

УДК 539.219.3
© 1992

ТЕПЛОТА ПЕРЕНОСА В ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ

В. И. Рудаков

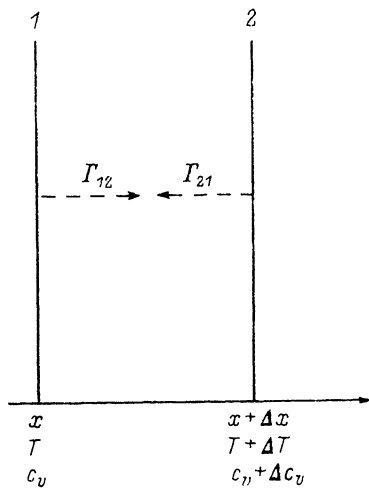
В рамках модели случайных блужданий получено выражение для теплоты переноса в чистых кристаллах. Рассмотрено влияние равновесных и неравновесных вакансий на процессы переноса тепла. Рассчитаны теплоты переноса для некоторых твердых тел. Проведено сравнение рассчитанных теплот переноса с известными экспериментальными данными. Дано объяснение наблюдаемому различию теплот переноса в чистом алюминии для монокристалла и поликристалла.

Важной задачей термодиффузии в кристаллических твердых телах является установление физического смысла термодинамической теплоты переноса Q_m^* и разработка методов ее расчета. Одним из способов решения этой задачи является создание кинетической модели диффузии атомов при наличии градиента температуры и получение в рамках этой модели выражения для Q_m^* . В настоящее время существует несколько подходов, используемых для создания атомистической модели теплоты переноса [1-3]. Наибольшее распространение получил подход Виртца [1], который позволяет довести расчеты теплоты переноса до численного значения. Однако, модель Виртца имеет ограниченное применение. Это связано с тем, что при расчете теплоты переноса было сделано несколько упрощений, в частности: 1) предполагается, что при скачке атома в соседнее положение он последовательно расходует энергию на трех состояниях (начало скачка, середина скачка и конец скачка) и затраты энергии на каждом состоянии считаются известными; 2) каждое из трех состояний, в котором атом оказывается при скачке, считается равновесным. Целью данной работы является создание атомистической модели теплоты переноса, свободной от указанных выше недостатков. Это позволит расширить область применения данной модели и углубить понимание физической сущности теплоты переноса.

1. Модель

Рассмотрим простую кубическую решетку чистого кристалла, в которой единственными дефектами являются одиночные вакансии. Перемещение атомов в такой решетке удобно описывать через скачки вакансий. Здесь скачки отдельных вакансий между соседними узлами решетки можно считать независимыми, так как их равновесная концентрация даже вблизи температуры плавления кристалла порядка 0.01%. Кроме того, скачки вакансий во все ближайшие соседние узлы решетки равновероятны, а вероятность скачков в другие узлы мала. Приложим вдоль оси x кристаллической решетки (кристаллографическое направление $\langle 100 \rangle$) градиент температуры, выделим в ней две соседние плоскости 1 и 2 кристаллографические плоскости $\{100\}$, перпендикулярные оси x на расстоянии Δx друг от друга, и рассмотрим частоты скачков вакансий между этими плоскостями (см. рисунок).

Для того, чтобы вакансия совершила скачок в данный узел, необходимо, чтобы она имела достаточную для этого энергию и она находилась по соседству



Соседние плоскости 1 и 2 кристаллической решетки, перпендикулярные оси x .

Γ_{12} и Γ_{21} — частоты успешных скачков вакансий с плоскостей 1 и 2 соответственно; x и $x + \Delta x$ — координаты плоскостей 1 и 2 соответственно; T и $T + \Delta T$ — температуры на плоскостях 1 и 2 соответственно; c_v и $c_v + \Delta c_v$ — концентрации вакансий на плоскостях 1 и 2 соответственно.

с этим узлом. Считая эти два события независимыми, а также, что вероятность наступления двух независимых событий равна произведению вероятностей каждого из этих событий, запишем частоту скачков вакансий в данный узел как

$$\Gamma = \omega c, \quad (1)$$

где ω — вероятность того, что вакансия займет данный узел (частота скачков вакансии или частота скачков атома, находящегося в данном узле); c — вероятность нахождения вакансии по соседству с данным узлом (концентрация вакансий, выраженная в атомных долях).

Предположим, что атомные доли вакансий на плоскостях 1 и 2 равны c и $c + \Delta c$ соответственно. Аналогично частоты скачков вакансий на указанных плоскостях равны ω и $\omega + \Delta\omega$ соответственно. Тогда на основании выражения (1) частоту скачков вакансий, перемещающейся из данного узла в плоскости 1 в соседний узел в плоскости 2, представим в виде

$$\Gamma_{12} = (\omega + \Delta\omega)c. \quad (2)$$

Аналогично представим частоту скачков вакансии, перемещающейся с плоскости 2 на плоскость 1

$$\Gamma_{21} = \omega(c + \Delta c). \quad (3)$$

Отношение частот (2) и (3) при $\Delta c/c \ll 1$ равно

$$\frac{\Gamma_{12}}{\Gamma_{21}} = \left(1 + \frac{1}{\omega} \Delta\omega\right) \left(1 - \frac{1}{c} \Delta c\right). \quad (4)$$

Вычислим потоки вакансий между плоскостями 1 и 2. Поток вакансий, переходящих в единицу времени с плоскости 1 на плоскость 2, равен $J_{12} = c_v \Gamma_{12}$. Аналогично, поток $J_{21} = (c_v + \Delta c_v) \Gamma_{21}$, где c_v и $c_v + \Delta c_v$ — концентрации вакансий (число вакансий на единицу площади) на плоскостях 1 и 2 соответственно. В стационарном состоянии выполняется условие $J_{12} = J_{21}$, поэтому

$$c_v \Gamma_{12} = (c_v + \Delta c_v) \Gamma_{21}, \quad (5)$$

откуда

$$\frac{\Gamma_{12}}{\Gamma_{21}} = 1 + \frac{1}{c_v} \Delta c_v. \quad (6)$$

Сравнивая выражения (4) и (6) и пренебрегая слагаемым второго порядка малости при условии $\Delta c_v \ll c_v$ и $\Delta\omega \ll \omega$, получим

$$\frac{1}{c_v} \Delta c_v = \frac{1}{\omega} \Delta\omega - \frac{1}{c} \Delta c. \quad (7)$$

При переходе к производным соотношению (7) для малых значений длины скачка вакансий Δx примет вид

$$\frac{\partial \ln c_v}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\ln \frac{\omega}{c} \right). \quad (8)$$

С другой стороны, когда градиент концентрации вакансий $\partial c_v / \partial x$ не зависит от времени, на основании термодинамики необратимых процессов выполняется соотношение

$$kT \left(\frac{\partial \ln c_v}{\partial x} \right) = Q_{mv}^* \left(\frac{\partial \ln T}{\partial x} \right), \quad (9)$$

где k — постоянная Больцмана, Q_{mv}^* — измеряемая теплота переноса вакансий. Из сопоставления выражений (8) и (9) получаем формулу для теплоты переноса вакансий

$$Q_{mv}^* = -kT^2 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^{-1} \frac{\partial}{\partial x} \left(\ln \frac{\omega}{c} \right). \quad (10)$$

Здесь ω и c — независимые термодинамические параметры, в общем случае не зависящие от T . В частном случае, когда пространственные зависимости ω и c (зависимости этих величин от координаты x) связаны с T , формула (10) примет вид

$$Q_{mv}^* = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{\omega}{c} \right). \quad (11)$$

В рассматриваемой кристаллической решетке поток атомов противоположен потоку вакансий, поэтому $Q_m^* = -Q_{mv}^*$ и теплота переноса атомов равна

$$Q_m^* = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{\omega}{c} \right). \quad (12)$$

В дальнейшем нас будут интересовать вакансии, имеющие термическое происхождение; поэтому ниже обсуждается только случай, описываемый соотношением (12).

2. Обсуждение результата

При вакансионном механизме диффузии успешный скачок атома в определенном направлении предполагает скачок вакансии в противоположном направлении. Поэтому энергия атома при успешном скачке должна быть равна энергии вакансии. Следовательно, если обмен местами атома и вакансии является результатом единичного скачка атома, то переносимая энергия равна нулю. В действительности же число скачков атома, приходящихся на одну вакансию, может отличаться от единицы. В этом случае при лишних или недостающих скачках атома энергия будет передаваться или приниматься соответственно. Поэтому результирующая переносимая энергия может быть отличной от нуля. Воспользуемся приведенными рассуждениями для анализа теплоты переноса.

Как видно из формулы (12), теплота переноса представляет собой энергию, переносимую атомом при скачке. Эта энергия обусловлена изменением отношения частоты скачков атома ω к концентрации вакансий c с изменением температуры T .

В свою очередь соотношение ω/c представляет собой число скачков атома, приходящихся на одну вакансию. По значению этого соотношения можно определить направление перемещения атомов в твердом теле при наличии градиента температуры. Если $\omega/c > 1$, то $Q_m^* > 1$ и атомы перемещаются в направлении более низкой температуры. При $\omega/c = 1$, $Q_m^* = 0$ и перемещение атома происходит безотносительно к направлению градиента температуры. Если $\omega/c < 1$, то $Q_m^* < 1$ и атомы перемещаются в направлении более высокой температуры. Далее рассмотрим влияние равновесных и неравновесных вакансий на процессы переноса тепла в чистых кристаллах.

Условие равновесия вакансий. Предположим, что вероятность частицы находиться в определенном состоянии пропорциональна множителю Больцмана

$$\exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (13)$$

где E — энергия частицы в данном состоянии, которая не зависит от температуры. Тогда на основании (13) частота скачков и концентрация вакансий принимают известные выражения

$$\omega = \exp\left(-\frac{E^m}{kT}\right), \quad c = c_v^e = \exp\left(-\frac{E_v^f}{kT}\right), \quad (14)$$

где E^m — энергия перемещения атомов, E_v^f — энергия образования вакансий, c_v^e — равновесная концентрация вакансий. Тогда, подставляя выражения (14) в формулу (12), получим

$$Q_m^* = E^m - E_v^f. \quad (15)$$

Величины E^m и E_v^f могут принимать различные значения, поэтому при $E^m > E_v^f$ $Q_m^* > 0$, а при $E^m < E_v^f$ $Q_m^* < 0$. Соотношение (15) совпадает с формулой Виртца $Q^* = q_H - q_L$, где q_H и q_L — энергии, затрачиваемые атомом в начале и в конце скачка соответственно.

В таблице представлены экспериментальные значения теплоты переноса Q_m^* эксп для некоторых чистых металлов и рассчитанные значения теплоты переноса Q_m^* расч с использованием формулы (15). Для расчета теплоты переноса использовались экспериментальные данные для E^m и E_v^f . Сравнение значений Q_m^* эксп

Теплоты переноса (ккал/г-атом) в однокомпонентных твердых металлах

Металл	E^m	E_v^f	Q_m^* расч	Q_m^* эксп [⁴]
Na	0.5 [¹¹]	9.7 [¹¹]	-9.2	-1.5
Al	15 [¹⁰]	17.5 [¹⁰]	-2.5	-1.5
Cu	24.9 [⁹]	23.05 [⁹]	+1.9	+4
	25.4 [⁸]	27 [⁸]	-1.6	-5.4; 0
Ag	20.3 [⁸]	25.4 [⁸]	-5.1	0
Au	18.9 [¹⁰]	22.6 [¹⁰]	-3.7	-5; -6.5; 0
Pb	12.4 [⁸]	11.5 [⁸]	+0.9	+2.1 ± 0.4
α-Fe	32.3 [⁸]	24.9 [⁸]	+7.4	0; +9.2
Pt	36 [⁹]	32.3 [⁹]	+3.7	+9; +14*

* Сильная температурная зависимость.

и Q_m^* приведенных в таблице указывает на удовлетворительное их совпадение как по знаку, так и по модулю.

Отклонение вакансий от локального равновесия. Расчеты теплоты переноса по формуле (15) проводились в предположении, что вакансии находятся в локальном равновесии с ближайшим окружением. Однако при строгом рассмотрении в системе при наличии градиента температуры, когда температура является локальной характеристикой и меняется от точки к точке, такое предположение несправедливо. В этом случае отклонение вакансий от равновесия можно описать с помощью введения множителя [5], при котором $c_v = c_v^e$

$$c_v = \beta c_v^e = \beta \exp \left(- \frac{E_v^e}{kT} \right), \quad (20)$$

где

$$\beta = \beta_0 \exp \left[\left(1 - \gamma \right) \frac{E_v^e}{kT} \right], \quad (21)$$

причем β_0 — постоянная величина (не зависящая от локальной температуры), а γ — функция координаты x , которую следует определить. Значения γ находятся в пределах между 0 и 1. Предполагается, что $\gamma = 0$ для монокристалла и $\gamma = 1$ в случае поликристалла. Комбинируя выражения (20) и (21), находим достаточно общее распределение вакансий [5]

$$c_v = \beta_0 \exp \left(- \frac{\gamma E_v^e}{kT} \right). \quad (22)$$

Подставляя выражение (22) в формулу (12), получим более общее соотношение для теплоты переноса

$$Q_m^* = E_v^m - \gamma E_v^e. \quad (23)$$

Наличие γ связывается с наличием истоков и стоков вакансий в объеме образца [5]. С другой стороны, количество истоков и стоков зависит от дефектов, в частности от границ зерен. Следовательно, формула (23) объясняет наблюдаемую зависимость теплоты переноса от размера зерен. Отсутствие достаточного количества истоков и стоков вакансий в объеме образца (наличие зерен большого размера) приводит к отклонению концентрации вакансий от равновесия. В монокристалле алюминия экспериментально наблюдалось такое отклонение концентрации вакансий от равновесия [6]. Для расчета Q_m^* по формуле (23) воспользуемся данными из таблицы и примем во внимание, что для монокристалла и поликристалла γ принимает значения 0 и 1 соответственно. С учетом вышесказанного рассчитанные значения Q_m^* для чистого алюминия в случае монокристалла и поликристалла равны +15.0 и -2.5 ккал/моль соответственно. В работе [7] экспериментально обнаружено, что в чистом монокристалле алюминия теплота переноса равна +11.0 ккал/моль, а в случае достаточно мелкозернистых образцов равна -2.0 ккал/моль. Сравнение экспериментальных и теоретических значений теплоты переноса для чистого алюминия указывает на хорошее совпадение указанных величин.

Таким образом, термодинамическому определению теплоты переноса соответствует кинетическое объяснение. Теплота переноса представляет собой результирующую энергию, переносимую атомом при скачке. Вклад в результирующую энергию дают два конкурирующих процесса, один из которых обусловлен изменением частоты скачков диффундирующих атомов с изменением

температуры, а другой — изменением концентрации вакансий с изменением температуры. По значению отношения частоты скачков атома к концентрации вакансий можно определить направление перемещения атомов в чистом кристалле при наличии градиента температуры. Кроме того, теплота переноса существенно зависит от состояния вакансий в кристаллическом твердом теле. Отклонение вакансий от равновесия приводит к наблюдаемому различию теплот переноса в чистом алюминии для монокристалла и поликристалла. В случае, когда вакансии находятся в состоянии равновесия, полученное выражение для теплоты переноса совпадает с формулой Виртца.

Список литературы

- [1] Wirtz K. // *Phys. Z.* 1943. V. 44. N 11. P. 221—231.
- [2] Allnatt A. R. // *Z. Naturforsch.* 1971. V. 26a. N 1. P. 10—17.
- [3] Gillan M. J. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1977. V. 10. P. 1641—1657.
- [4] Oriani R. A. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1969. V. 30. N 2. P. 339—351.
- [5] Старк Дж. П. Диффузия в твердых телах. М.: Энергия, 1980. 240 с.
- [6] Mc Kee R. A., Stark J. P. // *Phys. Rev. B.* 1975. V. 11. N 4. P. 1374—1381.
- [7] Matlock J. H., Stark J. P. // *Acta metallurgica.* 1971. V. 19. P. 923—929.
- [8] Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.
- [9] Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966. 292 с.
- [10] Смирнов А. А. Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 368 с.
- [11] Томсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Мир, 1971. 368 с.

Институт микроэлектроники РАН
Ярославль

Поступило в Редакцию
7 апреля 1992 г.