

Температурная и ориентационная зависимости коэффициентов зернограничной диффузии сурьмы в бикристаллах меди

© И.Л. Баландин, Б.С. Бокштейн

Московский государственный институт стали и сплавов,
117936 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 10 ноября 1996 г.
В окончательной редакции 4 февраля 1997 г.)

Исследована диффузия сурьмы по объему и по границам зерен в бикристаллах меди, содержащих симметричную границу наклона $\langle 100 \rangle$ с углом разориентировки от 20 до 37.2° . Бикристаллы были выращены методом зонной перекристаллизации по горизонтальной схеме. Исследования проведены в температурном интервале 480–580°C, где растворимость Sb в Cu составляет около 6 at.% и практически не зависит от температуры. Концентрационные профили были получены методом рентгеноспектрального микроанализа, параметры зернограничной диффузии рассчитаны по методу Уиппла–Сузуоки. Ориентационная зависимость тройного произведения $P = s\delta D_b$ (s — коэффициент обогащения, δ — ширина границы зерна, D_b — коэффициент зернограничной диффузии) немонотонна и имеет максимум для специальной границы $\Sigma 5$ (36.9°). Эффективная энергия активации зернограничной диффузии изменяется от ~ 70 kJ/mol для специальной границы до 140 kJ/mol для границы общего типа.

Вопрос о связи между зернограничной сегрегацией и зернограничной диффузией и о возможности разделения коэффициента обогащения s и коэффициента зернограничной диффузии D_b в тройном произведении $s\delta D_b$ обсуждался в ряде работ [1–5], однако прямых экспериментальных данных очень мало [6–9]. В [6] был использован специальный метод разделения параметров диффузии и сегрегации серы в никеле. В [7] (Te в Ag) и в [8] (Fe в Al) измерения были выполнены в В- и С-режимах [10] (кроме того, на Международной конференции ”Диффузия в материалах” (DIMAT-96, Германия) Chr. Herzog и T. Surholt доложили результаты, полученные по такой же методике, для диффузии Au и Se в Cu). В [9] с помощью модели [4] сравнивались данные о диффузии Ag в Cu и в твердом растворе Cu + 0.09 at.% Ag. Анализ практически всех данных можно найти в [3]. Авторы [6] пришли к заключению, что сегрегация замедляет зернограничную диффузию. Во всех перечисленных работах исследования проводились на поликристаллах. Ориентационная зависимость $P = s\delta D_b$ была получена только для диффузии Zn в Al [11–14], т.е. в системе, где растворимость достаточно велика. Авторы [15] предложили полуэмпирическое правило, согласно которому произведение объемной растворимости вещества на коэффициент обогащения — величина постоянная. Из него следует, например, что коэффициент обогащения цинком границ зерен алюминия — величина небольшая (порядка 10).

Целью настоящей работы является исследование температурной и ориентационной зависимостей параметров зернограничной диффузии Sb в Cu. Объемная растворимость Sb в Cu изменяется от 4.3 at.% при 400°C до 6 at.% при 645°C [16], что должно в соответствии с [15] приводить к заметной сегрегации ($s > 100$). В работе [17] была исследована равновесная сегрегация Sb на границах зерен в поликристаллической Cu и рассчитаны коэффициенты обогащения s (в интервалах температур

400–800°C и объемной концентрации 0.33–2.56 at.% они составили 80–137) и сегрегационная емкость границ зерен, составившая около 0.3–0.4 монослоя.

1. Экспериментальная часть

Бикристаллы меди с общим содержанием примесей менее 100 ppm были выращены методом направленной зонной перекристаллизации по горизонтальной схеме в графитовых лодочках в токе аргона высокой чистоты. Ориентировка монокристаллов контролировалась с помощью метода Лауэ, а угол разворота монокристаллов в бикристалле — с помощью лазерного дифрактометра. Точность определения угла была около $0.5-1^\circ$. Таким образом были получены образцы, имеющие симметричную границу наклона $\{100\}\{100\}$ и углы разворота 20, 33, 35.7, 36.8 и 37.2° , первые два соответствуют границе общего типа, последние три лежат вблизи специальной разориентировки $\Sigma = 5$ (36.9°).

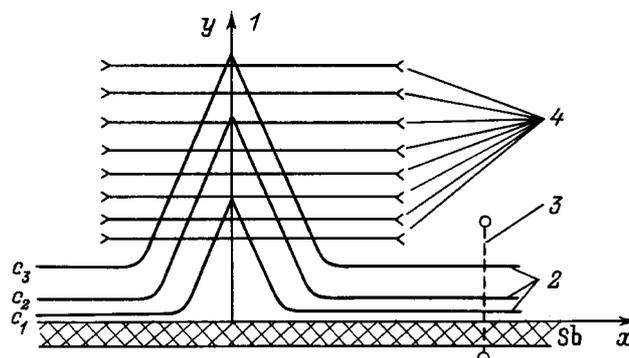


Рис. 1. Схема анализа. 1 — граница зерен, 2 — изоконцентрационные контуры ($c_1 > c_2 > c_3$), 3 — траектория перемещения зонда при изучении объемной диффузии, 4 — траектория перемещения зонда при изучении зернограничной диффузии.

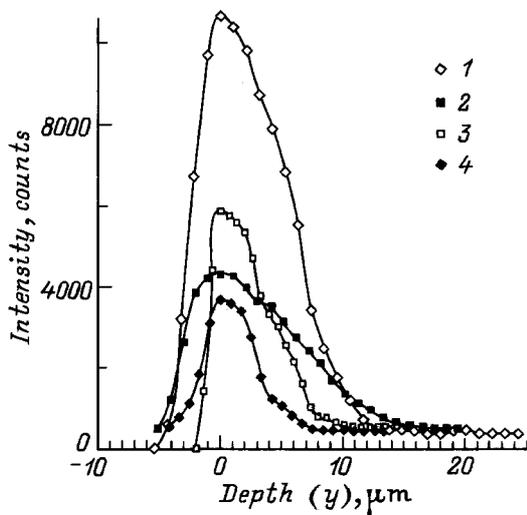


Рис. 2. Концентрационные профили Sb в Cu при изучении объемной диффузии (отметка 0 соответствует первоначальной поверхности раздела Cu/Sb). Температура ($^{\circ}\text{C}$) и время отжига (h): 1 — 580 и 7, 2 — 550 и 27, 3 — 520 и 48, 4 — 480 и 96.

Полученные бикристаллы были разрезаны на образцы размером $10 \times 5 \times 2$ mm. На предварительно отшлифованную и отполированную на алмазной пасте поверхность $\{100\}$ методом термического испарения в вакууме наносился слой сурьмы толщиной около $0.5 \mu\text{m}$ при давлении $2 \cdot 10^{-3}$ Pa. Образцы были отожжены в стеклянных ампулах при давлении не хуже $6 \cdot 10^{-3}$ Pa в интервале температур $480\text{--}580^{\circ}\text{C}$.

На отожженных образцах делали шлиф перпендикулярно плоскости $\{100\}$ и плоскости границы зерен. Граница выявлялась травлением азотной кислотой, и ее положение отмечалось уколами индентора по обе стороны от нее на расстоянии $\sim 50 \mu\text{m}$. Затем шлиф переполеровывали. При этом следы уколов индентора оставались хорошо видимыми в оптический микроскоп.

Концентрационные профили сурьмы были получены методом рентгеноспектрального микроанализа на приборе "Superprob-733" фирмы "JEOL" при ускоряющем напряжении 12 kV, кристалл-анализатор — PЕТ, контролируемая линия — L_{α} .

Для определения коэффициентов объемной диффузии проводили линейный анализ (50 точек, 5–10 s в точке) у края образца перпендикулярно поверхности, на которую была нанесена сурьма. Анализируемое расстояние (вдоль оси y) составляло примерно $30 \mu\text{m}$ (рис. 1).

Для определения коэффициентов зернограничной диффузии проводился ряд линейных анализов перпендикулярно границе (вдоль оси x) за зоной объемной диффузии с шагом $3\text{--}8 \mu\text{m}$. Число точек в одном проходе — 50–20, время анализа в точке составляло 5–20 s. Длина сканирования — $20\text{--}50 \mu\text{m}$ (рис. 1). Типичный вид концентрационных профилей Sb в Cu для объемной диффузии приведен на рис. 2, а для зернограничной — на рис. 3.

2. Результаты

1) Объемная диффузия Sb и Cu. Значение коэффициента объемной диффузии D_{eff} рассчитывали, спрямляя концентрационный профиль в координатах $\ln(c/c_0) - y^2$, где $c(y, t)$ — концентрация Sb, а $c_0 = c(0, t)$. Данные были исправлены на значение фона и шума.

Размытие профиля можно учесть, приняв, что

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(u)S(x-u)du, \quad (1)$$

где $F(x)$ — наблюдаемый концентрационный профиль, $f(u)$ — истинный профиль, $S(x)$ — инструментальная

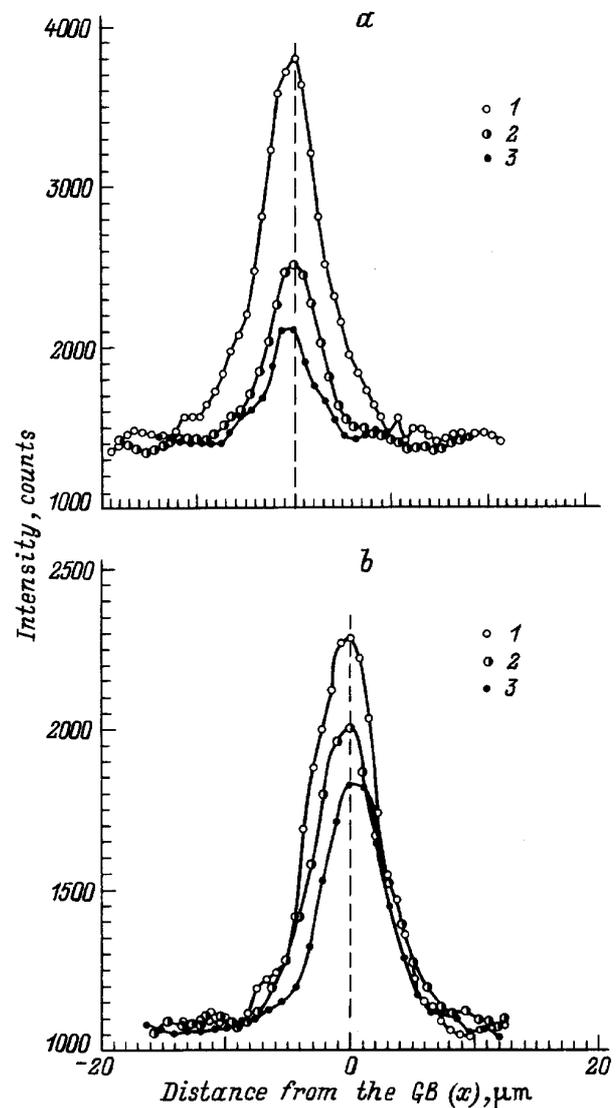


Рис. 3. Концентрационные профили Sb в Cu при изучении зернограничной диффузии. *a* — граница общего типа $20^{\circ}\langle 100 \rangle \{100\}$, расстояние от поверхности (μm): 1 — 30, 2 — 48, 3 — 73; *b* — специальная граница $36.9^{\circ}\langle 100 \rangle \{100\}$, расстояние от поверхности (μm): 1 — 20, 2 — 40, 3 — 64.

функция, которая описывается распределением Гаусса [18]

$$S(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right). \quad (2)$$

Величину $2\sigma^2$ можно определить по участку спектра, соответствующему "соскакиванию" зонда с края образца (край образца играет роль границы раздела). Истинное значение коэффициента диффузии будет равно

$$4Dt = 4D_{\text{eff}}t - 2\sigma^2. \quad (3)$$

Спрямление полученных данных в координатах $\ln D - 1/T$ (рис. 4) дает следующие параметры температурной зависимости коэффициента диффузии: энергия активации $E = 173 \pm 27 \text{ kJ/mol}$, предэкспоненциальный множитель $D_0 = 0.12 \pm 0.08 \text{ cm}^2/\text{s}$.

2) Зернограничная диффузия. Средняя концентрация в слое (\bar{c}) была определена по площадям под спектрами (с учетом поправки на фон и шум), приведенным к одному и тому же времени анализа в точке. Спрямляя концентрационные профили в координатах $\ln \bar{c} - y^{6/5}$ (рис. 5), мы определили тройные произведения $P = s\delta D_b$ по формулам (4) или (5) [19].

Для $\beta < 100$

$$s\delta D_b = 1.084 \left(\frac{D^{0.91}}{t^{1.03}}\right)^{\frac{1}{1.94}} \left(-\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{6/5}}\right)^{-\frac{5}{2.91}}, \quad (4)$$

для $10^2 < \beta < 10^4$

$$s\delta D_b = 1.146 \left(\frac{D^{1.44}}{t^{1.52}}\right)^{\frac{1}{2.96}} \left(-\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{6/5}}\right)^{-\frac{5}{2.96}}, \quad (5)$$

где $\beta = \frac{s\delta D_b}{2D\sqrt{Dt}}$ — один из безразмерных параметров, введенных Уипплом [20]. Полученные значения P приведены в табл. 1.

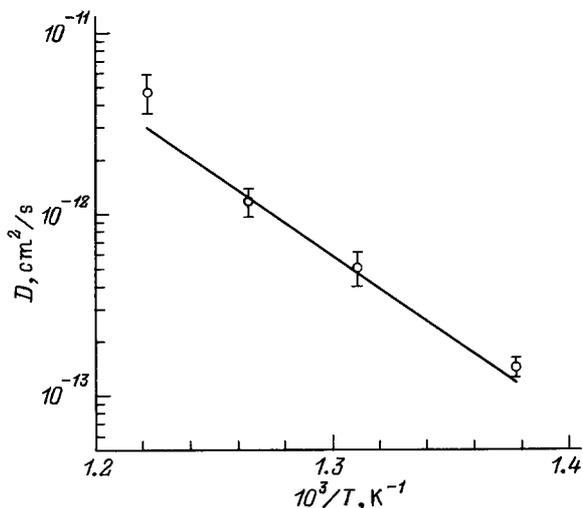


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента объемной диффузии сурьмы в меди.

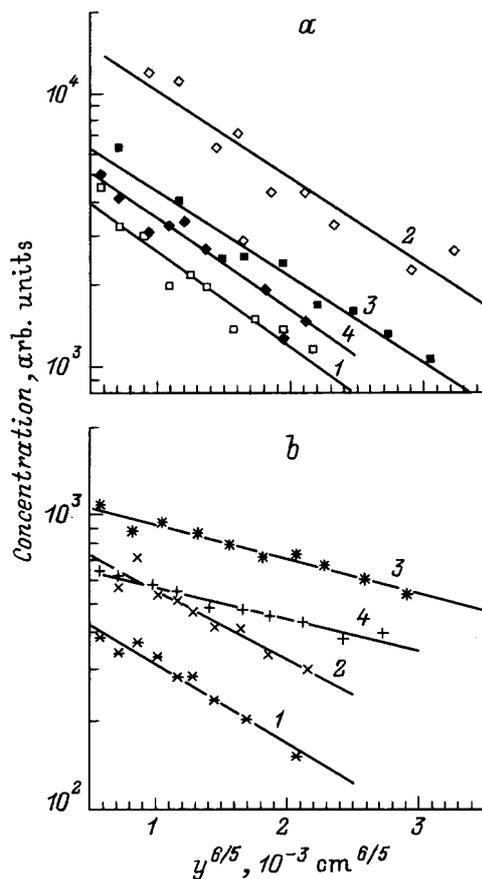


Рис. 5. Концентрационный профиль сурьмы в бикристаллах меди в координатах Уиппла. *a* — граница общего типа $20^\circ\langle 100 \rangle$, *b* — специальная граница $36.8^\circ\langle 100 \rangle$. T ($^\circ\text{C}$): 1 — 580, 2 — 550, 3 — 520, 4 — 480.

Температурные зависимости тройного произведения $s\delta D_b$ приведены на рис. 6, а параметры уравнения Арениуса — в табл. 2.

Следует, конечно, говорить об эффективной энергии активации зернограничной диффузии, поскольку в тройном произведении от температуры зависит не только D_b , но и s .

На рис. 7 представлена ориентационная зависимость тройного произведения P , а на рис. 8 — эффективной энергии активации зернограничной диффузии S_b в Cu . Точка, отвечающая 45° , взята из работы [21].

3. Обсуждение результатов

Для диффузии Sb по симметричным границам наклона $\langle 100 \rangle$ в Cu мы получили, что по специальной границе $\Sigma 5$ $P = s\delta D_b$ при 480°C в 7 раз больше, чем по границам общего типа, а эффективная энергия активации процесса в них почти в 2 раза меньше.

Эта зависимость противоречит представлениям, сложившимся на основании анализа соответствующих данных для систем с большой растворимостью. Наиболее

Таблица 1. Тройные произведения $P = s\delta D_b$ для зернограничной диффузии сурьмы в бикристаллах меди

Угол разориентировки, deg	$P \cdot 10^{13}, \text{cm}^3/\text{s}$			
20	2.1	0.69	0.42	0.16
33	1.6	0.9	0.26	0.12
35.7	3.2	1.3	1.1	0.57
36.8	2.9	1.7	2.7	0.72
37.2	2.1	1.2	1.9	0.4

Таблица 2. Параметры температурной зависимости зернограничной диффузии сурьмы в бикристаллах меди

Угол разориентировки, deg	$s_0\delta D_{b0}, \text{cm}^3/\text{s}$	$E_b^{\text{eff}}, \text{kJ/mol}$
20	$(5.2 \pm 3.8) \cdot 10^{-5}$	139 ± 27
33	$(2.4 \pm 1.8) \cdot 10^{-5}$	133 ± 24
35.7	$(8.4 \pm 4.8) \cdot 10^{-8}$	90 ± 20
36.8	$(9 \pm 8) \cdot 10^{-9}$	73 ± 27
37.2	$(4 \pm 4) \cdot 10^{-9}$	70 ± 27
45*	$8 \cdot 10^{-7}$	84

* Данные взяты из [21].

подробно была исследована ориентационная зависимость параметров зернограничной диффузии Zn в бикристаллах Al с границами разного типа (наклона, кручения), с разными осями ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$) в широком интервале углов разориентировки [11–14]. Кроме того, ориентационную зависимость зернограничной диффузии изучали в работах [22] (Ni в Cu) и [23] (^{195}Au и ^{64}Cu в Cu). В них было показано, что диффузия идет быстрее ($P = s\delta D_b$ в несколько раз, до порядка, больше в зависимости от температуры и типа границы) по границам общего типа, а эффективная энергия активации в них — ниже (например, для диффузии Zn по границам наклона $\langle 100 \rangle$ в Al в 1.5 раза).

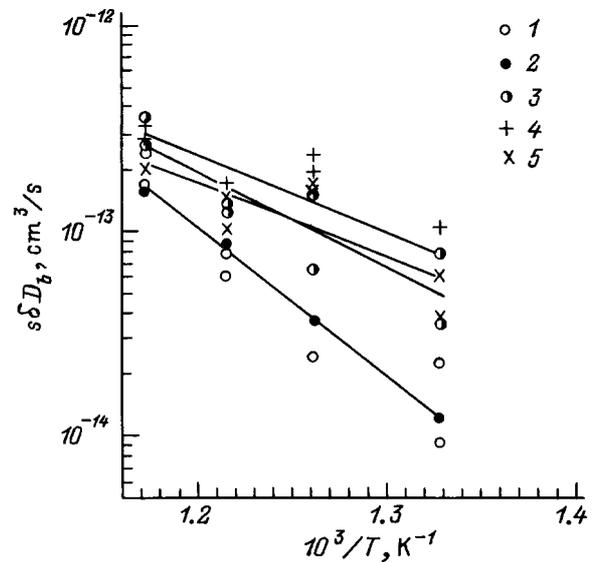
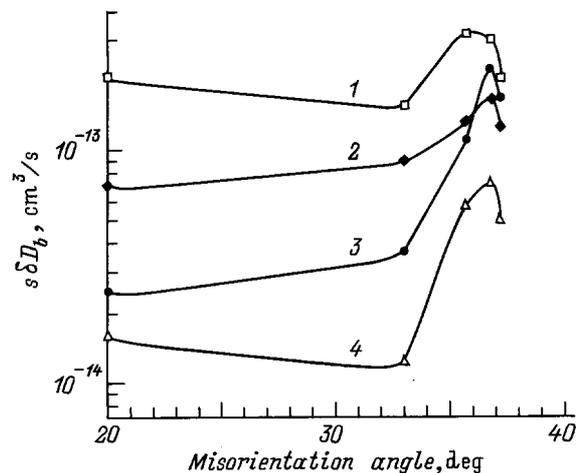
Это противоречие, по-видимому, связано с сильной сегрегацией сурьмы по границам зерен меди.

Анализируя большинство проведенных экспериментов, авторы [3,6] приходят к выводу (либо он подразумевается) о том, что сегрегация замедляет зернограничную диффузию: коэффициент зернограничной диффузии уменьшается, а энергия активации возрастает.

Однако, если в тройном произведении $P = s\delta D_b$ мы введем $sD_b = D_b^{\text{eff}}$ (D_b^{eff} — эффективный коэффициент зернограничной диффузии) и примем s за равновесный коэффициент обогащения, как это принимают, начиная с работы [1], то возникает очевидное противоречие. Действительно, известно, что в случае сегрегации $s > 1$; следовательно, $D_b^{\text{eff}} > D_b$, и зернограничная диффузия ускоряется. Кроме того, и D_b , и s экспоненциально зависят от температуры: $D_b \sim \exp(-E_b/RT)$, $s \sim \exp(-E_s/RT)$, где E_b — энергия активации зернограничной диффузии, а E_s — энергия зернограничной сегрегации. Но E_b и E_s имеют разный знак: $E_b > 0$, а $E_s < 0$. Таким образом, $E_b^{\text{eff}} = E_b + E_s < E_b$, и сегрегация уменьшает энергию

активации зернограничной диффузии. Это противоречие, насколько нам известно, никто не обсуждал.

Нам кажется, что вопрос о связи между зернограничной диффузией и зернограничной сегрегацией нуждается в более детальном обсуждении и анализе принятых моделей, в том числе развивавшихся одним из авторов статьи [1,4,5]. Легко, однако, видеть, что если коэффициент обогащения s характеризует не равновесное распределение диффузанта между зерном и границей, а вероятность для атома вырваться со своего места в границе зерна и совершить диффузионный скачок, то s определяется не энергией сегрегации, а энергией А К Т И В А Ц И И зернограничной сегрегации: $s \sim \exp(-E_A/RT)$ и $E_A > 0$. В этом случае все

**Рис. 6.** Температурная зависимость тройного произведения $P = s\delta D_b$ сурьмы в бикристаллах меди. 1 — $20^\circ \langle 100 \rangle$, 2 — $33^\circ \langle 100 \rangle$, 3 — $35.7^\circ \langle 100 \rangle$, 4 — $36.8^\circ \langle 100 \rangle$, 5 — $37.2^\circ \langle 100 \rangle$.**Рис. 7.** Ориентационная зависимость тройного произведения $P = s\delta D_b$ для зернограничной диффузии Sb в Cu. T ($^\circ\text{C}$): 1 — 580, 2 — 550, 3 — 520, 4 — 480.

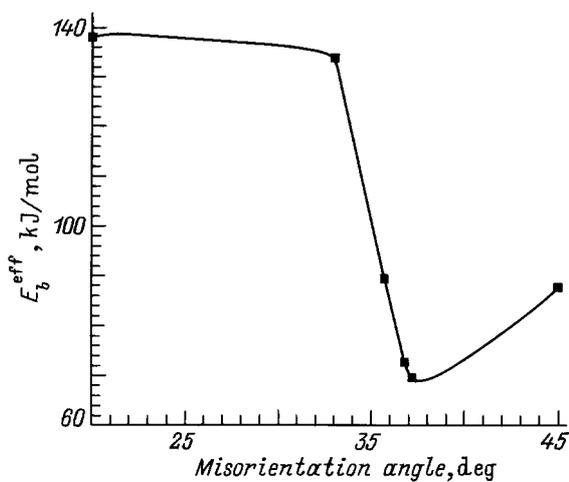


Рис. 8. Ориентационная зависимость эффективной энергии активации зернограничной диффузии Sb в Cu. Значения E_b^{eff} для угла 45° взяты из [21].

становится на свои места: теперь $s < 1$; следовательно, $D_b^{\text{eff}} < D_b$, $E_A > 0$ и $E_b^{\text{eff}} = E_b + E_A > E_b$. Сделанное предположение позволяет с новой точки зрения проанализировать полученную нами "необычную" ориентационную зависимость зернограничной диффузии.

Прямые данные об ориентационной зависимости зернограничной сегрегации отсутствуют, однако естественно предположить, что сегрегация сильнее на более разупорядоченных границах зерен общего типа. На это указывают косвенные данные, например, о миграции границ зерен различной чистоты [24].

Если зернограничная сегрегация уменьшает диффузионную проницаемость и увеличивает эффективную энергию активации зернограничной диффузии по границам общего типа, то истинная энергия активации зернограничной диффузии (E_b) должна быть близка к ее значению для специальных границ (в нашем случае к значению 73 кДж/моль, для границы $\langle 100 \rangle \Sigma = 5$). Все остальные значения (89 кДж/моль для 45° границы [21], 133 кДж/моль для границ $\langle 100 \rangle$ общего типа) содержат вклад энергии активации сегрегации. Затруднение диффузии вследствие сильного взаимодействия с границами приводит к уменьшению эффективной диффузионной проницаемости ($s\delta D_b$) при 480°C от $7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ для специальной границы до $1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ для границ общего типа. Из разных оценок следует, что энергия активации сегрегации меньше энергии сегрегации, а энергия сегрегации может меняться от нескольких килоджоулей на моль [17] до теплот образования антимонидов [25]. Последние составляют от 40 кДж/моль для Cu_3Sb [26] до 55 кДж/моль для Cu_2Sb (оценка по методу Миедемы) [27,28].

Критический анализ моделей, описывающих влияние зернограничной сегрегации на зернограничную диффузию в режимах B и C [11], будет дан в следующей статье.

Авторы выражают благодарность Т.В. Тетюевой и А.Н. Кудейкину за помощь в проведении рентгеноспектрального микроанализа.

Работа была частично профинансирована ISSEP (грант N 259p).

Список литературы

- [1] G.B. Gibbs. Phys. Stat. Sol. **16**, 1, K27 (1966).
- [2] G. Martin, B. Perrillon. In: Grain Boundary Structure and Kinetics. American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1980).
- [3] J. Bernardini. Defect and Diffusion Forum **66–69**, 667 (1990).
- [4] B.S. Bokstein, V.E. Fradkov, D.L. Beke. Phil. Mag. **A65**, 2, 277 (1992).
- [5] B.S. Bokstein, A.S. Ostrovsky, A.O. Rodin. Phil. Mag. **A72**, 4, 829 (1995).
- [6] M. Pierantoni, B. Aufray, F. Cabane. J. de Phys. C4, **46**, 4, 517 (1985).
- [7] Chr. Herzig, J. Geise, Yu. Mishin. Acta Met. Mat. **41**, 6, 1683 (1993).
- [8] D.L. Beke, I. Godeny, F.J. Kedves. Trans. Jap. Inst. Met. **27**, 649 (1986).
- [9] J. Bernardini, Zs. Tokei, D.L. Beke. Phil. Mag. **A73**, 1, 237 (1996).
- [10] L.G. Harrison. Trans. Faraday Soc. **57**, 463, 1191 (1961).
- [11] А.Н. Алешин, Б.С. Бокштейн, Л.С. Швиндлерман. Изв. вузов, Чер. металлургия, **9**, 138 (1976).
- [12] А.Н. Алешин, Б.С. Бокштейн, Л.С. Швиндлерман. ФТТ **19**, 12, 3511 (1977).
- [13] А.Н. Алешин, Б.С. Бокштейн, А.Л. Петелин, Л.С. Швиндлерман. Металлофизика **23**, 1, 202 (1981).
- [14] Б.С. Бокштейн, Л.М. Клиnger, С.Н. Холодов. Поверхность, **3**, 6 (1988).
- [15] E.D. Hondros, M.P. Seah. Int. Met. Rev. **22**, 262 (1977).
- [16] Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. T.B. Massalski. American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1986).
- [17] Б.С. Бокштейн, Г.С. Никольский, А.Н. Смирнов. ФММ, **8**, 140 (1991).
- [18] A.F. Jones, D.L. Misell. Brit. J. Appl. Phys. **18**, 10, 1479 (1967).
- [19] T.Suzuoka. Trans. Jap. Inst. Met. **2**, 1, 25 (1961).
- [20] R.T.P. Whipple. Phil. Mag. **45**, 371, 1225 (1954).
- [21] T.J. Renouf. Phil. Mag. **22**, 359 (1970).
- [22] А.Н. Алешин, С.И. Прокофьев. Поверхность, **9**, 131 (1986).
- [23] E. Budke, Chr. Herzig, S. Prokofjev, L. Shvidlerman. Mat. Sci. Forum **207–209**, 465 (1996).
- [24] E.M. Fridman, C.V. Kopezky, L.S. Shvindlerman. Z. Metallk. **66**, 533 (1975).
- [25] Б.С. Бокштейн, И.С. Гельцер, Е.Э. Гликман, Г.С. Никольский. В сб.: Структура и свойства внутренних границ раздела в металлах и полупроводниках. ВПИ, Воронеж (1988). С. 4.
- [26] К.Дж. Смитлз. Металлы: Справочник. Металлургия, М. (1980). 447 с.
- [27] A.R. Miedema. J. Less-Comm. Met. **32**, 2, 117 (1973).
- [28] A.R. Miedema. J. Less-Comm. Met. **41**, 1, 283 (1976).