J_1, J_3 и J_5 , отличаются от конфигурации, соответствующей J_0 , поскольку в последней вакансия взаимодействует сразу с двумя атомами примеси. Сопоставим энергетически подобным конфигурациям по одному параметру. Пусть $J_2 + J_4 + J_6 = J$, $J_0 + J_1 + J_3 + J_5 = M$. Первые 10 реакций в формулах (5.30) отражают превращения конфигураций, соответствующих J и M , в конфигурации, соответствующие переменным I, I_2, C и V . Реакции с 11-й по 17-ю являются превращениями между конфигурациями и внутри них, соответствующими J и M . Вследствие внутренней конверсии представляется разумным предположить энергетическую эквивалентность этих конфигураций. Свободная энергия конфигурации J является суммой вкладов от конфигураций J_2, J_4, J_6 . Так как эти конфигурации энергетически подобны, число J -конфигураций определяется как сумма вкладов J_2, J_4, J_6 . Далее, если ϵ_2 — доля J_2 -конфигураций во всех J -конфигурациях, то $J_2 = \epsilon_2 J$. Поэтому если энергии образования J_2, J_4 и J_6 — конфигураций равны, то

$$J_2 = \frac{2}{7} J, J_4 = \frac{1}{7} J, J_6 = \frac{4}{7} J.$$

Если все же учесть небольшое различие энергий, можно, несколько видоизменив изложенные рассуждения, получить новое распределение для величин J_2, J_4, J_6 и т. д. Наличие реакций приводит к тому, что не все частоты скачков независимы. Энергия образования J_2 конфигурации не должна зависеть от того, каким из двух способов эта конфигурация образовалась. Отсюда следует, что $K_1/K_2 = K_{15}/K_{16}$, $K_3/K_4 = K_{17}/K_{18}$, $K_5/K_6 = K_{17}/K_{18}$. Кроме того, это дает свободные энергии E_i комплексов J_i :

$$\begin{aligned} E_2 &= \ln K_1/K_2; & E_4 &= \ln K_3/K_4 & \text{и} & E_6 = \ln K_5/K_6; \\ E_0 &= \ln K_7/K_8; & E_1 &= \ln K_9/K_{10}; & E_3 &= \ln K_{11}/K_{12}; \\ E_5 &= \ln K_{13}/K_{14}. \end{aligned}$$

Отсюда, используя энергетическую эквивалентность, можно определить концентрацию

$$\begin{aligned} J_2 &= \frac{(2K_2/K_1)J}{2K_2/K_1 + K_4/K_3 + 4K_6/K_5}; \\ J_4 &= \frac{(K_4/K_2)J}{2K_2/K_1 + K_4/K_3 + 4K_6/K_5}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_6 &= \frac{(4K_6/K_5) J}{2K_2/K_1 + K_4/K_3 + 4K_6/K_5}; \\
J_0 &= \frac{(4K_8/K_7) M}{4K_8/K_7 + 4K_{10}/K_9 + 2K_{12}/K_{11} + 8K_{14}/K_{13}}; \\
J_1 &= \frac{(4K_{10}/K_9) M}{4K_8/K_7 + 4K_{10}/K_9 + 2K_{12}/K_{11} + 8K_{14}/K_{13}}; \\
J_3 &= \frac{(2K_{12}/K_{11}) M}{4K_8/K_7 + 4K_{10}/K_9 + 2K_{12}/K_{11} + 8K_{14}/K_{13}}; \\
J_5 &= \frac{(8K_{14}/K_{13}) M}{4K_8/K_7 + 4K_{10}/K_9 + 2K_{12}/K_{11} + 8K_{14}/K_{13}}.
\end{aligned} \tag{5.34}$$

Условия равновесия для новых переменных имеют вид:

$$\begin{aligned}
V &\xrightleftharpoons[\underline{L}_2]{\underline{L}_3} \text{сток-источник}; \\
C &\xrightleftharpoons[\underline{L}_4]{\underline{L}_5} V + I; \\
J &\xrightleftharpoons[\underline{L}_6]{\underline{L}_5} C + I; \\
J &\xrightleftharpoons[\underline{L}_8]{\underline{L}_7} M; \\
I_2 + V &\xrightleftharpoons[\underline{L}_{10}]{\underline{L}_9} M; \\
J &\xrightleftharpoons[\underline{L}_{12}]{\underline{L}_{11}} V + 2I.
\end{aligned} \tag{5.35}$$

Константы скорости реакций для этой редуцированной системы являются суммами соответствующих констант, использованных в формулах (5.30), а именно:

$$\begin{aligned}
\underline{L}_3 &= L_{35}; & \underline{L}_8 &= L_{23} + L_{27} + L_{31}; \\
\underline{L}_4 &= L_{36}; & \underline{L}_9 &= L_8 + L_{10} + L_{12} + L_{14}; \\
\underline{L}_5 &= L_1 + L_3 + L_5; & \underline{L}_{10} &= L_7 + L_9 + L_{11} + L_{13}; \\
\underline{L}_6 &= L_2 + L_4 + L_6; & \underline{L}_{11} &= L_{15} + L_{17} + L_{19}; \\
\underline{L}_7 &= L_{24} + L_{28} + L_{32}; & \underline{L}_{12} &= L_{16} + L_{18} + L_{20}.
\end{aligned}$$

Реакции, записанные в формулах (5.35), приводят к следующим уравнениям:

$$I_0 = I + C + 2(I_2 + J + M); \quad (5.36a)$$

$$\frac{dC}{dt} = 0 = -\underline{L}_3 C + \underline{L}_4 VI + \underline{L}_5 J - \underline{L}_6 CI; \quad (5.36б)$$

$$\frac{dJ}{dt} = 0 = -(\underline{L}_5 + \underline{L}_7 + \underline{L}_{11})J + \underline{L}_6 CI + \underline{L}_8 M + \underline{L}_{12} I^2 V; \quad (5.36в)$$

$$\frac{dM}{dt} = 0 = -(\underline{L}_{10} + \underline{L}_8)M + \underline{L}_7 J + \underline{L}_9 I_2 V; \quad (5.36г)$$

$$\frac{dI_2}{dt} = 0 = \underline{L}_{10} M - \underline{L}_9 I_2 V. \quad (5.36д)$$

Частное решение этой системы таково:

$$J = \frac{\underline{L}_6 CI + \underline{L}_{12} I^2 V}{\underline{L}_5 + \underline{L}_{11}};$$

$$M = \frac{\underline{L}_7}{\underline{L}_8} J$$

и

$$I_2 = \frac{\underline{L}_{10} \underline{L}_7}{\underline{L}_9 \underline{L}_8} \frac{J}{V}.$$

Отсюда можно записать

$$J = \alpha_J CI + \beta_J I^2 V;$$

$$M = \alpha_M CI + \beta_M I^2 V;$$

$$I_2 = \alpha_I CI + \beta_I I^2 V.$$

Используя эти соотношения в равенствах (5.36б — 5.36д), получаем:

$$C = \frac{\underline{L}_4 VT + \underline{L}_5 \beta_J I^2 V}{\underline{L}_3 + \underline{L}_6 I - \underline{L}_5 \alpha_J I}.$$

Наконец, подстановка написанных выше формул в равенство (5.36 а) приводит к кубическому уравнению, из которого можно определить I как функцию только от одной переменной V :

$$\begin{aligned} & I^3 \{ (\beta_I + \beta_J + \beta_M) (\underline{L}_6 - \underline{L}_5 \alpha_J) 2V + (\alpha_I + \alpha_J + \alpha_M) 2\underline{L}_5 \beta_I V \} + \\ & + I^2 \{ (\beta_I + \beta_J + \beta_M) 2\underline{L}_3 V + \underline{L}_6 - \underline{L}_5 \alpha_J + \underline{L}_5 \beta_J V + 2(\alpha_I + \alpha_J + \\ & + \alpha_M) \underline{L}_4 V \} + I \{ \underline{L}_3 - (\underline{L}_6 - \alpha_J \underline{L}_5) I_0 + \underline{L}_4 V \} - \underline{L}_3 I_0 = 0 = \\ & = AI^3 + BI^2 + EI + D = 0. \end{aligned} \quad (5.37)$$

Решив уравнение (5.37), можно затем выразить остальные величины I_2 , J , M и C как функции от V ; предполагается, что V определяется независимо. После этого из уравнений (5.34) можно найти множители J_i .

Все скачки меченого атома примеси дают вклад в поток, поэтому можно выразить коэффициент диффузии через переменные, введенные для учета конфигураций, в которых может находиться меченый атом. Коэффициент диффузии можно вычислить с помощью соотношения (5.16):

$$D = \frac{b^2}{3} \langle W \rangle f.$$

Среднюю частоту скачков можно найти с помощью формулы (5.14), зная вероятности появления конфигураций всех типов:

$$\begin{aligned} \langle W \rangle = w_2 \frac{C}{I_0} + \frac{J_0 K_0}{I_0} + \frac{J_1 K_{23}}{I_0} + \frac{J_3 K_{27}}{I_0} + \frac{J_5 K_{31}}{I_0} + \frac{J_7 K_{34}}{I_0} + \\ + \frac{J_4 K_{28}}{I_0} + \frac{J_6 K_{32}}{I_0}. \end{aligned} \quad (5.38)$$

Расчет корреляционного множителя производится по формуле (5.13). Пусть направление диффузии в ГЦК решетке совпадает с направлением $\langle 100 \rangle$. Для скачков типа α , совершаемых меченым атомом примеси, f_α является частичным корреляционным множителем, а C_α — относительной вероятностью того, что атом совершит такой скачок. Все различные скачки, которые учитываются в выражении (5.12), относятся к скачкам атома примеси, описанным ранее; восемь различных типов скачков, появляющихся в выражении для $\langle W \rangle$, нужно подразделить дальше для вычисления f_α . Это необходимо для того, чтобы учесть различные ориентации продуктов реакции относительно оси X . В табл. 5.2 приведены различные типы скачков и частота, с которой они происходят. Таблица построена в предположении, что меченый атом примеси первоначально находится в начале координат, а вакансия — в точке b (1, 1, 0). При скачке они меняются местами.

Расчет частичных корреляционных множителей основан на определении (13×13) матрицы; P_2 определяется из выражений (5.27), (5.28) и (5.29).

Можно объединить конфигурации, которые имеют вращательную симметрию n -го порядка или зеркальную симметрию. Выделив эквивалентные конфигурации, мы можем свести множество их к 21 конфигурации, где один из трех объектов (меченый атом, атом примеси или вакансия) является ближайшим соседом двух других, как в предыдущей задаче. Если учитывать конфигурации, отличающиеся от указанных одним скачком вакансии, то общее число конфигураций увеличится на 98. Это слишком затрудняет вычисления. Поэтому здесь будем рассматривать только названные 21 конфигурацию. Еще один элемент в это множество добавляется для учета корреляционного множителя при бесконечно малой концентрации примеси; в этом случае скачки вакансии в окрестности атома примеси не связаны с

Определение 13 типов скачков меченого атома^a

Тип α	Положение второго атома примеси	Частота скачков меченого атома	Атомная доля конфигураций	C_α
1	$b(1, 0, 1)$	K_0	J_0	$J_0 K_0 / 2\gamma^6$
2	$b(0, 1, 1)$	K_6	J_0	$J_0 K_0 / 2\gamma$
3	$b(2, 0, 0)$	K_{24}	J_2	$J_2 K_{24} / 2\gamma$
4	$b(2, 1, 1)$	K_{32}	J_6	$J_6 K_{32} / 2\gamma$
5	$b(2, 2, 0)$	K_{28}	J_4	$J_4 K_{28} / \gamma$
6	$b(1, 2, 1)$	K_{32}	J_6	$J_6 K_{32} / 2\gamma$
7	$b(0, 2, 0)$	K_{24}	J_2	$J_2 K_{24} / 2\gamma$
8	$b(1, -1, 0)$	K_{23}	J_1	$J_1 K_{23} / 2\gamma$
9	$b(0, -1, 1)$	K_{31}	J_5	$J_5 K_{31} / 2\gamma$
10	$b(-1, -1, 0)$	K_{27}	J_3	$J_3 K_{27} / 2\gamma$
11	$b(-1, 0, 1)$	K_{31}	J_5	$J_5 K_{31} / 2\gamma$
12	$b(-1, 1, 0)$	K_{23}	J_1	$J_1 K_{23} / 2\gamma$
13	Отсутствует	ω_2	C	$C\omega_2 / \gamma$

^a Stark J. P. — J. Appl. Phys., 1972, vol. 43, p. 4404.^b $\gamma = C\omega_2 + J_3 K_0 + J_1 K_{23} + J_5 K_{31} + J_2 K_{24} + J_6 K_{32} + J_4 K_{28} + J_1 K_{23} + J_5 K_{31}$.

другими примесными атомами. Таким образом, матрица A будет иметь размерность 22×22 .

Матрицы A и P_2 в общем случае не являются симметричными. Поэтому в обращении с выражением (5.29) надо быть осторожным. Можно расположить элементы векторов R и Q в виде прямоугольных матриц. При этом вектору R соответствует матрица S с 22 столбцами и 13 строками. Вектору Q соответствует матрица U с 13 столбцами и 22 строками. Обозначив через V матрицу, получившуюся из P_2 транспонированием, можно написать:

$$P_2^T = V = U(I - A)^{-1} S. \quad (5.39)$$

Таким образом, $V_{\alpha\beta} = P_2^{\beta\alpha}$. В табл. 5.3 приводятся конфигурации, включающиеся в эти матрицы.

Чтобы упростить написание матричных элементов, удобно положить:

$$\alpha_1 = 2K_0 + K_{37} + 2K_{21} + 2K_{33} + 5K_7;$$

$$\alpha_2 = 2K_{40} + 2K_{24} + 4K_{16} + 4K_1;$$

$$\alpha_3 = K_{38} + 2K_{23} + 2K_{25} + 6K_9 + K_{23};$$

$$\alpha_4 = 2K_{28} + 2K_{17} + 8K_3;$$

$$\alpha_5 = K_{27} + 4K_{29} + 7K_{11};$$

$$\alpha_6 = 2K_{32} + K_{41} + 5K_5 + 4K_{19};$$

$$\alpha_7 = K_{31} + 7K_{13} + K_{26} + K_{30} + K_{39} + K_{34};$$

$$\alpha_8 = 2\omega_1 + \omega_2 + 7F\omega_3.$$

Классы конфигураций^a

Класс конфигураций в матрице A	Меченый атом (0, 0, 0)			Тип конфигураций α
	Примесь	Вакансия	Число конфигураций в классе	
1	($\bar{1}$, 1, 0)	(1, 1, 0)	4	12
2	(1, 1, 0)	($\bar{1}$, $\bar{1}$, 0)	4	10
3	($\bar{1}$, 0, 1)	(1, 1, 0)	8	11
4	(2, 0, 0)	(1, $\bar{1}$, 0)	4	3
5	(2, 2, 0)	(1, 1, 0)	4	5
6	(2, 1, 1)	(1, 1, 0)	8	4
7	(1, $\bar{1}$, 0)	(2, 0, 0)	4	—
8	(1, 1, 0)	(2, 2, 0)	4	—
9	(1, 0, 1)	(2, 1, 1)	8	—
10	(0, $\bar{1}$, 1)	(1, 0, 1)	8	2
11	(0, 2, 0)	(1, 1, 0)	4	7
12	(0, $\bar{1}$, 1)	(1, 1, 0)	8	9
13	(0, 1, 1)	(1, 2, 1)	8	—
14	(1, 0, 1)	(1, 1, 0)	8	1
15	(1, $\bar{1}$, 0)	(1, 1, 0)	4	8
16	(1, 2, 1)	(1, 1, 0)	8	6
17	(1, 1, 0)	(1, 2, 1)	8	—
18	(1, 1, 0)	(0, 1, 1)	8	—
19	(1, $\bar{1}$, 0)	(0, 1, 1)	8	—
20	(1, 1, 0)	(0, 2, 0)	4	—
21	(1, 2, 1)	(0, 1, 1)	8	—

^aStark J. P., *ibid.*

Здесь F — вероятность того, что вакансия покинет изолированный атом примеси, она является функцией отношения ω_4/ω_0 .

Согласно сказанному выше ненулевые элементы матриц S , U и A определяются формулами:

$$\begin{aligned}
 S_{10,1} &= \frac{1}{8} & S_{11,8} &= \frac{1}{4} \\
 S_{14,2} &= \frac{1}{8} & S_{16,9} &= \frac{1}{8} \\
 S_{1,3} &= \frac{1}{4} & S_{5,10} &= \frac{1}{4} \\
 S_{3,4} &= \frac{1}{8} & S_{6,11} &= \frac{1}{8} \\
 S_{2,5} &= \frac{1}{4} & S_{4,12} &= \frac{1}{4}
 \end{aligned}$$

$$S_{12,6} = \frac{1}{8}$$

$$S_{15,7} = \frac{1}{4}$$

$$U_{1,14} = + 8K_0/\alpha_1$$

$$U_{3,4} = + 4K_{24}/\alpha_2$$

$$U_{5,5} = + 4K_{28}/\alpha_4$$

$$U_{7,11} = + 4K_{24}/\alpha_2$$

$$U_{9,12} = + 8K_{31}/\alpha_7$$

$$U_{11,3} = + 8K_{31}/\alpha_7$$

$$U_{13,22} = + w_2/\alpha_8$$

$$A_{20,1} = K_{38}/\alpha_3$$

$$A_{3,1} = K_{25}/\alpha_3$$

$$A_{3,2} = K_{29}/\alpha_5$$

$$A_{2,3} = 2K_{30}/\alpha_7$$

$$A_{19,3} = K_{39}/\alpha_7$$

$$A_{7,4} = K_{24}/\alpha_7$$

$$A_{9,6} = K_{32}/\alpha_6$$

$$A_{15,7} = K_{38}/\alpha_3$$

$$A_{9,7} = K_{25}/\alpha_3$$

$$A_{9,8} = K_{29}/\alpha_5$$

$$A_{5,8} = K_{27}/\alpha_5$$

$$A_{7,9} = 2K_{26}/\alpha_7$$

$$A_{14,9} = K_{34}/\alpha_7$$

$$A_{18,10} = K_0/\alpha_1$$

$$A_{12,10} = K_{33}/\alpha_1$$

$$A_{20,11} = K_{24}/\alpha_2$$

$$A_{12,12} = K_{39}/\alpha_7$$

$$A_{10,12} = K_{34}/\alpha_7$$

$$A_{14,14} = K_0/\alpha_1$$

$$A_{15,14} = 2K_{21}/\alpha_1$$

$$S_{22,13} = 1$$

$$U_{2,10} = + 8K_0/\alpha_1$$

$$U_{4,6} = + 8K_{32}/\alpha_6$$

$$U_{6,6} = + 8K_{32}/\alpha_6$$

$$U_{8,15} = + 4K_{23}/\alpha_3$$

$$U_{10,2} = + 4K_{27}/\alpha_5$$

$$U_{12,1} = + 4K_{23}/\alpha_3$$

$$A_{18,1} = K_{22}/\alpha_3$$

$$A_{19,2} = K_{29}/\alpha_5$$

$$A_{1,3} = 2K_{23}/\alpha_7$$

$$A_{18,3} = K_{34}/\alpha_7$$

$$A_{4,4} = 2K_{40}/\alpha_7$$

$$A_{8,5} = K_{28}/\alpha_4$$

$$A_{6,6} = K_{41}/\alpha_6$$

$$A_{14,7} = K_{22}/\alpha_3$$

$$A_{4,7} = K_{23}/\alpha_3$$

$$A_{17,8} = K_{29}/\alpha_5$$

$$A_{6,9} = K_{31}/\alpha_7$$

$$A_{8,9} = 2K_{30}/\alpha_7$$

$$A_{17,9} = K_{39}/\alpha_7$$

$$A_{10,10} = K_{37}/\alpha_1$$

$$A_{13,10} = K_{33}/\alpha_1$$

$$A_{10,12} = K_{34}/\alpha_7$$

$$A_{21,13} = K_{31}/\alpha_7$$

$$A_{13,13} = K_{39}/\alpha_7$$

$$A_{18,14} = K_{37}/\alpha_1$$

$$A_{7,14} = 2K_{21}/\alpha_1$$

$A_{19,14} = K_{33}/\alpha_1$	$A_{9,14} = K_{33}/\alpha_1$
$A_{7,15} = K_{38}/\alpha_3$	$A_{14,15} = K_{22}/\alpha_3$
$A_{19,15} = K_{25}/\alpha_3$	$A_{19,16} = K_{32}/\alpha_6$
$A_{21,16} = K_{41}/\alpha_6$	$A_{16,17} = K_{31}/\alpha_7$
$A_{20,17} = 2K_{26}/\alpha_7$	$A_{18,17} = K_{34}/\alpha_7$
$A_{9,17} = K_{39}/\alpha_7$	$A_{8,17} = 2K_{30}/\alpha_7$
$A_{10,18} = K_0/\alpha_1$	$A_{14,18} = K_{37}/\alpha_1$
$A_{1,18} = 2K_{21}/\alpha_1$	$A_{20,18} = 2K_{21}/\alpha_1$
$A_{3,18} = K_{33}/\alpha_1$	$A_{17,18} = K_{33}/\alpha_1$
$A_{18,18} = K_0/\alpha_1$	$A_{2,19} = 2K_{30}/\alpha_7$
$A_{15,19} = 2K_{26}/\alpha_7$	$A_{3,19} = K_{39}/\alpha_7$
$A_{14,19} = K_{34}/\alpha_7$	$A_{21,19} = K_{31}/\alpha_7$
$A_{1,20} = K_{38}/\alpha_3$	$A_{18,20} = 2K_{22}/\alpha_3$
$A_{17,20} = 2K_{25}/\alpha_3$	$A_{11,20} = K_{23}/\alpha_3$
$A_{13,21} = K_{32}/\alpha_6$	$A_{16,21} = K_{41}/\alpha_6$
$A_{19,21} = K_{32}/\alpha_6$	

Чтобы проиллюстрировать изменение параметров, полученных из расчета, необходимы некоторые упрощения. В частности, мы покажем важность двух параметров в этой теории — энергии связи примесной пары и пары примесь — вакансия. Исследуем их численно. При этом считается, что энергия связи влияет только на распад пары, но не на ее образование. Такое приближение является чересчур сильным упрощением, но зато дает полезное указание для определения частот скачков K_i . Поэтому положим:

$K_0 = Z\omega_2$	$K_{19} = \omega_3 e^{-E_B}$
$K_1 = \omega_3$	$K_{20} = \omega_4$
$K_2 = \omega_4$	$K_{21} = \omega_1 e^{-E_B}$
$K_3 = \omega_3$	$K_{22} = \omega_1$
$K_4 = \omega_4$	$K_{23} = Z\omega_2 e^{-E}$
$K_5 = \omega_3$	$K_{24} = Z\omega_2 e^{-E_B}$
$K_6 = \omega_4$	$K_{25} = \omega_1$
$K_7 = \omega_3 e^{-E_B}$	$K_{26} = \omega_1$
$K_8 = \omega_4$	$K_{27} = Z\omega_2 e^{-E}$

$K_9 = w_3$	$K_{28} = Zw_2 e^{-E_B}$
$K_{10} = w_4$	$K_{29} = w_1$
$K_{11} = w_3$	$K_{30} = w_1$
$K_{12} = w_4$	$K_{31} = Zw_2 e^{-E}$
$K_{13} = w_3$	$K_{32} = Zw_2 e^{-E_B}$
$K_{14} = w_4$	$K_{33} = w_1 e^{-E_B}$
$K_{15} = w_3 e^{-E_B}$	$K_{34} = w_4$
$K_{16} = w_4$	$K_{35} = w_3$
$K_{17} = w_3 e^{-E_B}$	$K_{36} = w_4$
$K_{18} = w_4$	$K_{37} = K_{38} = K_{39} = K_{40} = K_{41} = w_1.$

Частота скачков атома примеси вблизи комплексов зависит от Z , E и E_B — соответствующие энергии, деленные на kT .

Дальнейшее упрощение вводится так, что независимыми переменными являются Z , E и E_B , а именно, полагается $w_1 = w_2 = w_4 = w_3 e^{E_B}$. Для этого случая в табл. 5.4 приведен список частичных корреляционных множителей. Значения, приведенные в таблице, позволяют оценить точность, с которой считается корреляционный множитель. Во-первых, значения при $\alpha = 13$ являются точными. Если $Z = e^{-E_B} = e^{-E} = 1$, частичные корреляционные множители для конфигураций 1—12 должны быть равны 0,78. Погрешность составляет около 6,5%. Другое указание на степень точности — случай, когда $Z \rightarrow \infty$, а $e^{-E_B} = e^{-E} \rightarrow 0$. Независимо и точно в этом случае можно вычислить f_1 и f_2 . Они оказались равными соответственно +0,0 и —0,0. Если $Z = 100$, $e^{-E_B} = e^{-E} = 0,01$, то $f_1 = +0,01$, $f_2 = -0,01$; если $Z = 10$, $e^{-E_B} = e^{-E} = 0,1$, то $f_1 = 0,08$, $f_2 = -0,05$, как указано в табл. 5.4.

В табл. 5.5 представлены частоты скачков и вероятности образования пар примесь — вакансия. Для случая бесконечно малой концентрации примеси можно вычислить вероятность того, что меченый атом примеси имеет по соседству вакансию

$$12V \exp(E_B/kT) = C.$$

Это значение следует сравнить с величиной $(C+J+M)/I$, которая равна вероятности нахождения вакансии по соседству с атомом примеси при конечной ее концентрации. При этом C , J , M выражаются через величину I , которая вычисляется из уравнения (5.37). Как видно из таблицы, эти вероятности могут существенно различаться. В табл. 5.5 приведены также значения отношения частоты скачков при данной концентрации $\langle W(I_0) \rangle$ к частоте скачков при бесконечно малой концентрации $\langle W(I_0 \rightarrow 0) \rangle$. Как видно из таблицы, при $Z = 1$ увеличение

Частичные корреляционные множители^a

e^{-EB}	e^{-E}	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6	f_7	f_8	f_9	f_{10}	f_{11}	f_{12}	f_{13}
Z=1														
1,0	1,0	0,81	0,76	0,81	0,76	0,81	0,81	0,75	0,84	0,84	0,84	0,83	0,81	0,78
0,1	1,0	0,20	-0,35	0,23	-0,26	0,44	0,44	-0,32	0,94	0,81	0,87	0,78	0,74	0,55
1,0	0,1	0,82	0,96	0,97	0,96	0,96	0,96	0,90	0,83	0,83	0,83	0,81	0,79	0,78
0,1	0,1	0,21	-0,13	0,48	0,09	0,09	0,74	-0,25	0,93	0,77	0,81	0,73	0,67	0,55
Z=10														
1,0	1,0	0,40	0,07	0,23	0,10	0,22	0,22	0,07	0,50	0,48	0,51	0,46	0,42	0,78
0,1	1,0	0,05	-0,54	-0,23	-0,64	-0,19	-0,19	-0,58	0,77	0,54	0,71	0,51	0,47	0,55
1,0	0,1	0,45	0,22	0,83	0,79	0,83	0,83	0,55	0,40	0,35	0,35	0,31	0,24	0,78
0,1	0,1	0,08	-0,33	0,29	-0,17	0,53	0,53	-0,46	0,61	0,27	0,36	0,24	0,16	0,55

^a Stark & I. P., ibid.

Вероятность образования пары примесь — вакансия^{a,b}

E_B , ккал	E , ккал	Примесь, %	T , К	$Z=1$ $12VeE_B$	$\frac{C+J+M}{I_0}$	$\frac{\langle W(I_0) \rangle}{\langle W(I_0 \rightarrow 0) \rangle}$
0,0	0,0	1,00	700	$7,92 \cdot 10^{-7}$	$7,97 \cdot 10^{-7}$	1,00
		0,10			$7,91 \cdot 10^{-7}$	1,00
		0,01			$7,89 \cdot 10^{-7}$	1,00
		1,00			$1,14 \cdot 10^{-4}$	1,02
		0,10			$1,13 \cdot 10^{-4}$	1,01
2,0	0,0	0,01	1000	$1,125 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	1,00
		1,00			$4,32 \cdot 10^{-6}$	1,03
		0,10			$3,47 \cdot 10^{-6}$	1,00
		0,01			$3,34 \cdot 10^{-6}$	1,00
		1,00			$3,59 \cdot 10^{-4}$	1,03
0,0	2,0	0,10	700	$7,92 \cdot 10^{-7}$	$3,15 \cdot 10^{-4}$	1,00
		0,01			$3,08 \cdot 10^{-4}$	1,00
		1,00			$8,20 \cdot 10^{-7}$	1,04
		0,10			$7,95 \cdot 10^{-7}$	0,99
		0,01			$7,89 \cdot 10^{-7}$	1,00
2,0	2,0	1,00	1000	$1,125 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	1,03
		0,10			$1,12 \cdot 10^{-4}$	1,00
		0,01			$1,12 \cdot 10^{-4}$	1,00
		1,00			$4,32 \cdot 10^{-6}$	1,10
		0,10			$3,51 \cdot 10^{-6}$	1,02
10,0	0,0	0,01	700	$3,34 \cdot 10^{-6}$	$3,34 \cdot 10^{-6}$	1,00
		1,00			$3,06 \cdot 10^{-4}$	1,06
		0,10			$3,17 \cdot 10^{-4}$	1,01
		0,01			$3,08 \cdot 10^{-4}$	1,00
		1,00			$8,97 \cdot 10^{-2}$	0,855
0,0	10,0	0,10	1000	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-2}$	0,98
		0,01			$2,86 \cdot 10^{-3}$	1,00
		1,00			$1,46 \cdot 10^{-1}$	0,735
		0,10			$4,43 \cdot 10^{-2}$	1,02
		0,01			$1,71 \cdot 10^{-2}$	1,00
0,0	10,0	1,00	700	$7,92 \cdot 10^{-7}$	$8,93 \cdot 10^{-7}$	1,13
		0,10			$8,78 \cdot 10^{-7}$	1,11
		0,01			$8,46 \cdot 10^{-7}$	1,07
		1,00			$1,25 \cdot 10^{-4}$	1,11
		0,10			$1,21 \cdot 10^{-4}$	1,08
10,0	10,0	0,01	1000	$1,125 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	1,02
		1,00			$2,15 \cdot 10^{-3}$	1,35
		0,10			$2,01 \cdot 10^{-3}$	1,35
		0,01			$1,68 \cdot 10^{-3}$	1,23
		1,00			$3,13 \cdot 10^{-2}$	1,29
10,0	10,0	0,10	700	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-2}$	1,20
		0,01			$2,03 \cdot 10^{-2}$	1,05
		1,00			$1,73 \cdot 10^{-2}$	1,20
		0,10			$1,73 \cdot 10^{-2}$	1,20
		0,01			$2,03 \cdot 10^{-2}$	1,05
$Z=10$						
10,0	0,0	1,00	700	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$8,97 \cdot 10^{-2}$	2,6
		0,10			$1,73 \cdot 10^{-2}$	1,3
		0,01			$2,86 \cdot 10^{-3}$	1,0
0,0	10,0	1,00	700	$7,92 \cdot 10^{-7}$	$8,93 \cdot 10^{-7}$	10,7
		0,10			$8,78 \cdot 10^{-7}$	9,5
		0,01			$8,46 \cdot 10^{-7}$	6,5

E_B , ккал	E , ккал	Примесь, %	T , К	$Z=1$ $12\nu_e E_B$	$\frac{C+J+M}{I_0}$	$\frac{\langle W(I_0) \rangle}{\langle W(I_0+0) \rangle}$
10,0	10,0	1,00 0,10 0,01	700	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$ $2,01 \cdot 10^{-3}$ $1,68 \cdot 10^{-3}$	12,9 10,6 6,2

^a Stark J. P., ibid.

^б Результаты получены при $\nu = 5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $V = \exp(-1 \text{ эВ}/kT)$, $\omega_0 = \omega_1 = \omega_2 = \omega_3 \exp(E_B/kT) = \nu \exp(-1 \text{ эВ}/kT)$.

вероятности того, что вблизи комплекса находится вакансия, не влияет заметно на скорость скачков. Так, при $E_B = 10,0$, $E = 0$ в 1%-ном сплаве при 700 К атомы примеси по соседству вакансии где-то в 90 раз чаще, чем в бесконечно разбавленном, но частота скачков даже немного уменьшается. Уменьшение связано, по-видимому, с увеличением стабильности образовавшегося комплекса. Так как эффективная частота скачков атома примеси мало зависит от концентрации вакансий вблизи него, интересно оценить влияние на эту частоту изменения вероятности обменов в единицу времени вакансии и меченого атома. Для этого в программу были введены значения для $Z=10$ с целью увеличения частоты обменов вакансии — примесь в комплексе примесь — примесь (меченый атом) — вакансия. Заметим, что сильная связь примесь — вакансия нейтрализуется большой энергией примесной пары. Действительно, оказывается, что один из многих способов, которыми примесные пары могут увеличить коэффициент диффузии, это большая энергия связи примесной пары и большая частота обменов вакансий с атомами этих пар. Во всех других случаях имеется тенденция к снижению коэффициента диффузии при образовании примесных пар. Это происходит потому, что корреляционный множитель компенсирует любое возрастание частоты скачков, но существенное уменьшение частоты скачков не компенсируется соответствующим увеличением корреляционного множителя. В результате при уменьшенной частоте скачков вакансии в области примесной пары коэффициент диффузии уменьшается.

ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИОННЫХ ПАР НА КОЭФФИЦИЕНТ ДИФфуЗИИ ПРИМЕСИ

При рассмотрении вакансионных пар, влияющих на коэффициент диффузии примеси в твердом растворе замещения с ГЦК решеткой, чаще всего предполагается, что энергия связи вакансий бесконечна, так что они образуют дивакансию. Такая модель является слишком упрощенной и может привести к неправиль-

ным результатам. Чтобы избежать допущения о бесконечно большой энергии связи, нужно рассмотреть большое число «химических» реакций, подобных тем, что приведены в равенствах (5.30). Дальнейшее изложение соответствует работе Макки и Старка [6].

Определим комплексы, участвующие в реакциях, следующим образом:

I_0 — атомная доля примесных атомов;

I — доля узлов решетки, занятых изолированными атомами примеси;

C — доля узлов решетки, занятых примесными атомами, связанных с изолированными вакансиями;

V — доля узлов решетки, занятых изолированными вакансиями;

V_2 — доля узлов решетки, занятых вакансионными парами;

P_0 — доля узлов решетки, занятых атомами примеси, связанными с двумя вакансиями в 60-градусной конфигурации;

P_1 — доля узлов решетки, занятых парами вакансия — примесь с вакансией, присоединенной в 90-градусной конфигурации;

P_2 — доля узлов решетки, занятых дивакансиями с присоединенным атомом примеси в 90-градусной конфигурации;

P_3 — доля узлов решетки, занятых парами вакансия — примесь с присоединенной вакансией в 180-градусной конфигурации;

P_4 — доля узлов решетки, занятых дивакансиями с присоединенным атомом примеси в 180-градусной конфигурации;

P_5 — доля узлов решетки, занятых парами вакансия — примесь с вакансией, присоединенной в 120-градусной конфигурации;

P_6 — доля узлов решетки, занятых дивакансиями с присоединенным атомом примеси в 120-градусной конфигурации.

Необходимо также ввести переменные:

$$J = P_2 + P_4 + P_6$$

и

$$M = P_0 + P_1 + P_3 + P_5.$$

Можно записать 34 обратимые реакции между конфигурациями, соответствующими переменным I , C , V , V_2 , P_i и I_0 . Эти реакции сводятся к скачку одной вакансии. Исходя из этих реакций, можно записать систему кинетических уравнений подобных уравнениям (5.33). Приближенное решение можно получить, сведя переменные P_i к переменным J и M , записав систему редуцированных реакций, подобную системе (5.35). Редуцированные реакции дают новую, но более простую систему кинетических уравнений типа уравнений (5.36). Эту систему можно привести к квадратному уравнению типа (5.37). В результате по-

лучаем очень громоздкие аналитические выражения для P_i . Если для комплекса, соответствующего переменной P_i , скорость обменов меченого атома с вакансией равна K_i , то выражение для средней частоты скачков меченого атома можно записать в следующем виде:

$$\langle W \rangle = \omega_2 \frac{C}{I_0} + \sum_{i=0}^6 \frac{K_i P_i}{I_0}, \quad (5.40)$$

где C и P_i определены выше. Для вычисления коэффициента диффузии нужно еще знать корреляционный множитель.

В табл. 5.6 приведены конфигурации, в которых возможен

Таблица 5.6

Комплексы бивакансия — меченый атом^a
Меченый атом в начале координат [т.(0, 0, 0)]

Вакансия 1	Вакансия 2	Частота скачков	Концентрация комплекса	Тип α	C_α
(1, 1, 0)	(-1, 1, 0)	K_1	P_1	1	$K_1 P_1 / 2\gamma\sigma$
(1, 1, 0)	(-1, -1, 0)	K_3	P_3	2	$K_3 P_3 / \gamma$
(1, 1, 0)	(-1, 0, -1)	K_5	P_5	3	$K_5 P_5 / 2\gamma$
(1, 0, -1)	(0, -1, -1)	K_0	P_0	4	$K_0 P_0 / 2\gamma$
(1, 1, 0)	(0, -1, -1)	K_5	P_5	5	$K_5 P_5 / 2\gamma$
(1, 0, -1)	(0, 0, -2)	K_2	P_2	6	$K_2 P_2 / 2\gamma$
(1, 1, 0)	(1, 0, -1)	K_0	P_0	7	$K_0 P_0 / 2\gamma$
(1, 1, 0)	(1, -1, 0)	K_1	P_1	8	$K_1 P_1 / 2\gamma$
(1, 1, 0)	(1, 2, 1)	K_0	P_0	9	$K_0 P_0 / 2\gamma$
(1, 1, 0)	(2, 0, 0)	K_2	P_2	10	$K_2 P_2 / 2\gamma$
(1, 1, 0)	(2, 2, 0)	K_4	P_4	11	$K_4 P_4 / \gamma$
(1, 1, 0)	(2, 1, -1)	K_6	P_6	12	$K_6 P_6 / 2\gamma$
(1, 1, 0)	Отсутствует	ω_2	C	13	$C\omega_2 / \gamma$

^a McKee R. A., Stark J. P. — Phys. Rev., 1973, vol. B7, p. 613.

$$\gamma = C\omega_2 + \sum_{i=0}^6 K_i P_i.$$

скачок, связанные преобразованиями вращательной симметрии N -го порядка относительно оси X , при этом ось X перпендикулярна плоскостям (100), меченый атом помещен в начало координат, а положения двух вакансий указываются в таблице.

Величины C_α в таблице также определены. Поэтому для определения коэффициента диффузии остается найти только частичные корреляционные множители; предполагается, что P_i и C определены с помощью численных расчетов, как было показано раньше.

Может показаться, что для вычисления частичных корреляционных множителей нужно использовать уравнение (5.29).

К сожалению, наличие в этом уравнении сокращенной матрицы A приводит к трудностям, связанным с тем, что конфигурации, соответствующие переменным P_1 , P_3 и P_5 , имеют зеркальные отображения. Эти три комплекса могут образовываться (в результате скачка вакансии) из комплексов, соответствующих переменным P_2 , P_4 , P_6 или из их зеркальных отображений. Поэтому при использовании матрицы A из уравнения (5.29) неизвестно, произошел ли скачок из комплекса P_2 или из его зеркального отображения. То же можно сказать о P_4 и P_6 . А без этого нельзя специфицировать $P_{\alpha\beta}^{\parallel}$ и $P_{\alpha\beta}^a$, используя $R(\alpha)$ или $R(\alpha^1)$.

Вследствие дополнительной симметрии, свойственной комплексам P_1 , P_3 и P_5 , необходимо вычислять $P_{\alpha\beta}^a$ согласно уравнению (5.28), где в матрице A различаются комплекс P_2 и его зеркальное отображение относительно плоскости, содержащей меченый атом и перпендикулярной к оси X . Поэтому матрица A должна включать: три конфигурации, тождественные своим зеркальным отображениям, девять конфигураций плюс девять их зеркальных отображений (не тождественных с прообразами), а также конфигурацию (вместе с ее зеркальным отображением), в которой ни одна из вакансий не может вызвать скачок в направлении X . Это дает в сумме 23 конфигурации, которые и должны содержаться в матрице A . Так как нас интересует лишь $P_2 = P_{\alpha\beta}^{\parallel} - P_{\alpha\beta}^a$, то конфигурации, в которых обе вакансии и меченый атом расположены в одной плоскости X , могут быть опущены. Такие конфигурации дадут одинаковый вклад в оба члена.

Учитывая 34 реакции, приводящие к образованию конфигураций, соответствующих переменной P_i , имеем теперь в целом 62 частоты скачков вакансий K_i . Их число можно уменьшить с помощью упрощающей модели, применение которой дает возможность провести численный расчет коэффициента диффузии. Для этого Макки и Старк [7] ввели энергию связи E_v между вакансией и меченым атомом, так что $X = e^{-E_v/kT}$. Далее, E_v является энергией связи двух вакансий, поэтому $Y = e^{-E_v/kT}$. Они также определили Z_1 как множитель, соответствующий возросшей скорости скачков атомов растворителя в узлы, занятые дивакансией, а Z_2 как множитель, соответствующий таким же скачкам атомов примеси. Основываясь на такой модели с четырьмя переменными и задавая концентрацию примеси I_0 , они протабулировали коэффициент диффузии. Результаты приведены в табл. 5.7. Кроме того, Макки и Старк рассмотрели в рамках данной модели самодиффузию растворителя. Результаты расчетов приведены в табл. 5.8.

О степени точности вычислений свидетельствует расчет частичного корреляционного множителя для комплекса, соответствующего переменной P_0 . Если образуется этот комплекс и энергии связи вакансий, а также атомов примеси с вакансиями

Диффузия примеси^a

t_T	t_C	$\langle W \rangle t_T$	χ	γ
$I_0=0,1\%; Z_2=1; Z_1=1$				
0,781	0,781	$4,139 \cdot 10^3$	1,00	1,00
0,557	0,557	$2,949 \cdot 10^4$	0,10	1,00
0,781	0,781	$4,137 \cdot 10^3$	1,00	0,10
0,556	0,557	$2,945 \cdot 10^4$	0,10	0,10
0,506	0,506	$2,655 \cdot 10^5$	0,01	1,00
0,494	0,506	$2,631 \cdot 10^5$	0,01	0,01
$I_0=10\%; Z_2=1; Z_1=1$				
0,781	0,781	$4,139 \cdot 10^3$	1,00	1,00
0,554	0,557	$2,949 \cdot 10^4$	0,10	1,00
0,781	0,781	$4,140 \cdot 10^3$	1,00	0,10
0,556	0,557	$2,949 \cdot 10^4$	0,10	0,10
0,506	0,506	$2,657 \cdot 10^5$	0,01	1,00
0,494	0,506	$2,653 \cdot 10^5$	0,01	0,01
$I_0=0,1\%; Z_2=100; Z_1=1$				
0,774	0,781	$4,153 \cdot 10^3$	1,00	1,00
0,510	0,557	$2,969 \cdot 10^4$	0,10	1,00
0,763	0,781	$4,148 \cdot 10^3$	1,00	0,10
0,441	0,557	$2,964 \cdot 10^4$	0,10	0,10
0,289	0,506	$2,744 \cdot 10^5$	0,01	1,00
0,133	0,506	$2,677 \cdot 10^5$	0,01	0,01
$I_0=10\%; Z_2=100; Z_1=1$				
0,774	0,781	$4,153 \cdot 10^3$	1,00	1,00
0,510	0,557	$2,969 \cdot 10^4$	0,10	1,00
0,761	0,781	$4,151 \cdot 10^3$	1,00	0,10
0,439	0,557	$2,966 \cdot 10^4$	0,10	0,10
0,289	0,506	$2,744 \cdot 10^5$	0,01	1,00
0,130	0,506	$2,691 \cdot 10^5$	0,01	0,01
$I_0=0,1\%; Z_2=1; Z_1=100$				
0,781	0,781	$4,137 \cdot 10^3$	1,00	1,00
0,557	0,557	$2,946 \cdot 10^4$	0,10	1,00
0,781	0,781	$4,137 \cdot 10^3$	1,00	0,10
0,557	0,557	$2,948 \cdot 10^4$	0,10	0,10
0,508	0,506	$2,662 \cdot 10^5$	0,01	1,00
0,508	0,506	$2,701 \cdot 10^5$	0,01	0,01
$I_0=0,1\%; Z_2=100; Z_1=100$				
0,781	0,781	$4,139 \cdot 10^3$	1,00	1,00
0,557	0,557	$2,954 \cdot 10^4$	0,10	1,00
0,781	0,781	$4,139 \cdot 10^3$	1,00	0,10
0,546	0,557	$2,963 \cdot 10^4$	0,10	0,10
0,506	0,506	$2,651 \cdot 10^5$	0,01	1,00
0,215	0,506	$2,737 \cdot 10^5$	0,01	0,01

f_T	f_C	$\langle W \rangle f_T$	x	y
$I_0=10\%; Z_2=100; Z_1=100$				
0,781	0,781	$4,139 \cdot 10^3$	1,00	1,00
0,557	0,557	$2,955 \cdot 10^4$	0,10	1,00
0,781	0,781	$4,146 \cdot 10^3$	1,00	0,10
0,545	0,557	$2,957 \cdot 10^4$	0,10	0,10
0,506	0,506	$2,710 \cdot 10^5$	0,01	1,00
0,207	0,506	$2,783 \cdot 10^5$	0,01	0,01
$I_0=0,1\%; Z_2=10^3; Z_1=1,0$				
0,048	0,506	$2,771 \cdot 10^3$	0,01	1,00
0,018	0,506	$2,752 \cdot 10^3$	0,01	0,10
0,015	0,506	$2,731 \cdot 10^3$	0,01	0,01
$I_0=0,1\%; Z_2=10^3; Z_1=100$				
0,400	0,506	$2,809 \cdot 10^5$	0,01	1,00
0,117	0,506	$2,855 \cdot 10^5$	0,01	0,10
0,032	0,506	$2,749 \cdot 10^5$	0,01	0,01

^a McKee R. A., Stark J. P., *ibid.*

Таблица 5.8

Самодиффузия растворителя

$I_0=0,1\%$			
f_T	$\langle W \rangle f_T$	x	y
$Z_2=1,0; Z_1=1,0$			
0,781	$4,139 \cdot 10^3$	1,0	1,0000
0,781	$4,137 \cdot 10^3$	1,0	0,0100
0,781	$4,137 \cdot 10^3$	1,0	0,0001
$Z_2=10^3; Z_1=10^3$			
0,781	$4,139 \cdot 10^3$	1,0	1,0000
0,779	$4,139 \cdot 10^3$	1,0	0,0100
0,731	$4,142 \cdot 10^3$	1,0	0,0001
$Z_2=10^3; Z_1=10^6$			
0,781	$4,139 \cdot 10^3$	1,0	1,0000
0,779	$4,152 \cdot 10^3$	1,0	0,0100
0,690	$4,922 \cdot 10^3$	1,0	0,0001

бесконечны, то корреляционный множитель для этого комплекса будет стремиться к нулю независимо от величины частот скачков.

Это подтверждается тем фактом, что частичные корреляционные множители для двух конфигураций комплекса P_0 при больших энергиях связи стремятся к $\pm 1/3$, что было установлено с помощью независимых и точных вычислений. В результате полный корреляционный множитель стремится к нулю, когда

$$e^{-E_B/kT} = e^{-E_V/kT} \rightarrow 0 \text{ и } Z_2 \gg Z_1.$$

Из табл. 5.7 видно также, что коэффициент диффузии относительно нечувствителен к изменению концентрации примеси. Это объясняется тем, что расчеты в рамках данной модели, учитывающей взаимодействия лишь одиночных атомов примеси, не указывают на сколько-нибудь заметную зависимость от концентрации примеси. Главным же фактором, влияющим на коэффициент диффузии примеси при очень малых ее концентрациях, является энергия связи между атомом примеси и вакансией. При изменении множителя $e^{-E_B/kT}$ от 1 до 0,1 коэффициент диффузии увеличивается на один порядок.

Это указывает на то, что для достаточно разбавленных твердых растворов коэффициент диффузии сильно зависит от вероятности нахождения вакансии в первой координационной сфере атома примеси. В более концентрированных твердых растворах необходимо учитывать также образование кластеров примесных атомов аналогично тому, как это сделано в предыдущем параграфе. Заметим, что в отличие от концентрации примеси возросшая доля вакансий не оказывает заметного влияния на коэффициент диффузии примеси.

Другим важным фактором, который иллюстрируется приведенными численными результатами, является влияние дивакансий. При увеличении энергии взаимодействия (притяжения) вакансий, которой соответствует параметр Y , средняя частота скачков, как легко видеть, возрастает, тогда как коэффициент диффузии не изменяется. Причиной этого является соответствующее уменьшение полного корреляционного множителя. С помощью численного анализа исследована самодиффузия растворителя, когда $X=1$ и $Z_1=Z_2$. Все эти результаты приведены в табл. 5.8. В работе Ротмана, Петерсона и Робинсона [8] обнаружена температурная зависимость корреляционного множителя при исследовании диффузии изотопов в чистом серебре. Показано, что имеется отклонение от значения $f=0,781$. Наличие такого эффекта следует из наших вычислений (табл. 5.8). Вследствие увеличения частоты скачков атомов в узлы дивакансий возрастает средняя частота скачков, но при этом уменьшается полный корреляционный множитель, так что коэффициент диф-

фузии остается неизменным. Эти результаты согласуются с данными Ротмана и других по самодиффузии серебра.

В некоторых экспериментальных работах были обнаружены отклонения от закона Аррениуса для коэффициента диффузии. Высказывались предположения, что это отклонение является следствием влияния дивакансий на диффузию. Приведенный расчет ясно говорит о том, что такие предположения справедливы для случая самодиффузии, но не для случая диффузии примеси в растворе замещения. В последнем случае нарушение закона Аррениуса связано с температурной зависимостью корреляционного множителя при моновакансионном механизме диффузии, а не с дивакансиями. Если $Z_2=Z_1=Y=1$, а X пробегает значения от 1 до 0,01 (см. табл. 5.7), то эффективная частота скачков $\langle W \rangle f$ изменяется от $4,14 \cdot 10^3$ до $2,67 \cdot 10^5$. В данном расчете предполагалось, что $\omega_1=\omega_2=\omega_4=\omega_3 e^{E_B/kT}$. В этом предположении корреляционный множитель для C -комплекса* определяется как $F_C = (2+5,15X)/(4+5,15X)$, где $X = e^{-E_B/kT}$. При значениях $X=1$ и $0,01$ $f_{C_X=1} = 0,781$ и $f_{C_X=0,01} = 0,506$. Отсюда можно сделать вывод, что величина $\langle W \rangle f$ изменяется вследствие изменения концентрации C -комплексов, т. е. если X изменяется в указанном интервале при постоянном значении E_B , величины $\langle W \rangle f$ будут давать температурную зависимость коэффициента диффузии. Между $\ln[\langle W \rangle f]$ и $1/T$, очевидно, не будет линейной зависимости. Ожидается, что логарифм средней частоты скачков $\ln \langle W \rangle$ должен линейно зависеть от $1/T$; следовательно, указанная нелинейность $\ln[\langle W \rangle f]$ должна быть связана с зависимостью корреляционного множителя от температуры. При значениях Z_2, Z_1 и Y , соответствующих дивакансионным эффектам, величина $\langle W \rangle f$ изменяется лишь немного. Например, когда $Z_2=Z_1=100, Y=0,01$, а X изменяется от 1 до 0,01, значение $\langle W \rangle f$ меняется от $4,18 \cdot 10^3$ до $2,72 \cdot 10^5$. Эти значения сравнимы с указанными ранее для случая, когда дивакансии на диффузию не влияют: $4,14 \cdot 10^3$ и $2,67 \cdot 10^5$.

Из приведенных таблиц ясно, что при обычном экспериментальном определении коэффициента диффузии примеси в разбавленном твердом растворе нельзя обнаружить влияние дивакансий. Это влияние можно исследовать, определяя корреляционный множитель.

ВЫЧИСЛЕНИЕ $\langle W \rangle$, C_α И D МЕТОДОМ СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ [9]

Из предыдущих двух примеров видно, что вычисление коэффициента диффузии в усложненных моделях встречает две трудности: вычисление $\langle W \rangle$ и C_α , а также вычисление частичных

* C — комплексами автор называет пары меченый атом — вакансия, концентрация которых равна C . *Прим. пер.*

корреляционных множителей f_{α} . Для того чтобы найти C_{α} , нужно комбинировать большое число кинетических уравнений, а для нахождения корреляционного множителя приходится манипулировать с матрицей A . Было бы очень удобно выразить C_{α} через матрицу A или подобную ей, особенно если нужно определять подвижность меченых атомов. Это можно сделать, используя для решения кинетических уравнений, метод случайных блужданий вакансий. Используемая при этом техника вычисления коэффициента диффузии с помощью теории случайных блужданий. Приводимые ниже рассуждения являются обобщением на матричный случай указанного метода.

Чтобы проследить флуктуацию, ведущую к диффузии меченого атома и последующему равновесию вакансионных конфигураций вблизи меченого атома, рассмотрим меченый атом в произвольном узле кубического кристалла с осью X , ориентированной перпендикулярно кристаллическим плоскостям (100). При малых концентрациях примеси можно предположить, что меченый атом находится на некотором расстоянии от источников и стоков дефектов. Проще всего считать меченый атом центром сферы, на которой имеется однородное распределение источников и стоков. При длине скачка λ проекция на ось X вектора смещения равна b . Дефект начинает свое движение от источника и мигрирует к меченому атому. Если усреднить все последовательные возвраты выделенного дефекта к меченому атому, то можно считать после этого, что дефект подходит к меченому атому один раз. Будем предполагать, что на поверхности сферы источников существует равновесие дефектов.

В общем случае имеется много конфигураций меченый атом — дефект, которые могут привести к скачку изолированного меченого атома с ненулевой проекцией смещения на ось X . Они нумеруются индексом α , где $\alpha=1, \dots, N$. Для связанной дивакансии имеются две конфигурации и еще два соответствующих зеркальных отображения. Следовательно, для скачков вдоль оси X в положительном направлении $N=2$. Если дивакансия может распадаться, то имеется 12 конфигураций. Из них 9 имеют зеркальные отображения, а остальные нет. Необходимо различать скачки в положительном и в отрицательном направлениях: 12 конфигураций двух вакансий и примеси могут привести к скачкам в положительном направлении оси X . Скачки меченого атома могут происходить в конфигурациях, являющихся зеркальными отображениями, из которых 9 отличаются от прообразов, а 3 нет. Дефект может вызвать скачок меченого атома (1) на $+b$ с вероятностью $P_{\alpha\beta}^a$ или же (2) на $-b$ с вероятностью $P_{\alpha\beta}^b$.

Если мы предположим, что имеет место случай (1), то в результате следующего скачка меченого атома возможны вариан-

ты: (3) вероятность второго скачка равна $P_{\beta\gamma}^{\parallel}$, полное смещение $+2b$, или (4) вероятность скачка равна $P_{\beta\gamma}^a$, а полное смещение $-0b$.

В противном случае (2) имеем либо (5) вероятность скачка — $P_{\beta\gamma}^{\parallel}$, полное смещение — $-2b$, либо (6) вероятность скачка — $P_{\beta\gamma}^a$, полное смещение — $0b$.

Вероятность того, что реализуется случай (1), после чего дефект мигрирует к стоку, очевидно, равна:

$$P_{\alpha\beta}^a \left(1 - \sum_{\gamma} P_{\beta\gamma}^{\parallel} - \sum_{\gamma} P_{\beta\gamma}^a \right). \quad (5.41)$$

Выражение в скобках — это вероятность того, что больше скачков меченого атома не происходит, т. е., что скачок β был единственным.

Если имеется N конфигураций, при которых возможен скачок, располагаем вероятности $P_{\alpha\beta}^a$ в виде $(N \times N)$ -матрицы P^a . Пусть 1 — вектор-столбец, состоящий из единиц. Тогда выражение (5.41) можно переписать в виде

$$P^a (I - P^{\parallel} - P^a) 1, \quad (5.42)$$

где I — N -мерная единичная матрица. Эффективная вероятность того, что реализуется случай (2), после чего дефект мигрирует к стоку, равна:

$$P^{\parallel} (I - P^{\parallel} - P^a) 1. \quad (5.43)$$

Отсюда следует, что любая компонента вектора

$$1^T v_{(-)} (P^{\parallel} + P^a) (I - P^{\parallel} - P^a)$$

представляет собой полное число скачков типа α в единицу времени для последовательности, состоящей из одного скачка; $v_{(-)}$ — диагональная матрица с элементами $v_{n-\alpha}$. Частота, с которой случаются последовательности из n скачков, начинающиеся таким же образом, определяется формулой

$$\Gamma_n = 1^T v_{(-)} (P^{\parallel} + P^a)^n (I - P^{\parallel} - P^a) \cdot 1. \quad (5.44)$$

Полная частота Γ_T скачков во всех последовательностях

$$\Gamma_T = \sum_{n=1}^{\infty} n \Gamma_n = 1^T v_{(-)} (P^{\parallel} + P^a) (I - P^{\parallel} - P^a)^{-1} \cdot 1. \quad (5.45)$$

Величину Γ_T можно представить в виде

$$\Gamma_T = \sum_{\alpha=1}^N \Gamma_{\alpha}, \quad (5.46)$$

где Γ_{α} — частота скачков типа α для этих последовательностей. Используя матричные обозначения, подобные тем, что входят в

выражение (5.45), величину Γ_T можно представить в виде

$$\Gamma_T = \Gamma \cdot 1, \quad (5.47)$$

где Γ — вектор-строка с компонентами Γ_α . Эти компоненты находятся из сравнения равенств (5.45) и (5.46).

Если каждый скачок приводит к смещениям $+b$ или $-b$ по оси X , то коэффициент диффузии можно записать в виде

$$D = \frac{1}{2} b^2 \sum_{\alpha=1}^N \nu_\alpha f_\alpha,$$

где ν_α — частота скачков типа α , приводящих к смещению $+b$ вдоль оси X , а f_α — частичный корреляционный множитель для скачков типа α . Лишь половина скачков вакансии включается в последовательность, фигурирующую в формуле (5.45). Так как $+\alpha$ и $-\alpha$ -скачки случаются с одинаковой вероятностью, то

$$\nu_\alpha = 2\Gamma_\alpha. \quad (5.48)$$

Из выражений, полученных Ховардом [10], находим, что

$$f_\alpha = 1 + 2 \sum_{i=1}^{\infty} \langle x_\alpha x_{\alpha,i} \rangle b^{-2}, \quad (5.2)$$

где $x_{\alpha,i}$ — смещение вдоль оси X при скачке, i -м по порядку после скачка типа α , а x_α — смещение вдоль оси X при самом α -скачке. Из уравнений (5.10) и (5.11) получаем:

$$f_* = 1 + 2(P^\parallel - P^a)(I - P^\parallel + P^a)^{-1}1, \quad (5.49)$$

где вектор-столбец f_* имеет компоненты f_α .

Обозначив $P^\parallel + P^a = P_1$ и $P^\parallel - P^a = P_2$, из уравнений (5.45) — (5.50) получим:

$$D = b^2 1^T \nu_{(-)} P_1 (1 - P_1)^{-1} (I + P_2) (I - P_2)^{-1} 1. \quad (5.50)$$

Чтобы оценить выражение (5.50), вычислим из уравнения (5.28) матрицы $P^\parallel$ и P^a . Матричные элементы $\nu_{\pi-\alpha}$, содержащиеся в матрице $\nu_{(-)}$, вычисляются по формуле (4.61).

Если положить корреляционный множитель равным единице, то отношение коэффициента диффузии к b^2 равно $\langle W \rangle / 3$.

Сделать корреляционный множитель равным единице можно, положив в выражении (5.50) $P_2 = 0$. Тогда

$$\langle W \rangle = 3 \cdot 1^T \nu_{(-)} P_1 (I - P_1)^{-1} 1. \quad (5.51)$$

Далее, так как коэффициент диффузии

$$D = \frac{b^2}{3} \langle W \rangle f, \quad (5.52)$$

можно вычислить корреляционный множитель

$$f = \frac{D}{\frac{b^2}{3} \langle W \rangle} = \frac{1^T v_{(-)} P_1 (I - P_1)^{-1} (I + P_2) (I - P_2)^{-1} \cdot 1}{1^T v_{(-)} P_1 (I - P_1)^{-1} 1} \quad (5.53)$$

Наконец, доли скачков типа α , C_α являются компонентами вектор-строки $\underline{C}$ [см. выражение (5.12)], который определяется формулой

$$\underline{C} = \frac{1^T v_{(-)} P_1 (I - P_1)^{-1}}{1^T v_{(-)} P_1 (I - P_1)^{-1} 1} \quad (5.54)$$

Главное преимущество выражений (5.50) — (5.54) состоит в том, что они позволяют протабулировать корреляционный множитель. Зная матрицу A , можно легко определить матрицу A_3 , нужную для вычисления $v_{\pi-\alpha}$. Таким образом, вдобавок к векторам $Q(\beta)$ и $R(\alpha)$, нужных для нахождения корреляционного множителя, требуется знать только векторы T и H [см. уравнение (4.61)], чтобы определить $\langle W \rangle$, f , $\underline{C}$ и D . Эти уравнения нужны также для вычисления подвижности меченых атомов. В этом случае знание элементов матрицы

$$[P_1 (I - P_1)^{-1}]_{\alpha\beta} = Q_0(\beta) (I - A_{20})^{-1} [R(\alpha') + R(\alpha)] \quad (5.55)$$

дает возможность наиболее простым путем вычислить члены выражений (5.50) — (5.54), так как для расчета подвижности нужна матрица A_2 . Далее, так как матрица S_{+0} тоже нужна для вычисления подвижности, можно использовать уравнение (4.49) для того, чтобы найти матрицу $\underline{f}$:

$$\underline{f} = (I + P_2) (I - P_2)^{-1} = I - 2S_{+0}. \quad (5.56)$$

Тогда матрицу A находить уже необязательно, так как все члены в уравнениях (5.50) — (5.54) можно определить с помощью матриц A_2 и A_3 . Пример таких вычислений дается в следующем параграфе.

ТЕРМОДИФфуЗИЯ ПРИМЕСНЫХ ПАР В ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ [11]

Зависимость коэффициента диффузии примеси от концентрации исследовалась в начале этой главы. Было показано, что связь между вакансиями и примесными парами влияет на коэффициент диффузии. Можно предположить, что такие эффекты должны сказываться также на подвижности меченого атома примеси в поле градиента температуры или электрического потенциала. Эта зависимость исследуется в данном параграфе.

Поток меченых атомов примеси в разбавленном бинарном

твердом растворе замещения с ГЦК решеткой подчиняется обобщенному закону Фика:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + cv_F, \quad (5.57)$$

где c — концентрация примеси; v_F — скорость дрейфа, обусловленная приложенной силой.

Так как диффузия в ГЦК решетке изотропна, можно ориентировать кристалл так, чтобы ось X совпадала по направлению с приложенным полем и была перпендикулярна кристаллографическим плоскостям (100). Проекция на ось X вектора смещения при любом скачке меченого атома, происходящем по вакансионному механизму, равна $\pm b$ либо 0. Вклад в поток дают лишь скачки с ненулевой проекцией смещения на ось x . В среднем эффективная частота скачков меченого атома равна v_{+e} для скачков по полю и v_{-e} для скачков против поля. Согласно гл. 4 скорость дрейфа v_F определится выражением

$$v_F = b(v_{+e} - v_{-e}) = 2b(v_{+e} - v_{+0}), \quad (4.51)$$

где v_{+0} — частота скачков в отсутствие поля.

Выражение в правой части равенства (4.51) получено в предположении линейной зависимости скорости от приложенного поля.

Подвижность меченых атомов находится непосредственно из выражения (4.51). Эффективная теплота переноса при термодиффузии определяется следующим образом:

$$Q_{eff} = - \frac{kT^2 v_F}{Dv_T}. \quad (5.58)$$

Следовательно, зная частоту скачков v_{+e} при наличии и в отсутствие поля, а также коэффициент диффузии D , можно оценить эффективную теплоту переноса. Аналогично можно оценить эффективный заряд ионов Q при электропереносе с помощью выражения

$$Q = \frac{kTv_F}{DE}, \quad (5.59)$$

если известны входящие в эту формулу величины. В обоих случаях нужно вычислить отношение Tv_F/D .

В рассматриваемой задаче имеется одна конфигурация изолированный меченый атом — вакансия и 12 различных конфигураций меченый атом — примесь — вакансия, в которых меченый атом может совершить скачок со смещением $\pm b$ вдоль оси X . Поэтому при вычислении коррекционного множителя нужно учитывать 13 конфигураций. Они приведены в табл. 5.9. При этом считается, что меченый атом и вакансия изолированы от другого атома примеси, если хотя бы один из них лежит даль-

Классы конфигураций^a

Меченый атом (0, 0, 0)				
Конфигурация (i)	Примесь	Вакансия	Число конфигураций на класс	Конфигурация, в которых возможен скачок (α)
1	($\bar{1}$, 1, 0)	(1, 1, 0)	4	1
2	($\bar{1}$, $\bar{1}$, 0)	(1, 1, 0)	4	2
3	($\bar{1}$, 0, 1)	(1, 1, 0)	8	3
4	(2, 0, 0)	(1, $\bar{1}$, 0)	4	4
5	(2, 2, 0)	(1, 1, 0)	4	5
6	(2, 1, 1)	(1, 1, 0)	8	6
7	(1, $\bar{1}$, 0)	(2, 0, 0)	4	—
8	(1, 1, 0)	(2, 2, 0)	4	—
9	(1, 0, 1)	(2, 1, 1)	8	—
10	(0, $\bar{1}$, 1)	(1, 0, 1)	8	7
11	(0, 2, 0)	(1, 1, 0)	4	8
12	(0, $\bar{1}$, 1)	(1, 1, 0)	8	9
13	(0, 1, 1)	(1, 2, 1)	8	—
14	(1, 0, 1)	(1, 1, 0)	8	10
15	(1, $\bar{1}$, 0)	(1, 1, 0)	4	11
16	(1, 2, 1)	(1, 1, 0)	8	12
17	(1, 1, 0)	(1, 2, 1)	8	—
18	(1, 1, 0)	(0, 1, 1)	8	—
19	(1, $\bar{1}$, 0)	(0, 1, 1)	8	—
20	(1, 1, 0)	(0, 2, 0)	4	—
21	(1, 2, 1)	(0, 1, 1)	8	—
21 + l зеркальное отображение — l, l ≤ 21				
43	(0, 1, 1)	(0, 2, 0)	8	—
44	(0, 2, 0)	(0, 1, 1)	8	—
45	(0, 1, 1)	(0, 2, 2)	4	—
46	(0, 2, 2)	(0, 1, 1)	4	—
47	(0, $\bar{1}$, 1)	(0, 1, 1)	8	—
48	(0, $\bar{1}$, $\bar{1}$)	(0, 1, 1)	4	—
49	—	(1, 1, 0)	4	13
50	—	(0, 1, 1)	4	—
51	—	($\bar{1}$, 1, 0)	4	—

^a Stark I. P. — Acta Met., 1974, vol. 22, p. 1349.

ше, чем на первой координационной сфере относительно двух остальных.

Чтобы вычислить выражение (5.52) и, следовательно, эффективную теплоту переноса, нужно ввести две матрицы случайных блужданий вакансии, A_2 и A_3 . Для этого рассмотрим множество M конфигураций, различающихся положением дефектов относительно меченого атома. В данном случае, как видно из табл. 5.9, $M=51$, а именно: имеется 21 набор конфигураций, в которых вакансии, меченый атом или атом примеси являются

ближайшими соседями двух остальных элементов, и атом примеси и вакансии находятся не на той же плоскости (100), что и меченый атом. Имеется также 21 зеркальное отображение этих конфигураций и еще 6 конфигураций, в которых атом примеси и вакансии находятся на той же плоскости (100), что и меченый атом. Это дает 48 конфигураций, в которых атом примеси влияет на движение вакансии в окрестности меченого атома. Если атом примеси находится не ближе второй координационной сферы любой из составляющих пару частиц (меченый атом — вакансия), то его положения считаются равновероятными. Тогда имеются дополнительно три типа конфигураций, соответствующих изолированной паре меченый атом — вакансия. При этом вакансия может находиться в той же плоскости (100), что и меченый атом, а также по правую или левую сторону от нее, оставаясь ближайшим соседом меченого атома. Таким образом, всего подлежит учету 51 класс конфигураций (см. табл. 5.9).

В табл. 5.10 приведены некоторые матричные элементы для матриц, используемых в данной задаче. Применяется модель, подобная той, что использовалась в разделе, посвященном влиянию примесных пар на коэффициент диффузии. В этой модели величины $X=e^{-E_B/kT}$ и $y=e^{-E/kT}$ соответствуют связям примесь — вакансия и примесь — примесь, а z — возросшая частота обменов меченого атома с вакансией, когда второй атом примеси находится на первой координационной сфере. В частности, в этой модели корреляционный множитель для пары одиночная примесь — вакансия равен $f=(2+7X)/(4+7X)$. Полученные Ховардом и Маннингом выражения для теплоты переноса, как показано в гл. 4 [уравнение (4.84)], для изолированной пары примесь — вакансия могут быть записаны следующим образом*:

$$Q_{\text{eff}} = q_2 + \frac{3Xq_3 - q_w(4-3X)}{(2+7X)}, \quad (5.60)$$

где предполагается, что $q_4=q_1=q_w$. Сравните это с соотношением (4.84). Соотношение (5.60) можно использовать дальше как основу. Определим α_i как функции определенных выше величин X , y и z . Можно ожидать, что Q_{eff} остается линейным по q_i [q_i — теплота переноса, данная в формуле (5.60)], что является следствием линейности уравнения (4.51) относительно сил. Поэтому можем написать:

$$Q_{\text{eff}} = q_2 [1 + \alpha_1(X, y, z) I_0] + \{3Xq_3 [1 + \alpha_2(X, y, z) I_0] - q_w(4-3X) [1 + \alpha_3(X, y, z) I_0]\} / (2+7X). \quad (5.61)$$

В уравнении (5.61) I_0 — концентрация примеси, выраженная в мольных долях. Как видно из уравнений (5.58) и (5.59), перед

* Здесь $q_i = q_i^* - \Delta H_i$, где ΔH_i — энергия образования вакансии в узле перед скачком с частотой ω_i . — Прим. авт.

Некоторые элементы A , Q и R

$$[A_2(I, J) = A(I, J) + \delta A(I, J)]$$

$$B_1 = 1 + 2z + 4X + 5X^2$$

$$B_2 = 2 + 2Xz + 4X + 4X^2$$

$$B_3 = yz + 6X + 5$$

$$B_4 = 2Xz + 8X + 2X^2$$

$$B_5 = 4 + 7X + yz$$

$$B_6 = 2Xz + 1 + 5X + 4X^2$$

$$B_7 = yz + 4 + 7X$$

$$D1 = 4Xq_3 - 3q_w - yzq_2$$

$$D2 = 3Xq_3 - 2q_w - yzq_2$$

$$D3 = 3Xq_3 - yzq_2 - 2q_w$$

$$D4 = D5 = D6 = 0$$

$$D7 = D1, D8 = D2, D9 = D3$$

$$D10 = 4X^2q_3 - 2Xq_3 - 2zq_2$$

$$D11 = 4X^2q_3 - 2Xq_3 - 2q_w$$

$$D12 = 3Xq_3 - yzq_2 - 2q_w$$

$$D13 = D12$$

$$D14 = 3X^2q_3 - zq_2 - 2q_w$$

$$D15 = 3Xq_3 - 2q_w - yzq_2$$

$$D16 = 3X^2q_3 - Xq_3 - q_w - Xzq_2$$

$$D17 = 3Xq_3 - 2q_w - yzq_2$$

$$D18 = -D14, D19 = -D13, D20 = -D15$$

$$D21 = -D16$$

$$A(41, 1) = 1/B_3$$

$$\delta A(41, 1) = (q_w + D1/B_3)/B_3$$

$$A(20, 22) = 1/B_3$$

$$\delta A(20, 22) = -\delta A(41, 1)$$

$$A(39, 1) = 1/B_3$$

$$\delta A(39, 1) = \delta A(41, 1)$$

$$A(18, 22) = 1/B_3$$

$$\delta A(18, 22) = -\delta A(41, 1)$$

$$A(3, 1) = 1/B_3$$

$$\delta A(3, 1) = D1/B_3^2$$

$$A(24, 22) = 1/B_3$$

$$\delta A(24, 22) = -\delta A(3, 1)$$

$$A(40, 2) = 1/B_5$$

$$\delta A(40, 2) = (q_w + D2/B_5)/B_5$$

$$A(19, 23) = 1/B_5$$

$$\delta A(19, 23) = -\delta A(3, 2)$$

$$A(3, 2) = 1/B_5$$

$$\delta A(3, 2) = D^2/B_5^2$$

$$A(24, 23) = 1/B_5$$

$$\delta A(24, 23) = -\delta A(1, 3)$$

$$A(1, 3) = 2/B_7$$

$$\delta A(1, 3) = 2D3/B_7^2$$

$$A(22, 24) = 2/B_7$$

$$\delta A(22, 24) = -\delta A(1, 3)$$

$$A(2, 3) = 2/B_7$$

$$\delta A(2, 3) = \delta A(1, 3)$$

$$A(23, 24) = 2/B_7$$

$$\delta A(23, 24) = -\delta A(1, 3)$$

$A(39,3) = 1/B_7$	$\delta A(39,3) = (q_w + D_3/B_7)/B_7$
$A(40,3) = 1/B_7$	$\delta A(40,3) = \delta A(39,3)$
$A(19,24) = 1/B_7$	$\delta A(19,24) = -\delta A(39,3)$
$A(4,4) = 2/B_2$	$\delta A(4,4) = 0, 0$
$A(25,25) = 2/B_2$	$\delta A(25,25) = 0, 0$
$A(7,4) = Xz/B_2$	$\delta A(7,4) = -Xzq_2/B_2$
$A(28,25) = Xz/B_2$	$\delta A(28,25) = -\delta A(7,4)$
$A(8,5) = Xz/B_4$	$\delta A(8,5) = Xzq_2/B_4$
$A(29,26) = Xz/B_4$	$\delta A(29,26) = -\delta A(8,5)$
$A(9,6) = Xz/B_6$	$\delta A(9,6) = -Xzq_2/B_6$
$A(30,27) = Xz/B_6$	$\delta A(30,27) = -\delta A(9,6)$
$A(6,6) = 1/B_6$	$\delta A(6,6) = 0, 0$
$A(27,27) = A(6,6)$	$\delta A(27,27) = -\delta A(6,6)$
$I, J \leq 21, A(I+21, J+21) = A(I, J), \delta A(I+21, J+21) = -\delta A(I, J)$	
$Q(\alpha)$	
$Q_0(1,1) = 4yz/B_3$	$\delta Q(1,1) = 4yz(q_2 + D1/B_3)/B_3$
$Q_0(2,2) = 4yz/B_5$	$\delta Q(2,2) = 4yz(q_2 + D2/B_5)/B_5$
$Q_0(3,3) = 8yz/B_7$	$\delta Q(3,3) = 8yz(q_2 + D3/B_7)/B_7$
$Q_0(4,4) = 4Xz/B_2$	$\delta Q(4,4) = 4yz(q_2)/B_2$
$Q_0(5,5) = 4Xz/B_4$	$\delta Q(5,5) = 4Xzq_2/B_4$
$Q_0(6,6) = 8Xz/B_6$	$\delta Q(6,6) = 8Xzq_2/B_6$
$Q_0(7,10) = 8z/B_1$	$\delta Q(7,10) = 8z(q_2 + D10/B_1)/B_1$
$Q_0(8,11) = 4Xz/B_2$	$\delta Q(8,11) = 4Xz(q_2 + D11/B_2)/B_2$
$Q_0(9,12) = 8yz/B_7$	$\delta Q(9,12) = 8yz(q_2 + D12/B_7)/B_7$
$Q_0(10,14) = 8z/B_1$	$\delta Q(10,14) = 8z(q_2 + D14/B_1)/B_1$
$Q_0(11,15) = 4yz/B_3$	$\delta Q(11,15) = 4yz(q_2 + D15/B_3)/B_3$
$Q_0(12,16) = 8Xz/B_6$	$\delta Q(12,16) = 8Xz(q_2 + D16/B_6)/B_6$
$R(\alpha^1)$	
$R(4,1) = \frac{1}{4}$	$R(5,2) = \frac{1}{4}$
$R(6,3) = \frac{1}{8}$	$R(1,4) = \frac{1}{4}$
$R(2,5) = \frac{1}{4}$	$R(3,6) = \frac{1}{8}$
$R(14,7) = \frac{1}{8}$	$R(15,8) = \frac{1}{4}$
$R(16,9) = \frac{1}{8}$	$R(10,10) = \frac{1}{8}$
$R(11,11) = \frac{1}{4}$	$R(12,12) = \frac{1}{8}$

* Stark J. P. — Acta Met., 1974, vol. 22, p. 1349.

Концентрационные параметры примесных пар^a

Q_{eff}							
z	X	y	f_{∞} ($I_0=0,01$)	($I_0=0,01$, $q_t=1$)	α_1	α_2	α_3
0,01	0,1	0,1	0,57	-0,74	0,08	895	0,00
0,01		1,0	0,57	0,74	0,01	899	0,00
0,01		10,0	0,57	0,74	0,00	899	0,00
0,01	1,0	0,1	0,82	1,22	0,01	-0,03	0,00
0,01		1,0	0,82	1,22	0,00	-0,03	0,00
0,01		10,0	0,82	1,22	0,00	-0,04	0,00
0,01	10,0	0,1	0,97	1,40	0,00	-89,9	0,00
0,01		1,0	0,97	1,40	0,00	-90,0	0,00
0,01		10,0	0,97	1,40	0,00	-90,0	0,00
0,10	0,1	0,1	0,57	0,71	0,21	869	-0,20
0,10		1,0	0,57	0,73	0,00	896	-0,08
0,10		10,0	0,57	0,74	-0,02	898	0,00
0,10	1,0	0,1	0,82	1,22	0,02	-0,05	0,00
0,10		1,0	0,82	1,22	0,00	-0,06	0,00
0,10		10,0	0,82	1,22	-0,00	-0,06	0,00
0,10	10,0	0,1	0,97	1,40	0,00	-89,9	0,00
0,10		1,0	0,97	1,40	0,00	-90,0	0,00
0,10		10,0	0,97	1,40	0,00	-90,0	0,00
1,0	0,1	0,1	0,49	0,67	-0,68	827	-1,30
1,0		1,0	0,56	0,73	-0,26	869	-0,50
1,0		10,0	0,57	0,74	-0,18	895	0,00
1,0	1,0	0,1	0,82	1,22	-0,17	-0,34	-5,87
1,0		1,0	0,82	1,22	-0,01	-0,20	-1,37
1,0		10,0	0,82	1,22	-0,00	-0,16	-0,61
1,0	10,0	0,1	0,97	1,40	0,02	-89	-0,41
1,0		1,0	0,97	1,40	0,01	-89	-0,40
1,0		10,0	0,97	1,40	0,01	-89	-0,38
10,0	0,1	0,1	0,20	0,52	-12,4	789	-1,98
10,0		1,0	0,49	0,72	-1,58	876	-1,19
10,0		10,0	0,55	0,74	-0,23	896	-0,33
10,0	1,0	0,1	0,72	1,19	-4,11	-3,05	-20,8
10,0		1,0	0,77	1,22	-0,25	-1,00	-6,01
10,0		10,0	0,78	1,22	-0,09	-0,32	-1,35
10,0	10,0	0,1	0,96	1,44	0,32	-81,5	-1,15
10,0		1,0	0,96	1,42	0,27	-84,6	-1,38
10,0		10,0	0,93	1,41	0,23	-87,4	-1,40
100,0	0,1	0,1	0,03	-0,75	-135	744	-2,32
100,0		1,0	0,19	0,61	-12,1	874	-1,37
100,0		10,0	0,38	0,73	-0,89	896	-0,13
100,0	1,0	0,1	0,28	0,94	-30,7	-6,18	-37,00
100,0		1,0	0,45	1,21	-0,73	-1,75	-9,25
100,0		10,0	0,51	1,22	1,22	0,41	-0,28
100,0	10,0	0,1	0,77	1,33	-25,2	-46,6	-1,10
100,0		1,0	0,66	1,38	-9,76	-68,9	-1,63
100,0		10,0	0,56	1,43	2,15	85,8	-2,11

^a Stark J. P. — Acta Met., 1974, vol. 22, p. 1349.

Зависимость от степени связи вакансий^a

Q_{eff}					
X	$f_x (I_0=0,01)$	$(I_0=0,01, q_i=1)$	α_1	α_2	α_3
$y=0,1; z=3,16$					
0,147	0,44	0,72	-3,67	521	-2,32
0,215	0,52	0,82	-3,69	325	-2,97
0,316	0,60	0,92	-3,42	192	-3,62
0,464	0,67	1,03	-2,83	102	-4,44
0,681	0,74	1,13	-2,01	40,6	-6,13
1,000	0,80	1,22	-1,17	-1,21	-12,60
1,470	0,85	1,29	-0,51	-30,2	33,10
2,150	0,89	1,34	-0,11	-50,5	5,39
3,160	0,92	1,37	0,06	-65,0	2,07
4,640	0,94	1,39	0,11	-75,1	0,67
6,810	0,96	1,41	0,11	-82,1	-0,13
10,000	0,97	1,41	0,10	-87,0	-0,63
$y=0,1; z=10,0$					
0,147	0,27	0,62	-11,5	506	-2,78
0,215	0,35	0,74	-10,3	313	-3,73
0,316	0,44	0,86	-8,94	183	-4,92
0,464	0,53	0,98	-7,37	95,3	-6,60
0,681	0,63	1,09	-5,75	36,4	-9,73
1,000	0,72	1,19	-4,12	-3,05	-20,80
1,470	0,80	1,28	-2,55	-29,5	56,80
2,150	0,85	1,35	-1,22	-47,5	10,30
3,160	0,90	1,39	-0,33	-60,3	4,76
4,640	0,93	1,42	0,15	-69,7	2,07
6,810	0,95	1,43	0,31	-76,6	0,23
10,000	0,96	1,44	0,32	-81,5	-1,15
$y=0,1; z=31,6$					
0,147	0,12	0,35	-36,7	488	-3,12
0,215	0,17	0,51	-31,0	301	-4,39
0,316	0,23	0,69	-24,9	174	-6,07
0,464	0,32	0,86	-19,1	89,2	-8,58
0,681	0,42	1,01	-14,3	32,5	-13,3
1,000	0,52	1,13	-10,7	-4,92	-29,0
1,470	0,62	1,23	-7,99	-29,0	78,2
2,150	0,72	1,32	-5,86	-44,2	14,1
3,160	0,80	1,39	-3,99	-53,7	7,23
4,640	0,85	1,44	-2,48	-60,1	4,24
6,810	0,89	1,47	-1,54	-65,0	1,75
10,000	0,91	1,48	-1,06	-68,6	-0,75
$y=0,1; z=100$					
0,147	0,05	-0,46	-115	473	-3,48
0,215	0,07	-0,14	-94,5	289	-5,02
0,316	0,09	0,19	-73,5	166	-7,13
0,464	0,14	0,50	-54,5	83,4	-10,4
0,681	0,20	0,75	-40,0	29,0	-16,6
1,000	0,28	0,94	-30,7	-6,18	-37,0

X	Q_{eff}				
	$f_x (I_0=0,01)$	$(I_0=0,01, q_1=1)$	α_1	α_2	α_3
1,470	0,36	1,06	-26,2	-28,0	99,2
2,150	0,47	1,14	-25,2	-46,7	7,54
3,160	0,57	1,20	-25,2	-48,6	4,50
4,640	0,65	1,25	-25,5	-48,1	2,89
6,810	0,72	1,30	-25,5	-48,1	2,89
10,000	0,77	1,33	-25,2	-46,6	0,91

 $y=10; z=3,16$

0,147	0,59	0,81	-0,17	579	-0,24
0,215	0,63	0,89	-0,15	362	-0,26
0,316	0,67	0,98	-0,14	215	-0,30
0,464	0,71	1,07	-0,12	115	-0,38
0,681	0,76	1,15	-0,10	46,3	-0,54
1,000	0,80	1,22	-0,08	-0,25	-1,07
1,470	0,85	1,28	-0,05	-31,8	2,29
2,150	0,88	1,32	-0,02	-53,3	1,37
3,160	0,91	1,35	0,00	-67,8	-0,21
4,640	0,93	1,37	0,03	-77,6	-0,45
6,810	0,95	1,39	0,04	-84,2	-0,66
10,000	0,96	1,41	0,05	-88,6	-0,86

 $y=10; z=10$

0,147	0,57	0,81	-0,21	579	-0,25
0,215	0,61	0,89	-0,19	362	-0,28
0,316	0,65	0,99	-0,17	215	-0,34
0,464	0,69	1,07	-0,15	115	-0,44
0,681	0,73	1,15	-0,12	46,1	-0,65
1,000	0,77	1,22	-0,09	-0,32	-1,35
1,470	0,81	1,27	-0,04	-31,9	3,03
2,150	0,85	1,32	0,02	-53,2	0,23
3,160	0,87	1,35	0,08	-67,6	-0,26
4,840	0,89	1,38	0,14	-77,2	-0,64
6,810	0,91	1,39	0,19	-83,4	-1,04
10,000	0,93	1,41	0,23	-87,4	-1,49

 $y=10; z=31,6$

0,147	0,52	0,81	-0,34	579	-0,24
0,215	0,55	0,89	-0,29	362	-0,29
0,316	0,59	0,99	-0,23	215	-0,35
0,464	0,62	1,07	-0,16	114	-0,47
0,681	0,66	1,15	-0,08	46,1	-0,71
1,000	0,69	1,22	0,01	-0,36	-1,47
1,470	0,72	1,28	0,11	-31,9	3,33
2,150	0,74	1,32	0,24	-53,2	0,25
3,160	0,76	1,36	0,37	-67,5	-0,29
4,640	0,78	1,38	0,52	-76,9	-0,73
6,810	0,79	1,40	0,64	-82,9	-1,28
10,000	0,80	1,42	0,73	-86,4	-1,83

Q_{eff}					
X	$f_x(I_0=0,01)$	$(I_0=0,01, q_i=1)$	α_1	α_2	α_3
$y=10; z=100$					
0,147	0,40	0,81	-0,78	579	-0,24
0,215	0,43	0,89	-0,61	362	-0,29
0,316	0,45	0,98	-0,40	215	-0,36
0,464	0,48	1,07	-0,16	114	-0,48
0,681	0,50	1,16	0,12	46,1	-0,73
1,000	0,51	1,23	0,41	-0,38	-1,52
1,470	0,52	1,28	0,72	-31,9	3,44
2,150	0,53	1,33	1,06	-53,2	2,43
3,160	0,54	1,37	1,41	-67,5	-0,32
4,640	0,54	1,40	1,76	-76,8	-0,79
6,810	0,55	1,41	2,03	-82,6	-1,35
10,000	0,56	1,43	2,15	-85,8	-2,11

a Stark J. P. — Acta Met., 1974, vol. 23, p. 1349.

тем как вычислять Q_{eff} , нужно вычислить также коэффициент диффузии. Можно ожидать, что он также линейно зависит от концентрации. Учитывая равенство (5.50), можно ожидать, что

$$D = D_0(1 + \alpha_0(X, y, z)I_0), \quad (5.62)$$

а Q_{eff} определяется теперь из уравнений (4.61), (4.66), (4.67) и (5.50), (5.58), (5.59).

Выбрав соответствующий режим для источника вакансий так, чтобы учесть некоторое число конфигураций, содержащихся в 21-м наборе, а также изолированную пару примесь — вакансия и связь примесь — примесь и примесь — вакансия вблизи источника, можно вычислить Q_{eff} и D .

Сделав эти вычисления, можно определить величины α_i следующим образом:

$$\alpha_1 = \frac{1}{I_0} \left[\frac{\partial Q_{\text{eff}}}{\partial q_2} - 1 \right]; \quad (5.63)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{I_0} \left\{ \left[\frac{(2+7X)}{3X} \right] \frac{\partial Q_{\text{eff}}}{\partial q_3} - 1 \right\}; \quad (5.64)$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{I_0} \left\{ - \left(\frac{2+7X}{4-3X} \right) \frac{\partial Q_{\text{eff}}}{\partial q_w} - 1 \right\}. \quad (5.65)$$

Нетрудно провести численный расчет α_i по формулам (5.63)—(5.65), если перед этим найдена Q_{eff} как функция X, y, z [см. формулу (5.61)]. Кроме того, можно с помощью уравнения (5.53) вычислить корреляционный множитель.

В табл. 5.11 протабулированы параметры $\alpha_i, i=1, 2, 3$, зависящие от параметров скачка X, y, z . Для проверки значений

α_1 , α_2 и α_3 в таблице приведены значения Q_{eff} и f для 1%-ного сплава.

Из табл. 5.11 видно также, что примесные пары влияют на эффективную теплоту переноса. Наиболее сильной оказалась зависимость от X . Поэтому в табл. 5.12 переменные y и z фиксировались, чтобы проиллюстрировать зависимость от X .

Из табл. 5.11 и 5.12 видно, что притяжение атома примеси и вакансии ($X < 1$) является главным фактором, обуславливающим зависимость теплоты переноса от концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Howard R. E. — Phys. Rev., 1966, vol. 144, p. 650.
2. Lidiard A. B. — Phil. Mag., 1960, vol. 5, p. 1170.
3. Howard R. E., Manning J. R. — Phys. Rev., 1967, vol. 154, p. 561.
4. Howard R. E., Manning J. R., *ibid.*
5. Stark J. P. — J. Appl. Phys., 1972, vol. 43, p. 4404.
6. McKee R. A., Stark J. P. — Phys. Rev., 1973, vol. B7, p. 613.
7. McKee R. A., Stark J. P., *ibid.*
8. Rothman S. J., Peterson N. K., Robinson J. T. — Phys. Stat. Solids, 1970, vol. 39, p. 635.
9. Stark J. P. — Acta Met., 1974, vol. 22, p. 533.
10. Howard R. E. — Phys. Rev., 1966, vol. 144, p. 650.
11. Stark J. P. — Acta Met., 1974, vol. 22, p. 1349.

МАТРИЧНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ В СЛУЧАЕ СКАЧКОВ РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНЫ

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФFUЗИИ

В гл. 3, 4 и 5 выражения для коэффициента диффузии и скорости дрейфа меченых атомов во внешнем поле были получены для случая, когда проекция вектора скачка на ось X равна $\pm b$, где b — константа. Очевидно, что необходимые для постоянства длины скачков условия симметрии выполняются не всегда. В дальнейшем для коэффициента диффузии и скорости дрейфа во внешнем поле выведен ряд матричных выражений¹, описывающих диффузионный поток, когда отсутствует нужная зеркальная симметрия среди комплексов.

В настоящем контексте длина скачков может быть различной и мы отказались от возможности понижения порядка матрицы S_{0+} , чтобы исключить зеркальную симметрию. Всякая конфигурация, в которой возможно перемещение меченого атома вдоль оси X , включается в множество α . Мы начнем с рассмотрения коэффициента диффузии. Пусть x_α — проекция вектора скачка на ось X в конфигурации α . Значение x_α может быть как положительным, так и отрицательным, и существует множество типов скачков α , $1 \leq \alpha \leq r$. Указанные типы скачков отображают все различные конфигурации меченого атома — дефект, в которых возможен скачок меченого атома с ненулевой проекцией x_α . Здесь значение x_α положительно для одних α и отрицательно для других. Тогда, если Γ_α — средняя частота α -скачков меченого атома, то можно записать выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^r \Gamma_\alpha x_\alpha^2 f_\alpha, \quad (6.1)$$

где f_α — частичный корреляционный множитель для скачков типа α . Частичные корреляционные множители определяются следующим образом:

$$f_\alpha = 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\langle x_\alpha x_{\alpha,m} \rangle}{x_\alpha^2}, \quad (6.2)$$

¹ Матричные выражения в случае скачков различной длины.

где индекс α , m обозначает m -й скачок меченого атома после скачка α -типа.

Из вышеизложенного следует, что расчет коэффициента диффузии сводится к вычислению значений Γ_α и f_α для всех α . Чтобы облегчить их определение, введем вероятность $P_{m\alpha\beta}$ того, что первоначальный скачок меченого атома относится к типу α , а m -й скачок — к типу β . При таком определении выражение (6.2) принимает вид:

$$f_\alpha = 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{\beta=1}^r \frac{P_{m\alpha\beta} x_\beta}{x_\alpha}. \quad (6.3)$$

Величины $P_{m\alpha\beta}$ с помощью рекуррентной формулы можно выразить через вероятности $P_{*\alpha\beta}$, где звездочка соответствует первому скачку после скачка α -типа, т. е. $m=1$. Очевидно,

$$P_{m+1\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^r P_{m\alpha\gamma} P_{*\gamma\beta}. \quad (6.4)$$

Следовательно, если записать вероятности $P_{m\alpha\beta}$ как $(r \times r)$ -матрицу P_m , то

$$P_m = (P_*)^m. \quad (6.5)$$

Обозначая через B диагональную матрицу с элементами x_α и через 1 — r -мерный вектор-столбец, состоящий из единиц, и комбинируя выражения (6.3), (6.4) и (6.5), получаем:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} x_1^2 f_1 \\ x_2^2 f_2 \\ \vdots \\ x_r^2 f_r \end{bmatrix} &= B \left(I + 2 \sum_{m=1}^{\infty} P_m \right) B \cdot 1 = \\ &= B [I + 2P_*(I - P_*)^{-1}] B \cdot 1, \end{aligned} \quad (6.6)$$

где I — единичная $(r \times r)$ -матрица. Если ввести теперь вектор-строку Γ с элементами Γ_α , то на основании (6.1) и (6.6) коэффициент диффузии

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{2} \Gamma B [I + 2P_*(I - P_*)^{-1}] B \cdot 1 = \\ &= \frac{1}{2} \Gamma B (I + P_*) (I - P_*)^{-1} B \cdot 1. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Расчет вектора средних частот скачков Γ можно выполнить, предполагая, что комплексов точечных дефектов, обуславливающих миграцию меченых атомов, в кристалле мало. Это влечет за собой допущение, что комплекс дефектов, такой как дивакан-

сия, подходит к меченому атому и вызывает последовательность коррелированных обменов прежде, чем подойдет другой комплекс. В этом случае средняя частота скачков будет определяться произведением средней частоты подхода комплексов дефектов к меченому атому на эффективную вероятность того, что скачки этого атома произойдут прежде, чем положение дефекта станет случайным. Поскольку имеется множество конфигураций α , в которых возможен скачок меченого атома, и поскольку вероятность $P_{\alpha\beta}$ определена для β -скачка, следующего за α -скачком, удобно частоту подхода дефекта ν_α считать равной эффективной частоте попадания дефекта в конфигурацию, возникающую немедленно после скачка α -типа. Предполагается, что дефект, попавший в эту конфигурацию, не попадал раньше в какую-либо другую конфигурацию, в которой возможен скачок. Как и прежде, конфигурация, образующаяся после скачка α -типа, уже не является α -конфигурацией. Ранее эта конфигурация могла бы быть зеркальным отражением α и поэтому входила в класс конфигураций, обозначаемых через α . Здесь, однако, конфигурации, отвечающие скачкам в положительном и отрицательном направлении, принадлежат к различным классам, так что ν_α есть частота образования γ -конфигурации после скачка α -типа.

Попав в конфигурацию, возникающую после α -скачка, дефект мог бы вызвать один скачок типа β с эффективной вероятностью $P'_{\alpha\beta}$. Если затем положение дефекта становится случайным или он мигрирует к стоку, процесс обменов прекращается. Таким образом, один β -скачок совершается с частотой

$$\nu_\alpha P'_{\alpha\beta} \left(1 - \sum_\gamma P_{*\beta\gamma}\right), \quad (6.8)$$

где последний сомножитель выражает тот факт, что в дальнейшем дефект не вызывал скачков, так как он ушел к стоку. Тогда P' не равна P_* .

Если записать частоты ν_α в виде диагональной $(r \times r)$ -матрицы ν и если 1^T — вектор-строка из r единиц, то элементы, определяемые выражением (6.8), образуют вектор-строку:

$$1^T \nu P' (I - P_*). \quad (6.9)$$

Следовательно, если Γ_m — вектор-строка, элементами которой являются частоты серий из m скачков, то

$$\Gamma_1 = 1^T \nu P' (I - P_*), \quad (6.10)$$

а для серии из m скачков

$$\Gamma_m = 1^T \nu P' P_{m-1} (I - P_*) = 1^T \nu P' P_*^{m-1} (I - P_*). \quad (6.11)$$

Полное число скачков всех типов в единицу времени равно

Γ в силу (6.10) и (6.11). Таким образом,

$$\Gamma \cdot 1 = \sum_{m=1}^{\infty} m \Gamma_m \cdot 1 = 1^T \nu P' (I - P_*)^{-1} \cdot 1 \quad (6.12)$$

С другой стороны, имеем, по определению

$$\Gamma \cdot 1 = \sum_{\alpha=1}^r \Gamma_{\alpha}, \quad (6.13)$$

где Γ_{α} — частота скачков из последовательности α -типа. Сравнение (6.12) с (6.13) приводит к выражению для вектор-строки

$$\Gamma = 1^T \nu P' (I - P_*)^{-1}. \quad (6.14)$$

Подставив, наконец, выражение (6.14) в (6.7), получим соотношение для коэффициента диффузии в виде

$$D = \frac{1}{2} \cdot 1^T \nu P' (I - P_*)^{-1} B (I + P_*) (I - P_*)^{-1} B \cdot 1. \quad (6.15)$$

Здесь $P' = [QR]^T$, $P_* = [Q(I - A)^{-1}R]^T$, и, как и в предыдущих главах, Q — матрица вероятностей скачков меченого атома, A — матрица случайных блужданий, а R — матрица вероятностей размещений дефекта после α -скачка меченого атома. Другой вид представления P' и P_* через Q , A и R , не требующий перехода к транспонированным матрицам, дается формулами (6.36).

Для сравнения выражения (6.15) с предыдущими результатами мы должны ввести плоскость зеркального отражения для каждой конфигурации, в которой возможен скачок меченого атома. Считаем, что эта плоскость проходит через меченый атом. Тогда у каждой такой конфигурации типа α будет своя зеркально-отраженная α' , и число r является четным. Пусть $r = 2N$. Упорядочим множество конфигураций α таким образом, что при $1 \leq \alpha \leq N$ будем иметь скачки меченого атома в положительном направлении оси X , а номерам $\alpha + N$ соответствуют зеркально-отраженные скачки в отрицательном направлении. Вследствие упорядочения, очевидно, $x_{\alpha} = -x_{\alpha+N}$, $P_{m\alpha\beta} = P_{m, \alpha+N, \beta+N}$ и $P_{m, \alpha+N, \beta} = P_{m\alpha, \beta+N}$.

Чтобы облегчить сравнение, введем $(N \times N)$ -матрицу $P^{\parallel}$ с элементами $P^{\parallel}_{\alpha\beta}$, определяющими эффективные вероятности того, что β -скачок меченого атома происходит и совершается параллельно предшествующему скачку типа α , и аналогичную $(N \times N)$ -матрицу P^{α} для антипараллельных β -скачков меченого атома. Разобьем, наконец, частоты ν_{α} на две группы по N элементов в каждой и обозначим через $\nu_{-\alpha}$ частоты, с которыми дефект попадает в конфигурацию, возникающую после скачка меченого атома в отрицательном направлении оси X из конфи-

гурации α' . Таким образом, дефект будет находиться в положении для скачка меченого атома в положительном направлении. Аналогично частотами $\nu_{+\alpha}$ учитываются те дефекты, которые находятся в положении для скачка меченого атома в отрицательном направлении, поскольку они оказались в конфигурации, возникающей после скачка меченого атома из конфигурации α в положительном направлении.

Мы отличаем эти частоты от частот $\nu_{\pi\pm\alpha}$, введенных в предыдущих главах. В определении, данном ранее, существует трудность чисто топологического характера, которая препятствует расчету диффузии, сопровождающейся диссоциацией дивакансий. Чтобы понять это различие, определим $\nu_{\pi i}$ как частоту подхода дефекта к комплексу i , в котором невозможен скачок меченого атома, и пусть $\psi_{i\alpha}$ — вероятность того, что комплекс подходит к конфигурации α , в которой возможен скачок меченого атома, не попадая в любую другую аналогичную конфигурацию. Мы принимали, что набором этих последних вероятностей учитывается полная система конфигураций, в которых возможен скачок меченого атома. Для дивакансии, способной диссоциировать, это не так. В выражении (6.15) частота подхода правильно учтена и в случае диссоциирующих дивакансий. Однако, чтобы это понять, необходимо проследить за случайными блужданиями дефекта, как продемонстрировано в конце данной главы. Определим также величину $U_{\alpha\beta}$ как эффективную вероятность того, что дефект может перейти из α -конфигурации, в которой возможен скачок меченого атома, в аналогичную конфигурацию, относящуюся к типу β . Тогда, вообще говоря, можно записать:

$$\sum \nu_{\alpha} P' = \sum \nu_{\pi i} \psi_{i\alpha} U_{\alpha\beta} P'_{\alpha\gamma} = \sum (\nu_{\pi-\beta} + \nu_{\pi+\beta}) P_{*\beta\gamma}$$

и

$$\sum_{\beta} U_{\alpha\beta} P'_{\beta\gamma} = P_{*\alpha\gamma}.$$

Мы обходим вышеупомянутую проблему, связанную с диссоциацией дивакансий, и используем последний способ представления. С этой целью запишем частоты $\nu_{\pi-\alpha}$ как диагональную $(N \times N)$ -матрицу $\nu_{(-)}$, а частоты $\nu_{\pi+\alpha}$ — в виде аналогичной матрицы $\nu_{(+)}$.

Так, например, будем иметь:

$$\nu_{\pi} = \nu_{11} + \nu_{22}, \quad (6.16)$$

где

$$\nu_{11} = \begin{bmatrix} \nu_{(-)} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad (6.17)$$

$$\nu_{22} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \nu_{(+)} \end{bmatrix}.$$

Поскольку, по предположению, элементы матриц упорядочены, то

$$P_{\alpha\beta}^{\parallel} = P_{*\alpha\beta} = P_{*\alpha+N, \beta+N} \quad (6.18)$$

при $\alpha, \beta < N$. Аналогично

$$P_{\alpha\beta}^a = P_{*\alpha+N\beta} = P_{*\alpha\beta+N} \quad (6.19)$$

при $\alpha, \beta < N$. Отправляясь от выражений (6.18) и (6.19), с помощью разложения матриц можно показать, что

$$BP_m B \cdot 1 = B \begin{bmatrix} P^{\parallel} - P^a & 0 \\ 0 & P^{\parallel} - P^a \end{bmatrix} B \cdot 1. \quad (6.20)$$

Обозначим через d_0 диагональную матрицу с элементами x_{α} и введем в рассмотрение матрицу

$$V = V_{11} + V_{22},$$

где

$$V_{11} = \begin{bmatrix} P^{\parallel} - P^a & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad (6.21)$$

$$V_{22} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & P^{\parallel} - P^a \end{bmatrix}.$$

При таком представлении выражение (6.20) означает, что частичные корреляционные множители, умноженные на соответствующие длины скачков, могут быть записаны как

$$B(I + P_*)(I - P_*)^{-1} B \cdot 1 = d_0(I + V)(I - V)^{-1} d_0 \cdot 1. \quad (6.22)$$

Кроме того, если $w = w_{11} + w_{22}$, где

$$w_{11} = \begin{bmatrix} P^{\parallel} + P^a & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (6.23)$$

и

$$w_{22} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & P^{\parallel} + P^a \end{bmatrix},$$

то аналогичным разложением можно показать, что вектор частот скачков:

$$\Gamma = I^T v P_* (I - P_*)^{-1} = I^T [v_{(-)} + v_{(+)}] w (I - w)^{-1}. \quad (6.24)$$

Комбинируя выражения (6.22) и (6.23), получаем формулы для коэффициента диффузии D в виде

$$D = \frac{1}{2} I^T v_{11} w_{11} (I - w_{11})^{-1} d_{11} (I + V_{11}) (I - V_{11})^{-1} d_{11} \cdot 1 +$$

$$+ \frac{1}{2} I^T v_{22} w_{22} (I - w_{22})^{-1} d_{22} (I + V_{22}) (I - V_{22})^{-1} d_{22} \cdot 1,$$

а также

$$D = 1^T v_{11} w_{11} (I - w_{11})^{-1} d_{11} (I + V_{11}) (I - V_{11})^{-1} d_{11} \cdot 1 \quad (6.25)$$

в силу симметрии. В равенствах (6.25)

$$d_0 = d_{11} + d_{22},$$

где

$$d_{11} = \begin{bmatrix} d' & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix};$$

$$d_{22} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & d' \end{bmatrix}$$

и d' — диагональная матрица первых $^1 N$ элементов в d .

Если все диагональные элементы d' равны b , приходим к соотношению (5.50). В таком случае

$$D = b^2 1^T v_{(-)} (P^{\parallel} + P^a) (I - P^{\parallel} - P^a)^{-1} \times \\ \times (I + P^{\parallel} - P^a) (I - P^{\parallel} + P^a)^{-1} \cdot 1.$$

Выражение (6.25) может быть также использовано для оценки корреляционного множителя с целью сравнения с результатом Ховарда². В самом деле, при $V_{11} = 0$ коэффициент диффузии в выражении (6.25) становится случайным, так что корреляционный множитель запишется как

$$\bar{f} = \frac{D}{1^T v_{11} w_{11} (I - w_{11})^{-1} d_{11}^2 \cdot 1}. \quad (6.26)$$

Если теперь C_α — доля скачков типа α , то легко видеть, что $C_\alpha = \Gamma_\alpha / \Sigma \Gamma_\alpha$. Тогда для вектор-строки C с элементами C_α будем иметь:

$$C = \frac{1^T v_{11} w_{11} (I - w_{11})^{-1}}{1^T v_{11} w_{11} (I - w_{11})^{-1} \cdot 1}. \quad (6.27)$$

В обозначениях Ховарда

$$P^{\parallel} - P^a = T_1;$$

$$b = \frac{Cd'}{|C(d')^2| \cdot 1};$$

$$\underline{d} = d' \cdot 1.$$

Подставляя (6.25) и (6.27) в выражение (6.26) и используя

¹ Диагональная матрица длин скачков. — *Прим. пер.*

² Howard R. E. — Phys. Rev., 1966, vol. 144, p. 650.

только что приведенные обозначения, получаем:

$$\hat{f} = 1 + 2bT_1(I - T_1)^{-1}d, \quad (6.28)$$

что совпадает с матричным выражением для корреляционного множителя, полученным Ховардом.

СКОРОСТЬ ДРЕЙФА МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

Так как скорость дрейфа меченых атомов есть вектор, их перемещение в пространстве полностью определяется заданием законов движения относительно любой тройки взаимно перпендикулярных направлений. Следовательно, мы можем найти ориентацию кристалла, при которой движение меченого атома вдоль этих трех направлений характеризуется минимальным числом конфигураций меченый атом — дефект, которые приводят к скачкам указанного атома. Как и прежде, мы должны учитывать скачки как в положительном, так и в отрицательном направлении относительно любой из выбранных главных осей. Поэтому можно считать, что внешнее поле приложено в положительном направлении оси X . Конфигурации, соответствующие двум различным направлениям скачка, будут различаться. Чтобы упорядочить рассматриваемое множество конфигураций, пронумеруем их с помощью набора целых чисел α , $\alpha = 1, \dots, K, \dots, r$, где первые K конфигураций приводят к скачкам в положительном направлении, а оставшиеся $r - K$ — к скачкам в отрицательном направлении. Таким образом, каждая α -конфигурация будет давать вклад x_α в x -компоненту смещения меченого атома.

В качестве примера рассмотрим меченый атом, диффундирующий по дивакансиям в ГЦК кристалле с ребром куба $2b$, расположенном так, что ось X перпендикулярна плоскостям (100). В этом случае существуют два типа взаимных расположений дивакансии и меченого атома, которые могут привести к скачку с проекцией $x_\alpha = +b$, и два типа с $x_\alpha = -b$. Если же ось X перпендикулярна к плоскостям (110), то опять будем иметь два типа конфигурации со скачками в положительном положении, но с разными x -проекциями (первая равна $b\sqrt{2}$, а вторая $b\sqrt{2}/2$) и две соответствующие конфигурации со скачками в отрицательном направлении. Другие варианты ориентации кристалла дают большее значение для числа r , и, как будет видно из дальнейшего, без надобности увеличивают порядок соответствующих матриц.

Мы должны охарактеризовать вероятность совершения скачка в положительном направлении, за которым следует скачок в положительном направлении относительно приложенного поля. Пусть $(K \times K)$ -подматрица с элементами $P_{\alpha\beta}^{++}$ обо-

значает вероятность того, что за скачком типа α в положительном направлении следует скачок типа β в положительном направлении. Введем далее в рассмотрение $(K \times (r - K))$ -подматрицу вероятностей $P_{\alpha\beta}^{+-}$ совершения β -скачков в отрицательном направлении вслед за α -скачками в положительном направлении. Аналогичным образом определим $((r - K) \times K)$ -подматрицу с элементами $P_{\alpha\beta}^{+}$ и $((r - K) \times (r - K))$ -подматрицу вероятностей $P_{\alpha\beta}^{-}$. Составим матрицу P_* вида

$$P_* = \begin{pmatrix} P^{++} & P^{+-} \\ P^{-+} & P^{--} \end{pmatrix}. \quad (6.29)$$

Теперь, задавшись произвольной конфигурацией α , мы можем рассчитать перемещение меченого атома за один скачок, которое будет равно произведению

$$P' B (I - P_*) \cdot 1, \quad (6.30)$$

где через B вновь обозначена диагональная матрица с элементами x_α , а $(I - P_*)$ представляет собой вероятность того, что второй скачок не произошел. Здесь I — единичная матрица порядка r , 1 — N -мерный вектор-столбец, состоящий из единиц, а P' также зависит от приложенного поля.

Перемещение меченого атома вследствие второго скачка определится как

$$P' P_* B (I - P_*) \cdot 1. \quad (6.31)$$

Тогда можно считать, что результирующее смещение меченого атома за второй скачок складывается из перемещения на первом скачке, умноженного на вероятность того, что второй происходит, и перемещения на втором скачке. Следовательно, суммарное перемещение меченого атома вследствие совершения им серии из двух скачков равно

$$P' B (I - P_*) \cdot 1 + P' B P_* (I - P_*) \cdot 1 + P' P_* B (I - P_*) \cdot 1. \quad (6.32)$$

Таким образом, вектор полного смещения, обусловленного произвольной серией последовательных скачков меченого атома, S определится выражением вида

$$S = P' \{ [B + B P_* + B P_*^2 + \dots] + [P_* B + P_* B P_* + P_* B P_*^2 + \dots] + [P_*^2 B + P_*^2 B P_* + \dots] \dots \} (I - P_*) \cdot 1. \quad (6.33)$$

Свертывая матричные ряды, записанные в фигурных скобках в формуле (6.33), после упрощений получаем:

$$S = P' (I - P_*)^{-1} B \cdot 1 = P' (I - P_*)^{-1} d, \quad (6.34)$$

где $d = B \cdot 1$.

Каждый из элементов S_α вектора S равен перемещению меченого атома в результате бесконечной последовательности

скачков, начавшейся в конфигурации, которая возникла вследствие первоначального скачка типа α .

Дефект, начиная свое движение из источника, в процессе случайных блужданий подходит к меченому атому, вызывает смещение, равное S , и попадает в сток. Пусть источники и стоки дефектов располагаются на поверхности сферы большого радиуса, в центре которой находится меченый атом. Обозначим через v диагональную матрицу с элементами v_α , где v_α — частота, с которой дефект покидает источник и подходит к конфигурации, возникающей после скачка α -типа.

В таком случае результирующая скорость меченого атома v_F будет равна:

$$v_F = I^T v S. \quad (6.35)$$

Индекс F означает, что дрейф не зависит от градиента коэффициента диффузии. Как было показано в гл. 2, вклад последнего в скорость не влияет на величину потока. Отсюда следует, что выражение для потока меченых атомов можно, вообще говоря, записать в виде

$$J = -D^* \frac{\partial c}{\partial x} + c v_F.$$

РАСЧЕТ P И v МЕТОДОМ СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ

Рассмотрим область кристаллической решетки, содержащую меченый атом, и определим множество i конфигураций меченого атома — дефекта, где $i=1, \dots, M$; $M \geq r$. Пусть дефект переходит от одной конфигурации к другой с вероятностью A_{ij} . Здесь величина A_{ij} означает вероятность перехода дефекта из конфигурации типа i в конфигурацию типа j за один скачок. В целях общности подхода мы будем использовать матрицу A , транспонированную к рассматриваемой ранее. Исключим из матрицы A переходы меченого атома. Важно только, чтобы в числе M конфигураций были учтены все конфигурации, в которых возможен скачок меченого атома. Более того, зеркально-симметричные конфигурации, в которых возможны как a^+ , так и a^- скачки меченого атома, должны учитываться в матрицах A и P дважды: первый раз — для скачка в положительном направлении и второй раз — для скачка в отрицательном направлении. К тому же на величину A_{ij} влияет ориентация скачка относительно направления внешнего поля. Введем в рассмотрение $(r \times M)$ -матрицу R^* , задающую начальные вероятности $R_{\alpha i}^*$, и $(M \times r)$ -матрицу Q^* , элементы которой Q_{ja}^* представляют собой вероятности того, что при следующем скачке дефекта конфигурация типа j может вызвать α -скачок меченого атома. Таким образом, величины Q_{ja}^* оказываются чувствительными к изменению направления внешнего поля. Тогда будем иметь

$$P_* = R^* (I - A)^{-1} Q^*$$

$$P' = R^* Q^*. \quad (6.36)$$

Элементы в матрице A удобно расположить в таком порядке, чтобы конфигурации, в которых возможен скачок, оказались учтенными в левом верхнем углу матрицы. Соответственно упорядочиваются и элементы в R^* и Q^* . Тогда указанные матрицы, очевидно, принимают следующий вид:

$$R^* = (R, 0);$$

$$Q^* = \begin{bmatrix} Q \\ 0 \end{bmatrix},$$

где R и Q — квадратные матрицы порядка r . Существует $(r \times \times r)$ -матрица A_e такая, что

$$P_* = R(I - A_e)^{-1} Q \quad (6.37)$$

(см. приложение В).

С учетом (6.37) получаем:

$$S = RQ [I - R(I - A_e)^{-1} Q]^{-1} d \quad (6.38a)$$

или же

$$S = R^* Q^* [I - R^* (I - A)^{-1} Q^*]^{-1} d. \quad (6.38b)$$

Когда имеются только один вид движущей силы и одно значение длины скачка $b_\alpha = b$ для всех α , как, например, при электропереносе атомов в кубическом кристалле перпендикулярно плоскостям (100), выражение (6.38), в котором учтены только r исходных конфигураций дефектов, является более удобным для большинства моделей, поскольку распределение частот скачков дефекта со временем должно становиться однородным. В этом случае при расчете S для учета остальных типов скачков дефекта (т.е. не содержащихся в числе первых r -типов) потребуется только знание средней длины перемещения при скачках дефекта.

Чаще всего подобные упрощения оказываются невозможными, и приходится использовать более общее выражение (6.38b). Примерами здесь могут служить термодиффузия и эффекты, обусловленные вакансионным ветром. Так как нас интересуют количественные характеристики, к примеру эффективный заряд при электропереносе, выделим в выражении (6.38) члены, линейные по внешнему полю. Запишем последнее выражение в виде $S = S_0 + \delta S$, причем S_0 не является функцией поля и равно

$$S_0 = R^* Q_0^* [I - R^* (I - A_0)^{-1} Q_0^*]^{-1} d, \quad (6.39)$$

где матрицы A_0 и Q_0^* не зависят от поля. Тогда, если учесть влияние поля с помощью равенств $A = A_0 + \delta A$ и $Q^* = Q_0^* + \delta Q^*$,

будем иметь

$$\begin{aligned} \delta S = & R^* \delta Q^* [I - R^* (I - A_0)^{-1} Q_0^*]^{-1} d + \\ & + R^* Q_0^* \{ [I - R^* (I - A_0)^{-1} Q_0^*]^{-1} [R^* (I - A_0)^{-1} \delta Q^* + \\ & + R^* (I - A_0)^{-1} \delta A (I - A_0)^{-1} Q_0^*] [I - R^* (I - A_0)^{-1} Q_0^*]^{-1} \} d \quad (6.40a) \end{aligned}$$

или в компактной форме

$$\delta S = [\delta P' (I - P_0)^{-1} + P' (I - P_0)^{-1} \delta P (I - P_0)^{-1}] d. \quad (6.40b)$$

Так как в силу симметрии число скачков в положительном направлении из данной конфигурации равно числу скачков в отрицательном направлении, вектор S_0 не должен давать вклад в диффузионный поток. Следовательно, соотношение (6.35) может быть переписано в виде

$$v_F = I^T \delta v S_0 + I^T v_0 \delta S,$$

где δS только что определено, а $v = v_0 + \delta v$ и описывается приведенными ниже выражениями (6.43).

Величина v_π вычисляется так же, как и раньше. Напротив, чтобы рассчитать v_α и тем самым v , следует, вообще говоря, рассматривать всю траекторию дефекта от источника до конфигурации, возникающей после α -скачка, с вероятным подходом к любым другим конфигурациям, в которых возможен скачок, но не вызывая при этом самих скачков меченого атома.

Определим $T(\gamma)$ как число дефектов, которые перескакивают в единицу времени от множества узлов внешнего источника, удаленных от конфигураций, включенных в матрицу A , на один скачок. $T(\gamma)$ линейно зависит от внешнего поля и записывается как вектор-строка, состоящая из M компонент. Теперь v — вектор-строка с элементами v_α , представляющими собой частоты перехода дефектов из любых узлов внешнего источника в узлы, оказавшиеся ближайшими к меченому атому после α -скачка последнего, причем переход не вызывает скачка меченого атома. Наконец, обозначая через $Y_{\gamma\alpha}$ вероятность того, что дефект, двигаясь по траектории, начавшейся из узла γ , достигнет конфигурации, возникающей вслед за скачком α -типа, получаем:

$$v = TY, \quad (6.41)$$

где Y — $(M \times r)$ -матрица с элементами $Y_{\gamma\alpha}$. Произведение TY в общем случае не является диагональным, и недиагональные элементы в нем необходимо положить равными нулю. Если теперь H — вектор-столбец из чисел H_α , равных количествам конфигураций типа α , то $Y_{\gamma\alpha}$ будут определяться следующей формулой:

$$Y_{\gamma\alpha} = [(I - A)^{-1} H]_{\gamma\alpha},$$

где матрица A зависит от внешнего поля, как определено выше. Следовательно,

$$v_{\alpha} = [T(I - A)^{-1}H]_{\alpha\alpha}. \quad (6.42)$$

Использование матрицы A обеспечивает учет всех конфигураций, достигаемых дефектом, и исключение переходов меченого атома. Из выражения (6.42) получаем окончательное соотношение

$$v_{\alpha} = v_{\alpha 0} + \delta v_{\alpha} = [T_0(I - A_0)^{-1}H + \delta T(I - A_0)^{-1}H + \\ + T_0(I - A_0)^{-1}\delta A(I - A_0)^{-1}H]_{\alpha\alpha}, \quad (6.43)$$

последние два члена которого линейны по внешнему полю.

ПОДВИЖНОСТЬ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ ПРИ ДИВАКАНСИОННОМ МЕХАНИЗМЕ ДИФфуЗИИ

Полученные выше выражения можно применить к задаче о диффузии, протекающей по дивакансионному механизму, в условиях, когда дивакансии способны распадаться в непосредственной близости от меченого атома. При отсутствии диссоциации дивакансий остается справедливым формализм предыдущей главы.

При распаде дивакансии, соседней с меченым атомом, в гра-нецентрированной кубической решетке четыре конфигурации из числа конфигураций, в которых возможен скачок меченого атома, экранируются от источника дефектов другими конфигурациями, в которых также возможен скачок. В результате используемая здесь и в гл. 5 частота $v_{\alpha\alpha}$ обращается в нуль для упомянутых конфигураций, что приводит к ошибочным оценкам для коэффициента диффузии и подвижности меченых атомов. С другой стороны, использование частоты v_{α} , введенной в данной главе, позволяет избежать указанных трудностей. Таким образом, необходимость подхода, развитого в настоящей главе, является очевидной.

При диффузии в ГЦК решетке в направлении (100) насчитывается 18 дивакансионных конфигураций, где хотя бы одна из вакансий оказывается соседом меченого атома. Кроме указанных, существуют еще 9 конфигураций, в которых соседними с меченым атомом являются обе вакансии, но между собой они разделены по крайней мере одним скачком. В сумме это дает 27 двухвакансионных конфигураций. Наконец, если распад конфигурации совершается за счет диссоциации дивакансии таким образом, что только одна из вакансий остается соседом меченого атома, мы можем считать, что вакансия, которая являлась вторым соседом, попадает в случайное положение. Поэтому следует допустить возможность образования трех типов

моновакансионных конфигураций с меченым атомом, что в целом приводит как минимум к 30 разновидностям конфигураций, определяющим диффузию, протекающую по дивакансионному механизму (табл. 6.1).

Как и любая физическая модель, модель скачков дивакансии в конфигурации с меченым атомом примеси должна включать разумное число переменных. Пользуясь же определением частот скачков, данным в предыдущей главе, мы вынуждены были бы рассмотреть такое количество параметров, что расчет оказался бы невозможным. Поэтому упрощенная модель, применяемая ранее, для вычислений была запрограммирована. В этой модели x и y обозначают вероятности скачков вакансии, удаляющих ее от меченого атома и от соседней вакансии соответственно; z — относительное увеличение частоты перескоков дивакансии к меченому атому; ω_2 — частота обменов вакансии с меченым атомом и z_0 — относительное увеличение частоты перескоков вакансии ко всевозможным ионам, когда соседом меченого атома является либо дивакансия, либо пара вакансий. Частота скачков вакансии в последнем случае обозначается через ω_0 . Если, как было сделано при выводе соотношений (5.60) и (5.61), постулировать, что $q_i = q_i^* - \Delta H_{vi}$, то придем к системе параметров q_x , q_y , q_0 и q_2 . Следовательно, как в (5.60) и (5.61), эффективную теплоту переноса можно было бы считать функцией всех вышеупомянутых переменных. Из табл. 6.1 следует, что порядок матрицы A равен 30, а Q и R — матрицы размеров (30×26) и (26×30) соответственно. Размерность 26 легко получить из рассмотрения конфигураций 1—7, 9—11, 12—18, 20—22, 23, 24 и 25. В первых 20 конфигурациях скачки возможны только в одном направлении. Последние же три конфигурации могут приводить как к положительным, так и к отрицательным скачкам меченого атома и, следовательно, должны дважды учитываться в матрицах Q и R .

Если обозначить концентрацию вакансий в сплаве через V , то, полагая в только что описанной модели частоту ω_0 равной 1, получаем для теплоты переноса следующее выражение:

$$Q_{\text{eff}} = q_2(1 + z_0 V \alpha_1) + \frac{3x}{2 + 7x} q_x(1 + z_0 V \alpha_2) - \\ - \frac{(4 - 3x)}{2 + 7x} q_0(1 + z_0 V \alpha_3) + z_0 V \alpha_4 q_y. \quad (6.44)$$

Здесь предполагается, что вследствие достаточно низкой концентрации вакансий вклад в теплоту переноса, обусловленный второй вакансией, очень незначителен. Поэтому дивакансионная поправка пропорциональна V . Кроме того, во всех частотах скачков для двухвакансионных конфигураций, упомянутых в таблице, присутствует параметр z_0 , что также отражено в соотношении (6.44). Исходя из этого, можно ожидать, что

Классы двухвакансионных конфигураций^a

Меченый атом в положении (0, 0, 0)			
Порядковый номер класса	Вакансия 1	Вакансия 2	Число конфигураций в одном классе
1	(1, 0, 1)	(0, -1, 1)	8
2	(1, 0, 1)	(1, -1, 0)	4
3	(2, 0, 0)	(1, -1, 0)	4
4	(1, 1, 0)	(0, 2, 0)	4
5	(1, 1, 0)	(2, 2, 0)	4
6	(1, 1, 0)	(2, 1, 1)	8
7	(1, 1, 0)	(1, 2, 1)	8
8	(0, 1, 1)	(1, 2, 1)	8
9	(1, 1, 0)	(1, -1, 0)	2
10	(1, 1, 0)	(0, -1, 1)	8
11	(1, 1, 0)	—	4
11+I, I ≤ 11 — зеркальное изображение I-конфигурации			
23	(1, 1, 0)	(-1, -1, 0)	4
24	(1, 1, 0)	(-1, 0, 1)	8
25	(1, 1, 0)	(-1, 1, 0)	4
26	(0, 1, 1)	(0, -1, 1)	4
27	(0, 1, 1)	(0, -1, -1)	2
28	(0, 1, 1)	(0, 0, 2)	8
29	(0, 1, 1)	(0, 2, 2)	4
30	(0, 1, 1)	—	4

^a Stark J. P. — J. Appl. Phys., 1975, vol. 46, p. 2889.

коэффициенты α_i , $i=1-4$, будут зависеть от параметров z , x , y и, возможно, от ω_2 .

Результаты вычислений показали, что величина Q_{eff} абсолютно не зависит от параметра ω_2 . Установлено также, что во всех рассмотренных вариантах значения α_4 не превышали 0,1.

Следовательно, вклад, обусловленный теплотой переноса при разрыве дивакансий, не влияет на конечный результат. Кроме того, при $0,1 \leq y \leq 1$ значения коэффициентов α_1 , α_2 , α_3 также не превосходили 0,1, что согласуется с расчетами α_4 . Значения $\alpha_1 - \alpha_3$ становились заметными по существу лишь при $y \rightarrow 10^{-2}$ или меньших. При таких малых y вакансии почти полностью являются связанными, и диффузия меченых атомов протекает по изолированным одиночным вакансиям и дивакансиям.

В случае одиночных вакансий эффективная теплота переноса определяется выражением (5.60). Для дивакансий аналогичный результат получался, если в вычислительной программе предусматривался предельный переход $y \rightarrow 0$.

В рамках приведенной модели для коэффициента диффузии по дивакансиям (по данным Дж. Р. Маннинга) можно записать:

$$D = 16b^2 zw_2 N_{2\Gamma} f, \quad (6.45)$$

где $N_{2\Gamma}$ — концентрация дивакансий около меченого атома, а b — проекция на ось x вектора скачка в ГЦК решетке. Корректность выражения (6.45) подтверждена вычислениями, причем формула для корреляционного множителя имеет следующий вид:

$$f = \frac{F^* x}{F^* x + z_0 zw_2/w_0}, \quad (6.46)$$

где

$$F^* = \frac{1,09 + 0,99x}{1,00 + 0,60x}. \quad (6.47)$$

Рассчитаем коэффициент диффузии с помощью (6.15). Корреляционный множитель можно получить, разделив соотношение (6.15) на такое же выражение, но предварительно приравняв P_* нулю в некоторых сомножителях знаменателя последнего. Следовательно, можно записать:

$$f = \frac{1^T \nu P' (I - P_*)^{-1} B (I + P_*) (I - P_*)^{-1} B \cdot 1}{1^T \nu P' (I - P_*)^{-1} B^2 \cdot 1}, \quad (6.48)$$

что справедливо для произвольного механизма диффузии даже при наличии множества длин скачков. Поскольку последнее выражение является общим, его, разумеется, можно применять при рассмотрении диссоциации дивакансий.

Кроме того, можно получить явный вид выражения для теплоты переноса при диффузии по дивакансиям. Проведенные с помощью программы расчеты показывают, что

$$Q_{\text{eff}} = q_2 + q_x \left\{ \frac{8,86x - 1,00}{8,82x + 2,91} \right\} + q_0 \left\{ \frac{1,50x - 1,00}{1,36x + 0,36} \right\}. \quad (6.49)$$

Матричные выражения, полученные в настоящей главе, являются наиболее общими и применимы, поэтому, к исследованию любых механизмов диффузии. Соотношения же, выведенные в гл. 3—5, имеют более простой вид и соответствуют различным частным случаям, когда те или иные свойства симметрии кристаллической решетки позволяют уменьшить число классов конфигураций. Симметрия должна максимально использоваться, поскольку уменьшение размера матриц оказывается исключительно выгодным при вычислениях.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ НА ПОДВИЖНОСТЬ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ РАСТВОРИТЕЛЯ

Чтобы исследовать механизм влияния примеси на движение меченого атома растворителя, будем использовать то же множество типов конфигураций, которое рассматривалось в предыдущей главе при изучении термодиффузии примесных пар. Тогда для ГЦК решетки мы можем взять в качестве исходной совокупность конфигураций, представленных в табл. 5.9. Здесь, однако, меченым мы считаем атом растворителя и работаем с

Таблица 6.2

*Некоторые из ненулевых матричных элементов для задачи о влиянии примеси на подвижность меченых атомов растворителя**

$A(i, j)$	
$A(1, 41) = w_4/B1$	$\delta A(1, 41) = w_4(q_4 + D1/B1)/B1$
$A(22, 20) = w_4/B1$	$\delta A(22, 20) = -\delta A(1, 41)$
$A(1, 39) = w_4/B1$	$\delta A(1, 39) = w_4(q_4 + D1/B1)/B1$
$A(22, 18) = w_4/B1$	$\delta A(22, 18) = -\delta A(1, 39)$
$A(1, 3) = w_0/B1$	$\delta A(1, 3) = w_0 D1/B1^2$
$A(22, 24) = w_0/B1$	$\delta A(22, 24) = -\delta A(1, 3)$
$A(2, 40) = w_0/B2$	$\delta A(2, 40) = w_0(q_0 + D2/B2)/B2$
$A(23, 19) = w_0/B2$	$\delta A(23, 19) = -\delta A(2, 40)$
$A(2, 3) = w_0/B2$	$\delta A(2, 3) = w_0 D2/B2^2$
$A(23, 24) = w_0/B2$	$\delta A(23, 24) = -\delta A(2, 3)$
$A(3, 1) = 2w_0/B3$	$\delta A(3, 1) = 2w_0 D3/B3^2$
$A(24, 22) = 2w_0/B3$	$\delta A(24, 22) = -\delta A(3, 1)$
$A(3, 2) = 2w_0/B3$	$\delta A(3, 2) = 2w_0 D3/B3^2$
$A(24, 23) = 2w_0/B3$	$\delta A(24, 23) = -\delta A(3, 2)$
$Q(\beta)$	
$Q_0(1, 1) = 4w_4/B1$	$\delta Q(1, 1) = 4w_4(q_4 + D1/B1)/B1$
$Q_0(2, 2) = 4w_4/B2$	$\delta Q(2, 2) = 4w_4(q_4 + D2/B2)/B2$
$Q_0(3, 3) = 8w_4/B3$	$\delta Q(3, 3) = 8w_4(q_4 + D3/B3)/B3$
$R(i, j)$	
$R(1, 25) = \frac{1}{4}$	$R(2, 26) = \frac{1}{4}$
$R(3, 27) = \frac{1}{8}$	$R(4, 22) = \frac{1}{4}$

*B1 = $4w_4 + 8w_0$

D1 = $4(q_0w_0 - q_4w_4)$

B2 = $w_4 + 11w_0$

D2 = $q_0w_0 - q_4w_4$

B3 = $2w_4 + 10w_0$

D3 = $2(q_0w_0 + q_4w_4)$

частотами вакансионных скачков ω_i , $i=0, \dots, 4$, определенными в гл. 3 и 4.

Таблица 5.9 дает 21 конфигурацию, в которой примесь, вакансия и меченый атом являются ближайшими соседями друг друга. Из них в 12 конфигурациях возможен скачок меченого атома с ненулевой проекцией на ось X . Чтобы воспользоваться формализмом данной главы, необходимо рассмотреть дополнительно 21 тип конфигураций, зеркально-отраженных относительно упомянутых выше. Кроме того, в 6 конфигурациях меченый атом, примесь и вакансия находятся в плоскости, перпендикулярной оси X , и возможны 3 конфигурации, в которых примесь не учитывается. Последние три типа конфигураций соответствуют случаям, когда слева, справа и в той же X -плоскости, что и меченый атом, расположен меченый атом растворителя. В целом это дает $21+21+6+3=51$ тип конфигураций. Из табл. 5.9 видно, что имеется 12 типов конфигураций, в которых меченый атом может совершить скачок с положительной проекцией $+b$ на ось X . Зеркальное отражение этих 12 конфигураций дает скачки с отрицательными проекциями $-b$ на ось X . Существуют также две конфигурации, в которых учитываются только вакансии и меченый атом. Одна из этих конфигураций приводит к скачку меченого атома с положительной проекцией $(+b)$ на ось X , а другая к скачку с отрицательной проекцией $(-b)$. Таким образом, при решении данной задачи оказывается необходимым учитывать $12+12+1+1=26$ типов конфигураций, в которых возможен скачок меченого атома.

В табл. 6.2 даны выражения для вероятностей скачков. Из приведенных выражений видно, что эффективная теплота пе-

Таблица 6.3

Результаты расчетов для задачи о влиянии примеси на подвижность меченых атомов растворителя

ω_3/ω_1	$\omega_4/\omega_3 = 1$				
	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4
0,01	-12,85	12,62	-6,25	0,44	0,58
0,10	-2,55	1,62	-0,49	0,42	0,57
1,00	-0,91	0,26	-0,00	0,28	0,44
10,00	-0,55	0,03	0,00	0,21	0,37
100,00	-0,50	0,00	0,00	0,19	0,36

ω_4/ω_1	$\omega_3/\omega_4 = 1$				
	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4
0,01	-0,15	0,01	0,00	0,12	0,00
0,10	-0,22	0,03	0,00	0,13	0,05
10,00	-6,31	1,85	-0,27	1,13	2,79
100,00	-38,40	10,98	-2,67	5,34	16,11

переноса при термодиффузии $Q_e = kT\mu/D$ является функцией отношений частот ω_4/ω_0 , ω_2/ω_1 и ω_3/ω_1 . Кроме того, при отсутствии примеси ожидается (см. гл. 4), что $Q_e = q_0/f_0$, где в настоящем приближении $f_0 = 9/11$. Следовательно, можно предположить, что формула для теплоты переноса будет иметь вид:

$$Q_e = q_0/f_0 + C \sum_{i=0}^4 q_i \alpha_i (\omega_4/\omega_0, \omega_2/\omega_1, \omega_3/\omega_1), \quad (6.50)$$

где C — концентрация примеси, выраженная в атомных долях. Второй член в (6.50) отражает влияние примеси на поведение меченых атомов растворителя. Численные расчеты показали, что последнее выражение может быть упрощено, а именно, коэффициенты α_i оказываются не зависящими от отношения ω_2/ω_1 . Тогда $\alpha_i = \alpha_i(\omega_4/\omega_0, \omega_3/\omega_1)$. Значения коэффициентов α_i в (6.50) представлены в табл. 6.3.

ЗАМЕДЛЕНИЕ И УСКОРЕНИЕ ДИФфуЗИИ ПРИМЕСЕЙ
В РАСТВОРАХ ЗАМЕЩЕНИЯ

ДИФфуЗИЯ ПО ДИСЛОКАЦИЯМ И ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

В настоящее время установлено, что в областях с нарушенной кристаллической структурой, таких как дислокации и границы зерен, скорость диффузии может оказаться гораздо выше, чем в идеальной решетке. Однако из-за малой объемной доли этих дефектов в кристалле их влияние на процесс диффузии экспериментально обнаруживается лишь в ограниченном температурном диапазоне. Это и будет продемонстрировано в данной главе.

Имеются серьезные основания полагать, что вакансионный механизм диффузии примесей в растворах замещения сохраняется даже для дислокаций и границ зерен. Главными факторами, контролирующими кинетику диффузии в данном случае, являются концентрация вакансий, установившаяся вблизи примесных атомов на границе зерна или дислокации, и частота скачков примеси в вакансию. Что касается корреляционного множителя, для него требуется специальный анализ.

Если рассматривать дислокацию или границу зерна как область с плотностью атомов меньшей, чем в решетке, то уместно предположить, что энергия связи вакансий с дефектом положительна. Это означает, что вблизи примесного атома концентрация вакансий в зоне дефекта существенно выше, чем в «хорошей» решетке. Пропорционально растет и коэффициент диффузии примеси. Кроме того, снижение плотности атомов должно проявляться и в значительном увеличении частоты скачков примеси в вакансию, которое, если не учитывать корреляционного множителя, также ведет к соответствующему росту коэффициента диффузии. Предыдущее рассмотрение показывает, что увеличение частоты обменов примеси с вакансией пропорционально понижает значение корреляционного множителя. Тем не менее вследствие высокой концентрации вакансий вблизи примеси и возросшей частоты скачков следует ожидать заметного увеличения коэффициента диффузии примесных атомов во всей зоне влияния дислокации или границы зерна.

В простейшей диффузионной модели границу зерна рассматривают как тонкую пластину шириной 2δ с коэффициентом диффузии D_δ , который может на несколько порядков превы-

шать коэффициент диффузии примеси в основной решетке. Впервые эта модель была предложена Фишером [1] для объяснения аномальной диффузии примеси в поликристаллических образцах. Поскольку в модели Фишера образец состоит из двух областей с разными коэффициентами диффузии — основной решетки и границы зерна — необходимо внести соответствующие изменения во второй закон Фика, так как решения, приведенные в гл. I, здесь неприменимы. Чтобы описать структурную неоднородность, следует найти другие решения, удовлетворяющие как уравнениям в соответствующих областях с различными коэффициентами диффузии, так и подходящим граничным условиям. Условия, представляемые здесь, характеризуют идеализированную модель, предназначенную для определения коэффициентов диффузии как в случае дислокаций, так и для границ зерен.

Наиболее простая экспериментальная методика заключается в реализации диффузии из постоянного источника или тонкого слоя, нанесенного на поверхность образца (плоскость $y=0$). Дефект — одиночная дислокация или граница зерна — направлен параллельно оси Y . Граница зерна считается симметричной относительно плоскости $x=0$. Вещество может быстро распространиться в глубь границы с полушириной δ и коэффициентом диффузии D_b , а затем уходить в направлении оси X из границы в объем зерна, характеризующийся коэффициентом диффузии D_L . Поверхности, отделяющие область границы от зерен, отождествляются с плоскостями $x=\pm\delta$.

В математическом смысле задача сводится к решению уравнения диффузии

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = D_b \nabla^2 C_b \quad (7.1)$$

в области $x < \delta$; здесь C_b — концентрация меченых атомов, диффундирующих в глубь границы. В области $x > \delta$ диффузия описывается уравнением

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \nabla^2 C. \quad (7.2)$$

Граничные условия

$$C(\delta) = C_b(\delta)$$

и

$$D_L \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=\delta} = D_b \frac{\partial C_b}{\partial x} \Big|_{x=\delta} \quad (7.3)$$

обеспечивают непрерывность концентрации и диффузионного потока на поверхности раздела. Начальные условия задаются в плоскости $y=0$. Попытки получить точное аналитическое решение этой задачи приводят к непреодолимым затруднениям.

Ситуация значительно упрощается, если учесть, что ширина

границы δ очень мала (порядка нескольких ангстрем) и $D_b/D_L \gg 1$. Во-первых, в таком случае из соотношения (7.3) при $x=\delta$ следует, что

$$\frac{\partial C_b}{\partial x} \ll \frac{\partial C_L}{\partial x}.$$

Во-вторых, поскольку граница симметрична относительно плоскости $x=0$, то $\partial C_b/\partial x=0$ при $x=0$. Последние два условия наводят на мысль о представлении C_b в виде ряда по степеням x . Тогда, пренебрегая в разложении членами более высокого порядка, получаем [2]:

$$C_b(x, y, t) = C_{b0}(y, t) + \frac{x^2}{2} C_{b2}(y, t). \quad (7.4)$$

Подставляя (7.4) в (7.1) и (7.3), при $x=\delta$ находим:

$$\begin{aligned} D_b \left(\frac{\partial^2 C_{b0}}{\partial y^2} + C_{b2} \right) &= \frac{\partial C_{b0}}{\partial t}; \\ C_{b0} &= C; \\ \delta \frac{D_b}{D_L} C_{b2} &= \frac{\partial C}{\partial x}, \end{aligned} \quad (7.5)$$

где члены порядка δ^2 отброшены. Эта система равенств может быть сгруппирована в одно граничное условие, которому при $x=\delta$ должно удовлетворять решение уравнения (7.2). Комбинируя последнее с системой (7.5), выводим, что при $x=\delta$

$$D_b \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{D_L}{\delta} \frac{\partial C}{\partial x} = (\Delta - 1) \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (7.6)$$

где $\Delta = D_b/D_L$.

Следовательно, математическая задача диффузии сводится в данном случае к решению уравнения (7.2) с начальным или граничным условием при $y=0$ и с условием (7.6), которое отражает наличие границы зерна. Уиппл [3] решает эту задачу с помощью преобразования Фурье—Лапласа при граничном условии $C(x, y=0, t)=1$. Полагая

$$\xi = (x - \delta)/\sqrt{D_L t}, \quad \eta = y/\sqrt{D_L t}, \quad \alpha = \delta/\sqrt{D_L t} \text{ и } \beta = (\Delta - 1)\alpha,$$

он получает выражение, пригодное для численного анализа:

$$\begin{aligned} C &= \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) + \frac{\eta}{2\sqrt{\pi}} \int_1^{\Delta} \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \times \\ &\times \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}} \left(\xi + \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right]. \end{aligned} \quad (7.7)$$

При фиксированном значении концентрации выражение (7.7) определяет изоконцентрационные контуры, примеры которых показаны на рис. 7.1. Пунктирная линия на рисунке соот-

ветствует предельному случаю $\Delta \rightarrow 1$, когда коэффициенты диффузии в обеих областях равны, и пограничная диффузия не имеет места. Уиппл дает также асимптотическую формулу для C при малых значениях ξ :

$$C = \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) + [1,159/(\eta\beta^{-1/2})^{2/3}] \exp\{-0,473(\eta\beta^{-1/2})^{4/3} + 0,396[(\eta\beta^{-1/2})^{2/3}/\beta](1 - \beta\xi) + o[\beta^{-2}(1 - \beta\xi)^2]\}, \quad (7.8)$$

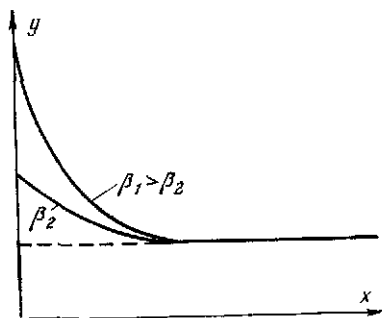


Рис. 7.1. Изоконцентрационные кривые при диффузии по границам зерен.

которая справедлива в непосредственной близости от границы зерна и поэтому отражает дополнительный приток вещества в образец за счет распространения вдоль последней. Выражение (7.8) приводит к наилучшим результатам при определении коэффициента пограничной диффузии с помощью метода автордиографии. Если же используется метод послойного анализа, предпочтительнее применять решение, найденное Суцуокой [4] для модели тонкой пленки.

Систему соотношений, аналогичную полученной выше для «пластинчатой» модели границы, можно вывести и для ускоренной диффузии вдоль дислокационной «трубки», ось которой совпадает с осью Y . В этом случае распределение концентрации удовлетворяет следующему дифференциальному уравнению [5]:

$$D_L \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (7.9)$$

Поверхность, разделяющая трубку и основной объем, является цилиндром с радиусом $r=a$. Потребовав выполнения на этой поверхности граничного условия, аналогичного (7.6), получим, что при $r=a$

$$D_p \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \left(\frac{D_p - 2D_L}{a} \right) \frac{\partial C}{\partial r} = \left(\frac{D_p}{D_L} - 1 \right) \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (7.10)$$

где D_p — коэффициент диффузии внутри дислокации. Положив концентрацию на границе $y=0$ равной постоянному значению $C=1$, Старк [5] нашел приближенное решение задачи (7.9) — (7.10):

$$C \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{K_0 \left[\frac{\beta\eta\xi}{2(1+\beta^2)} \right] (1 + \beta^2) \exp\{-\beta^2 \eta^2/4(1 + \beta^2)\}}{\beta\eta K_0 \left[\frac{\beta\eta a}{2(1 + \beta^2)} \right]}, \quad (7.11)$$

где

$$\xi = \frac{r}{\sqrt{D_L t}}, \quad \eta = \frac{y}{\sqrt{D_L t}}, \quad \alpha = \frac{a}{\sqrt{D_L t}},$$

а β определяется соотношением

$$\beta^2 = \frac{K_2 [\beta \eta \alpha / 2 (1 + \beta^2)]}{(D_p / D_L - 1) K_0 [\beta \eta \alpha / 2 (1 + \beta^2)]}, \quad (7.12)$$

где K_0 и K_2 — модифицированные функции Бесселя.

Наличие неоднородности независимо от того, с каким из двух рассмотренных здесь типов структурных дефектов она связана, значительно усложняет вид решения уравнения диффузии. Тем не менее найденные решения оказываются полезными при анализе экспериментальных данных с целью определения скорости диффузии по границам зерен и дислокациям.

Хотя из выражений (7.7), (7.8) и (7.11) этого и не видно, массоперенос вдоль границы зерна или дислокации по существу определяется параметром $\bar{P} = \delta D_b$, что следует из приближенного решения задачи о диффузии по границам зерен, полученного Фишером [6]:

$$C(x, y, t) = C_0 \exp \left\{ \frac{-y \sqrt{2}}{(\pi D_L t)^{1/4} (\delta D_b / D_L)^{1/2}} \right\} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_L t}} \right). \quad (7.13)$$

Выполненные с помощью выражения (7.13) расчеты по результатам эксперимента не обладают достаточной точностью и могут привести к неверным заключениям. Однако решение Фишера указывает на критериальный характер параметра $\bar{P} = \delta D_b$. В сущности решение Фишера является корректным для больших отношений $\delta D_b / D_L$, что и соблюдалось для большинства ранних экспериментов по определению D_b .

Ряд интересных экспериментальных работ по граничной диффузии был посвящен исследованию связи между свойствами границ зерен и их структурой. Малоугловые границы наклона принято считать состоящими из дислокаций, а измерение диффузионных параметров дает средство для экспериментальной проверки этого предположения. Первым достижением в этой области явилась работа Тернбалла и Хоффмана [7], которые выращивали бикристаллы с симметричной границей наклона с разориентациями в интервале углов $9^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$; здесь θ — угол между прилежащими плоскостями (100) в смежных монокристаллах. В таком бикристалле граница состоит из дислокаций с вектором Бюргерса $b[100]$; плотность дислокаций зависит от угла θ . Если размер элементарной ячейки равен b , то граница может быть представлена в виде множества параллельных дислокационных линий, отстоящих друг от друга на d , где d связано с b соотношением $b = 2d \sin(\theta/2)$. Тернбалл и

Хоффман предположили, что область ускоренной граничной диффузии содержится целиком внутри дислокаций. Тогда, поскольку расстояние между соседними линиями зависит от угла θ , от этого же угла должен зависеть и структурный множитель δ в параметре граничной диффузии $\bar{P} = \delta D_b$ в модели Фишера. В то же время на коэффициент диффузии D_p вдоль каждой отдельной дислокации изменение угла θ не влияет. Таким образом, по Тернбаллу и Хоффману выражение для параметра диффузии записывается в виде

$$\bar{P} = D_b \delta(\theta) = D_p \frac{h^2}{d} = \frac{2h^2 D_p}{b} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (7.14)$$

где h^2 — площадь поперечного сечения дислокационной трубки, а d — расстояние между дислокациями в известной модели Бюргерса* для малоугловой границы наклона. Поэтому указанные авторы определяли $\bar{P}$ для самодиффузии вдоль границ зерен в серебре при значениях θ в интервале между 9 и 28°, используя решение Фишера. По результатам измерений могли быть построены графики зависимости $\ln \bar{P}$ от $1/T$, которые должны были представлять собой однопараметрическое (с параметром θ) семейство прямых линий. Действительно, для значений θ , равных 9, 13 и 16°, из эксперимента были получены три параллельных прямых. При $\theta = 20^\circ$ тангенс угла наклона прямой $\ln \bar{P} = f(1/T)$ принимал другое значение, что указывало на изменение энергии активации. В самом деле, если предположить, что единственным параметром, входящим в $\bar{P}$ и связанным с активационным процессом, является $D_p = D_{p0} \cdot e^{-Q/kT}$, то при малых θ из выражения (7.14) имеем:

$$\ln \bar{P} \sim -Q/k_B T. \quad (7.15)$$

Таким образом, величина Q имела смысл энергии активации самодиффузии по дислокационным трубкам с вектором Бюргерса b [100] в серебре. Аптгроу и Синнотт выполнили аналогичные исследования самодиффузии по дислокациям с вектором Бюргерса b [100] в никеле. Результаты этих авторов приведены в табл. 7.1, в которую также включены полученные Кэномом и Старком данные измерений диффузии по границам зерен в никеле с дислокациями с вектором Бюргерса $b/2$ [110]. С целью сравнения там же приведены данные Вюттига и Бирнбаума, а также Волина, Ли и Баллуффи по диффузии вдоль изолированных дислокаций. Первые из указанных авторов измеряли диффузию через тонкие пластинки деформированного кристалла, а вторые исследовали «залечивание» пор, обусловленное диффузионными потоками вдоль дислокаций.

* Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962. — Прим. пер.

Энергия активации при самодиффузии по дислокациям

Элемент	Энергия активации диффузии по дислокациям/ в решетке, эВ	Вектор Бюргерса
Ag	0,74/1,93	b [100] ^a
Ni (с краевыми дислокациями)	1,76/2,95	$b/2$ [100] ^b
Ni (с винтовыми дислокациями)	1,95/2,95	$b/2$ [110] ^b
Ni	1,08/2,95	b [100] ^c
Ni	1,6/2,95	$b/2$ [110] ^г
Al	0,85/1,26	$b/2$ [110] ^d

^a Turnbull D., Hoffman R. — Acta Met., 1954, vol. 2, p. 419.^b Canon R. F., Stark J. P. — J. Appl. Phys., 1969, vol. 40, p. 4361.^c Uphogrove W. R., Sinnott M. J. — Trans. ASM, 1958, vol. 50, p. 1031.^г Wätzig M., Birnbaum H. K. — Phys. Rev., 1966, vol. 147, p. 495.^d Volin T., Lie K., Balluffi R. — Acta Met., 1971, vol. 19, p. 263.

Эти результаты показывают, что энергия активации чувствительна к величине вектора Бюргерса. Кэнону и Старку удалось объяснить различие между результатами Аптгроу и Синнотта и их собственными. Действительно, указанную разницу в величинах энергии активации для никеля легко понять, если учесть, что энергия связи вакансий с дислокацией зависит от квадрата вектора Бюргерса.

Приведенное доказательство преимущественной роли вакансий при диффузии по дислокациям не является достаточно основательным. Тем не менее предположение о вакансионном механизме согласуется с измерениями коэффициентов диффузии и энергий активации и должно приводить к появлению корреляционного множителя в коэффициенте диффузии. Подобная возможность экспериментально и теоретически была обоснована в рассматриваемой ниже модели Робинсона и Петерсона [8].

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ МНОЖИТЕЛЬ ПРИ САМОДИФфуЗИИ ПО ДИСЛОКАЦИЯМ В ЧИСТОМ МЕТАЛЛЕ

Робинсон и Петерсон [8] рассматривали в ГЦК кристалле дислокацию с вектором Бюргерса b [100], в ядре которой находится меченый атом. Направление диффузии (ось X) параллельно направлению $\langle 100 \rangle$ и линии дислокации. Они рассмотрели узлы, окружающие меченый атом, в которых возможно появление вакансий (рис. 7.2), и выделили три группы таких узлов. В группу I входят узлы в ядре дислокации, группа II состоит из ближайших соседей узлов группы I в упруго деформированной области вокруг ядра (те и другие узлы показаны

ны на рис 7.2), а группа III включает вторых ближайших соседей меченого атома. Робинсон и Петерсон построили (12×12) -матрицу случайных блужданий вакансии для каждого из 12 соседей меченого атома, который находится в определенном узле группы I, причем все вакантные узлы включены в группу II.

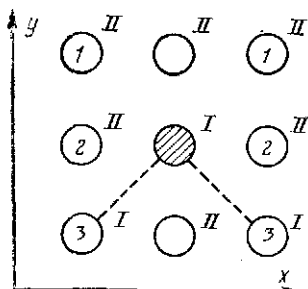


Рис. 7.2. Проекция узлов решетки на плоскость (100) перпендикулярную оси дислокации.

Ядро дислокации отмечено пунктиром, заштрихованный кружок соответствует положению меченого атома.

Частоты скачков, которые они использовали в своей модели, указаны в табл. 7.2. Мы хотим разработать аналогичную модель, чтобы, используя симметрию решетки кристалла, уменьшить размерность матрицы случайных блужданий.

С этой целью заметим, что меченый атом (центральный на рис. 7.2) расположен в плоскости (100), которая является плоскостью симметрии. Следовательно, при расчете f в матрицу A должны быть включены только четыре положения вакансии справа от атома, помечаемые цифрами 1, 2 и 3. Таким образом, мы непосредственно рассчитаем $P_{\alpha\beta}^a - P_{\alpha\beta}^b$ по формуле (5.29). Это становится возможным, поскольку те вакансионные

траектории, которые достигают плоскости меченого атома, дают одинаковый вклад в всроятности антипараллельного и параллельного скачков. Упомянутые четыре положения вакансии справа от меченого атома могут быть распределены по трем

Таблица 7.2

Частоты обменов вакансии — дислокация [9]

Группа начальных положений вакансии	Группа конечных положений вакансии	Частота
I	I	W_1^1
I	II	W_2^1
II	I	W_2^2
I	III	K^1
II	III	K
II	II	W_3

классам. На рис. 7.2 положения, входящие в эти классы, обозначены цифрами 1, 2 и 3. Отметим, что класс 2 включает в себя два положения, зеркально-симметричные относительно z -плоскости, проходящей через меченый атом (см. [9]).

Корреляционный множитель рассчитывается при помощи

следующих соотношений:

$$\hat{f}_* = 1 + 2P_2(I - P_2)^{-1} 1 = 1 - 2T(I + T)^{-1} 1; \quad (5.11)$$

$$\hat{f} = \underline{C} \hat{f}_*; \quad (5.12)$$

$$T = -P_2 = P_{\alpha\beta}^a - P_{\alpha\beta}^{\parallel} = Q(\beta)(I - A)^{-1} R(\alpha^I). \quad (5.29)$$

Здесь 1 — вектор-столбец, состоящий из единиц, $\underline{C}$ — вектор-строка, а $\hat{f}_*$ — вектор, компонентами которого являются частичные корреляционные множители.

Удобно ввести в рассмотрение следующие комбинации частот скачков:

$$\begin{aligned} d_1 &= 2W_2 + 6W_3 + 4K; \\ d_2 &= 3W_2 + 5W_3 + 4K; \\ d_3 &= 2W_1 + 6W_2^1 + 4K^1; \\ \delta_1 &= \frac{W_3}{W_2}; \\ \delta_2 &= \frac{K}{W_2}; \\ \delta_3 &= \frac{W_2^1}{W_1}; \\ \delta_4 &= \frac{K^1}{W_1^1}; \\ \delta_5 &= \frac{W_1}{W_2}, \end{aligned} \quad (7.16)$$

где последние пять отношений были определены в модели Робинсона и Петерсона.

В принятых обозначениях интересующие нас матрицы запишутся в виде

$$A = \begin{bmatrix} 0 & \frac{2W_2}{d_2} & 0 \\ \frac{W_3}{d_1} & 0 & \frac{W_2^1}{d_3} \\ 0 & \frac{2W_2}{d_2} & 0 \end{bmatrix}; \quad (7.17)$$

$$\underline{C} = \left(\frac{I_{II}}{3 + \delta_5}, \frac{2I_{II}}{3 + \delta_5}, \frac{\delta_5 I_I}{3 + \delta_5} \right),$$

где I_I и I_{II} — концентрации вакансий, принадлежащих к группам I и II соответственно. Можно также расположить компоненты векторов Q и R в матричном порядке, так что для тран-

понированной матрицы T будем иметь:

$$T^T = Q(I - A)^{-1}R, \quad (7.18)$$

где

$$Q = \begin{bmatrix} \frac{W_2}{d_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2W_2}{d_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{W_1}{d_3} \end{bmatrix}; \quad (7.19)$$

$$R = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Поскольку T и A имеют одинаковый размер (3×3), представленная выше матричная запись T является очень удобной. Мы можем воспользоваться ею для дальнейших вычислений. Имеем:

$$\underline{f} = 1 - 2T(I + T)^{-1};$$

$$T^T = Q(I - A)^{-1}R;$$

$$T = R^T(I - A^T)^{-1}Q^T = R(I - A^T)^{-1}Q,$$

так как матрицы R и Q симметричны.

Для расчета $\underline{f}$ нам необходимо знать вид функции $T(I + T)^{-1}$. Попробуем вычислить ее непосредственно:

$$\begin{aligned} T(I + T)^{-1} &= R(I - A^T)^{-1}Q[I + R(I - A^T)^{-1}Q]^{-1} = \\ &= \{[I + R(I - A^T)^{-1}Q]^{-1}Q^{-1}(I - A^T)^{-1}R^{-1}\}^{-1} = \\ &= \{Q^{-1}R^{-1} - Q^{-1}A^TR^{-1} + I\}^{-1} = \{Q^{-1}(I - A^T + QR)R^{-1}\}^{-1} = \\ &= R(I - A^T + QR)^{-1}Q = R(I - A_4)^{-1}Q, \end{aligned} \quad (7.20)$$

при условии:

$$A_4 = A^T - QR. \quad (7.21)$$

Следовательно, мы можем записать выражение для корреляционного множителя, в которое будет входить матрица A_4 :

$$\underline{f} = 1 - \underline{C}R(I - A_4)^{-1}Q \cdot \underline{1}, \quad (7.22)$$

где

$$\underline{C} = \frac{1}{3\delta_3 + 1}(\delta_3, 2\delta_3, 1)$$

следует из выражения для средней частоты скачков

$$\langle W \rangle = 3W_2 I_{II} + W_1 I_I$$

и соотношений (7.16): здесь через I_i обозначена концентрация вакансий в группе i . Таким образом, если положить $I_I=1$, то согласно определению частот, данному в табл. 7.2, и соотношениям (7.16) $I_{II}=\delta_3\delta_5$. Отсюда легко получить значения C_α . Кроме того,

$$Q = \begin{bmatrix} 1 \\ z \\ 2 \\ Q_0 \\ 1 \\ u \end{bmatrix}; \quad (7.23)$$

$$A_4 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ y & z & \\ \frac{2}{x} & 1 & \frac{2}{Q_0} \\ \frac{1}{u} & 1 & 0 \\ w & & \end{bmatrix},$$

где

$$Q_0 = 3 + 5\delta_1 + 4\delta_2;$$

$$u = 2 + 6\delta_3 + 4\delta_4;$$

$$w = 6 + \frac{2}{\delta_3} + \frac{4\delta_4}{\delta_3};$$

$$x = 5 + \frac{3}{\delta_1} + \frac{4\delta_2}{\delta_1};$$

$$y = 6 + \frac{2}{\delta_1} + \frac{4\delta_2}{\delta_1}$$

и

$$z = 2 + 6\delta_1 + 4\delta_2.$$

Отношения частот скачков могут быть выражены через энергии связи вакансий с дислокацией:

$$\frac{W_i}{W_j} = \delta_k = \exp - \frac{(\Delta E_i - \Delta E_j)}{kT}, \quad (7.24)$$

где принято, что частоты колебаний ν_i и ν_j , входящие в предэкспоненциальные множители, одинаковы. Мы можем построить модель при заданной энергии активации для скачков из узлов группы I в узлы группы II, между узлами группы II и т. д. в случае связи вакансии с дислокацией, что даст нам возможность рассчитать корреляционный множитель в зависимости от степени этой связи. Так, например, если нет дислокации, то $\delta_i=1$, и расчет по выражениям (7.22) и (7.23) приводит, как и следо-

вало ожидать, к значению $f=9/11$. С другой стороны, если положить $W_1=1$, $W_2^1=0$, $W_2=\infty$, $K^1=0$ и $W_3=1$, то все δ_i оказываются равными нулю, и $f=1/3$, что не совпадает с наилучшим результатом $f=0$.

Единственная возникающая здесь проблема заключается в трудности расчета $R(\alpha)$ для скачков из узлов классов 1 и 2. В самом деле, в $R(\alpha)$ включаются конфигурации, образующиеся после скачка типа α . При любом типе скачков из указанных классов вакансии переходит в узел группы I, а меченый атом — в узел группы II. Однако в условиях принятого выше разделения по группам меченый атом может находиться только в узлах группы I. Разрешить это противоречие можно, соответствующим образом расширив матрицу A .

Отнесем к классу 4 положение, занимаемое вакансией после скачка типа 1, к классу 5 — положение вакансии после скачка типа 2, и, наконец, к классу 6 — положение вакансии после скачка из класса 3, причем класс 6 является зеркальным отражением класса 3. С учетом новых определений выражение для средней частоты скачков принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}\langle W \rangle &= W_2 I_{II} + 2W_2 I_{II} + W_1 I_I + W_2^1 I_I + 2W_2^1 I_I + W_1 I_I = \\ &= 3W_2 \delta_3 \delta_5 + 2W_1 + 3W_2^1,\end{aligned}$$

отсюда для вектора $\underline{C}$ получаем:

$$\underline{C} = \frac{1}{6\delta_3 + 2} (\delta_3, 2\delta_3, 1, \delta_3, 2\delta_3, 1). \quad (7.25)$$

Матрица R в этом случае имеет вид:

$$R = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (7.26)$$

а матрица Q

$$Q = \begin{pmatrix} \frac{1}{z} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{Q_0} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{u} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\delta_3}{u} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2\delta_3}{u} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{u} \end{pmatrix}. \quad (7.27)$$

Комбинируя (7.26) и (7.27) с прежней матрицей A , записанной как подматрица новой (6×6) -матрицы, находим:

$$I - A_4 = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{y} & 0 & \frac{1}{z} & 0 & 0 \\ -\frac{2}{x} & 1 & -\frac{2}{Q_0} & 0 & \frac{1}{Q_0} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{w} & 1 & 0 & 0 & \frac{1}{u} \\ \frac{\delta_3}{u} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\delta_3}{u} & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{u} & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (7.28)$$

Выражения (7.25) — (7.28) могут использоваться для расчетов с помощью ЭВМ, тогда как рассмотренная выше модель с матрицей A третьего порядка представляет интерес с точки зрения вычислений вручную. Корреляционный множитель определяется по формуле (7.22).

Проведенный дополнительный анализ вносит изменения в температурную зависимость корреляционного множителя, но не улучшает его нижнего предела $f=1/3$. Причина отличия нижнего предела от нуля заключается в том, что даже если вакансия связана с ядром, в промежутках между скачками меченого атома существует достаточная вероятность попадания ее в случайное положение за счет миграции вне конфигураций, включенных в матрицу A . Чтобы учесть эту возможность, определим F как вероятность отрыва вакансии от дислокации, прежде чем вакансия, перемещаясь вдоль ядра, возвратится в узлы классов 3 или 6. Тогда коэффициент U , используемый при расчете матрицы A_4 , переписывается в виде $U=2F+6\delta_3+4\delta_4$.

Если теперь положить $F=1$ при $\delta_i=1$ и $F=1/2$ при $\delta_i=0$ ($i=1, \dots, 5$), то мы получим правильный диапазон изменения корреляционного множителя. Полного представления о коэффициенте F можно достичь только при условии учета максимально возможного числа конфигураций вакансии — меченый атом. Тем не менее выражение $F=0,5+0,5\delta_3$ дает верные крайние значения для величины F . Эта формула выражает зависимость энергии связи вакансии с ядром дислокации от температуры. Используя приведенное выражение для F и $\delta_i=\exp(-E_i/kT)$, мы провели расчеты корреляционного множителя с помощью выражений (7.22) и (7.25) — (7.28). Результаты вычислений представлены в табл. 7.3.

Используя изотропный эффект в серебре, Робинсон и Петерсон [8] измерили произведение $f\Delta K'$, где $\Delta K'$ — доля кинетической энергии, которой диффундирующий меченый атом обладает в перевальном положении, и обнаружили, что в диапазоне от

Таблица 7.3

Значения корреляционного множителя, вычисленные с учетом энергии активации для однократного и двукратного скачков [9]

Т, К	$E_s=E_i=3000^a$, кал/моль	$E_i=3000^b$, кал/моль	$E_s=E_i=2500^a$, кал/моль	$E_i=2500^b$, кал/моль
500	0,29	0,25	0,41	0,35
550	0,35	0,30	0,47	0,41
600	0,41	0,35	0,52	0,45
650	0,46	0,40	0,56	0,49
700	0,50	0,44	0,59	0,53
750	0,54	0,48	0,62	0,56
800	0,57	0,51	0,65	0,58
850	0,60	0,53	0,67	0,60
900	0,62	0,56	0,68	0,62
950	0,64	0,58	0,70	0,64

^a Энергия активации однократного скачка.

^b Энергия активации двукратного скачка.

623 до 823 К $f\Delta K'=0,45$ и не зависит от температуры. Результаты расчетов корреляционного множителя по экспериментальным данным представлены в табл. 7.3 и на рис. 7.3. Эти расчеты относятся к случаю, когда вакансионным скачкам из узлов

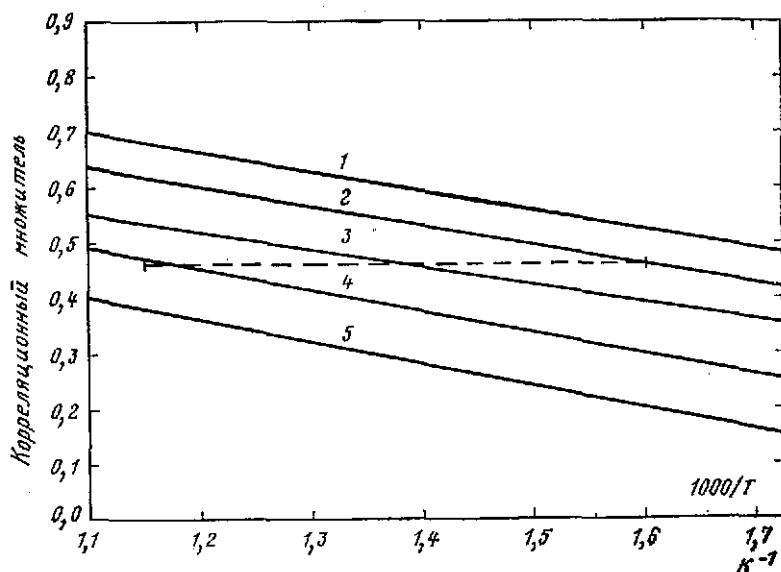


Рис. 7.3. Корреляционный множитель.

1 — $E_i=2000$ кал; 2 — $E_i=2500$ кал; 3 — $E_i=3000$ кал; 4 — $E_i=3500$ кал; 5 — $E_i=4000$ кал.

группы I в узлы группы II и аналогично из группы II в группу III соответствует энергия связи в пределах от 2 до 4 ккал/моль. Измеренные значения $f\Delta K'$ отражены на рис. 7.3 горизонтальной пунктирной прямой на уровне $f\Delta K' = 0,45$. Так как $\Delta K' \leq 1$, графики 3, 4 и 5 являются неприемлемыми, поскольку $f_{расч} \geq f\Delta K'_{измер}$. Таким образом, расчет, согласующийся с экспериментом, получается лишь при двух значениях энергии активации, а именно, при $E_i = 2$ и 2,5 ккал/моль.

В табл. 7.3 сравниваются расчеты корреляционного множителя, выполненные с учетом энергии активации для однократного и двукратного скачка. Как легко видеть, различие очень незначительное и дает основания полагать, что влияние энергии перескоков из узлов группы II в узлы группы III на корреляционный множитель невелико.

Примечательно, что при $E_3 = E_4 = \infty$ $f = 0$, а при $E = 0$ $f = 0,83$, как и следовало ожидать.

ДИФфуЗИЯ ПО МЕЖДОУЗЛИЯМ В РАСТВОРАХ ЗАМЕЩЕНИЯ

Вследствие соизмеримости атомных радиусов растворение одного металла в другом обычно приводит к образованию твердого раствора замещения. Следовательно, по крайней мере для плотноупакованных структур можно предположить преобладание вакансионного механизма при диффузии растворенного металла в металле-растворителе. В этом случае доля примесных атомов, содержащихся в междоузлиях основной решетки, пренебрежимо мала, и коэффициент диффузии примеси должен быть, вообще говоря, сравнимым с коэффициентом самодиффузии растворителя.

Наблюдалось, однако, что скорость диффузии для группы одновалентных примесей при растворении их в свинце, олове, таллии и индии на 2—8 порядков превышает скорость диффузии меченых атомов растворителя. Указанный факт отмечался Энтони, Дайсоном и Тернбаллом [10] для примесей серебра, золота и меди.

Основываясь исключительно на экспериментальных наблюдениях, логично сделать вывод, что значительная доля атомов примеси пребывает в междоузлиях. Полученный результат легко объяснить, если допустить наличие особого рода взаимодействия между электронами примеси и растворителя, которое приводит к уменьшению ионного радиуса примеси. Предположив существование такой связи между d -оболочками, Энтони и Тернбалл построили теоретическую модель, согласно которой золото, серебро и медь должны растворяться, хотя бы частично, в междоузлиях вышеупомянутых металлов-растворителей. Кроме того, отношение радиусов примесного атома при размещении его в междоузлии и в узле соответственно должно уменьшаться при

переходе от меди к серебру и далее к золоту. Следовательно, в таком же порядке будут располагаться значения коэффициентов диффузии, что и наблюдалось на опыте. «Сверхбыстрая» диффузия в олове, свинце, таллии и индии отмечена и для других одновалентных металлов.

Эффективный коэффициент диффузии для атомов, мигрирующих частично по междоузлиям, частично по узлам D_{eff} связан с соответствующими концентрациями этих атомов C_i и C_s следующим соотношением:

$$D_{\text{eff}} = \left(\frac{C_i}{C_i + C_s} \right) D_i + \left(\frac{C_s}{C_i + C_s} \right) D_s, \quad (7.29)$$

где D_i и D_s — коэффициенты диффузии по междоузлиям и узлам. Так как D_s зависит от наличия вакансий, $D_i \gg D_s$, и, хотя $C_i / (C_i + C_s) < C_s / (C_i + C_s)$, можно ожидать в результате, что $D_{\text{eff}} \gg D_s$. Таков предполагаемый характер диффузии для рассматриваемых здесь систем.

Современная точка зрения на механизм междоузельной диффузии в растворе замещения отражена в модели, первоначально предложенной Франком и Тернбаллом [12] и существенно усовершенствованной Миллером [13] и Варбуртоном [14]. Согласно упомянутой модели ускорение диффузии в ГЦК решетке происходит в результате перескока атома примеси из узла в междоузлие с частотой V_0 и образования, тем самым, связанной пары вакансия — внедренный атом. В этом случае оба дефекта могут быстро мигрировать даже при наличии связи между собой, что приводит к экспериментально регистрируемому ускорению диффузии. В самом деле, связанная вакансия имеет возможность обмениваться с соседним атомом растворителя с частотой V_1 или рекомбинировать с частотой K_2 с внедренным атомом примеси, а внедренный атом может перескакивать с частотой K_1 в узел решетки, соседний с первоначальным положением внедрения и вакансией. Таким образом, коэффициент диффузии при механизме перемещения за счет связанных пар вакансия — атом внедрения равен [15]:

$$D_i = \frac{b^2}{3} \frac{(4K_1 + K_2) 4V_1 P}{4K_1 + K_2 + 4V_1},$$

где

$$P = 1 / (1 + K_2 / 6V_0).$$

АНОМАЛЬНАЯ ДИФфуЗИЯ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ

Одной из наиболее распространенных экспериментальных методик определения коэффициента самодиффузии примеси в разбавленном твердом растворе является нанесение тонкого слоя изотопа на поверхность образца достаточной длины, ко-

торый в эксперименте может рассматриваться как бесконечный. В этом случае распределение концентрации изотопа в образце совпадает с приведенным в гл. 1 решением второго уравнения Фика вида

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (7.30)$$

Коэффициент диффузии D определяется тогда по тангенсу угла наклона графика $\ln C = f(x^2)$, построенного методом снятия слоя по истечении диффузионного времени t .

Однако в ряде работ, опубликованных в последние годы, появились результаты, свидетельствующие об отклонениях концентрации кривой от ожидаемой по решению (7.30). А именно, в слое диффузионного образца, прилегающем к поверхности, график $\ln C = f(x^2)$ имеет аномально крутой подъем (область I на рис. 7.4). Область II на том же рисунке соответствует обычному процессу диффузии в твердых растворах замещения. Наконец, при плохом качестве кристаллической структуры образца на графике может возникать третья область, связанная с дислокациями, которые действуют как пути ускоренной диффузии.

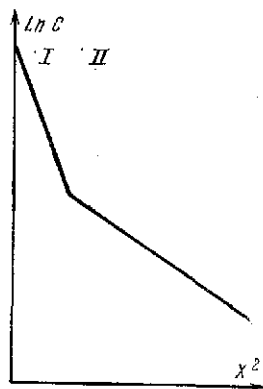


Рис. 7.4. Изотопная диффузия при наличии приповерхностного эффекта.

Очевидно, что вблизи поверхности диффузионного образца должны происходить какие-то процессы, замедляющие диффузию меченых атомов примеси. Одна из моделей, имеющих своей целью объяснить отмеченный факт торможения атомов изотопа поверхностью, была разработана Райманом и Старком [16] и составляет содержание данного параграфа.

Предшествующие эксперименты по диффузии серебра и меди в свинец обнаруживали приповерхностный эффект, связанный с образованием пленки окиси свинца на поверхности образца. Это случай, когда потенциал Гиббса для процесса образования окисла растворителя превышает по величине таковой для окисла примеси. Следовательно, как только окись растворителя восстанавливается, примесь может свободно диффундировать в образец. Противоположная (в смысле соотношения энергий образования) ситуация имеет место при диффузии кобальта в серебре [17] и цинка в меди [18], где также наблюдается замедление диффузии у поверхности. Чтобы объяснить приповерхностный эффект в последнем случае, Райман и Старк предположили, что окись примеси как более устойчивая стремится в связанном состоянии проникнуть в растворитель, в конечном счете разруша-

ется под влиянием тепловых флуктуаций, а затем диффундирует со своей характерной скоростью.

Экспериментально образование окислов почти никогда не исключено. Используемая обычно как предохранительное средство атмосфера водорода имеет очень ограниченную применимость. К тому же окислы большого числа радиоактивных изотопов являются гораздо более устойчивыми, чем молекулы воды, которая должна была бы образовываться в водородной атмосфере. Таким образом, можно ожидать, что в диффузионном эксперименте нанесенный на поверхность образца тонкий слой радиоактивного изотопа в исходном состоянии представляет собой скорее окисную пленку, нежели пленку из атомов свободного металла. Это верно, в частности, когда для нанесения радиоактивного изотопа используется метод осаждения из паровой фазы. Следовательно, образец может рассматриваться как имеющий на своей поверхности в момент времени $t=0$ тонкий слой окиси меченого изотопа.

Пусть диффундирующая окись характеризуется распределением концентрации $C_0(x, t)$ и коэффициентом диффузии D_0 . Как только молекула окисла распадается, свободные атомы изотопа, концентрация которых равна C_i , диффундируют в образец с коэффициентом диффузии D_i . Таким образом, начальные условия для задачи будут иметь вид:

$$C_0(x, t=0) = Q_0 \delta(x),$$

где $\delta(x)$ — обычная δ -функция Дирака и

$$C_i(x, t=0) = 0.$$

Считая, что константа скорости диссоциации молекулы окисла равна λ , мы можем записать совместную систему дифференциальных уравнений, описывающих движение молекул окиси изотопа и свободных меченых атомов (см. гл. 1). Таким образом, распределения концентраций указанных молекул и атомов должны удовлетворять следующей системе уравнений:

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} - \lambda C_0; \quad (7.31a)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \lambda C_0, \quad (7.31b)$$

при выводе которой предполагалось, что концентрация кислорода в образце мала настолько, что повторным образованием окиси можно пренебречь. В противном случае в правой части каждого из уравнений должен стоять еще один член $\lambda_2 C_i$. Ниже мы проанализируем решение системы (7.31) и модель, из которой получается вид зависимости λ , согласующейся с экспериментальными наблюдениями. Система уравнений (7.31) легко решается с помощью рассмотренного в гл. 1 метода преобразова-

ния Лапласа. Если представить решение в виде

$$C_0 = f(t) g(x, t),$$

то из уравнения (7.31a) получаем:

$$C_0 = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D_0 t}} \exp \left\{ - \left(\lambda t + \frac{x^2}{4 D_0 t} \right) \right\}. \quad (7.32)$$

Подставляя (7.32) в (7.31б) и взяв от обеих частей полученного уравнения преобразование Лапласа по переменной t , будем иметь:

$$\frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial x^2} = \frac{P}{D_i} \bar{C}_i - \frac{\lambda Q_0 \exp \left[-x \sqrt{(P+\lambda)/D_0} \right]}{D_i D_0 [(P+\lambda)/D_0]^{1/2}}, \quad (7.33)$$

где

$$\bar{C}_i(x, P) = \int_0^\infty e^{-Pt} C_i(x, t) dt. \quad (7.34)$$

Решение уравнения (7.33) выберем в виде

$$\bar{C}_i = A e^{-V(P/D_i)x} + B e^{-V[(P+\lambda)/D_0]x}, \quad (7.35)$$

где постоянная

$$B = \frac{-\lambda Q_0}{D_0 D_i \sqrt{(P+\lambda)/D_0} [P(1/D_0 - 1/D_i) + \lambda/D_0]} \quad (7.36)$$

определяется при подстановке (7.35) в (7.33). Для определения постоянной A используем граничное условие

$$\int_0^\infty [C_0(x, t) + C_i(x, t)] dx = Q_0,$$

которое при преобразовании Лапласа переходит в

$$\int_0^\infty [\bar{C}_0(x, P) + \bar{C}_i(x, P)] dx = \frac{Q_0}{P}. \quad (7.37)$$

Тогда

$$A = Q_0 \sqrt{P/D_i} \left\{ \frac{\lambda}{P(P+\lambda)} + \frac{1}{[P+\lambda][(P/\lambda)(\Delta-1)+\Delta]} \right\}, \quad (7.38)$$

где $\Delta = D_i/D_0$.

Комбинируя выражения (7.35), (7.36) и (7.38) и используя формулу обращения преобразования Лапласа при условии $\Delta \gg 1$, получаем:

$$C_i(x, t) = Q_0 \lambda \int_0^t \frac{e^{-x^2/4D_i\Gamma} e^{-\lambda(t-\Gamma)} d\Gamma}{\sqrt{\pi D_i \Gamma}} - Q_0 \lambda e^{-\lambda t} \frac{D_0}{D_i} \int_0^t \frac{e^{-x^2/4D_0\Gamma} d\Gamma}{\sqrt{\pi D_0 \Gamma}} +$$

$$+ \frac{Q_0}{V\pi} \lambda D_0 \int_0^t (t - \Gamma) e^{-x^2/4D\Gamma} \left[\frac{4(D_i\Gamma)^{5/2}}{x^2} - \frac{1}{2(D_i\Gamma)^{3/2}} \right] d\Gamma. \quad (7.39)$$

Решение является довольно громоздким. Однако при заданных λ , D_0 , D_i , t и x оно может быть проинтегрировано численным методом, что даст искомое значение C .

Используя данные наблюдений приповерхностного эффекта, можно выразить сумму $C_0 + C_i$ как функцию от x и t . Тогда, построив график зависимости $\ln(C_0 + C_i) = f(x^2)$, легко определить коэффициент диффузии вблизи поверхности D_0 по тангенсу угла наклона этого графика и коэффициент диффузии D_i по тангенсу угла наклона графика в области, соответствующей более глубоким слоям в образце. Таким образом, все параметры за исключением λ оказываются известными, а сам параметр λ должен быть определен либо теоретическим, либо экспериментальным путем. Для обоснования рассмотренной выше модели приповерхностного эффекта необходим теоретический анализ λ .

Если потенциал Гиббса для меченого атома примеси равен ΔG_i , а для растворителя — ΔG_s , то результирующее изменение потенциала Гиббса, обусловленное реакцией восстановления окисла примеси,

$$\Delta G^* = \Delta G_i - \Delta G_s. \quad (7.40)$$

Теперь, поскольку молекула окисла примеси оказывается внутри растворителя, она постоянно испытывает столкновения с атомами или молекулами раствора, обладающими определенной тепловой энергией, которые могут привести к распаду молекулы окисла. Вероятность того, что молекула окисла распадается, в единицу времени

$$P_1 = \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (7.41)$$

При распаде молекулы расстояние между меченым атомом примеси и ионом кислорода должно увеличиваться, что легко понять, приняв во внимание величины ионных радиусов. Ион кислорода заряжен отрицательно и, следовательно, должен иметь большие размеры. Так, ион O^{2-} сравним по величине с нейтральными атомами большинства металлов. Следовательно, кислородный ион будет располагаться в узле решетки. Как показывает коэффициент диффузии, ион металла, имеющий малый радиус, также может находиться в узле решетки. Для распада молекулы необходимо, чтобы произошла диссоциация с вероятностью, определяемой формулой (7.41), и одновременно диффузионный скачок с вероятностью

$$P_2 = \exp\left(-\frac{\Delta H_v + \Delta H_m}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{kT}\right), \quad (7.42)$$

где ΔH_v — энтальпия образования вакансии в узле, соседнем с

меченым атомом, а ΔH_m — энтальпия перемещения. Константа скорости λ равна произведению частоты колебаний ν (дебаевской частоты) на $P_1 P_2$. Следовательно, легко видеть, что

$$\lambda = \nu \exp \left\{ \frac{-(\Delta H_D + \Delta G^*)}{kT} \right\}. \quad (7.43)$$

С помощью такого вида параметра λ вкпе с рассмотренной выше теорией диссоциации окисла удалось количественно объяснить данные по диффузии цинка в меди, кобальта в серебре, самодиффузии галлия и диффузии кадмия в серебре [19]. Все упомянутые системы соответствуют экспериментальной зависимости, показанной на рис. 7.4.

При низких температурах аномальная диффузия вблизи поверхности по-видимому, исчезает. Последнее можно также объяснить кинетикой процесса окисления [19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisher J. C. — J. Appl. Phys., 1951, vol. 22, p. 74.
2. Whipple R. T. — Phil. Mag., 1954, vol. 45, p. 1225.
3. Whipple R. T. P., *ibid.*
4. Suzuoka T. — Trans. Jap. Inst. Met., 1961, vol. 2, p. 25.
5. Stark J. P. — J. Appl. Phys., 1965, vol. 36, p. 3938.
6. Fisher J. C., *ibid.*
7. Turnbull D., Hoffmann R. — Acta Met., 1954, vol. 2, p. 419.
8. Robinson J. T., Peterson N. L. — Acta Met., 1973, vol. 21, p. 1181—Surface Sci., 1972, vol. 31, p. 586.
9. Stark J. P. — Acta Met., 1975, vol. 23, p. 667.
10. Anthony T. R., Dyson B. F., Turnbull D. — J. Appl. Phys., 1966, vol. 37, p. 2925, 2370.
11. Anthony T. R., Turnbull D. — Appl. Phys. Lett., 1966, vol. 8, p. 120.
12. Frank F. C., Turnbull D. — Phys. Rev., 1966, vol. 104, p. 617.
13. Miller J. W. — Phys. Rev., 1969, vol. 188, p. 1074.
14. Warburton W. K. — Phys. Rev., 1973, vol. B7, p. 1341.
15. McKee R. A. — Phys. Rev., 1976, vol. B13, p. 635.
16. Reimann D. K., Stark J. P. — Acta Met., 1970, vol. 18, p. 63.
17. Lundy T. S., Padgett R. A. — Trans AIME, 1968, vol. 242, p. 1897.
18. Styrys D. L., Tomizyka C. T. — J. Appl. Phys., 1963, vol. 34, p. 1001.
19. Teller C. M., Stark J. P. — Acta Met., 1972, vol. 20, p. 1077.

ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ К АНАЛИЗУ РАВНОВЕСИЯ
ВАКАНСИЙ И ДИВАКАНСИЙ В ЧИСТОМ МЕТАЛЛЕ С ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ
КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

Используемый в гл. 2 для определения концентрации одиночных вакансий метод статистической термодинамики аналогичным образом может быть распространен на случай дивакансий, однако при этом потребуется более сложная, чем в гл. 3, функция распределения. Последнее обстоятельство связано с трудностью подсчета числа энергетически эквивалентных конфигураций в системе атомных частиц в случае, когда энергия вакансионной пары отличается от энергии двух соседних, но изолированных вакансий.

В качестве системы из N атомов возьмем металлическую ГЦК решетку и введем в нее n точечных дефектов так, чтобы полное число узлов решетки равнялось $N+n$. Сразу предположим, что $N \gg n$. Разобьем все точечные дефекты на две группы; в группу I входят m изолированных одиночных вакансий, а в группу II — K дивакансий. Тогда $n = m + 2K$. Обозначим энергии образования дефектов, относящихся к группам I и II, через E_1 и E_2 соответственно. Следовательно, полная энергия системы за вычетом энергии сцепления системы без вакансий равна:

$$E_T = mE_1 + KE_2; \quad (A.1)$$

$$E_T = nE_1 + K(E_2 - 2E_1) = nE_1 - K\Delta H_b, \quad (A.2)$$

где ΔH_b — энергия связи дивакансий.

Тогда функцию распределения Q можно записать в следующем виде:

$$Q = \sum_{n,K} \Omega_1 \Omega_2 \exp(-E_T/kT); \quad (A.3)$$

$$Q = \sum F(n, K),$$

где Ω_1 — число способов, которыми можно разместить одиночные вакансии по узлам решетки так, чтобы они не объединялись в пары; Ω_2 — число способов, которыми можно разместить в узлах решетки оставшиеся дивакансии. Величины Ω_1 и Ω_2 определяются с помощью рассуждений, аналогичных использованным в гл. 2 при вычислении химического потенциала примеси внедрения:

$$\begin{aligned} \Omega_1 &= \frac{(N+n)(N+n-12) \dots [N+n-(m-1)12]}{m!} = \\ &= \frac{12^{n-2K} [(N+n)/12]!}{m! [(N+n)/12 - m]!} \end{aligned} \quad (A.4)$$

и

$$\begin{aligned} \Omega_2 &= \frac{(N-11n+24K)(12)(N-11n+24K-20)(12) \dots}{2^K K!} = \\ &= \frac{[(N-11n+24K)/20]! (20)^K (12)^K}{2^K K! [(N-11n+24K)/20 - K]!} \end{aligned} \quad (A.5)$$

Выражение (A.3) можно исследовать методом наиболее вероятного распределения с помощью выражений (A.1), (A.2), (A.4) и (A.5). Приравняв к нулю производные $\partial \ln F / \partial K$ и $\partial \ln F / \partial n$, получаем систему из двух уравнений, решение которой соответствует наилучшему приближению к состоянию термодинамического равновесия:

$$\left. \frac{\partial \ln F}{\partial K} \right|_n = \frac{\Delta H_b}{kT} - 2 \ln 12 + \ln 6 + 2 \ln (n - 2K) - \ln K - \\ - 2 \ln [(N + n)/12 - n + 2K] + \ln [(N - 11n + 24K)/20 - K] + \ln 20 = 0; \quad (A.6)$$

$$\left. \frac{\partial \ln F}{\partial n} \right|_K = \frac{-E_1}{kT} + \ln 12 - \ln (n - 2K) + \ln [(N + n)/12 - n + 2K] = 0. \quad (A.7)$$

Используя эту систему при дополнительных предположениях $n \gg 2K$ и $N \gg n$, из уравнения (A.7) находим, как и следовало ожидать, что

$$n/N = \exp - (E_1/kT). \quad (A.8)$$

Число дивакансий определяем теперь из уравнения (A.6):

$$\frac{K}{N} = 6 \left(\frac{n}{N} \right)^2 \exp (\Delta H_b/kT), \quad (A.9)$$

что тоже не является неожиданным результатом.

Равенство (A.9) служит еще одним аргументом в пользу предположения о существовании дивакансий, вытекающего из теоретического анализа диффузионной кинетики. Как обсуждалось выше, с экспериментальной точки зрения факт существования дивакансий можно считать сейчас вполне доказанным. Так, например, данные Петерсона, Ротмана и Робинсона по измерению корреляционного множителя для самодиффузии серебра указывают на то, что вблизи температуры плавления половина скачков меченого атома происходит с помощью дивакансий. Дополнительная информация была получена Баллуффом с сотрудниками, которые непосредственно наблюдали дивакансии с помощью автоионного микроскопа. Зеегеру с сотрудниками удалось получить большое количество экспериментальных данных по диффузии в металлах высокой чистоты при смешанном вакансионно-дивакансионном механизме, который приводил, особенно для ОЦК металлов, к отклонению графика зависимости $\ln D = f(1/T)$ от аррениусовской кривой.

Приложение Б

Квантовая теория диффузионных скачков [1]

В рамках развитой в гл. 2 квазиклассической модели было показано, что частота диффузионных скачков экспоненциально зависит от температуры. При этом мы получили разумное обоснование связи частоты скачков с характеристической частотой колебаний атома и вероятностью флуктуации энергии, в результате которой перескок за характерное время становится возможным. Упомянутый подход является корректным при высоких температурах, т. е. когда фактическая температура гораздо выше дебаевской $T \gg \Theta_D$. В этом случае строгий квантовомеханический расчет вероятности образования такой переходной конфигурации атомов, при которой оказывается возможным перескок диффундирующего атома в соседний вакантный узел, тоже должен приводить к аналогичной температурной зависимости частоты скачков.

При низких температурах и малой массе ядра (например, состоящего из

одного протона) вероятность перескока диффундирующего атома в соседнее положение становится сравнимой (без учета экспоненциального множителя) с вероятностью флюктуации. Тогда частота скачков из положения p в положение p' оказывается пропорциональной седьмой степени температуры. Таким образом, имеем соотношения при высоких температурах:

$$\Gamma_{pp'} \sim \exp - (E/kT), \quad (\text{Б.1})$$

а при низких

$$\Gamma_{pp'} \sim (T/\theta_D)^7 \quad (\text{Б.2})$$

с плавным переходом от одного к другому в промежуточной температурной области.

Чтобы понять полученный результат, обсудим некоторые положения, следуя работе Флинна и Стоунхэма [1.] Не теряя общности рассуждений, рассмотрим систему решетка+диффундирующий в ней атом внедрения. Обобщение на другие механизмы является тривиальным. Определим систему локализованных собственных функций $|p, v\rangle$, где p отвечает междоузельному положению примесного атома, а v означает частоту колебаний. Важно помнить, что такие состояния не являются точными волновыми функциями, отражающими трансляционную симметрию решетки. Следовательно можно ожидать, что точные волновые функции окажутся линейными комбинациями локализованных состояний. Точные волновые функции, представляемые такими состояниями, диагонализуют гамильтониан H всей системы. Если вместо них использовать приближенные волновые функции локализованных состояний, то матрица гамильтониана H не будет диагональной. Тогда ожидаемые значения недиагональных элементов в первом порядке теории возмущений связаны с вероятностями перехода из одного локализованного состояния $|p, v\rangle$ в другое $|p', v'\rangle$, отражающими движение атома примеси из междоузлия p в междоузлие p' .

Для вероятности перехода в первом порядке теории возмущений имеем:

$$\omega_{pp'}(v, v') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle pv | H | p' v' \rangle|^2 \delta(E_{pv} - E_{p'v'}). \quad (\text{Б.3})$$

где

$$E_{pv} = \langle pv | H | pv \rangle.$$

Поскольку во время диффузионного скачка атом переходит из одного положения в соседнее, влияние частного типа колебаний решетки оказывается несущественным. Поэтому следует усреднить $\omega_{pp'}$ по всем колебаниям решетки. В результате получаем выражение для полной частоты скачков

$$\omega_{pp'} = \left\langle \sum_v \omega_{pp'}(v, v') \right\rangle_v. \quad (\text{Б.4})$$

Интересно, что для вывода формулы (Б.4) не требуется подробного описания атомного скачка. Не нужно определять конфигурацию, соответствующую седловой точке, важны лишь начальная и конечная. Такие особенности квантомеханических расчетов далеко не очевидны с точки зрения флуктуационного подхода, рассмотренного в гл. 2 для случая высоких температур. Это показывает, что понятие седловой точки связано с теорией абсолютных скоростей реакций и является излишним определять конфигурацию, соответствующую седловой точке.

Расчет по выражению (Б.4) является достаточно трудной задачей даже при упрощающих предположениях. Основные упрощения модели Флинна и Стоунхэма заключаются в допущениях о малости массы внедренного иона (например, протона) и справедливости приближения Борна-Оппенгеймера. В этом случае гамильтониан H может быть представлен в виде суммы трех членов:

$$H = H_I + H_{\text{int}} + H_L, \quad (\text{Б.5})$$

где для внедренного атома с массой m

$$H_I = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2, \quad (\text{Б.6})$$

а H_{Int} равен потенциалу взаимодействия решетки с атомом внедрения:

$$H_{\text{Int}} = \sum_i U(R - R_i, X_i), \quad (\text{Б.7})$$

где R — положение равновесия междоузельного атома; R_i — положение равновесия i -го атома решетки; X_i — смещение. Наконец, H_L — энергия колебаний решетки. Таким образом, в адиабатическом приближении волновая функция системы, содержащей атом примеси в междоузлии p , может быть записана в виде

$$\tilde{\Psi}_p(R, X) = \tilde{\phi}(R, X) A_p(X). \quad (\text{Б.8})$$

Волновая функция междоузельного атома $\tilde{\phi}(R, X)$ удовлетворяет уравнению

$$(H_I + H_{\text{Int}}) \tilde{\phi}(R, X) = E_p(X) \tilde{\phi}(R, X), \quad (\text{Б.9})$$

а волновые функции решетки — уравнениям вида

$$[H_L + E_p(X)] A_p(X) = E A_p(X). \quad (\text{Б.10})$$

Разложив E_p в степенной ряд и оставив в нем лишь два первых члена

$$E_p(X) = E_{p0} + A_p X, \quad (\text{Б.11})$$

можно прийти к результату, из которого при описанных условиях вытекают формулы (Б.1) и (Б.2).

Интересно отметить исследование Бейкером и Бирнбаумом [2] низкотемпературной диффузии водорода в ниобии по анализу внутреннего трения. Они обнаружили, что частота скачков атомов водорода при низких температурах удовлетворяет выражению (Б.2), подтвердив, тем самым, теорию Флинна и Стоунхэма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flynn C. P., Stoneham A. M. — Phys. Rev., 1970, vol. B1, p. 39.
2. Birnbaum H. K., Baker C. — Ber. Bun. Ges., 1972, Bd. 76, S. 827.

Приложение В

МАТРИЧНАЯ АЛГЕБРА ДЛЯ A .

Упорядочим элементы матрицы A по классам конфигураций следующим образом: класс a содержит N конфигураций, в которых возможен скачок меченого атома; класс b содержит конфигурации, которые могут превратиться в конфигурации класса a в результате одного скачка дефекта и т. д. Тогда матрицу A можно представить в виде

$$A = \begin{bmatrix} A(aa) & A(ab) & & & 0 \\ A(ba) & A(bb) & A(bc) & & 0 \\ 0 & A(cb) & A(cc) & A(cd) & 0 \\ 0 & 0 & A(dc) & A(dd) & . \\ 0 & 0 & . & . & . \\ . & . & . & . & . \end{bmatrix}.$$

Разлагая по элементам матрицу $(I-A)^{-1}$, можно определить эффективную матрицу (A_e) размерности $N \times N$ с помощью следующей процедуры:

$$\begin{aligned} A_e &= p_1(aa); \\ p_1(aa) &= A(aa) + A(ab)P(bb)A(ba); \\ P(bb) &= [1 - P_1(bb)]^{-1}; \\ p_1(bb) &= A(bb) + A(bc)P(cc)A(cb); \\ P(cc) &= [1 - P_1(cc)]^{-1}; \\ p_1(cc) &= A(cc) + A(cd)P(dd)A(dc); \\ P(dd) &= \text{и т.д.}, \end{aligned}$$

причем ряд можно оборвать на любом удобном шаге, положив $p(zz)=0$.

Приложение Г

ЗАДАЧИ

К главе 1

1. Рассмотрите потоки вдоль оси X для вещества, входящего и выходящего из элемента объема Δx , и выведите уравнение баланса

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial J_i}{\partial x},$$

где C_i — концентрация, а J_i — поток компонента i .

2. Найдите стационарное решение одномерного уравнения второго закона Фика с переменным коэффициентом диффузии $D(x)$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

для образца длиной L при различных концентрациях в конечный момент времени.

3. Покажите, что в стационарном случае уравнение второго закона Фика с постоянным коэффициентом диффузии в цилиндрических координатах имеет вид:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = 0.$$

Получите общее решение этого уравнения.

4. Найдите решение уравнения диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

для полубесконечного образца при начальном условии $C(x, t=0)=0$ и граничном условии

$$\int_0^t J(x=0) dt = Q_0 (1 - e^{-\lambda t}).$$

Одним из видов ответа является следующий:

$$C(x, t) = Q_0 \lambda \int_0^t \frac{\exp[-\lambda(t-\Gamma) + x^2/4D\Gamma]}{\sqrt{\pi D\Gamma}} d\Gamma.$$

5. В теории химических реакций фигурирует следующая система зацепляющихся дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_0}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} - \lambda C_0; \\ \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \lambda C_0. \end{cases}$$

Покажите, что при $C_0(x, t=0) = Q_0 \delta(x)$ решение первого из этих уравнений имеет следующий вид:

$$C_0 = \frac{Q_0 \exp[-(\lambda t + x^2/4D_0 t)]}{\sqrt{\pi D_0 t}}.$$

6. В условиях задачи 5, предполагая, что $C_1(x, t=0) = 0$ и $D_1 \gg D_0$, так что $D_0/D_1 \rightarrow 0$, найдите решение второго уравнения, используя решение первого уравнения в качестве заданного. Вид решения может быть следующим:

$$C_1 = Q_0 \lambda \int_0^t \frac{\exp[-\lambda(t-\Gamma) + x^2/4D_1\Gamma]}{\sqrt{\pi D_1\Gamma}} d\Gamma.$$

7. Рассмотрите диффузию по поверхности, атомы которой упорядочены в квадратную решетку. Приведите тензор коэффициентов к главным осям, показав, что в этом случае $D_{12} = D_{21} = 0$, $D_{11} = D_{22}$.

8. Пусть $D_K = 10^{-9}$ см²/с, $\alpha = 1$ см⁻¹. Численно проинтегрируйте выражение (1.27) и найдите $C_K(x)$ для времен отжига $t = 10$ ч и $t = 1000$ ч. Рассмотрите способ определения D_K и α из экспериментальных данных, основанных на ваших численных результатах.

9. Используя равенство (1.34), покажите, что C_K достигает максимума ($dC_K/dx = 0$) при $x = \alpha D_K^* t$. Можно ли этот факт использовать для определения α ? Какие еще данные нужны для определения α и D_K^* ?

10. Пусть $f(x) = C_1$ при $0 < x < l/2$ и $f(x) = C_2$ для $l/2 < x < l$, где $C_1 > C_2$. Определите коэффициенты Фурье в выражении (1.59). Указание: рассмотрите функцию $\psi = (C_K - C_2)/(C_1 - C_2)$ и решите задачу для $\psi(x, t)$; $0 \leq \psi \leq 1$.

11. Методом снятия слоев были получены данные по диффузии тонкого слоя радиоактивного серебра, напыленного на цилиндрический образец из алюминия и подвергавшегося отжигу в течение 25 ч.

Активность одного слоя, импульс/с	Толщина слоя, мкм
5010	101
3986	112
2498	99
1396	96
563	110

Определите концентрацию (в относительных единицах) как функцию глубины диффузии x . Обработайте полученные результаты с помощью метода наименьших квадратов и определите D_K^* по тангенсу угла наклона графика зависимости $\ln c$ от x^2 .

1. Покажите справедливость (2.46) с помощью выражений (2.3) и (2.4а).
2. Из равенства (2.6) выведите равенства (2.7а) и (2.7в).
3. Исследуйте методом статистической механики поведение примеси внедрения в ГЦК решетке разбавленного бинарного раствора. Пренебрегая возможностью образования пар, определите химический потенциал примеси. Сравните Ваш ответ с формулой (2.55) для случая, когда $C_0 \rightarrow 0$ и $I_0 \rightarrow 0$.
4. Примените статистическую механику к разбавленному бинарному твердому раствору замещения с ГЦК решеткой и определите химические потенциалы примеси и растворителя. Пусть концентрация примеси настолько мала, что образование примесных пар не имеет места; присутствие вакансий не учитывайте.
5. Обсудите сходство и различие между формулами (2.31) и (2.34). Указание: учтите различие между дальнедействующими и короткодействующими силами.
6. Градиент $C_{оре}$ — это дальнедействующий стационарный градиент концентрации, возникающий вследствие наличия в сплаве градиента температуры. Предполагая распределение примеси в растворе замещения равномерным, получите градиент $C_{оре}$ для примеси внедрения, используя уравнение (2.48) в отсутствие электрического поля.
7. Считая примесь замещения и растворитель неподвижными, получите выражение для градиента $C_{оре}$ (см. задачу 6) из равенства (2.93). Из уравнений для потоков (2.48) и (2.93) определите феноменологические коэффициенты, используя химический потенциал, вычисляемый по формуле (2.55).
8. Обобщите феноменологическое уравнение (2.93) на случай, когда поток вещества обусловлен электрическим полем. Проверьте ваш ответ, используя равенства (2.48а) и (2.47) для случая примеси внедрения и определив феноменологические коэффициенты.
9. Рассмотрите равенство (2.6), считая потенциал ϕ_i и частоту ν_i зависящими от атомного объема. Обсудите уравнение состояния для кристалла, используя термодинамическое соотношение $P = \partial A / \partial V|_{N,T}$ для однокомпонентного кристалла.
10. Предположите, что атомы примеси в ГЦК решетке бесконечно разбавленного бинарного раствора внедрения располагаются в тетраэдрических пустотах. Считайте также, что примеси замещения и вакансии отсутствуют, а концентрация примеси настолько мала, что можно пренебречь образованием пар внедрения. С помощью равенства (2.34) получите уравнение для потока, учитывая возможное присутствие электрического поля, градиентов температуры и концентрации. В гл. 2 рассматривается также случай заполнения октаэдрических пустот [см. (2.48а)]; Ваше уравнение должно быть похожим на (2.48а) с тем отличием, что $A=B=0$.

К главе 3

1. Выведите уравнение (3.87) для $\nu_{\pi-\alpha}$, используя формулы (3.79), (3.85), (3.89) и (3.90).
2. Примените статистическую механику к разбавленному бинарному твердому раствору замещения с ГЦК решеткой. Пренебрегая наличием примесных пар, но учитывая взаимодействие вакансий с атомами примеси с энергией связи $E_b/kT = \ln \frac{\omega_4}{\omega_3}$, выведите равенство (3.17), когда $z=12$. Концентрацию вакансий необходимо считать очень малой.
3. В ОЦК структуре, в которой разрешены обмены только между ближайшими соседями, рассмотрите три класса вакантных узлов, соответствующих диффузии в направлении $\langle 100 \rangle$, и определите элементы матриц A_1 , A_2 и A_3 . Рассчитайте $P_{||}$ и $P_{\perp}$. Используя выражение (3.45), определите корреляционный множитель.

4. Если вакансия блуждает случайным образом и достигает плоскости, содержащей меченый атом, можно непосредственно вычислить $P_a - P_{||}$ с помощью формулы (3.58). Когда вакансия достигает плоскости, содержащей меченый атом, она с равной вероятностью может дать вклад как в P_a , так и в $P_{||}$. Поэтому можно вычислить $P_a - P_{||}$ непосредственно из формулы (3.58), где A будет (1×1) -матрицей. Применив этот подход к диффузии в ГЦК решетке вдоль направления $\langle 100 \rangle$, вычислите $P_a - P_{||} = \omega_2 / (\omega_2 + 2\omega_1 + 7\omega_3)$, а затем покажите, что f определяется равенством (3.62). Дальнейшее обсуждение метода смотрите в гл. 5.

5. Используя подход, описанный в задаче 4, вычислите f для ОЦК решетки и сравните полученный Вами результат с ответом задачи 3.

6. Из результата задачи 3 и равенства (3.79) определите среднюю частоту скачков и коэффициент диффузии для диффузии вдоль направления $\langle 100 \rangle$ в ОЦК решетке, используя метод случайных блужданий. Ответ: $D = 4b^2\omega_2(\omega_4/\omega_3)f$.

7. Используя модель случайных блужданий вакансии, получите стационарную концентрацию вакансий вблизи атома примеси в ОЦК решетке для модели ближайших соседей. Примените выражения (3.81) — (3.83).

8. При изотропной диффузии в кристалле, т. е. при диффузии в кубической решетке,

$$D_K^* = \frac{1}{6} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle R_n^2 \rangle}{t_n},$$

где R_n — абсолютное значение смещения меченого атома за n скачков. Положив $\Gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} n/t_n$ и используя написанную выше формулу, выведите равенство

$$D_K^* = \frac{\lambda^2}{6} \Gamma f,$$

где f — корреляционный множитель, а λ — абсолютное значение смещения за один скачок. При этом рассматривайте решетку, в которой имеется лишь одно значение λ . Покажите, что корреляционный множитель можно представить в виде

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ 1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \frac{\langle R_i R_{i+j} \rangle}{\lambda^2} \right\}.$$

9. Определите корреляционный множитель для поверхностной диффузии вдоль базисной плоскости ГПУ кристалла.

10. *Используя быстросействующую ЭВМ и учитывая в матрице A вторую и третью координационные сферы меченого атома для случая ГЦК решетки, проверьте формулы (3.63) и (3.64).

11. * Обобщите формулу (3.83) на случай учета вторых ближайших соседей, вводя частоты скачков ω_i , $i=0, \dots, 4$ и увеличив размерность матрицы. Используйте численные методы расчета.

12. * Для разбавленного твердого раствора замещения определите множество частот скачков при учете взаимодействия примеси с вакансией на первой и на второй сферах. Получив поправки к формулам (3.63) и (3.64), оцените влияние на корреляционный множитель взаимодействий со второй сферой.

13. * В рамках модели вторых соседей, предложенной к задаче 12, покажите, как изменятся равенства (3.16) и (3.83) при учете взаимодействий с атомами второй координационной сферы.

* Задачи, отмеченные звездочкой, значительно более трудоемки, но получаемые в них физические результаты представляются весьма поучительными. — Прим. авт.

1. Покажите, что равенство (4.55) следует из равенства (4.54), когда $A = A_0 + \delta A$, а нелинейные члены опущены. Матрица A может не коммутировать с δA .

2. Предположив, что вакансии в узлах класса 3 в сплаве с ГЦК решеткой находятся в равновесии, выведите выражение для $kT\mu/D$, используя лишь классы 1 и 2. Чтобы Ваш ответ можно было сравнить с формулой (4.84), в качестве движущей силы рассмотрите электрическое поле.

3. Корреляционный множитель для диффузии примеси замещения в ОЦК решетке в модели взаимодействия ближайших соседей равен $f = 7w_3/(2w_2 + 7w_3)$. Рассчитайте $kT\mu/D$ в ОЦК решетке для случая наличия электрического поля.

4. Определите методом случайных блужданий матрицу S_{+0} для ОЦК структуры и затем $f = 1 - 2S_{+0}$; см. равенство (4.66).

5. Приведите выражение (4.72) к виду $A = A_0 + \delta A$, где δA линейно относительно напряженности поля.

6.* Рассмотрите расширенную систему соседних вакантных узлов в окрестности атома примеси в ГЦК решетке (включая вторую и третью координационные сферы) и численно проверьте справедливость равенства**

$$\frac{kT\mu}{D} = qf \frac{2w_1(1 - 2q_s/q_i) + w_3\{7F + 6q_s/q_i - (w_4 - w_0)/w_4\}14(1 - F)q_s/q_i}{2w_1 + 7Fw_3},$$

где F дается формулой (3.64). Вычисления можно упростить, используя методику, указанную в задаче 2, т. е. считая, что вакансии в плоскости меченого атома находятся в равновесии, и их можно не учитывать.

7.* Рассмотрите модель вторых соседей, введенную в задачах (3.12) и (3.13). Численно определите влияние связей с вакансиями из второй координационной сферы на величину $kT\mu/D$ при действии электрического поля в ГЦК решетке. Сравните Ваши результаты с выражением, приведенным в задаче 6.

К главе 5

1. Рассмотрите две различные дивакансионные конфигурации при диффузии в ГЦК решетке в направлении $\langle 100 \rangle$. Пусть энергия связи вакансий с меченым атомом бесконечна. Покажите, что частичные корреляционные множители равны $\pm 1/3$ [см. равенство (5.29)].

2.* Приняв дивакансионный механизм диффузии примеси (энергия связи пар вакансий бесконечна), рассчитайте величину $kT\mu/D$ для электрического поля. Используйте при этом модель частот скачков, подобную применяемой в случае взаимодействия одиночная вакансия — примесь (W_i , $i=0, \dots, 4$). Для проверки Ваших расчетов укажем, что при диффузии меченых атомов растворителя в поле должно выполняться равенство $kT\mu/D = q/f$. Определенное число конфигураций должны быть такими, в которых по крайней мере одна из вакансий является ближайшим соседом меченого атома; в этом случае $f \approx 0,51$.

* Задачи, отмеченные звездочкой, значительно более трудоемки, но получаемые в них физические результаты представляются весьма поучительными. — *Прим. авт.*

** Маннинг. Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. — М.: Мир, 1971.

1. С помощью уравнений (6.27) и (6.28) вычислите коэффициент диффузии в ГЦК решетке вдоль направления $\langle 100 \rangle$ в вакансионном механизме диффузии (пять частот скачков). Сравните результат с корреляционным множителем для диффузии в направлении $\langle 100 \rangle$. Все это сделайте, учитывая конфигурации, в которых вакансия является ближайшим соседом атома примеси (для диффузии вдоль направления $\langle 100 \rangle$ величина f приведена в гл. 3).

2. * При предположении о моновакансионном механизме вычислите $kT\bar{\mu}/D$ для диффузии в ГЦК решетке, обусловленной влиянием электрического поля и протекающей в направлении $\langle 111 \rangle$. Сравните результаты с результатами гл. 4.

3. * Вычислите $kT\bar{\mu}/D$ для диффузии в электрическом поле по моновакансионному механизму для двух случаев: когда движение меченого атома параллельно либо перпендикулярно базисной плоскости ГПУ решетки. Сравните результаты.

К главе 7

1. Обсудите условия, в которых можно пренебречь наличием дислокаций при описании диффузии примесей внедрения.

2. Получите выражение (7.10).

3. * Расширьте матрицу A_i для диффузии по дислокации на случай учета третьих соседей и проверьте правильность поправок, вносимых с помощью F в соотношения (7.27) и (7.28). Указание: уравнение (7.22) справедливо, если A_i является $(M \times M)$ -матрицей, R — $(N \times M)$ -матрицей, а Q — $(M \times N)$ -матрицей, где N — число конфигураций, в которых возможен скачок меченого атома и $M \geq N$.

4. Обсудите различные модели приповерхностного эффекта.

Приложение Д

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Общая

1. Flynn C. P. Point Defects and Diffusion, Oxford, Clarendon, 1972.
2. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. — М.: Мир, 1971.
3. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. — М.: Металлургия, 1966.
4. Peterson N. L. Diffusion in Metals in Solid State Physics, vol. 22, ed. F. Turnbull D., Ehrenreich H., ed./New York, Academic, 1968.
5. Diffusion American Society for Metals, Metals Park, 1973.

К главе 1

1. Crank S. Mathematics of Diffusion. — London, Oxford, 1965.
2. Най Дж. Физические свойства кристаллов. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960.

* Задачи, отмеченные звездочкой, значительно более трудоемки, получаемые в них физические результаты представляются весьма полезными. — Прим. авт.

К главе 2

1. *Darken L.* — Trans. AIME, 1949, vol. 180, p. 430.
2. *Shewmon P.* — Acta Met., 1960, vol. 8, p. 606.
3. *Flynn C. P., Stoneham A. M.* — Phys. Rev., 1970, Bd. B1, S. 3966.
4. *Birnbaum H. K., Baker C.* — Ber. Bun. Ges., 1972, Bd. 76, S. 827.
5. *Vineyard G. H.* — J. Chem. Phys., 1957, vol. 3, p. 121.
6. *Birnbaum H. K., Wert C. A.* Ber. Bun. Ges., 1972, Bd. 76, S. 806.

К главе 3

1. *Simmons R. O., Balluffi R. W.* — Phys. Rev., 1960, vol. 117, p. 52.
2. *Beaman P. R., Balluffi R. W., Simmons R. O.* — Phys. Rev., 1964, vol. A134, p. 532.
3. *Bauerle J., Koehler J.* — Phys. Rev., 1957, vol. 107, p. 1493.
4. *Hudson J., Hoffman R.* — Trans. AIME, 1961, vol. 221, p. 761.
5. *Howard R. E.* — Phys. Rev., 1966, vol. 144, p. 650.
6. *Peterson N. L.* — Phys. Rev., 1964, vol. 136, p. A568.
7. *Mullen J. G.* — Phys. Rev., 1961, vol. 121, p. 1649.
8. *Manning J. R.* — Phys. Rev., 1962, vol. 128, p. 2169; 1964, vol. 136, p. A1758.

К главе 4

1. *Manning J. R.* — Phys. Rev., 1965, vol. 139, p. A126; 1965, vol. 139, p. A2027.
2. *Gilder H. M., Lazarus D.* — Phys. Rev., 1966, vol. 145, p. 507.
3. *Manning J. R.* — Acta Met., 1967, vol. 15, p. 817.
4. *Howard R. E., Manning J. R.* — J. Chem. Phys., 1962, vol. 36, p. 910.
5. *Ho P. S., Huntington H. B.* — J. Phys. Chem. Solids, 1966, vol. 27, p. 1319.
6. *Grove A. R.* — J. Phys. Chem. Solids, 1961, vol. 20, p. 88.
7. *Ho P. S., Helenkamp T., Huntington H. B.* — J. Phys. Chem. Solids, 1965, vol. 26, p. 251.

К главе 7

1. *Wuttig M., Birnbaum H. K.* — Phys. Rev., 1966, vol. 147, p. 495.
2. *Canon R. F., Stark J. P.* — J. Appl. Phys., 1969, vol. 40, p. 4366.
3. *Hoffman R. E., Turnbull D.* — Acta Met., 1954, vol. 2, p. 419.
4. *Fisher J. C.* — J. Appl. Phys., 1962, vol. 22, p. 74.
5. *Anthony T. R., Dyson R., Turnbull D.* — J. Appl. Phys., 1966, vol. 37, p. 2925, 2370.

Предисловие к русскому изданию	5
Предисловие	7

Глава 1 ВВЕДЕНИЕ

Диффузионный поток в непрерывной среде	9
Диффузия в бесконечном кристалле	13
Диффузия в кристалле конечных размеров	28
Принцип Неймана и тензор коэффициентов диффузии	31

Глава 2 ДИФФУЗИЯ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ

Колебания атомов в кристаллах	34
Градиент частоты скачков	38
Влияние внешнего поля на частоту скачков	39
Механизмы диффузии	40
Диффузионный поток внедренных атомов. Метод случайных блужданий	43
Кинетическая теория диффузии в тройных гранецентрированных кубических системах	45
Химический потенциал	53
Статистическая механика разбавленных тройных твердых растворов	54
Феноменологические уравнения	60
Некоторые экспериментальные результаты	66
Список литературы	68

Глава 3 САМОДИФФУЗИЯ ПРИМЕСИ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ ВАКАНСИОННОМ МЕХАНИЗМЕ

Равновесие вакансий в чистых металлах	69
Взаимодействие вакансий с атомами примеси в разбавленных растворах замещения	72
Самодиффузия при вакансионном механизме	74
Вычисление частоты скачков примеси в стационарном состоянии	78
Определение корреляционного множителя	79
Вычисление $R_{ }$ и $R_{\perp}$ для гранецентрированных кубических кристаллов	82
Вычисление частоты скачков и коэффициента диффузии методом случайных блужданий	88
Экспериментальные результаты для гранецентрированных кубических кристаллов	99

Аномальная диффузия в объемно-центрированных кубических кристаллах	101
Список литературы	104

Глава 4

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ И ВНЕШНИХ ПОЛЕЙ НА ДИФфуЗИЮ ПРИ ВАКАНСИОННОМ МЕХАНИЗМЕ

Феноменологические уравнения	105
Определение самодиффузии	107
Диффузия меченых атомов в неоднородной по составу системе	109
Эффект Киркендалла и взаимная диффузия	112
Кинетическая теория диффузионной подвижности	113
Связь недиагональных феноменологических коэффициентов и эффектов, обусловленных вакансионным ветром	127
Развитие феноменологического описания эффекта Соре в бинарных системах	130
Концентрация вакансий при наличии градиента температуры	133
Список литературы	138

Глава 5

ДИВАКАНСИИ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Корреляционный множитель	139
Расчет доли скачков α -типа и средней частоты скачков	142
Ускорение самодиффузии растворителя примесью	143
Влияние примесных пар на самодиффузию примеси в гранецентрированной кубической решетке	148
Влияние вакансионных пар на коэффициент диффузии примеси	164
Вычисление $\langle W \rangle$, C_α и D методом случайных блужданий	171
Термодиффузия примесных пар в гранецентрированной кубической решетке	175
Список литературы	185

Глава 6

МАТРИЧНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ В СЛУЧАЕ СКАЧКОВ РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНЫ

Коэффициент диффузии	186
Скорость дрейфа меченых атомов	193
Подвижность меченых атомов при дивакансионном механизме диффузии	198
Влияние примеси на подвижность меченых атомов растворителя	202

Глава 7

ЗАМЕДЛЕНИЕ И УСКОРЕНИЕ ДИФфуЗИИ ПРИМЕСЕЙ В РАСТВОРАХ ЗАМЕЩЕНИЯ

Диффузия по дислокациям и границам зерен	205
Корреляционный множитель при самодиффузии по дислокациям в чистом металле	211
Диффузия по междоузлиям в растворах замещения	219
Аномальная диффузия вблизи поверхности	220
Список литературы	225

Приложение А

Применение статистической механики к анализу равновесия вакансий и дивакансий в чистом металле с гранецентрированной кубической решеткой	226
--	-----

Приложение Б

Квантовая теория диффузионных скачков	227
Список литературы	229

Приложение В

Матричная алгебра для A_c	229
---------------------------------------	-----

Приложение Г

Задачи	230
------------------	-----

Приложение Д

Список дополнительной литературы	235
--	-----