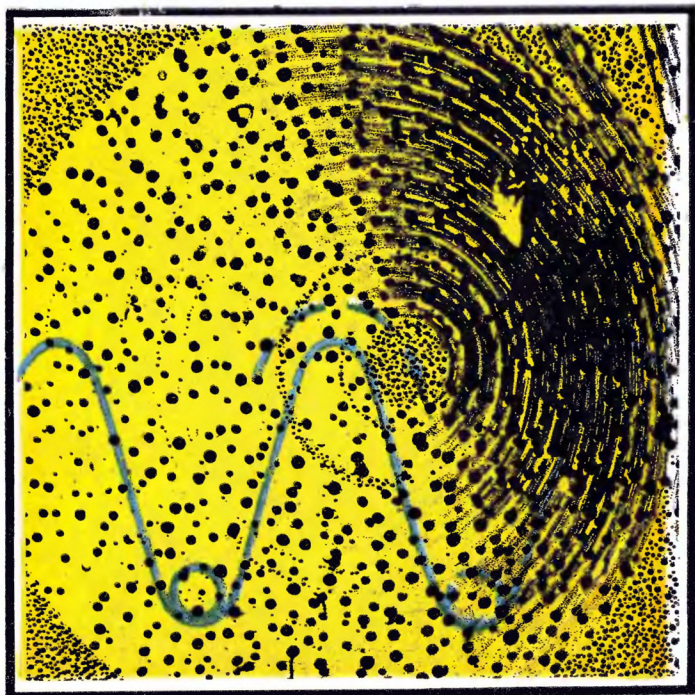


Я. Е. ГЕГУЗИН

ОЧЕРКИ
О ДИФФУЗИИ
В КРИСТАЛЛАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО НАУКА

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Научно-популярная серия

Я. Е. ГЕГУЗИН

ОЧЕРКИ О ДИФФУЗИИ В КРИСТАЛЛАХ

Издание второе, дополненное



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1974



Сетевая образовательная библиотека VIVOS VOVO

Издано с участием учениц московской гимназии №1543
Ксении Кулаковой, Любви Сыроевой и Екатерины Юровой

Памяти
Якова Ильича ФРЕНКЕЛЯ
человека, смотревшего на мир
глазами ученого и художника

ВВЕДЕНИЕ

Глазами ученого и художника

Для многих молодых читателей имя Я. И. Френкеля стоит в ряду имен «прочих физиков», и поэтому, видимо, следует пояснить, почему «Очерки о диффузии в кристаллах» посвящены его памяти. Ведь это же не посвящение памяти близкого человека: я, к сожалению, слушал всего несколько лекций Якова Ильича да дважды разговаривал с ним перед войной, когда он приезжал в Харьков и читал в университете лекции о недавно предложенной им капельной модели атомного ядра.

О Якове Ильиче Френкеле говорят: «ученый-романтик». В его научном творчестве удивительно гармонично сочетались строгая логика ученого с фантазией и образным мировосприятием художника. Ведь надо очень образно мыслить и очень красочно воспринимать мир, чтобы в набухшей капле, отрывающейся от водопроводного крана, усмотреть образ ядра тяжелого атома, которое, подобно капле, потеряв устойчивость, может разрушиться, самопроизвольно развалиться. На тех запомнившихся мне лекциях Яков Ильич рассказывал об атомном ядре и рисовал на доске водопроводный кран с каплей на носике.

Пожалуй, одно из высших достижений френкелевской фантазии и логики — это представление о механизме диффузионного блуждания атомов в кристаллической

решетке. Прошло более сорока лет после появления его статьи «О тепловом движении в твердых и жидких телах», где впервые было рассказано о диффундирующей вакансии и межузельном атоме — понятиях, которые с тех пор стали общепризнанными, почти само собой разумеющимися. В этой статье и в ряде других, а затем и в книге «Кинетическая теория жидкостей» Яков Ильич так много и ярко рассказал о различных диффузионных процессах, что все изучающие диффузию неизменно обращаются к его идеям и образам. И всякий раз, когда удается выяснить о диффузии что-то новое, усмотреть в микроскопе такие детали диффузионного явления, о которых раньше не знали, возникает мысль, что Яков Ильич это явление предвидел, что в кругу его идей и образов было место и этому явлению, что он мог об этом явлении написать, а не написал просто потому, что «не дошли руки». Так думают и говорят многие физики — и те, кто знал его лично, и те, кто читал его статьи и книги. Еще в середине 30-х годов Яков Ильич говорил харьковскому физическому Борису Георгиевичу Лазареву о том, что следовало бы закалить проволочку чистого металла от высокой температуры и таким образом «заморозить» в ней избыточные вакансии. Прошло немногим более пятнадцати лет, и эффект «закалки вакансий» был обнаружен — Яков Ильич предвидел точно. А в 1944 г. он написал статью о том, что кристалл может диффузионно течь, подобно жидкости, и что соприкасающиеся кристаллические крупицы могут диффузионно «сливаться», подобно двум каплям жидкости. Прошли годы, и появились сотни экспериментов, в которых отражались разные грани этих идей Френкеля.

Существует диффузионный «эффект Френкеля» (ему далее посвящен специальный очерк); об этом эффекте Яков Ильич, видимо, ничего не знал, во всяком случае не писал о нем ничего. Эффект был открыт и описан вскоре после его смерти учениками и последователями и назван его именем. Эти физики поняли, что существо эффекта — прямое следствие вакансионного механизма диффузии, представление о котором в физику ввел Яков Ильич. Они поэтому и сочли справедливым присвоить эффекту имя человека, который, видя лучше и дальше других, сделал все для того, чтобы эффект был открыт и правильно понят.

Диапазон творчества Френкеля, конечно же, много шире проблемы диффузии. Яков Ильич в числе тех физиков XX в., которые творили «во всей физике», по-хозяйски уверенно входя в любой ее раздел. Френкель — это и «экситоны по Френкелю», и «ядро по Френкелю», и многое другое «по Френкелю». И конечно же, еще немало книг — популярных и непопулярных — окажутся посвященными его памяти, даже если их авторы специально читателю не сообщат об этом.

А эта книга — о диффузии: серия очерков о различных диффузионных явлениях и процессах. И в каждом из них есть крупинка от френкелевских идей и образов. Вот почему она и посвящена памяти Якова Ильича Френкеля.

О чем рассказывается в книге

Бесформенный слиток металла и ограненный осколок соли — это тела неживой природы. Они не дышат, не размножаются, им чужды чувства и неизвестны запахи. И все-таки в них есть нечто от жизни: им свойственно движение, они изменяются. За кажущимся холодным покоем кристаллов скрывается активное движение атомов, многообразное и непрекращающееся. Формы этого движения, конечно, гораздо проще тех, которые наблюдаются в биологических объектах. В основном это различные механические движения — колебания, вращения, хаотические поступательные перемещения атомов, образующих кристалл.

В этой книге рассказывается об одном из видов теплового движения атомов в кристаллических телах — о поступательном движении, о блуждании атомов по кристаллу. Это неупорядоченное движение, интенсивность которого растет с температурой, определяет очень многое в судьбе и свойствах кристалла. Неупорядоченно оно происходит до тех пор, пока кристалл свободен от различного рода неоднородностей. О таких кристаллах физики говорят: «кристалл находится в равновесном состоянии» или «кристалл находится в состоянии с минимумом свободной энергии». При малейшем признаке неравновесности (наличие царапины, неоднородности в распределении атомов разных сортов) потоки атомов ста-

новятся направленными и подчиняются определенной цели: избавить кристалл от неравновесности, залечить его раны, дать ему возможность выделить избыточную свободную энергию и перейти в состояние, когда во всем объеме кристалла движение становится хаотическим. Иной раз эта разумная направленность движения атомов в кристалле, не подсказанная ему, а избранная «по собственному разумению», внушает смутное и нелепое ощущение разумности кристалла.

Об этой форме движения атомов в кристаллах и рассказывается в этой книге. Собственно диффузия и та форма теплового движения, о которой идет речь, — это одно и то же. Эта книга в сущности рассказ о том, как изменяется направленность движения атомов под влиянием внешних воздействий, которые нарушают равновесность кристалла, и какие события сопутствуют стремлению к равновесию.

Возможность повлиять на направленность диффузии, на пути, ведущие к равновесию, и на скорость приближения к нему широко используется в современной технике. В этом одна из основных причин большого интереса к проблеме диффузии со стороны и ученых, и инженеров.

Я надеюсь, что мне удастся рассказать об очень интересных и важных для практики явлениях, происходящих в процессе диффузии. Не знаю, хорошо это, плохо ли, но рассказ, видимо, будет не бесстрастным, поскольку я убежден, что диффузия в кристаллических телах — это и интересно, и важно, и, безусловно, заслуживает внимания.

И еще одно. Если бы автором этой книги был кто-либо другой, названия глав, возможно, были бы такими же, как у меня. Во всяком случае они могли быть похожи на мои, а вот содержание отдельных очерков, наверняка, было бы иным. В области диффузии в кристаллах так много интересного, «хорошего и разного», что физикам, занимающимся этой проблемой, близкими оказываются совсем разные ее аспекты.

Я рассказал о диффузии в кристаллах в основном на примерах, с которыми сталкивался в лаборатории, которые близки моим личным интересам и вкусам, которые произвели на меня впечатление при чтении статей и книг по диффузии. Это значит, что об очень многом,

о чем, безусловно, стоило бы рассказать, я не рассказал. Но ведь эта книга не учебник, не справочник, не монография, а рассказ об одной из сторон жизни кристаллов, «неживой» природы. Рассказ, безусловно, не исчерпывающий — я к этому и не стремился.

О камнях, скатывающихся к подножию горы

Всякий раз, когда я задумываюсь над различными диффузионными процессами и явлениями в реальных кристаллах, мне представляется гора, с вершины которой к подножию скатываются камни. Камней много. Они разного размера и катятся, сталкиваясь друг с другом. При этом некоторые камни догоняют те, что катятся впереди, сталкиваются, после чего одни движутся к подножию еще стремительнее, а другие начинают двигаться... вверх.

В каскаде множества взаимных столкновений участие каждого из камней может быть различной и переменчивой. Однако все они в конечном итоге стремятся к подножию горы.

Этот образ помогает не заблудиться в сложных переплетениях различных диффузионных процессов и явлений, которые происходят одновременно в реальном кристалле. Рассказывая о них, я, видимо, не обойдусь без этой аналогии: гора — и катящиеся с нее камни. А значит, следует эту аналогию оправдать, объяснить.

В строении реального кристаллического тела — в куске стали, сваренной сталеваром, в найденном в шахте естественном минерале и даже в кристалле, выращенном в лаборатории с соблюдением всех предосторожностей, есть много таких особенностей, которые делают это тело «неравновесным». Признаки неравновесности могут быть весьма различны. Скажем, в кристалле имеются микроскопические трещины и поры — это неравновесность. В одной из частей кристалла, состоящего из атомов сорта *A*, число примесных атомов сорта *B* больше, чем в соседней части, — неравновесность. К одной из частей кристалла приложены сжимающие усилия, а к другой нет — тоже неравновесность. Кристаллу искусственно придана не свойственная ему форма — опять неравновесность.

Рядом со словом «неравновесность» на правах синонима можно было бы поставить слово «неустойчивость», для того чтобы подчеркнуть, что в этом состоянии долго, или, точнее говоря, всегда, тело находиться не может. С каждым видом неравновесности связана избыточная энергия, которая при первой возможности должна выделиться. Это произойдет, когда пора или трещина залечится, сжимаемая часть кристалла делается более тонкой, так, чтобы давление, приложенное к нему, упало; неравномерно распределенные чужие атомы распределятся равномерно. Кристалл, которому придали не свойственную ему форму, обретет равновесную форму.

Произойти это может вследствие диффузионного перемещения атомов. Направление такого перемещения атомов самопроизвольно определяется стремлением неравновесного кристалла избавиться от избыточной энергии.

В перечисленных процессах кристалл из неустойчивого состояния переходит в устойчивое, в котором он может находиться сколь угодно долго. Энергия, которая при этом выделяется, называется свободной. Кристалл со многими признаками неравновесности — это гора и камни на ее вершине. У каждого камня есть избыточная энергия, которая освободится, когда камень скатится к подножию горы. Каждый признак неравновесности кристаллического тела — это камень на вершине горы, а процесс диффузионного устранения неравновесности подобен скатыванию камня к подножию. И может оказаться, что кристалл «сочтет целесообразным» один из признаков неравновесности усугубить (камни движутся в гору после столкновения) для того, чтобы иная неравновесность сгладилась быстрее и более полно. Но об этом позже и на реальных примерах.

Оглавление

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛЕ

Беспорядок, который порядку необходим

В модели кристалла, построенной из деревянных шариков, металлической проволоки и хранящейся в шкафу для наглядных пособий, обычно все в полном порядке: в тех местах, где проволоки пересекаются, находятся шарики; каждый из шариков расположен только в месте пересечения проволок. Эту структуру математики определили бы так: имеется взаимно-однозначное соответствие между шариками и узлами, в которых пересекаются проволоки. Шарик — модель атома, а упорядоченная паутина пересекающихся проволок определяет закон, которому подчиняется расположение шариков-атомов в пространстве. Этот закон может быть и очень простым, и очень сложным, но во всех случаях, подчиняясь ему, атомы в кристаллических телах располагаются в строгом порядке.

Упорядоченное расположение атомов в кристалле есть прямое следствие общего закона природы: устойчивым является такое состояние системы, при которой ее энергия будет минимальной. В нашем случае «система» — это кристалл. Минимальная энергия среди прочих значений энергии выделена своей величиной, и ей соответствует упорядоченное расположение атомов. Среди множества различных неупорядоченных состояний оно тем-то и выделено, что соответствует определенному порядку в расположении атомов. Разумеется, может быть много различных типов упорядоченного расположения атомов. В кристалле, состоящем из атомов определенного сорта, характер упорядоченного расположения (рисунок паутины пересекающихся проволок!) определяется свойствами атомов. Для нас сейчас неважно, в каком именно порядке расположены атомы в кристалле, а важно, что расположены они упорядоченно.

Идеальный порядок (взаимно-однозначное соответствие), отраженный в модели, сделанной из дерева и проволоки, может осуществиться в кристалле при температуре абсолютного нуля, приближаясь к которому кристалл как бы постепенно замирает.

Замечание о постепенном умирании кристалла с понижением температуры не следует воспринимать как замечание категорическое. Иные кристаллы, главным образом те, которые состоят из легких атомов, вблизи абсолютного нуля обретают «второе дыхание»: их атомы

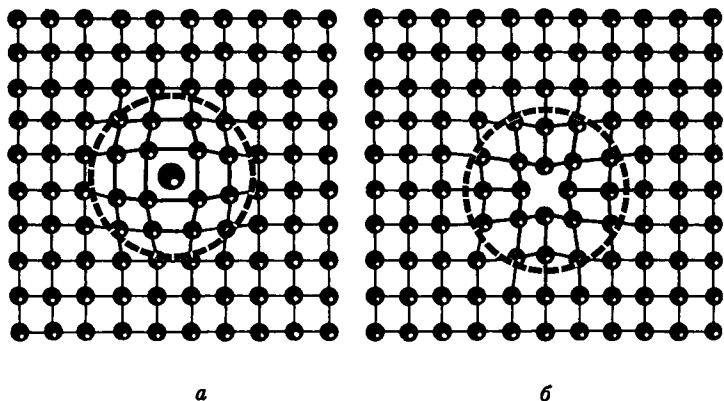


Рис. 1. Вакансии (*a*) и межузельный атом (*б*) — точечные дефекты в кристаллической решетке. Пунктиром обозначены искаженные области решетки.

становятся подвижнее, чем при повышенных температурах. Этот эффект чисто квантовый. Здесь о нем можно забыть, полагая, что мы имеем дело с обычным «классическим» кристаллом. Но далее, в конце книги, мы специально поговорим о «втором дыхании» кристаллов, которое предсказывается и объясняется квантовой механикой.

При повышении температуры, когда в «оживающем» кристалле колебания атомов вокруг положения равновесия становятся более энергичными, в нем могут происходить события, после которых формула «взаимно-однозначное соответствие» становится неверной: в кристалле появляются узлы, где нет атомов, и атомы, которые расположены не в узлах. Узлы, свободные от атомов,

называются «дырками», или «вакансиями» — им в книге посвящено много страниц, а атомы, которые находятся не в узлах, называются «межузельными атомами». Вакансии и междузельные атомы искажают вокруг себя решетку на расстоянии, много большем, чем расстояние между соседними узлами. На рис. 1 это обстоятельство изображено схематически. Тип порядка в расположении атомов, или, как говорят, тип кристаллической структуры, остается тем же, а порядок становится менее совершенным. В порядке возникают элементы беспорядка¹. Происходит это вот почему: так как соседние атомы в кристалле колеблются не строго согласованно, может оказаться, что вследствие случайного стечения обстоятельств один из них получит от соседей энергию, которой будет достаточно для того, чтобы, порвав с ними связи, выскочить из их окружения, оставив один из узлов «вакантным». Об этом процессе физики говорят так: имела место энергетическая флуктуация, достаточная для того, чтобы атом покинул узел. Описанный процесс подобен испарению атомов с поверхности кристалла с тем, однако, важным отличием, что, испарившись с поверхности, атом уходит в пространство, окружающее кристалл, а покинув внутренний узел решетки, атом «испаряется» в свободное, «межузельное» пространство в кристалле. Таким образом возникают «вакансия» и «межузельный атом». Они обретут структурную самостоятельность лишь тогда, когда удалятся друг от друга на расстояние, достаточное для того, чтобы для междузельного атома оставленный им узел был бы не «своим», не избранным, а одним из множества других аналогичных вакантных узлов. Вакансию и междузельный атом, потерявших родственную связь, называют «парой Френкеля».

Вакансии и междузельные атомы часто объединяют общим названием «точечные дефекты». Название, разумеется, очень условное. Они «точечными» не были бы и в том случае, если бы их появление никак не искажало кристаллическую решетку. А в действительности искажает. О том, что имеется вакантный узел или междузельный атом, известно на большом расстоянии от них. Эта

¹ О сосуществовании порядка и беспорядка в природе рассказано в книге профессора А. И. Китайгородского «Порядок и беспорядок в мире атомов». Прочсть эту книгу должны все, кого интересует строение вещества.

информация проявляется в том, что многие атомы вокруг «точечного дефекта» несколько смещаются из положений, в которых они были до возникновения дефекта.

О том, как возникают вакансии и межузельные атомы, подробнее будет рассказано ниже, здесь же — пока о том, почему они возникают. Это происходит потому, что случайно в разных местах кристалла возникают случайные сгустки энергии, так называемые «энергетические флуктуации», достаточные для образования очагов беспорядка. Так как их образование вызывается тепловым движением, число образующихся очагов беспорядка — вакансий и межузельных атомов — должно расти с увеличением температуры.

Может показаться, что самопроизвольный процесс образования очагов беспорядка противоречит законам природы. С каждым из них связана некоторая дополнительная энергия, и, следовательно, энергия всего кристалла не будет минимальной. В действительности, однако, это не так. Для того чтобы при повышенной температуре сохранить идеальный порядок в кристалле, надо было бы тратить энергию на то, чтобы гасить энергетические флуктуации. Эта энергия, привнесенная в кристалл извне, делала бы его энергию неминимальной. Значит, очаги беспорядка возникнут обязательно, не возникать они не могут. Кристаллу необходимы различные формы этих очагов — и вакансии, и межузельные атомы. Это тот беспорядок, который порядку необходим.

Дефекты, которые кристаллу не нужны

В структуре реального кристалла, как правило, всегда имеются дефекты, с наличием которых связана значительная энергия, и, естественно, кристалл от этих дефектов должен бы избавиться. Однако сделать это он может не всегда: в одних случаях этому препятствует малая подвижность дефектов, в других — малая сила, под влиянием которой дефект движется из кристалла. Поэтому «неудобные» дефекты могут застрять в кристалле и в существенных чертах повлиять на его характеристики. Особенно большое влияние дефекты оказывают на диффузионные характеристики кристалла, и поэтому в кни-

ге, посвященной диффузии, не рассказать о них нельзя. Все множество дефектов строения кристалла принято классифицировать по их «мерности». В такой классификации «нульмерными», или точечными, являются вакантные узлы кристаллической решетки и отдельные атомы, внедренные в междоузлиях. Об этих дефектах рассказано в предыдущем очерке. Оказалось, что они могут относиться к категории дефектов «угодных», жизненно необходимых кристаллу.

К «одномерным» дефектам относятся дефекты, которые называются дислокациями (этот термин будет разъяснен дальше).

К «двумерным» — границы раздела между отдельными областями кристаллического вещества. В пределах монокристалла такие области называются блоками мозаики: граница между ними возникает в связи с тем, что каждый из блоков немного повернут относительно своих соседей. В поликристалле границами разделены отдельные зерна, которые могут быть ориентированы относительно своих соседей практически произвольно. К «трехмерным» дефектам относятся дефекты, линейный размер которых во всех измерениях существенно превосходит межатомные расстояния (трещины, поры).

Все дефекты, встречающиеся в твердых телах, не являются независимыми. Перемещаясь, они сталкиваются друг с другом; дефекты одного типа или их совокупность при определенных условиях могут превратиться в дефекты другого типа: совокупность вакансий переходит в дислокацию или пору, а пора может стать источником вакансий; совокупность дислокаций превращается в трещину; совокупность множества микроскопических пор — в одну макроскопическую пору.

Что такое трещины и поры, пожалуй, понятно всем, а вот о дислокациях и границах раздела нужно рассказать.

Со строением и свойством дислокаций мы ознакомимся на примере самых простых дислокационных структур — краевой и винтовой.

Представим решетку состоящей из совокупности параллельных плоскостей, которые заселены атомами в определенном порядке. Пусть одна из этих плоскостей в одном измерении короче других (рис. 2). Очевидно, это обстоятельство будет замечено лишь ближайшими сосе-

дями — атомами, которые расположены в соседних плоскостях, вблизи линии, ограничивающей укороченную плоскость; вдали от обрыва (края) плоскости расположение атомов будет обычным, невозмущенным. Область кристалла, протяженная в одном измерении вдоль края незавершенной плоскости, называется краевой дислокацией. Следует различать краевые дислокации противоположных знаков — положительные и отрицательные в зависимости от того, какая часть плоскости отсутствует. Легко сообразить, что если в кристалле в форме бруска

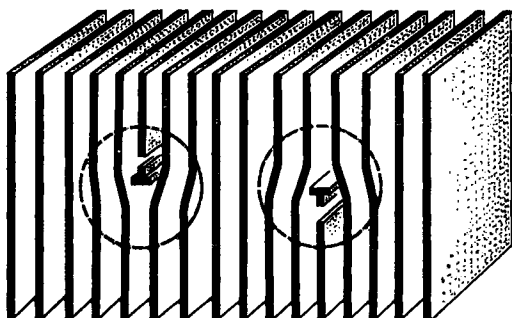


Рис. 2. Схематическое изображение краевых дислокаций двух различных знаков. Значок \perp обозначает краевую дислокацию. Пунктирной окружностью выделена искаженная область, прилегающая к дислокации.

некоторое количество плоскостей будет укороченным с одной стороны, то такой кристалл должен будет изогнуться.

После сказанного естественно предположить, что если принудительно изогнуть кристалл, то в нем должны появиться краевые дислокации. Дислокаций должно быть тем больше, чем меньше радиус изгиба кристалла. Дислокации, возникшие при изгибе, отчетливо видны на приводимой фотографии дислокационной структуры изогнутого монокристалла цинка (рис. 3).

Краевые дислокации возникают в кристалле не только при изгибе, но и при иных видах деформации, например при деформации сдвига.

Строение винтовой дислокации легко понять, если представить себе, что кристалл состоит не из совокупности параллельных плоскостей, а из одной непрерывной винтовой поверхности, которая располагается вокруг некоторой линии (рис. 4). Если ширина поверхности существенно превосходит шаг винта, то, очевидно, вдали от этой линии на структуре кристалла никак не скажется то обстоятельство, что он образован винтовой поверхностью, а не совокупностью параллельных плоскостей, и лишь в непосредственной близости от оси структура будет



Рис. 3. Дислокационная структура изогнутого кристалла цинка. Упорядоченные ряды дислокаций расположены в растянутой и сжатой областях кристалла.

«дефектной» (на рисунке она обозначена пунктиром). Область кристалла, примыкающая к оси винта, и называется винтовой дислокацией.

Реальность винтовой дислокации не только убедительно, но и очень красиво иллюстрируется структурами, которые формируются на поверхности растущего кристалла, в частности, когда рост осуществляется вследствие притока атомов к поверхности из паровой фазы. Эти атомы достраивают незавершенную винтовую поверхность, и поэтому ее торец, перемещаясь вокруг оси дислокаций, образует спираль (рис. 5). Впервые такой винтовую дислокацию увидел Г. Г. Леммлейн, а после него — многие исследователи на многих кристаллах. Возникнуть в кристал-

ле дислокация могла в процессе его роста или при деформации, которую, однако, следует осуществлять не по схеме чистого «сдвига», при котором вдоль некоторой плоскости одна часть кристалла смещается относительно другой, а по схеме «среза». Именно так деформируется лист, разрезаемый ножницами. Ножницы как бы создают в нем винтовую дислокацию.

Мы ознакомились с простейшим примером дислокаций в форме прямых линий. В действительности же они могут иметь и сложную форму, образуя замкнутые петли и периодические пространственные сетки.

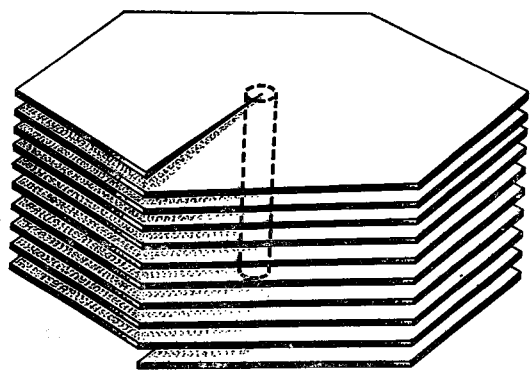


Рис. 4. Схематическое изображение винтовой дислокации. Пунктиром выделена искаженная область.

Из множества свойств дислокаций нас будут интересовать те два, которые влияют на диффузионные характеристики кристаллов. Первое свойство заключается в повышенной диффузионной проницаемости дислокационных линий. Это означает, что атомы вдоль дислокационной линии перемещаются быстрее, чем вдоль бездефектной области кристалла. Второе свойство заключается в том, что краевая дислокация может поглощать и испускать атомы, перемещаясь при этом в кристалле. О каждом из этих свойств дислокаций подробно рассказано далее в специальных очерках.

Коротко о двумерных дефектах. Границы раздела между отдельными блоками в кристалле могут образоваться

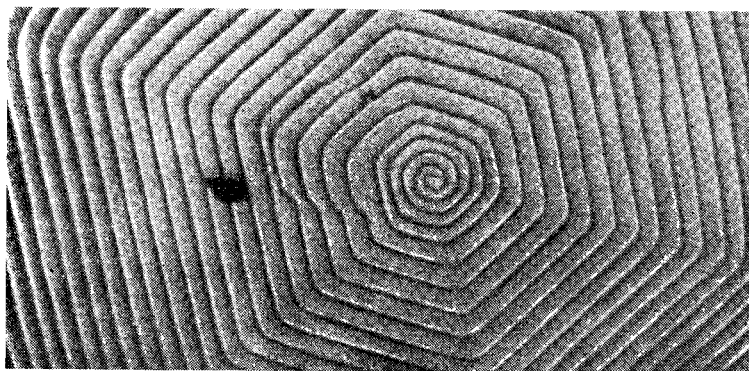


Рис. 5. Спиральная горка, образовавшаяся вокруг выхода винтовой дислокации на поверхность монокристалла карбида кремния. Увеличение 90.

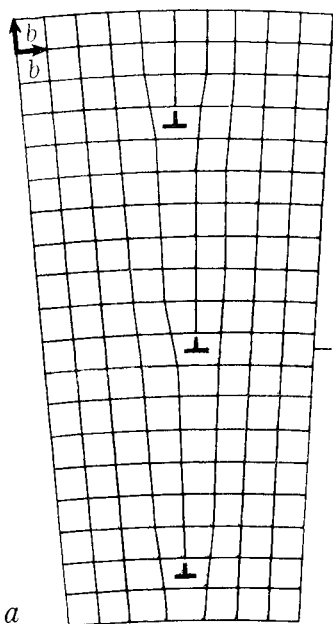


Рис. 6. Схема простой дислокационной границы (а) и реальная дислокационная граница в монокристалле LiF (б), проявленная травлением. Увеличение 300.

из совокупности дислокаций, расположенных определенным образом. На рис. 6 изображена дислокационная граница и схематически (а), и в виде фотографии (б), на которой последовательность дислокаций видна в виде ямок травления. Легко понять, что чем больший угол образуют между собой соседние блоки, тем меньшим должно быть расстояние между дислокациями в границе. Это означает, что одним рядом дислокаций, расположенных друг за другом, может быть образована граница, которая разделяет блоки, повернутые на небольшой угол, не более нескольких градусов. При большем угле взаимного поворота блоков дислокации в границе сблизятся настолько, что практически сольются и потеряют индивидуальность. В тех случаях, когда граница разделяет участки кристаллического тела, повернутые друг к другу на большой угол (например, зерна в поликристалле), структура границ оказывается сложной, и, пожалуй, удобнее всего ее представлять как аморфизованный слой, где атомы расположены неупорядоченно.

Источники и стоки вакансий

Итак, беспорядок, при котором некоторые атомы находятся в междоузлиях, а некоторые узлы решетки оказываются незамененными, вакантными, кристаллу необходимо.

Далее вакантные узлы кристаллической решетки мы иногда будем называть «атомами пустоты».

«Атом пустоты» — это совсем не мистика и не пренебрежение материалистическим взглядом на природу, а образ, оправдываемый строгими законами физики. Кристалл с долей узлов, свободных от атомов, можно рассматривать как раствор «атомов пустоты» в нем с тем же правом, с каким говорят о растворе меди в кристалле никеля, если некоторое количество узлов в решетке кристалла никеля замещено атомами меди. Далее читатель привыкнет к этому вначале непривычному образу — «атом пустоты». Сейчас важно ответить на вопрос, куда уходят те атомы, которые ранее находились в освобожденных узлах? Иначе: как в кристалле появляются свободные узлы решетки, т. е. где кристалл берет «атомы пустоты»?

Есть вот такая возможность избавиться от атома, находящегося в узле: его можно перевести на незаконное положение в междоузлии. При этом возникает и «атом пустоты», и «межузельный атом». Иногда именно это и происходит. Междоузлие всегда рядом, и для атома дело за малым — выпрыгнуть из узла, оказаться в междоузлии и, так сказать, одним махом, создав «пару Френкеля», удовлетворить потребность кристалла и в «атоме пустоты», и в «межузельном атоме». Однако это может стоить атому больших усилий: надо обладать энергией, достаточной не только для того, чтобы порвать связи с теми атомами, которые заселяют соседние углы решетки, но и вынудить новых соседей по междоузлию несколько раздвинуться, уступив часть жизненного пространства атому, желающему поселиться в междоузлии.

Сравнительно легко это может произойти в кристаллах, которые состоят из атомов двух типов, значительно отличающихся по размерам. Меньший из атомов может разместиться в зазоре между крупными. Именно так могут возникнуть «атомы пустоты», например, в монокристаллах соли AgCl : радиус иона хлора равен $1,81 \cdot 10^{-8}$ см, а иона серебра $1 \cdot 10^{-8}$ см, поэтому ион серебра, оставив узел вакантным, может расположиться в междоузлии, не очень сильно деформируя решетку: в межузельном пространстве между ионами хлора ему будет не очень тесно.

В кристаллах, которые состоят из плотно упакованных атомов одного сорта, такой механизм рождения «атома пустоты» практически не может иметь места, так как для этого нужно слишком много энергии. В кристаллах золота, меди, никеля, которые построены так, что каждый из атомов окружен двенадцатью себе подобными, объем свободного пространства «между узлами», куда бы мог перейти атом из узла, во много раз меньше объема атома, а энергия, необходимая для такого перехода, очень велика — близка к энергии испарения атома. А это и означает, что самопроизвольно, как бы по доброй воле, в междоузлия этих кристаллов атомы будут переходить очень редко.

Слова «по доброй воле» сказаны не случайно. Если все дело в том, что переход в междоузлие связан с затратой большого количества энергии, то, видимо, если атому извне сообщить эту энергию, он покинет узел. Атом, например, может быть вытолкнут из узла решетки ударом быстро ле-

тящего нейтрона или какой-нибудь другой частицы, энергия которой достаточна для того, чтобы оплатить все необходимые энергетические расходы: и на разрыв связей, и на расталкивание новых соседей.

В тех кристаллах, где в обычных условиях «пары Френкеля» практически не возникают из-за трудности проникновения атома в междоузлие, свою потребность в «атомах пустоты» кристалл удовлетворяет другими способами. Один из способов — заполучить «атом пустоты»... из пустоты. Это может произойти путем растворения... пустоты в кристалле. Немного странно и необычно — растворение пустоты в кристалле, но дело обстоит именно так. Подобно тому, как вода, граничащая с солью, растворяет соль, насыщаясь ею, кристалл, который граничит с пустотой, растворяет ее и ею насыщается. Речь, разумеется, идет не об идеальном вакууме, а о пустоте как возможном «источнике» вакансии. Это не жонглирование словами, а реальный физический процесс. Происходит он следующим образом. Атом, которому трудно перескочить в ограниченное пространство междоузлия, может легко перескочить на свободную поверхность кристалла, граничащую с пустотой. В кристалле при этом появится поверхностный вакантный узел. В этот узел затем перейдет атом из второго ряда атомов, и теперь уже в объеме кристалла образуется вакансия. А это и означает, что «атом пустоты» растворился в кристалле, и далее он может цепью последовательных перемещений продвигаться в глубь кристалла. Схематически это изображено на рис. 7.

Описанный внешний источник «атомов пустоты» вполне реален, но явно не он один поставляет их кристаллу, так как экспериментально установлено, что время, в течение которого реальный кристалл насыщается пустотой, практически от размера кристалла не зависит. Такая зависимость существовала бы, если бы все вакансии в кристалл проникали только через его внешние поверхности. Ведь чем больше кристалл, тем дольше вакансия, родившаяся на поверхности, будет перемещаться к центру кристалла. Отсутствие такой зависимости означает, что в кристалле есть внутренние источники «атомов пустоты».

Роль внутренних источников могут играть различные несовершенства в кристаллах: незавершенные атомные плоскости (т. е. краевые дислокации), границы раздела

между отдельными блоками, из которых состоит практически любой кристалл, микроскопические трещинки. К незавершенной атомной плоскости могут пристроиться атомы, ранее находившиеся в узлах решетки. Плоскость при этом удлинится, а в кристаллической решетке появятся вакантные узлы, оставленные этими атомами.

Дислокация может явиться «источником» атомов, если к ней подойдет вакансия и поглотится ею. Очевидно, для того чтобы подняться или опуститься на одно межатомное расстояние, незавершенная атомная плоскость, длина

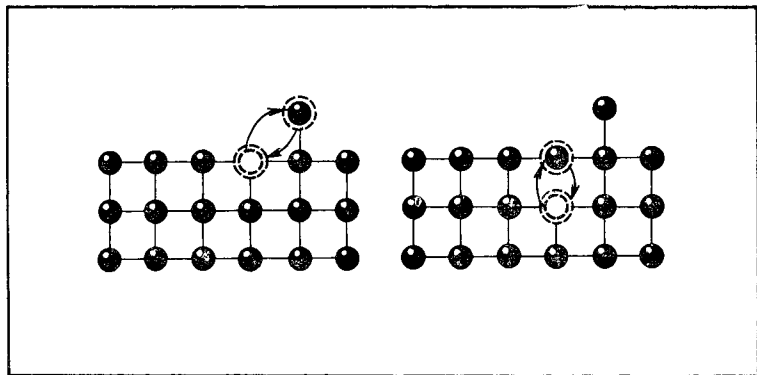


Рис. 7. Последовательные стадии образования и перемещения «атома пустоты».

которой l , должна испустить или поглотить l/a атомов (a — межатомное расстояние). Рис. 8 поясняет сказанное.

Если в кристалле имеются дислокации, в процессе нагрева они, рождая необходимые кристаллу вакансии, должны перемещаться. Их перемещение прекратится после того, как кристалл насытится вакансиями, обретет необходимую ему степень беспорядка.

Атомы могут, оставив узел, перейти на дислокационную границу раздела между блоками, образующими монокристалл. Такие границы поглощают реальный атом (т. е. «испускают атом пустоты») без какого-либо изменения своей структуры.

Легко понять, почему, рождая «атом пустоты», дислокационная граница не изменяет своей структуры. Каждая

дислокация в границе немного смещается в процессе рождения или поглощения вакансий. При этом в связи с неразличимостью дислокаций их участи в рассматриваемом процессе практически одинаковы. Все они немного сместятся, но граница останется границей.

Роль границы в этом процессе подобна роли поверхности кристалла. Форма границы может несколько измениться, но она при этом не потеряет своей способности быть источником «атомов пустоты».

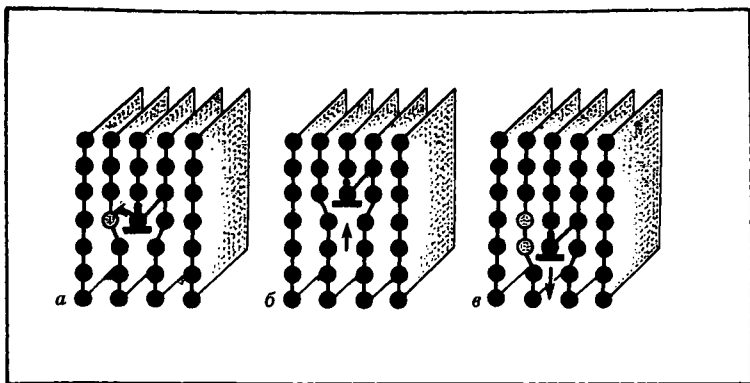


Рис. 8. Движущаяся дислокация (а, б, в) — источник атомов или вакансий

Механизм рождения вакансии микроскопической трещинкой представить себе очень легко. Атом, покинув узел решетки, может осесть на поверхности трещинки. Ее объем уменьшится на один атомный объем, а в решетке при этом появится одна вакансия. Если объем трещинки V , а атомный объем Ω , трещинка может явиться источником $n = V/\Omega$ вакансий.

Великолепное экспериментальное доказательство роли различных неоднородностей строения кристалла в зарождении «атомов пустоты» опубликовали английские физики. В решетку кристалла меди они вводили атомы гелия путем бомбардировки кристалла α -частицами. При нагреве кристалла, когда должны возникать вакансии, атомы гелия устремлялись к тем местам в кристалле, где есть источники вакансий, осаждались в этих местах, образуя пу-

зырьки, заполненные гелием. Именно в этом случае атомы гелия в решетке меди будут вызывать наименьшие напряжения и в наименьшей мере увеличат энергию кристалла. В опытах англичан атомы гелия надежно декорировали источники вакансий — границу (а) и микроскопические поры (б) (рис. 9).

Итак, «атомы пустоты» могут появляться самостоятельно, независимо от атомов в междоузлиях. Поэтому количество вакансий и межузельных атомов в решетке может



Рис. 9. Скопление атомов гелия в определенных местах кристалла меди — на границах зерен (а) и внутри зерна (б). Увеличение 7000.

быть очень различным: межузельных атомов мало, так как их появление связано с затратой большого количества энергии, «атомов пустоты» больше — они легче возникают. Теоретики посчитали, что в кристалле меди при $T = 1000^\circ\text{C}$ концентрация вакансий приблизительно равна 10^{-4} (т. е. одна вакансия на 10 000 атомов), а межузельных атомов 10^{-39} . Первую цифру экспериментально проверить можно, а вторая — на совести теоретиков, но даже если они во много десятков (и даже миллионов) раз ошиблись, уменьшив концентрацию межузельных атомов, все равно отличие двух этих концентраций колоссально.

Заглавие очерка обещает рассказ не только об источниках «атомов пустоты», но и об их стоках. Оказывается, источники вакансий обладают способностью быть их стоками. Межузельный атом, образуясь, рождает вакансию,

а встретив вакансию, он может в нее провалиться, и вакансия исчезнет! Если к незавершенной атомной плоскости подойдут вакансии, атомы из этой плоскости перейдут в вакансии; плоскость укоротится, а «атомы пустоты» исчезнут. Дислокация сыграла роль стока. И граница может поглотить вакансии, изогнувшись в сторону, противоположную той, в которую она изгибалась, рождая «атомы пустоты». И трещинка может «заглотнуть» вакансию, чуть увеличив свой объем.

Обсуждая поведение и механизм действия источников и стоков, мы молчаливо предполагали, что действуют они безотказно: есть потребность в вакансиях — источники их выдают, есть избыточные вакансии — стоки их поглощают. В конечном счете дело так и обстоит. Однако конкретный источник или сток может «отказаться» от выполнения требующейся от него функции. В реальных кристаллах может возникнуть множество таких ситуаций. Обсудим лишь две из них: одну, относящуюся к дислокациям, другую — к порам.

Для того чтобы сработать в качестве источника или стока вакансий, как мы это знаем, дислокационная линия должна перемещаться, сокращая или удлиняя незавершенную плоскость. Представим себе, что в каких-то двух точках дислокация застопорена. Если при этом, рождая или поглощая вакансии, она все же должна двигаться, ее движение будет сопровождаться изгибом, образованием дислокационной дуги, закрепленной в двух точках. Так как такой изгиб сопровождается удлинением дислокационной линии и, следовательно, увеличением энергии, связанной с ней, на некотором этапе изгиб может приостановиться, а это и будет означать, что дислокация перестанет генерировать (или поглощать) вакансии.

В этой ситуации участок дислокационной линии, заключенный между двумя стопорами, подобен натянутому луку, который под действием данной силы, достигнув предельного изгиба, перестает изгибаться.

Если какой-то участок дислокационной линии вышел из строя, им не сделанное сделают соседние участки, но он как источник или сток оказывается недействующим.

Теперь о порах. По сравнению с дислокациями в качестве стоков вакансий они обладают одной принципиальной особенностью, которая заключается вот в чем. Поглощая вакансию, дислокация поглощает с ней и ту атомную по-

зицию, которую вакансия занимала, а пора, поглотив вакансию, увеличивает свой объем почти на объем вакансии. Если блуждающая вакансия ищет сток, то в обычных условиях она воспользуется либо встретившейся дислокацией, либо встретившейся порой, не делая между ними различия. Но если вакансия ищет сток в кристалле, к которому приложено давление всестороннего сжатия, она, безусловно, предпочтет дислокацию поре, потому что давление вынуждает уменьшить объем кристалла, а это произойдет, если вакансия поглотится дислокацией, а не порой.

Легко понять, что, если в сжатом кристалле вакансии должны не исчезать, а рождаться, их источником будут преимущественно поры, а не дислокации, так как объем, приходящийся на одну вакансию в поре, немного больше, чем объем одной изолированной вакансии. Рис. 1, а может помочь понять это.

Источники и стоки вакансий в жизни кристаллов играют огромную роль и были достойны подробного рассказа.

Мера необходимого беспорядка

Даже когда беспорядок необходим, видимо, должна быть естественная граница этого беспорядка. Если бы такой границы не было, кристалл — упорядоченная система — потерял бы смысл и право на существование.

В качестве меры беспорядка можно избрать количество дефектов определенного типа. Избираем вакансию. Надо ответить на вопрос, сколько вакансий должно быть в кристалле при данной температуре, чтобы удовлетворить его потребность в «вакансионном беспорядке»? Вопрос надо уточнить, так как и крупинка в солонке — кристалл, и глыба каменной соли — кристалл. И поэтому следует говорить не о количестве вакансий, а об их концентрации, т. е. об отношении числа вакантных узлов (n) к числу всех узлов кристаллической решетки (N_0).

$$\xi = n/N_0.$$

Так как вакансия возникает вслед за появлением достаточной флуктуации энергии, может возникнуть опасение, что число вакансий будет все время возрастать — благо источники пустоты неисчерпаемы! Но этого не произойдет, так как неисчерпаемы и ее стоки, и все те вакансии,

без которых кристалл может обойтись, будут исчезать в стоках. В этом сложном сплетении процессов рождения и исчезновения вакансий при данной температуре в кристалле поддерживается строго определенная их концентрация, необходимая ему. С ростом температуры — далее мы в этом убедимся — концентрация вакансий будет возрастать. Это совершенно подобно тому, что происходит в объеме под замкнутым колпаком, где стоит открытый сосуд с водой. С поверхности воды некоторые молекулы испаряются, а иные конденсируются на ней, но при каждой данной температуре давление водяного пара под колпаком вполне определенное и тем более высокое, чем более высока температура.

Для дальнейшего удобно ввести понятие о вероятности встретить в решетке вакансию (ω). Под этой величиной следует понимать отношение числа тех узлов, которые оказались вакантными, к общему числу узлов решетки. Будем считать, что образование одной вакансии связано с затратой энергии θ , которая появляется вблизи данного узла вследствие флуктуации.

Об энергии θ можно рассказать и по-иному. Если в некотором малом объеме кристалла атомы флуктуационно переориентировались, так что их энергия увеличилась на величину θ , в нем может возникнуть вакансия.

Если воспользоваться известным в физике законом, который утверждает, что вероятность флуктуации энергии определенной величины θ равна $e^{-\theta/kT}$, то можно записать формулу

$$\omega = \frac{n}{n + N} = e^{-\theta/kT}.$$

Здесь полное число узлов решетки N_0 представлено в виде суммы числа атомов в узлах (N) и числа узлов, не замещенных атомами, т. е. вакансий (n). Остальные обозначения в этой формуле следующие: $e = 2,7$ — основание натуральных логарифмов; θ — энергия образования вакансии; $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град — константа Больцмана; T — абсолютная температура. Из опытов, о которых речь впереди, следует, что θ значительно больше kT , поэтому величина ω значительно меньше единицы и, следовательно, n значительно меньше N , которое практически совпадает с N_0 . Сравнив две приведенные формулы, легко убедиться, что обе они определяют величину n/N_0 . Именно

поэтому можно написать третью формулу, которая является целью наших рассуждений:

$$\xi = \omega = e^{-\theta/kT}.$$

Итак, концентрация необходимых, или, как говорят, «равновесных», вакансий в решетке с температурой очень быстро увеличивается по закону, который выражен последней формулой и называется *экспоненциальным*. Название этого закона следует запомнить, далее оно нам встретится.

Итак, мы определили меру необходимого «вакансионного беспорядка», выразив ее через θ . Здесь следует сообщить читателю, что кроме вакансий кристалл «считает» для себя необходимым некоторое количество межузельных атомов. Их концентрация определяется той же формулой, что и концентрация вакансий, в которой, однако, под величиной θ следует понимать величину флуктуации энергии, необходимой для образования межузельного атома. В иных дефектах — порах, дислокациях и т. д. — кристалл не нуждается, более того — с ними не мирится. Главная причина этого заключается в том, что с этими дефектами связана очень большая энергия.

А теперь об опытах, которые проводились с двумя целями: во-первых, чтобы убедиться в том, что зависимость концентрации вакансий ξ от T действительно описывается экспоненциальным законом, а во-вторых, чтобы измерить величину θ . Задумал эти опыты Я. И. Френкель еще в середине 30-х годов, а осуществил их в послевоенные годы Б. Г. Лазарев.

Сущность опытов заключается в следующем. Тонкая проволока исследуемого металла нагревается до определенной температуры, выдерживается некоторое время при этой температуре, а затем быстро охлаждается. Чтобы охлаждение действительно было очень быстрым, исследуемую проволоку включают в цепь тока и погружают в воду, жидкий азот или гелий. После нагрева ее током до нужной температуры ток резко выключают, и проволока остается в охлаждающей среде, быстро остывая в ней. При высокой температуре в кристаллической решетке проволоки устанавливается определенная равновесная концентрация вакансий. При быстром охлаждении эти вакансии не успевают уйти в стоки и «замораживаются», «закаливаются» в решетке. Если теперь измерить электрическое сопротивление

ление проволоки, в которой «заморожены» вакансии, то окажется, что оно стало на некоторую величину ΔR большим, чем было до нагрева и охлаждения. Поскольку вакансии влияют на приrost электросопротивления так же, как и примеси чужеродных атомов, если их немного (именно на этом обстоятельстве и основана идея опытов), можно считать, что ΔR пропорционально ξ , т. е.

$$\Delta R = A\xi = Ae^{-\theta/kT}.$$

Если определить величины ΔR в опытах по охлаждению проволоки от двух различных температур T_1 и T_2 , можно, избавившись от неизвестного множителя A , записать соотношение

$$\frac{\Delta R_1}{\Delta R_2} = e^{-\theta/k(T_1-T_2)},$$

в котором известны все величины, кроме величины энергии образования вакансии θ . Ее и можно вычислить после экспериментального определения величин ΔR_1 и ΔR_2 . Свои первые опыты Б. Г. Лазарев проводил с проволоками из чистого золота и нашел, что $\theta = 1,58 \cdot 10^{-12}$ эрг на один атом. Эта величина почти в 10 раз больше, чем kT , даже в том случае, если под T понимать температуру плавления золота: $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, $T = 1,34 \cdot 10^3$ град, $kT = 1,85 \cdot 10^{-13}$ эрг. Таким образом, ранее упоминавшееся утверждение, что θ значительно больше kT , соответствует действительности, и равновесная концентрация вакансий действительно очень мала. Вблизи температуры плавления в решетке золота одна вакансия приходится на 10^4 , а при комнатной температуре — на 10^{15} атомов. Эти цифры легко получить, воспользовавшись знакомой нам формулой, которой устанавливается связь между ξ и T .

Все рассказанное о концентрации вакансий не учитывает, что кроме температуры кристалла может измениться и величина приложенного к нему давления. Скажем, кристалл находится в окружении сжатого газа или жидкости, которые равномерно со всех сторон оказывают на него давление P . В таком кристалле концентрация вакансий также определяется той же формулой, что и в отсутствие давления, но только величина энергии, которая должна быть затрачена на образование одной вакансии, будет иной. Легко понять, что она должна быть большей, чем в случае, когда давление (разумеется, дополнительное к ат-

мосферному) к кристаллу не приложено. Большим оно должно быть потому, что, попросту говоря, в сжатом кристалле атомы расположены теснее, и для того чтобы вырваться из их окружения, надо потратить больше энергии. Необходимая дополнительная энергия $\Delta\theta$ оказывается тем большей, чем больше величина давления, приложенного к кристаллу, и равна произведению этого давления на объем, занимаемый атомом:

$$\Delta\theta = P\Omega.$$

Итак, концентрация вакансий в сжатом кристалле определится формулой $\xi_P = e^{-\frac{\theta+P\Omega}{kT}} = \xi_0 e^{-\frac{P\Omega}{kT}}$.

Если давление не очень велико, формулу можно переписать в другом, более удобном виде:

$$\xi \simeq \xi_0 \left(1 - \frac{P\Omega}{kT} \right).$$

Из этой формулы с очевидностью следует, что в сжатом кристалле вакансий меньше, чем в не подверженном сжатию. Так и должно быть. Ведь угнетаемый давлением кристалл начнет искать способы уменьшить свой объем, чтобы ослабить действие давления. Один из способов — избавиться от части вакансий, которые, не имея массы, занимают объем. В этом случае кристалл подчиняется одному из фундаментальных законов природы, который гласит: под влиянием внешнего воздействия в любой системе начинают происходить такие процессы, которые ослабляют это воздействие. Вот упрощенный пример: каждый из нас немного присядет, если тяжелая рука ляжет ему на плечо.

Разговор шел о всестороннем сжатии кристалла. Очевидно, если кристалл подвергнуть всестороннему растяжению (отрицательному давлению!), то все должно происходить «с точностью до наоборот»: концентрация вакансий будет с давлением увеличиваться, а объем кристалла расти. Продолжение того же упрощенного примера: если кто-либо попытается насильно приподнять нас за руки, мы станем на носки.

Убедительные и эффектные опыты, доказывающие, что давление всестороннего сжатия понижает равновесную концентрацию вакансий, поставил Б. Я. Пинес. Два образца алюминия с большой плотностью дислокаций нагревались до температуры 600°C . Один из образцов выдерживался при атмосферном давлении, а к другому при этой

температуре прикладывалось давление всестороннего сжатия, равное 4000 атмосфер. После охлаждения оказалось, что в образце, к которому прилагалось давление, плотность дислокации значительно меньше, чем в образце, отжигавшемся без приложения давления. Дело здесь в том, что после сжатия кристалла в нем оказалось много лишних вакансий, которые ушли во внутренние стоки — дислокации. Поглощая вакансии, дислокации перемещались, и некоторые из них вышли за пределы образца или на границы между зёрнами в образце, и плотность дислокаций

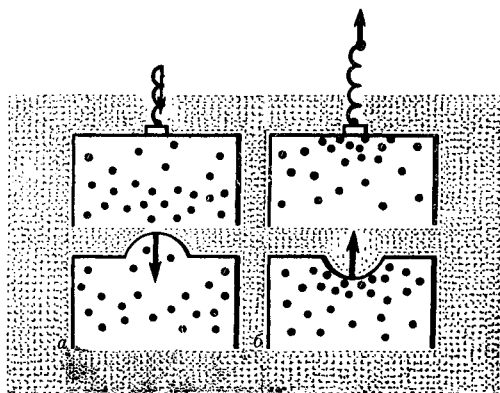


Рис. 10. Вакансии (обозначены точками) вблизи выпуклой (а) и вогнутой (б) поверхностей кристалла.

в зёрнах понизилась. Это процесс, обратный уже обсуждавшемуся: рождая вакансии, дислокации перемещаются, но в направлении, противоположном тому, которое наблюдалось в опытах Б. Я. Пинеса.

В заключение коротко о вакансиях вблизи поверхности кристалла. Если на поверхности кристалла имеются впадины и выпуклости, это отразится на концентрации вакансий. Для простоты допустим, что есть полусферическая выпуклость радиуса R . Вещество кристалла под этой поверхностью будет немного сжато, как если бы на этом участке поверхности сжималась пружина. В этом случае сила, обусловленная кривизной поверхности (она называется лапласовской) направлена внутрь кристалла. Эта сила опре-

деляет сжимающее давление, которое тоже называется лапласовским:

$$P = -2\alpha/R,$$

где α — поверхностная энергия кристалла. Следовательно, концентрация вакансий вблизи выпуклости на поверхности будет понижена. Посмотрев на две предыдущие формулы, можно записать

$$\xi_R \simeq \xi_0 \left(1 + \frac{2\alpha}{R} \frac{\Omega}{kT} \right).$$

Если имеется не выпуклость, а впадина, то все будет наоборот: под впадиной концентрация вакансий повышена, так как в этом случае лапласовская сила растягивает кристалл, подобно пружине, которая приклеена к поверхности и растягивается вверх. Все сказанное поясняет рис. 10.

Электрический заряд «атомов пустоты»

Есть такая задача — об электрическом поле, создаваемом... дырочкой. Состоит она вот в чем. На поверхности полого металлического шара равномерно распределен положительный (отрицательный) заряд. Известно, что внутри такого шара напряженность электрического поля равна нулю. Нужно определить напряженность поля внутри полости после того, как в оболочке шара будет проколота маленькая дырочка. Решение задачи элементарно просто. С точки зрения распределения заряда проколоть дырочку — это значит с маленького участка поверхности заряженной сферы убрать положительный заряд, создать участок, где заряд равен нулю. Но сделать это можно и иным способом: не прокалывать сферу, а поместить на участок ее поверхности отрицательный заряд, который по величине равен находящемуся на ней положительному. Этот отрицательный заряд и определит электрическое поле внутри сферы. Итак, электрическое поле внутри заряженной сферы с дырочкой есть поле заряда противоположного знака, который расположен в месте прокола.

В приведенном решении задачи предполагалось, что носители заряда как бы приклеены к поверхности полого шара и не могут перемещаться по ней. Конечно же, появление прокола привело бы к перераспределению зарядов, если бы их носители могли двигаться.

А теперь о заряде «атомов пустоты». Есть кристаллы, так называемые ионные, которые состоят из чередующихся ионов с зарядом противоположных знаков. Типичным примером такого кристалла является кристалл каменной соли NaCl . Он состоит из положительно заряженных ионов натрия (Na^+ — катион) и отрицательно заряженных ионов хлора (Cl^- — анион). В решетке NaCl эти ионы чередуются во всех трех направлениях. Совокупность катионов образует катионную, а анионов — анионную подрешетку. Если в узле подрешетки отсутствует ион, это значит, что имеется катионная или анионная вакансия. Но отсутствие иона означает отсутствие его массы и его заряда. По аналогии с задачей о заряде дырочки в сфере можно считать, что катионная вакансия несет отрицательный, а анионная — положительный заряд.

Итак, «атомы пустоты» в ионных кристаллах оказываются заряженными. Собственно заряд в вакансии, разумеется не содержится, но возникающее вокруг нее электрическое поле, которое добавляется к полю идеального кристалла в связи с отсутствием иона, такое же, какое было бы, если бы в вакансии располагался заряд, по величине равный, а по знаку противоположный заряду того иона, который покинул данный узел решетки.

Вот, пожалуй, и все об электрическом заряде «атомов пустоты» в ионных кристаллах.

В металлических кристаллах дело обстоит не так. Все ионы, сидящие в узлах, имеют положительный заряд, который компенсируется отрицательным зарядом легко подвижных электронов «общего пользования». Если образовалась вакансия, электроны быстро перераспределятся и сгладят, «залечат» возникшую неоднородность электрического поля в области возникшей вакансии.

Фотография «атома пустоты»

Пожалуй, уже необходимы доказательства того, что разговоры об «атомах пустоты» не пустые разговоры. Таких доказательств, прямых и косвенных, далее будет много, а сейчас рассмотрим вещественное доказательство — фотографию (рис. 11); она получена немецким физиком Мюллером с помощью прибора, называемого автоионным проектором. Это стеклянная колба, из которой удален воздух, ее

поверхность покрыта слоем специального соединения, светящегося под действием быстрых электронов или ионов.

Именно таким слоем покрыты экраны телевизионных трубок. В центре этой колбы, которая заполнена газообразным гелием, расположена тонкая иглочка изучаемого металла. Между иглочкой и поверхностью колбы приложена большая разность потенциалов. Для того чтобы изображение было отчетливее, иглочку специально охлаждают до низкой температуры, при которой тепловое движение

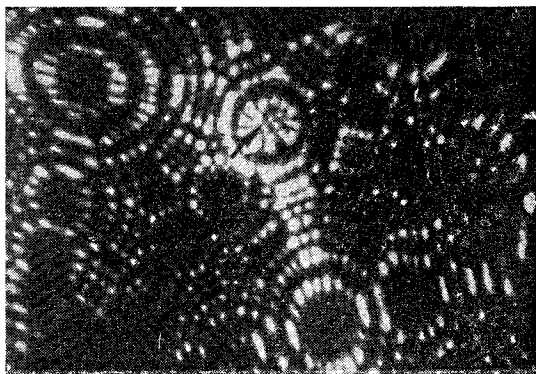


Рис. 11. Фотография «атома пустоты» (указан стрелкой). Увеличение 2 000 000.

не «размывает» изображение. Вблизи иглочки электрическое поле неоднородно. Атомы гелия, которые находятся в непосредственной близости от поверхности иглы, в неоднородном поле ионизируются, отдавая электрон одному из тех атомов, которые находятся на изучаемой поверхности. Образовавшийся ион гелия электрическим полем будет уноситься к экрану и возбуждать на нем вспышку свечения — своеобразный сигнал от атома, которому был передан электрон при образовании прилетевшего к экрану иона.

Автоионный проектор — это микроскоп, дающий возможность различать объекты, размер которых 2—3 ангстрема (Å). При этом оказываются видимыми отдельные ионы, а значит, и те места, где их нет, т. е. вакансии,

БЕСЦЕЛЬНАЯ САМОДИФФУЗИЯ

«Охота к перемене мест»

В этой главе рассказывается о блуждании атомов в собственной решетке, где эти атомы как бы «дома». Для каждого из них в решетке уготовано удобное место. Но «охота к перемене мест», оказывается, свойственна не только людям, но и атомам в решетке.

Такое блуждание — самодиффузия — происходит и тогда, когда оно не приводит ни к каким видимым последствиям, — свойства и структура кристалла остаются неизменными. Если, как в известной детской игре, дать атомам команду «замри!», а после тщательно изучить строение кристалла, то ни по каким признакам нельзя будет определить, что в нем происходило самодиффузионное перемещение атомов. Такой процесс осуществляется в «равновесном» кристалле, свободном от любых неоднородностей. В этом «бесцельном» блуждании камень с горы не катится по той простой причине, что никакой «горы» нет! Происходит оно лишь вследствие флуктуаций энергии: эти флуктуации — причина образований вакансий, они же причина перескока атома в соседнюю вакансию или в соседнюю межузельную ячейку. Такой перескок и является элементарным актом самодиффузии.

Блуждание атомов в собственной решетке может оказаться и целенаправленным. Если в кристалле имеются какие-нибудь признаки неравновесности, направленное перемещение атомов приводит к их устранению. В этом случае (вспомним аналогию: камни, скатывающиеся с горы) свободная энергия кристалла понижается, и он переходит в равновесное состояние. И всякий раз после очередной команды «замри!» окажется, что структура кристалла изменилась, стала более совершенной.

Здесь уместно утверждение, которое звучит немного курьезно: целенаправленность есть следствие множества случайных скачков атомов, или, по-другому, целенаправ-

ленность осуществляется через случайность. Это означает, что каждый данный атом, совершая очередной элементарный скачок, подчиняется законам случая, он как бы совершенно не информирован о той целенаправленности перемещения атомов, в которой нуждается кристалл и которая действительно осуществляется.

Скажем так: множество атомов диффузионно перемещается вдоль прямой, и каждый из них в очередном скачке с равной вероятностью может сместиться слева направо и справа налево. Если, однако, какие-нибудь причины делают целесообразным направленный поток атомов «налево», число атомов, скачущих «влево», будет большим, чем скачущих «вправо».

Целенаправленность оказывается характеристикой движения не каждого из перемещающихся атомов, а их огромного количества.

В этой главе будет рассказано о «бесцельной» диффузии, о «целенаправленной» рассказывается в других главах.

Хаотические блуждания меченых атомов

Хаотичность — это точное определение закона (или, точнее, «беззакония»), которому подчиняется атом, блуждающий при «бесцельной» самодиффузии. Действительно, в очередной раз очередная вакансия может подойти к атому с любой из возможных сторон и определить направление очередного шага атома. Произвольность направления очередного шага и подчеркивается словом «хаос». При этом путь любого атома, который мысленно отмечен укрепленным на нем флажком или реально отмечен его способностью излучать, не может быть ни предопределен, ни угадан. Казалось бы, на этом рассказ можно и закончить, поскольку хаос есть хаос. Однако именно благодаря тому, что направление очередного прыжка определенного атома в вакансию может быть произвольным и все возможные направления равновероятны, можно установить закономерности, которым подчиняется перемещение большого количества атомов. Полная неопределенность судьбы одного атома дает возможность определить судьбу ансамбля многих атомов.

Задачу, которая нас сейчас будет интересовать, легко пояснить на следующем простом примере. Пусть в

обычный трудовой день из таксомоторного парка одновременно выезжает большое количество такси. Каждое из них движется, выполняя просьбу очередного случайного пассажира, и, значит, направление очередного рейса совершенно произвольно и никак не зависит от направления предыдущего рейса. Так будет, если в этот день нет события, которое привлечет к себе внимание многих, например футбольного матча. Для простоты предположим, что в каждый из рейсов такси проходят по прямой одинаковые расстояния. Надо определить то

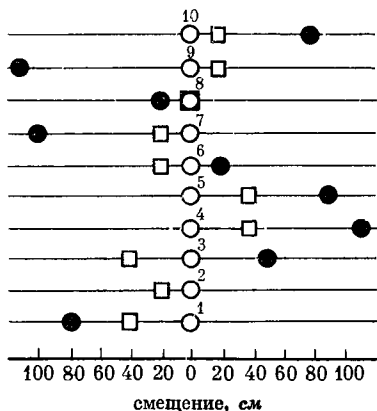


Рис. 12. Распределение «блуждающих» точек после того, как каждая из них совершила десять (□) и сто (●) шагов.

среднее расстояние от таксомоторного парка, на котором будут находиться такси через некоторое время. Заметьте, речь идет о всех такси, а не об одном из них. Судьба одного может быть совсем исключительной: скажем, заглохнет мотор и длительное время, в течение которого иные такси обслуживают множество пассажиров, испортившееся простоит на месте, или очередному пассажиру потребуется подряд сделать много однотипных рейсов, например таких: дом — вокзал, дом — вокзал... Или так: очередной пассажир окажется опаздывающим на работу сотрудником таксомоторного парка и попросит отвезти его в парк... Но чрезвычайно маловероятно, чтобы такая исключительная судьба постигла все такси, равно как маловероятно, чтобы все они устремились далеко за город, — день ведь трудовой, а не праздничный. Именно потому, что исключительная судьба атома (или такси) очень маловероятна, задача о среднем расстоянии группы ато-

мов (или такси) от исходной позиции приобретает смысл. Решение этой задачи не настолько просто, чтобы следовало излагать его в популярной книге, и поэтому мы поступим так: опустив ход решения, запишем результат, а затем экспериментально убедимся в его правильности. Результат предельно прост:

$$\bar{x}_n^2 = na^2.$$

Он означает, что если величину смещения каждого из атомов после n скачков на одинаковые расстояния a

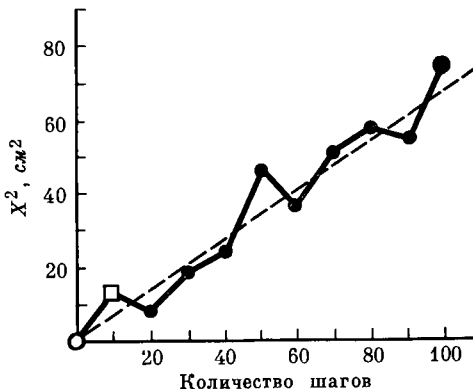


Рис. 13. Зависимость \bar{x}_n^2 от n , точки \square и \bullet соответствуют этапам, которые изображены на рис. 12.

возвести в квадрат, а затем вычислить среднюю величину этих квадратов \bar{x}_n^2 , то окажется, что она пропорциональна числу скачков.

Слово «скачок» появилось потому, что от такси мы уже перешли к атомам. Так как время ожидания очередного скачка τ (или время «оседлой жизни») в среднем постоянно, и за время t атом совершит $n = t/\tau$ скачков, приведенное уравнение можно переписать в другом виде, более для нас удобном:

$$\bar{x}_n^2 = \frac{a^2}{\tau} t.$$

А теперь эксперимент. Заставьте хаотически блуждать 10 точек, потребовав, чтобы каждая из них двигалась только вдоль прямой: когда брошенная монета падает «орлом» — шаг вправо (например, сантиметровой), «решеткой» — такой же шаг влево. Пусть каждая точка сделает 100 шагов. После того как все точки сделают

одинаковое (допустим, десять или сто) число шагов, надо величину смещения в сантиметрах каждой из них возвести в квадрат, эти квадраты просуммировать и разделить на число точек, т. е. на 10. Так будет найдена величина \bar{x}_n^2 . Затем такой подсчет надо повторить при нескольких других значениях числа шагов, вплоть до $n=100$. Построив график зависимости \bar{x}_n^2 от n , вы убедитесь, что, как это и предсказывает формула, которую мы записали, поверив в ее справедливость, \bar{x}_n^2 линейно увеличивается с ростом n . Такой эксперимент мы сделали, и его результаты изобразили на рис. 12 и 13. Ушло на это два часа, трудились вдвоем, я бросал монету, товарищ вел записи; затем мы построили график зависимости \bar{x}_n^2 от n .

Хотелось бы в координатах \bar{x}_n^2 и n получить прямую — согласно формуле, именно прямая и должна быть. На нашем графике точки, не ложась точно на прямую, рассыпаны рядом с ней. Это естественно, так как слишком мало точек и шагов, слишком мала статистика для того, чтобы вероятностные законы обрели точность. Однако и в нашем опыте (всего 10 точек, каждая по 100 шагов) закон $\bar{x}_n^2 \sim n$ себя проявил.

Итак, оказывается хаос не хаос! В нем скрыты строгие закономерности, которые себя отчетливо проявляют в процессе хаотических блужданий атомов — тем отчетливее, чем больше атомов и чем большее число неупорядоченных скачков совершает каждый из них.

Что движется — атом или вакансия?

Был и другой вариант названия этого очерка — «О способе выразаться», и я не уверен в том, что выбрал лучший.

Вот два способа рассказать о том, что может произойти в партере, когда потухнет свет в зале, если крайнее место первого ряда окажется свободным.

Способ первый. Зритель, сидящий во втором ряду, за свободным креслом пересядет в первый ряд, оставив свое кресло пустым. Зритель, сидящий в третьем ряду, пересядет в освободившееся кресло второго ряда, освободив при этом свое кресло. Зритель, сидящий в кресле четвертого ряда, пересядет в освободившееся кресло третьего ряда, освободив при этом свое кресло. Далее надо расска-

зять о том, как будут себя вести зрители пятого, шестого, седьмого и следующих рядов. В конце рассказа следует обратить внимание на то, что зритель из последнего ряда пересядет в освободившееся кресло в предпоследнем ряду, освободив кресло в последнем ряду. Главный герой этого рассказа — зритель. Мы все время следим за его поведением. И хотя зритель безлик, в последовательном повествовании должны быть упомянуты зрители всех рядов — от второго до последнего.

Способ второй. Пустое кресло переместилось из первого ряда в последний.

Вторым способом описано то же событие, что и первым. При этом краткость описания достигнута благодаря тому, что неодушевленному креслу присвоена способность перемещаться. Конечно же, перемещались зрители, а не пустое кресло, но оказалось удобнее (не более того!) описать сложное событие, прибегнув к образу движущегося кресла.

Диффузионное блуждание атомов с помощью так называемого «вакансионного механизма» — в случае «бесцельного» и в случае целенаправленного блужданий — происходит следующим образом. Если в непосредственном соседстве окажутся атом и вакансия, то при необходимой флуктуации энергии атом сможет перескочить в соседнюю вакансию. В результате этого акта соседство не нарушится, произойдет лишь обмен местами между реальным атомом и «атомом пустоты». Соседство нарушится тогда, когда какой-нибудь другой атом из числа окружающих вакансию поменяется с ней позициями. В последовательности актов обмена позициями между атомами и вакансиями вакансия будет удаляться от атома, с которым вначале была в соседстве, а атом сможет сделать очередной шаг лишь после того, как рядом с ним окажется другая вакансия. Два рассказа о событии в партере, где одно кресло оказалось свободным, свидетельствуют о том, что описание сложных судеб множества атомов можно заменить описанием движения вакансий. Это во многих случаях оказывается удобным и полезным.

Два способа описывать диффузионное блуждание с помощью вакансионного механизма можно использовать для получения очень важной формулы.

Так как скачок данного атома или вакансии — событие случайное и, следовательно, оно может произойти или не

произойти, удобно его обсуждать, пользуясь уже встречавшимся понятием «вероятность». Если из общего числа атомов N в данный момент совершает скачок N_a , вероятность ω_a того, что определенный, избранный нами атом будет в числе скачущих, равна

$$\omega_a = N_a/N.$$

Аналогично, вероятность встретить скачущую вакансию ω_b , если при их общем числе n совершают скачки N_b вакансий, равна

$$\omega_b = N_b/n.$$

Очевидно — и в этом существо вакансионного механизма диффузии! — числа скачущих атомов и скачущих вакансий между собой равны:

$$N_a = N_b.$$

Воспользовавшись предыдущими формулами и помня, что концентрация вакансий $\xi = n/N$, последнее элементарное равенство можно переписать в другом виде:

$$\omega_a = \xi\omega_b.$$

Полученная формула гласит, что у атома вероятность сделать шаг в диффузионном блуждании с помощью вакансионного механизма во столько раз меньше, чем у вакансии, во сколько раз концентрация вакансий меньше единицы. Это понять легко: малое число вакансий должно «обслужить» большое число атомов, и поэтому каждому из атомов редко выпадает случай «воспользоваться» вакансией. Атомы тем чаще будут перемещаться, «воспользовавшись» вакансией, чем больше концентрация вакансий в решетке.

Итак, движется реальный атом, но рассказывать об этом можно, следя за движением «атома пустоты».

Коэффициент самодиффузии

Вернемся к формуле $\bar{x}_n^2 = \frac{a^2}{\tau} t$. Множитель, который стоит перед t , т. е. отношение квадрата величины элементарного скачка атома к длительности его «оседлой жизни», определяет, как быстро со временем увеличивается

смещение атомов. Этот множитель является фундаментальной характеристикой процесса диффузионного блуждания атомов в кристалле и называется коэффициентом самодиффузии. При строгом расчете, когда учитываются все шесть возможных направлений перемещения атома (вперед и назад вдоль каждого из трех направлений в пространстве), оказывается, что величина коэффициента самодиффузии составляет $1/6$ обсуждаемого отношения:

$$D = \frac{1}{6} \frac{a^2}{\tau}.$$

Буквой a здесь обозначено расстояние между двумя соседними позициями, т. е. то расстояние, на которое «скачет» атом в элементарном акте диффузионного блуждания. Легко понять, что с повышением температуры коэффициент самодиффузии будет увеличиваться в основном не потому, что вследствие теплового расширения кристалла немного увеличится расстояние между соседними позициями в решетке. Главная причина в резком уменьшении времени «оседлой жизни атома» в позиции, в которой волей случая он оказался.

Установить температурную зависимость коэффициента самодиффузии атомов можно, пристально всмотревшись в формулу, с которой мы знакомы:

$$\omega_a = \xi \omega_b.$$

В нее входят вероятность перемещения атома ω_a и вероятность перемещения вакансии ω_b .

Ранее мы уже встречались с величинами ω_a и ω_b . Здесь необходимо повторное знакомство, или, точнее говоря, на эти величины следует взглянуть с другой стороны. Их можно связать с временами «оседлой жизни» атома и вакансии в ожидании возможности совершить очередной скачок. Величины ω_a и ω_b можно определить так:

$$\omega_a = \frac{\tau_0}{\tau_a}, \quad \omega_b = \frac{\tau_0}{\tau_b},$$

где τ_a — время «оседлой жизни» атома вдали от вакансии; τ_b — время «оседлой жизни» вакансии; τ_0 — время, в течение которого осуществляется переход из одной «оседлой» позиции в другую. Оно, разумеется, одинаково и для атома, и для вакансии.

Определение вероятности как отношения двух времен основано на очень простых и ясных физических представлениях об элементарном акте смещения атома или вакансии. В данном случае удобнее говорить о вакансии. Атом от вакансии отделен барьером, высота которого тем выше, чем больше величина энергии, необходимой для перехода. Или, другими словами, атом как бы находится в яме, из которой он выпрыгнет и перейдет в вакансию лишь после того, как получит для этого нужную энергию. Колебаясь в узле решетки с периодом колебаний τ_0 , атом при каждом очередном колебании как бы делает попытку выскочить из ямы. Однако эта попытка «с годными средствами», т. е. при наличии необходимой флуктуации энергии, может иметь место в среднем лишь один раз в τ_b секунд. Именно поэтому вероятность того, что данная попытка покинуть яму будет успешной, равна отношению τ_0/τ_b .

Если подставить выражения для величин ω_a и ω_b в формулу, которая устанавливает связь между ними, а затем, не нарушая равенства, левую и правую части этой формулы умножить на $a^2/6$, мы получим связь между коэффициентами самодиффузии атома D_a и вакансий D_b в виде соотношения

$$D_a = \xi D_b.$$

Это соотношение по важности сходно тому, которым устанавливается экспоненциальный рост концентрации вакансий с температурой. Теперь остается определить температурную зависимость коэффициента диффузии вакансий — тогда мы будем знать, как с температурой меняется коэффициент самодиффузии атома.

Поскольку D_b определяется формулой

$$D_b = \frac{1}{6} \frac{a^2}{\tau_b},$$

а τ_b легко находится из определения ω_b , то

$$D_b = \frac{a^2}{6\tau_0} \omega_b.$$

Если θ_b — энергия, необходимая для перемещения вакансии на одну позицию, то ω_b определяется формулой

$$\omega_b = e^{-\theta_b/kT}.$$

Аналогичная формула уже встречалась в очерке «Беспорядок, который порядку необходим».

Теперь, зная температурную зависимость ξ и D_b , можно найти температурную зависимость коэффициента диффузии атомов

$$D_a = \frac{1}{6} \frac{a^2}{\tau_0} e^{-(\theta_a + \theta_b)/kT} = D_0 e^{-\theta/kT}.$$

Итак, коэффициент самодиффузии атомов с температурой возрастает по экспоненциальному закону. Этот закон ранее уже встречался на стр. 27.

Из энергии образования вакансии и энергии перемещения составила величина

$$\theta = \theta_0 + \theta_b,$$

которая называется энергией активации самодиффузии. Это важнейшая величина; она определяет, как скоро с изменением температуры изменяется коэффициент диффузии, и заслуживает более подробного разговора. Естественно возникают следующие вопросы: как физически объяснить то, что θ состоит из двух слагаемых, θ_0 и θ_b ? Как определить θ и ее слагаемые? Чему эти величины равны? Как связана (если связана) величина θ с другими характеристиками кристалла?

Два слагаемых в θ появились в связи с тем, что атом совершит элементарный скачок лишь при условии, если, следуя друг за другом, произойдут два случайных события: первое — рядом с атомом образуется вакансия (для этого нужна энергия θ_0), второе — атом получит возможность перескочить в эту вакансию (для этого нужна энергия θ_b). Вот, пожалуй, ответ на первый вопрос.

Определить θ можно двумя различными путями. Один путь заключается в измерении коэффициента самодиффузии при нескольких температурах. Чтобы по формуле, определяющей D_a , вычислить θ , достаточно определить D_a всего при двух температурах, так как в этой формуле две неизвестные величины, D_0 и θ . Для большей надежности и точности θ определяют по данным измерений D_a при многих температурах. Второй путь — в раздельном определении слагаемых θ_0 и θ_b . О том, как найти энергию образования вакансии, во всяком случае об одной из воз-

возможностей этого, мы уже говорили в опытах по измерению электросопротивления закаленных проволок.

Энергию перемещения вакансий можно найти, экспериментируя с теми же закаленными проволоками, в которых «заморожены» избыточные вакансии. Если проволоку нагреть до не очень высокой температуры, то избыточные вакансии начнут перемещаться по направлению к сточкам и поглощаться ими. С уходом избыточных вакансий будет исчезать и добавочное электросопротивление проволок. Скорость этого процесса определяется величиной θ_b , ведь дело только в перемещении вакансий, и именно избыточных, которые в закаленной проволоке уже имеются и для образования которых никакой энергии тратить не нужно. В опытах по восстановлению электросопротивления закаленных проволок различных металлов и была найдена величина θ_b .

Это хорошо, когда есть возможность экспериментально определить некоторую величину двумя независимыми методами. Если в этих определениях концы с концами сходятся, возникает уверенность и в правильности найденного значения, и в том, что физические представления, которые описывает эта величина, разумны. Так вот, в опытах по определению θ концы с концами сходятся. Приведем один из множества возможных примеров. Опыты с золотом: по данным о температурной зависимости D_a , $\theta = 2,9 \cdot 10^{-12}$ эрг/частиц; по данным о величинах прироста электросопротивления закаленных проволок, $\theta_0 = 1,4 \cdot 10^{-12}$ эрг/частиц; по данным о скорости восстановления электросопротивления этих проволок, $\theta_b = 1,5 \cdot 10^{-12}$ эрг/частиц.

Величина энергии активации самодиффузии — одна из тех характеристик кристаллов, которые определяются силами связи в решетке. Видимо, разумно искать взаимосвязи величины θ с величинами родственными, например с теплотой испарения, теплотой плавления, величиной поверхностной энергии.

Такая взаимосвязь действительно есть. Оказывается, например, что для большой группы типичных металлов (золото, медь, никель, платина и др.) отношение величины θ к теплоте испарения равно 0,65—0,7. Итак, на все заданные вопросы, касающиеся величины θ , ответы даны.

В конце параграфа о коэффициенте самодиффузии нужно обсудить величину этого коэффициента — мал он

или велик. В непосредственной близости от точки плавления в кристаллах типичных металлов, например золота, $D_a \simeq 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$, а при комнатной температуре в золоте $D_a \simeq 10^{-35} \text{ см}^2/\text{сек}$. Эти цифры значат, что смещение атомов, в течение суток блуждающих в самодиффузионном процессе, соответственно будет 10^{-2} и 10^{-15} см . Последняя цифра лишена физического смысла, так как соответствующее ей расстояние неизмеримо меньше межатомного, меньше почти в 10 миллионов раз!

А вот велик или мал коэффициент самодиффузии — это вопрос праздный. В кристаллических телах он имеет указанные значения — такова природа вещей. В жидкостях он значительно больше, но жидкость — это совсем иное состояние вещества, и для него свои масштабы.

Газ вакансий

В конце предыдущего очерка были приведены цифры, которые, казалось бы, невольно подтверждали, что кристалл в общем штука мертвая. В этом параграфе иные цифры, свидетельствующие о бурной жизнедеятельности кристалла.

Совокупность вакансий в кристалле может быть уподоблена идеальному газу. Аналогия между газом реальных молекул или атомов и газом «атомов пустоты» имеет вполне разумные основания. Подобно молекулам идеального газа, вакансии в кристаллической решетке находятся друг от друга на значительных расстояниях и поэтому практически между собой не взаимодействуют. Иногда они сталкиваются, после чего уходят в разные стороны.

Для того чтобы пользоваться этой аналогией, следует убедиться, что, подобно идеальному газу, газ вакансий разрежен. Это основное условие, которому должен удовлетворять идеальный газ. Оценим среднее расстояние между вакансиями l . Если в единице объема n вакансий, то

$$l = 1/n^{1/3}.$$

Так как $n = \xi N_0$ и $N_0 = 1/\Omega$ (Ω — объем, приходящийся на одну позицию в решетке), то

$$l = a/\xi^{1/3}.$$

Даже в области температур, близких к температуре плавления, при которых концентрация вакансий наибольшая ($\xi \simeq 10^{-4}$),

$$l = a/10^{-4} \simeq 20a,$$

т. е. вакансии в среднем удалены друг от друга на двадцать межатомных расстояний. Приблизительно на таком же расстоянии друг от друга находятся молекулы в воздухе при атмосферном давлении. С понижением температуры ξ быстро уменьшается, l увеличивается, газ вакансий становится еще более разреженным, а это означает, что основное условие идеальности оказывается выполненным.

Приведенными формулами лишь оценивается, а не точно вычисляется среднее расстояние между вакансиями. Точное вычисление выполнить совсем не просто, а результат мало чем отличался бы от того, который мы получили.

Итак, совокупность вакансий — разреженный газ. Однако частицы этого газа движутся не в свободном пространстве, а в кристаллической решетке, и это определяет характер их движения. Между двумя столкновениями они движутся не по прямой, а по очень запутанной ломаной линии, состоящей из прямолинейных отрезков. Длины этих отрезков не могут быть произвольными — они определяются расстояниями между соседними позициями в кристаллической решетке, но и их равенство тоже не обязательно. Лишь в кристаллах, имеющих кубическую структуру, эти отрезки между собой равны.

Обсудим характеристики газа вакансий в каком-нибудь определенном кристалле, например в кристалле золота, имеющего следующие характеристики: решетка кубическая, расстояние между двумя позициями, где могут находиться атомы, $3 \cdot 10^{-8}$ см, температура плавления 1336° К. Величина множителя $D_0 \simeq 10^{-1}$ см²/сек. Период тепловых колебаний атома в узле решетки $\tau_0 \simeq 10^{-13}$ сек. Энергия образования, перемещения вакансии и энергия активации самодиффузии недавно уже упоминались. Другие характеристики нам не понадобятся. Допустим, что температура кристалла $T = 1330^\circ$ К, на 6° ниже точки плавления, и проследим при этой температуре судьбу вакансии. Ее состояние характеризуется следующими цифрами.

Время «оседлой жизни»

$$\tau_b = \tau_0 e^{\theta_b/kT} = 10^{-13} e^{\frac{1,5 \cdot 10^{12}}{1,85 \cdot 10^{-13}}} \approx 10^{-10} \text{ сек.}$$

Число скачков, которое совершает вакансия в одну секунду:

$$n = 1/\tau_b = 10^{10} \text{ сек}^{-1}.$$

Путь, который проходит вакансия за одну секунду по ломаной линии:

$$S = na = 10^{10} \cdot 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 300 \text{ см} = 3 \text{ м.}$$

Последняя цифра означает, что истинная скорость движения вакансии ≈ 10 км/час! Редкому пешеходу такая скорость доступна.

Путь, проходимый вакансией по прямой, и соответственно скорость «дрейфа» существенно меньше, чем по ломаной.

Так как

$$D_b = \frac{1}{6} \frac{a}{\tau_b} = \frac{1}{6} \frac{9 \cdot 10^{-16}}{10^{-10}} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек},$$

то

$$\bar{x} \approx (D_b t)^{1/2} \approx 10^{-3} \text{ см.}$$

Путь по прямой в триста тысяч раз короче пути по ломаной! Природе понадобилось, чтобы вакансия в течение одной секунды 10^{10} раз изменила свое место, прошла по ломаной путь в 3 метра и при этом сместилась по прямой всего на 10 микрон. Суетливость, пожалуй, беспримерная!

Можно бы вычислить еще некоторые характеристики вакансий. Например, установить, что, пройдя по прямой в среднем 3 микрона, вакансия столкнется с себе подобной, что такие столкновения вакансия испытывает приблизительно сто раз в секунду, что две столкнувшиеся вакансии совершат совместно приблизительно десять периодов колебаний и лишь после этого порознь будут продолжать свой суетливый путь.

Атомы ведут себя спокойнее вакансий. Но и они миллион раз в секунду меняют свое место и движутся со скоростью 1 м/час.

С понижением температуры коэффициент диффузии будет уменьшаться, а время «оседлой жизни» увеличивается. И то, и другое будет происходить быстро — по экспоненциальному закону, и степень разительности приведенных цифр будет уменьшаться. И все равно они достаточное основание, чтобы слова «кристалл» и «мертвое тело» не употреблялись рядом.

Для диффузии нужна пустота

Представим себе коробочку, в которой плотно друг к другу в один слой уложены кубики. Плотно — это значит, что нет зазоров ни между кубиками и коробочкой, ни между любой парой соседних кубиков. Нет пустоты — и диффузия происходить не может: все кубики лишены возможности перемещаться, скользя по дну коробочки. Если из коробочки удалить один из кубиков, образуется пустота, которая даст возможность кубикам перемещаться. Помните, как в игре в «пятнадцать»: 15 кубиков в принципе могут перемещаться только лишь потому, что место, предназначенное для 16-го, пустоует.

Рассказанное о коробочке, которая плотно набита кубиками, пожалуй, убедительно поясняет, что без пустоты нет диффузии.

Применительно к кристаллу рассказанное означает, что диффузионное перемещение атомов будет возможно, если некоторые из узлов решетки не замещены атомами, если они пусты, вакантны. Если они вакансии.

О том, как атомы пользуются вакансиями для перемещения в решетке, будет рассказано специально. А здесь лишь констатация того, что вакансия дает атомам возможность перемещаться.

Диффузионное перемещение атомов может оказаться возможным и без участия вакансий в этом процессе, но уж если вакансии имеются — процесс безусловно возможен.

Необходимая для диффузии пустота может быть в кристалле и не в виде вакансии. Атомы не кубики в плоской коробочке. Их естественнее было бы уподобить шарикам, которые расположены в узлах кристаллической решетки, и, следовательно, между ними имеются пустоты, межузельные зазоры, или, быть может, лучше — меж-

узельные ячейки. Межузельные ячейки — одна из разновидностей пустоты в кристалле. Они тоже могут «обслуживать» диффузию. Допустим, в кристалле имеются атомы двух сортов — покрупнее и помельче. В этом случае те, что помельче, перемещаются по междоузлиям, оставляя узлы тем, которые покрупнее. Скажем, имеется раствор углерода и железа. Атомы углерода (они значительно меньше атомов железа) перемещаются по междоузлиям решетки, в узлах которой расположены атомы железа.

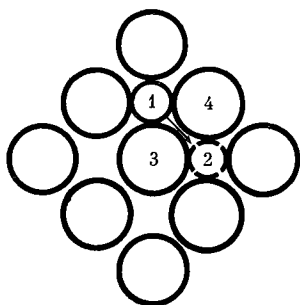


Рис. 14. Диффузия по междоузлиям атома углерода (1, 2). В узлах решетки находятся атомы железа (3, 4).

Как и при переходе из узла в соседнюю вакансию, переход из одного междоузлия в другое является актом как бы героическим в том смысле, что он предполагает преодоление препятствия, барьера; чтобы переместиться из междоузлия в междоузлие, где углероду просторно, ему нужно немного раздвинуть атомы железа и «проскочить» в зазор между ними (рис. 14). Раздвинуть — это и значит преодолеть барьер.

Здесь следует обратить внимание на очень важное отличие между двумя сортами пустоты — вакансией и межузельной ячейкой, которые участвуют в диффузии.

В непосредственном соседстве с атомом, который пытается совершить элементарный диффузионный акт, ва-

кансия оказывается очень редко, а междузельная ячейка всегда рядом. Именно поэтому, даже если бы энергия, которая нужна для того, чтобы атом углерода мог «проскочить» между двумя атомами железа, оказалась не меньшей, чем энергия, необходимая для перескока атома железа в соседнюю вакансию, — углерод будет диффундировать значительно быстрее, чем железо. Ему не надо ожидать «доступной» пустоты — она всегда рядом.

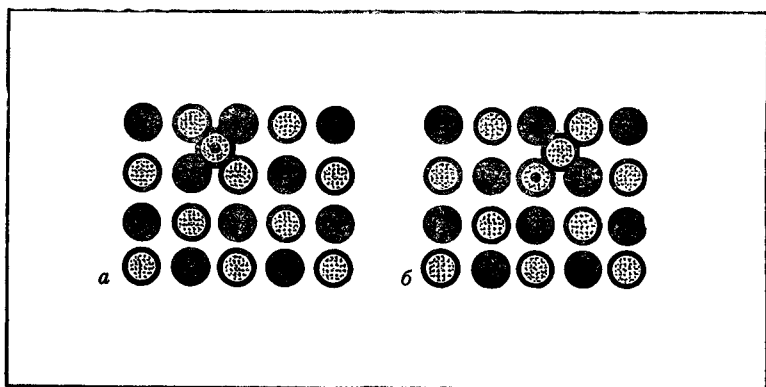


Рис. 15. Механизм вытеснения.

Есть еще один механизм диффузионного перемещения атомов, при котором одновременно используются обе разновидности пустоты — и вакансии, и междузельные ячейки. Если в междуузлии находится атом, почти такой же по размерам, как и атомы в узлах, ему очень трудно «проскочить» в соседнее междуузлие, поскольку при этом должны возникнуть слишком большие искажения решетки. Искажения будут меньше, если атом, находящийся в междуузлии, вытеснит из узла решетки себе подобный атом в соседнее междуузлие, создаст вакансию и займет ее, передав «инициативу» движения атому, оказавшемуся в междуузлии.

Такой механизм называется механизмом вытеснения. Именно по механизму вытеснения диффундирует серебро в монокристалле бромистого серебра. Ион серебра ненамного меньше иона брома, и «проскочиться» между

двумя ионами брома ему трудно. Для иона серебра более легким оказывается другой путь: вытеснить ион серебра из «серебряной» подрешетки кристалла бромистого серебра в межузельную ячейку, занять его позицию, а затем вытесненному иону предоставить возможность проделать то же (рис. 15). Для иона серебра есть еще и другая возможность — сидеть в узле «серебряной» подрешетки и терпеливо ждать, пока рядом окажется «серебряная» вакансия. Видимо, эта возможность энергетически менее предпочтительна, чем возможность вытеснения. О том, что осуществляется именно механизм вытеснения, свидетельствует опыт.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ДИФфуЗИЯ

Рельеф поверхности кристалла

Истинная структура поверхности кристаллов очень отличается от идеализированного представления о ней.

Поверхность реального кристалла — это совсем не плоская, идеально гладкая, безусловно чистая граница кристалла. В действительности на поверхности множество чужеродных атомов, которые адсорбировались из газовой фазы либо вышли на поверхность из твердой фазы. Рельеф реальной поверхности богат различными отклонениями от идеальной гладкости. Только при низких температурах поверхности, ограничивающие кристалл, могут быть гладкими. При высоких температурах эти поверхности покрываются системой одно- или многоатомных ступеней и изломов на них. Так ведут себя поверхности кристалла, которыми он ограничен, в случае равновесной формы. В отношении гладкости это лучшие поверхности. А на поверхностях произвольного сечения кристалла кроме неровностей на атомном уровне возникают еще и макроскопические ступени «естественной» шероховатости.

Рассказать об этих деталях поверхностного рельефа необходимо, так как они в существенных чертах определяют закономерности поверхностной диффузии.

Вначале о деталях рельефа поверхностей, ограничивающих кристалл равновесной формы, о том, почему они появляются и как их можно увидеть.

Появляются они потому, что не появиться не могут, поскольку с ростом температуры степень беспорядка в кристалле должна возрастать. В объеме кристалла этот беспорядок проявляется в образовании вакансий и межузельных атомов, а на поверхности — в образовании атомного рельефа. Он возникает вследствие того, что отдельные атомы, устилавшие гладкую поверхность, при низкой температуре перескакивают на поверхность в

состояние адсорбции. В данном случае речь идет о состоянии, при котором атом, не окруженный соседними атомами, оказывается на гладком участке поверхности. Иногда эти адсорбированные атомы называют «адатомами». Второму атому вслед за первым, который ранее находился рядом, перейти в состояние адсорбции уже легче. В этом процессе, определяемом термическими флуктуациями, формируется рельеф поверхности и возникают одиночные адсорбированные атомы (рис. 16). Об этом рельефе иногда говорят так: термические разрушения поверхности.

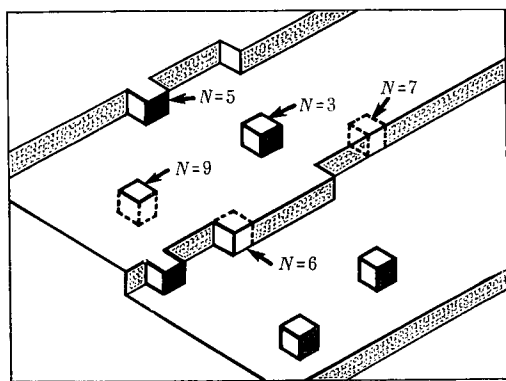


Рис. 16. Элементы структуры «термически разрушенной» поверхности. Рядом с каждым атомом на поверхности указано число ближайших соседей.

Увидеть этот рельеф совсем не просто. Ведь он «на атомном уровне», и, например, оптический микроскоп в этом случае бессилён. Можно воспользоваться электронным микроскопом, у которого разрешающая способность очень велика, но и ему надо помочь сделать отчетливо видимым то, что «на атомном уровне». Недавно был придуман остроумный способ оказания такой помощи. Опыты проводились с ионными кристаллами. На их поверхность напылялась тончайшая пленочка золота. Атомы золота, блуждая по поверхности, собирались в микроскопические крупинки, размер которых приблизительно $20\text{--}40\text{ \AA}$ (черные точки на рис. 17). Крупинки эти располагались преимущественно вдоль элементов

рельефа. И даже если это ступенька одноатомной высоты, она становилась отчетливо видимой благодаря ряду крупинок золота, расположенных вдоль нее. Красноречивее слов об этом рельефе расскажет фотография (см. рис. 17); на ней видны контуры рельефа и указан масштаб.

Рельеф «естественной» шероховатости обусловлен иными причинами и образуется по-иному. Равновесная форма аморфного тела, например кусочка стекла, сферическая. В этом можно убедиться, нагрев в пламени газовой горелки стеклянную крупинку произвольной

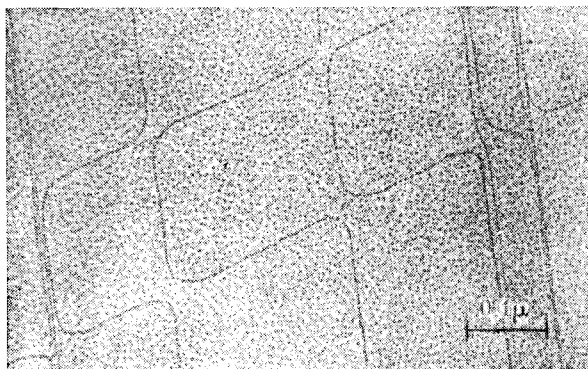


Рис. 17. Структура поверхности кристалла NaCl.

формы. При высокой температуре крупинка станет сферической. Такой результат опыта обусловлен тем, что при данном объеме вещества сфера имеет наименьшую поверхность, а в случае аморфного тела и наименьшую поверхностную энергию.

Ранее нам не встречалось это понятие — «поверхностная энергия». Она обусловлена тем, что у атомов на поверхности меньше число соседей, чем в объеме кристалла или жидкости, и, следовательно, меньше число связей. Значит, чтобы перевести атом из объема на поверхность некоторое количество связей надо порвать. Каждая связь имеет определенную прочность, и, чтобы ее порвать, надо затратить энергию. Это и означает, что с атомами на поверхности, или, попросту го-

вора, с поверхностью, связана энергия, которая и называется поверхностной.

В случае кристалла дело обстоит сложнее, чем в случае аморфного тела: наименьшая поверхностная энергия не обязательно соответствует наименьшей поверхности. Дело в том, что энергия поверхности кристалла зависит от ориентации этой поверхности, и поэтому задачу о наименьшей поверхностной энергии кристалл «решает» следующим образом: он принимает форму, отличную от сферической, и, значит, поверхность его при данном объеме не наименьшая, но при этом кристалл ограняет себя такими плоскостями с малой поверхностной энергией, чтобы общая энергия, т. е. сумма произведений площадей поверхности на характерную для них поверхностную энергию, оказалась наименьшей. При других формах кристалла эта энергия будет большей.

Из этого следует, что для кристалла неприемлемы произвольно ориентированные поверхности, и, если такую поверхность создать принудительно, например рассечь его произвольной плоскостью, кристалл «постарается» от такой поверхности избавиться. Конечная цель при этом — восстановить равновесную форму. На пути к конечной цели имеется, однако, промежуточная возможность понизить поверхностную энергию. Эта возможность заключается в образовании ступеней «естественной шероховатости». Каждая из ступеней имеет тонкую структуру и состоит из более мелких ступеней. Эта шероховатость потому и называется естественной, что кристаллу она необходима, при ее формировании поверхностная энергия кристалла уменьшается.

Рельеф «естественной шероховатости» можно увидеть с помощью обычного оптического микроскопа, а измерить — с помощью микроскопа специальной конструкции, который называется интерферометрическим.

Здесь, пожалуй, уместно обратиться к микрофотографиям — обычным и интерферометрическим (рис. 18, 19). Изломы черных линий на интерферометрической фотографии свидетельствуют о ребристости поверхности.

На свежих поверхностях, которые не подвергались никакой обработке, после выращивания кристалла часто можно наблюдать спиралевидный рельеф. Кристаллофизики такой рельеф наблюдали задолго до того, как было понято его происхождение. Еще в 1948 г.

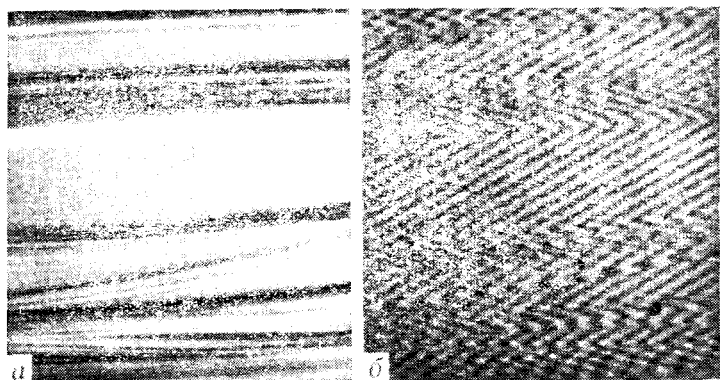


Рис. 18. Ступени «естественной шероховатости», образующей угол 30° с плоскостью естественной огранки, на поверхности кристалла NaCl, сфотографированной в обычном (а) и интерферометрическом (б) микроскопах. Увеличение 500.

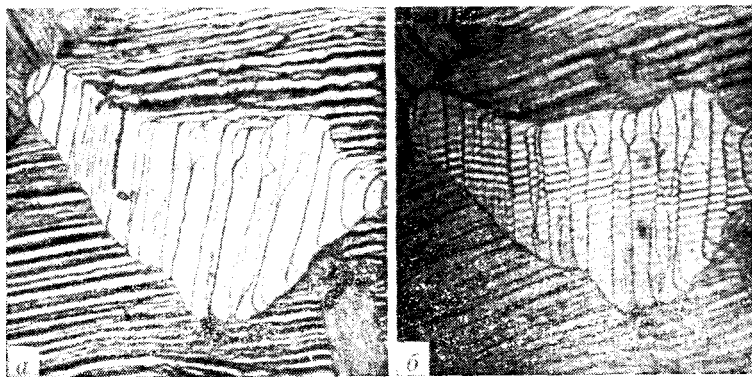


Рис. 19. Поверхность одного из зерен в поликристаллическом образце меди. Обычная (а) и интерферометрическая (б) фотографии. Увеличение 500.

Г. Г. Леммлейн наблюдал спиральные горки на поверхности монокристалла карбида кремния (подобная горка изображена на рис. 5). Теперь ясна причина их образования. В отличие от «равновесного» и «естественного», спиралевидный рельеф следовало бы назвать «кинетическим», подчеркнув названием его происхождение. Спиральная горка на поверхности кристалла образуется в процессе его роста вблизи области, где имеется выход винтовой дислокации на поверхность. Атомы, которые должны пристроиться к растущему кристаллу, находят себе пристанище у ступеньки, образованной дислокацией. Пристраивая к себе атомы, ступенька движется, образуя спиральный холмик. Если кристалл не растет, а испаряется, то на поверхности будет образовываться спиральная впадина.

И холмик, и впадина — детали поверхностного рельефа, которые отчетливо чувствуют атомы, диффундирующие по поверхности.

Перекасти-поле и двумерный газ

О перекасти-поле в толковом словаре можно прочесть, что это степное растение, при высыхании отрывающееся от корня и переносимое ветром в виде шаровидного кустика на большие расстояния. Кустик может надолго застрять у случайно встреченного пригорка или долгое время пролежать в ложбине, а затем очередной порыв ветра покатит его в новом направлении. А там опять горка или ложбинка и опять — ожидание случайного порыва ветра.

В судьбе перекасти-поля и атомов на поверхности кристалла много общего. Не тех атомов, которые, плотно прижавшись друг к другу, образуют поверхностный слой кристалла, а атомов, которые, случайно выскочив из этого слоя или осев на него из окружающей среды, оказались на поверхности кристалла в одиночестве. В роли «адатомов» могут быть атомы не данного кристалла, а иного вещества. Эти атомы, как и перекасти-поле, подвержены воле случая: случайная флуктуация энергии может заставить каждого из них совершить элементарный диффузионный скачок. Его длина может оказаться большей, чем межатомное расстояние. И, как в

случае шаровидного кустика, направление последующего скачка совсем не зависит от направления предыдущего.

И на пути атома встречаются «пригорки» и «ложбинки» в виде деталей структуры поверхности: террас, ступеней и изломов на них. Пристроившись к этим деталям структуры, атом может надолго остановиться.

Как и множество других аналогий, аналогия между атомом и кустиком перекасти-поля неполна, неглубока. Все похоже, только ветер дует длительное время, а катящийся кустик останавливается только у препятствий. Энергетическая же флуктуация кратковременна, и запаса энергии, который при этом сообщается атому, может не хватить на то, чтобы атом проскользнул от препятствия к препятствию. Атом может остановиться «во чистом поле», т. е. на участке атомно гладкой поверхности, в ожидании очередной порции энергии. Возможно, точнее будет сказать: в ожидании случайного изменения взаимного положения соседних атомов, которое сопровождается выделением энергии. Длительность такой остановки значительно меньше, чем у препятствия, или, вернее, ловушки. Атом может постичь и иная участь: испарившись, он покинет поверхность и перейдет в газовую фазу, окружающую кристалл. В условиях, когда кристалл и газовая фаза находятся в равновесии, количества атомов, покидающих поверхность и падающих на нее из газовой фазы, равны.

Совокупность скачков — скольжений по поверхности — и является процессом двумерной поверхностной диффузии атомов. Очевидно, как и в случае «бесцельной» объемной самодиффузии, среднее смещение атома, который по воле случая скользит по поверхности, подчиняется определенному закону.

А вот другая аналогия, которую развивал Я. И. Френкель. Исследуя закономерности поверхностной диффузии, он прибегал к образу «двумерного газа». Мы привыкли к обычному, трехмерному газу, а у него двумерный газ: совокупность адатомов, хаотически движущихся по поверхности (рис. 20). Ступеньки на поверхности кристалла по отношению к двумерному газу (а) играют ту же роль, что и поверхность кристаллов для трехмерного газа (б). Эти атомы, скользя, могут сталкиваться друг с другом, и, если их миграция бесцельна,

в среднем число атомов на единице поверхности будет на всех участках одинаково, как одинакова плотность трехмерного газа в сосуде. Двумерный газ, находящийся по одну сторону перегородки, должен оказывать «двумерное» давление на перегородку, и его поведение должно подчиняться «двумерному» закону Бойля—Мариотта.

Эти две аналогии, видимо, создадут зримое представление о двумерной, «бесцельной» диффузии атомов, адсорбированных на поверхности кристаллов.

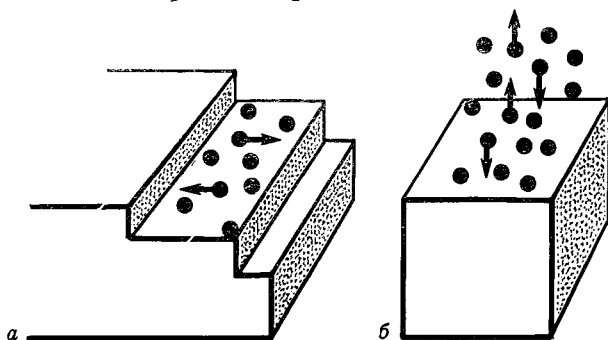


Рис. 20. Схема двумерного (а) и трехмерного (б) газа.

Теперь о коэффициенте поверхностной диффузии. Для того чтобы адсорбированный атом принял участие в диффузионной миграции вдоль поверхности, он, во-первых, должен образоваться, т. е. оторваться от излома на ступени, и, во-вторых, приобрести энергию, необходимую для совершения элементарного скачка. Таким образом, вероятность наблюдать случайное событие — элементарный скачок адатома в данной точке на поверхности — есть произведение вероятностей двух случайных событий: образования адатома и приобретения им надлежащей энергии для скачка. Последующие рассуждения подобны тем, которые излагались в очерке о «бесцельной» самодиффузии с помощью вакансионного механизма. Эти рассуждения приведут к почти очевидной формуле, которая устанавливает связь между коэффициентом поверхностной диффузии (D_s), коэффициентом диффузии адатомов (D_a) и их концентрацией (ξ_a):

$$D_s = \xi_a D_a.$$

Формула, совершенно подобная уже известной нам формуле, которая связывает коэффициент объемной диффузии атомов, вакансий и концентрацию вакансий. Подобна, но не равнозначна, поскольку механизмы диффузии атома на поверхности и в объеме совершенно различны.

Измерения величины D_s свидетельствуют о том, что она на много порядков превосходит величину коэффициента объемной диффузии при той же температуре.

Развертывающийся ковер или песок, сдуваемый ветром

Так называется один из механизмов диффузионного распространения вещества A по чужеродной подложке вещества B . Этот механизм существенно отличается от механизма «перекасти-поле». Его суть в следующем. Допустим, что на участке поверхности кристалла B расположен толстый многоатомный слой вещества A в виде проволоочки. Вовсе не обязательна проволоочка, но о ней удобнее рассказывать: аналогия между проволоочкой A на поверхности кристалла B и свернутым ковром на гладком полу кажется наглядной. Может оказаться — и часто оказывается, — что поверхностная энергия уменьшится, если вещество A покроет тонким слоем поверхность кристалла B . При этом, однако, сродство атомов A к веществу B столь велико, что, коснувшись поверхности B , атом A практически теряет подвижность (рис. 21).

Чтобы он сдвинулся, нужна очень большая флуктуация энергии, и, значит, смещается он очень редко или практически не смещается. Атом A как бы приклеивается к поверхности кристалла B . Итак, как будто бы противоречие?! С одной стороны, вещество A должно распространиться по поверхности кристалла B , а с другой — атомы вдоль поверхности B двигаться не могут. Но ведь и свернутый в рулон ковер не движется по полу, когда его раскатывают, устилая пол.

Атомы, из которых состоит проволоочка, могут диффундировать по ее поверхности, скатываться на поверхность кристалла и «приклеиваться» к ней. И так до тех пор, пока все вещество проволоочки не расположится не-

которым слоем на поверхности кристалла. *B*. Вот курьезно звучащая фраза: вещество *A* распространяется по поверхности кристалла *B* вследствие поверхностной самодиффузии атомов *A* по веществу *A*. Вдоль поверхности *B* ничего не движется, но она оказывается укрытой слоем атомов *A*. Именно так и развертывается ковер — по полу он не скользит.

Если запас вещества в проволоке *A* будет очень малым, может оказаться, что его не хватит для того, чтобы покрыть всю поверхность *B* даже одноатомным слоем.

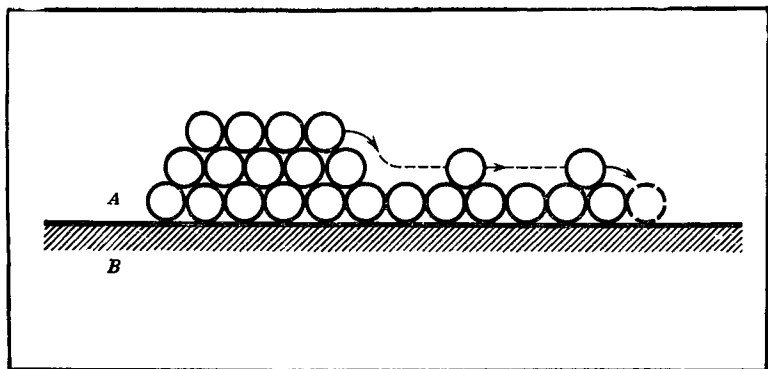


Рис. 21. Механизм диффузионного распространения вещества *A* по чужеродной подложке вещества *B* («развертывающийся ковер»).

В этом случае покрывается только часть поверхности — ковер маленький, а пол большой.

Иногда прибегают к аналогии не с развертывающимся ковром, а с опускающейся шторой. Эти аналогии, пожалуй, равноценны. Здесь лишь надо заметить, что и ковер, и штору, свернутые в рулон, раскатывают в одну сторону, проволочка же одновременно «раскатывается» в обе стороны.

Вот еще одна наглядная аналогия.

Представьте, что на участке чистой гладкой поверхности липкой смолы насыпана горка песка. Ветер, дующий параллельно поверхности смолы, может заставить песчинки двигаться по поверхности песка, однако песчинки, попавшие на поверхность смолы, приклеившись к ней, ока-

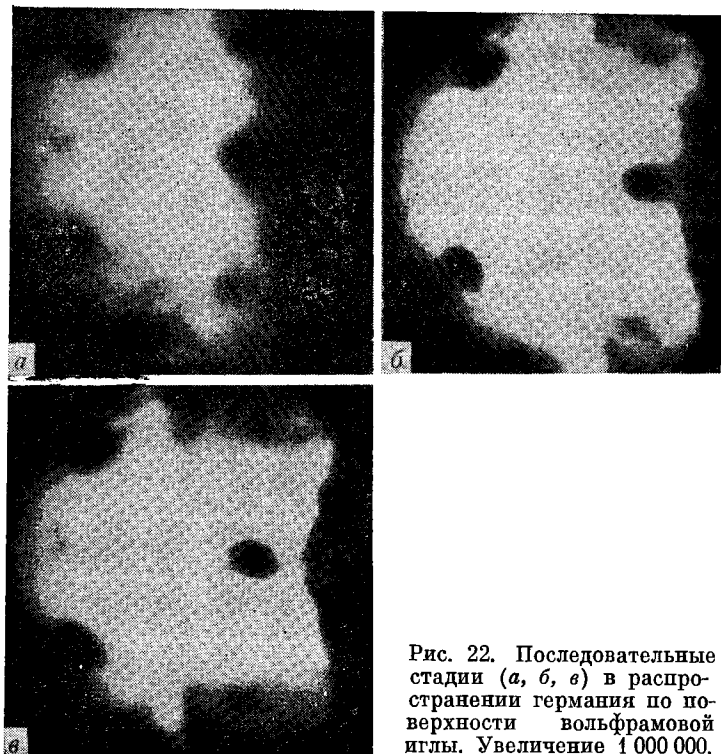


Рис. 22. Последовательные стадии (а, б, в) в распространении германия по поверхности вольфрамовой иглы. Увеличение 1 000 000.

жуются ветру неподвластны. Движение песчинок, сдуваемых ветром, будет происходить только по песку и прекратится, когда все песчинки горки одним слоем расположатся на смоле. Песчинки распространятся по смоле, двигаясь, однако, только по поверхности песка.

Все то, о чем здесь рассказано, отчетливо наблюдалось в опытах. Они проводились в приборе, подобном тому, в котором фотографировался «атом пустоты». В области острия на одну сторону вольфрамовой иглы напылялся слой вещества, облегчающего выход электронов из иглы. И поэтому различные ее участки — покрытый и непокрытый — светились с различной яркостью (рис. 22). Со временем граница яркого свечения на экране начинает двигаться в связи с тем, что напыленный слой распространяется по поверхно-

сти кончика иглы. В этом опыте замечательно то, что процесс останавливается. Граница между областями — покрытой и непокрытой — становится неподвижной. Эта граница перемещается тем дальше и останавливается тем позже, чем большее количество вещества было напылено на иглу. Вне сомнений, это механизм «развертывающегося ковра».

Не меняя количества напыленного вещества, можно тем не менее заставить его распространяться и за остановившуюся границу. Для этого надо нагреть иглу до значительно более высокой температуры. Тогда атомы сорта *A* получают возможность поодиночке диффундировать по поверхности иглы, потому что с увеличением температуры увеличивается вероятность такой флуктуации, при которой атом *A* оторвется от поверхности *B* и приобретет подвижность. Но это уже «перекати-поле», а не «развертывающийся ковер» или «рассыпающийся песок».

Диффузия *in statu nascendi* и эффект Ребиндера

In statu nascendi по-латыни означает «в момент возникновения».

Эффект Ребиндера заключается в облегчении деформирования и разрушения кристалла, если он окружен «поверхностно активным» веществом, способным понижать поверхностную энергию кристалла. Именно в силу этой способности «поверхностно активное» вещество охотно диффундирует по поверхности кристалла, поскольку, чем большая поверхность кристалла будет покрыта им, тем большим будет уменьшение поверхностной энергии кристалла.

Поверхности в тот момент, когда они возникают в устье развивающейся трещины, очень чисты, они еще не припаяны газами, поглощенными из атмосферы. На них много неотравленных активных центров, которые будут жадно притягивать вещество, диффундирующее по поверхности. Итак, тесная взаимосвязь двух процессов: развитие трещины, сопровождается появлением чистых поверхностей, а диффундирующее по этим поверхностям «поверхностно активное» вещество, понижая поверхностную энергию, способствует облегченному раскрытию микротрещинок. В этой взаимосвязи процессов и проявляется роль

поверхностной диффузии вдоль поверхностей *in statu nascendi* в эффекте Ребиндера.

Здесь можно было бы рассказать о значении эффекта, привести ряд конкретных примеров. Но к делу это прямого отношения не имеет; автор лишь хотел подчеркнуть роль диффузии вдоль поверхности *in statu nascendi* в эффекте Ребиндера.

Целенаправленная самодиффузия вдоль поверхности

Поверхностная самодиффузия, подобно объемной, также может быть целенаправленной. Целью может быть стремление залечить микроскопическую царапину на поверхности (засыпать канавку атомами), сформировать ступени естественной шероховатости или придать кристаллику равновесную форму, если его форма отличается от равновесной.

О конкретных примерах направленной поверхностной самодиффузии речь пойдет позже, скажем лишь об одной очень важной и интересной особенности этого процесса. Направленная самодиффузия — это значит наличие преимущественного потока атомов в определенном направлении, например к той ямке-царапине, которую нужно заполнить атомами, для того чтобы поверхность кристалла немного уменьшилась.

Направленность потока означает, что число атомов, которые в последовательности случайных скачков приближаются к царапине, оказывается больше, чем удаляющихся от нее. Кажется, что атомы одновременно принимают участие в двух движениях: в совершенно неупорядоченной бесцельной миграции на поверхности и в направленном движении к царапине.

Если в процессе поверхностной самодиффузии атомы перемещаются в определенном направлении — туда, где есть для них сток (в нашем примере царапина), и в этом стоке оседают, естественно поинтересоваться, где источник этих атомов, где возникают атомы, которые в состоянии адсорбции на поверхности могут перемещаться к стоку?

Дело обстоит так. Атомы отрываются от деталей реального рельефа поверхности — ступеней и изломов на них и, переходя в состояние адсорбции на поверхности, обретают

подвижность. Но если источником легкоподвижных атомов являются ступени, то, очевидно, рождая атомы, ступени сами должны перемещаться, удаляться от стока атомов (рис. 23). Таким образом, наличие направленного потока атомов вдоль поверхности с необходимостью предполагает направленное перемещение ступеней. А отсюда важное следствие: если почему-либо ступени двигаться не могут, невозможной также должна оказаться и направленная поверхностная самодиффузия. Направленная невозможна, а вот хаотическая миграция атомов неподвижности

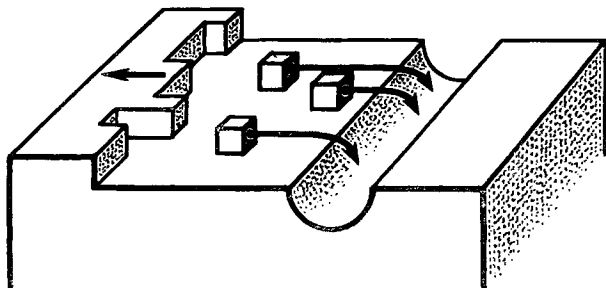


Рис. 23. Целенаправленная самодиффузия вдоль поверхности.

ступеней не почувствует, так как при этом ступени с равной частотой рождают и поглощают атомы и не должны перемещаться.

Лишиться подвижности ступени могут, например, если вдоль ступени расположилась чужеродная примесь. Это означает, что отрыв атомов от ступеней затруднен примесью, и такая ступень, потерявшая способность рождать легкоподвижные атомы, будет покоиться.

Можно легко убедиться в том, что направленная самодиффузия очень чувствительна к наличию примесей на поверхности. Если поверхность преднамеренно поцарапать и вблизи одного из участков этой царапины напылить гомеопатическую дозу примеси, этот участок будет залечиваться значительно медленнее, чем тот, вблизи которого примесь не наносилась. В экспериментах на поверхность отполированной меди вблизи царапины напылялось немного молибдена. Атомы молибдена на поверхности меди

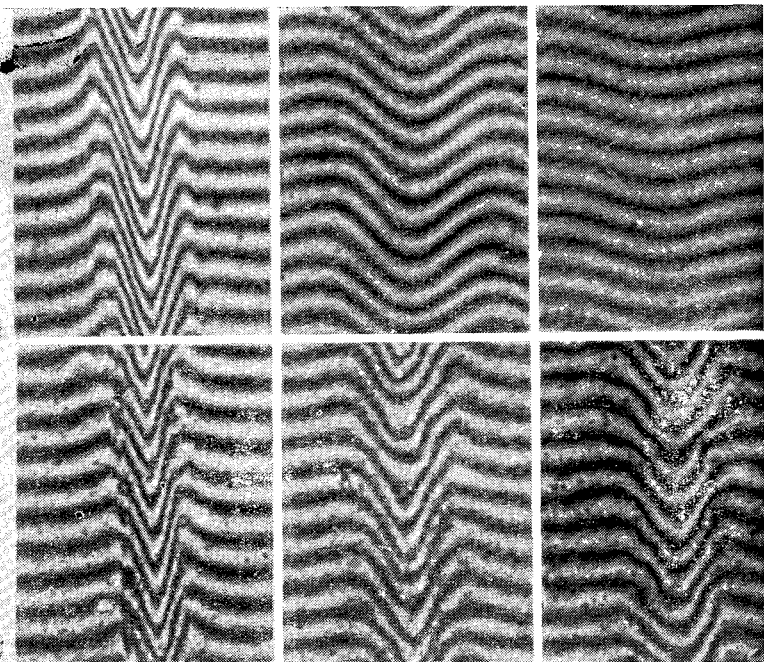


Рис. 24. Две последовательности интерферометрических фотографий царапин на чистой меди (а) и на поверхности, запыленной молибденом (б). Увеличение 550.

собирались в микроскопические крупинки, которые оседали на ступенях, мешали их свободному движению и препятствовали «свободному» залечиванию царапин (рис. 24).

Веер царапин

Итак, есть царапина — есть направленный поток, есть направленный поток — царапина залечивается. Здесь хочется рассказать об опыте, результаты которого легко и убедительно проиллюстрировать и качественно истолковать. На поверхность кристалла, на которой отчетливо сформировались ступени «естественной шероховатости», алмазной иглой наносится веер царапин. Все царапины ис-

ходят из одной точки, веер раскрыт на 90° , так что первая царапина в веере ориентирована параллельно ступеням шероховатости, а последняя перпендикулярна к ним. После нанесения все царапины были абсолютно одинаковы: ширина 5—7 мк, угол при вершине 136° . После длительного отжига при постоянной температуре оказалось, что залечились они в разной степени. Полнее всех залечилась та царапина, которая ориентирована перпендикулярно к ступеням, в наименьшей степени — та, которая ориентирована параллельно им. Степень полноты залечивания

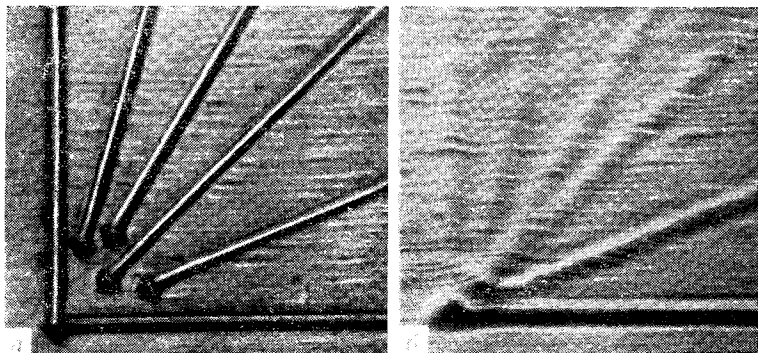


Рис. 25. Веер царапин до (а) и после (б) отжига на поверхности кристалла золота, покрытой ориентированными ступенями «естественной шероховатости». Увеличение 300.

убывает по мере перехода от первой к последней царапине (рис. 25).

После того как мы поняли, что направленный поток атомов сопровождается движением ступеней (не макроскопических ступеней естественной шероховатости, а микроскопических атомных ступеней), легко понять, почему не все царапины веера залечиваются одинаково. От залечивающейся царапины должны разбегаться микроскопические атомные ступени. Не во всех направлениях им двигаться одинаково легко. Их путь пересекается ступенями естественной шероховатости. Атомные ступени, которые перемещаются в направлении, параллельном макроскопическим ступеням, испытывают наибольшее торможение. Видимо, в этом все дело.

Канавки термического травления

Явление, о котором я хочу рассказать, внешне выглядит диаметрально противоположным описанному в предыдущем очерке: при высокой температуре на полированной поверхности металлического образца происходит не сглаживание различных неровностей, а, наоборот, формируются канавки, которые сложным узором покрывают поверхность. Наблюдение следует уточнить: канавки располагаются на поверхности металлического образца не произвольно, а вдоль линий пересечения поверхности межзеренными границами. Очень удачный термин — «канавки». Они подобны земляным канавам, из которых землю выбрасывают на берега. По мере углубления канавок на поверхности металла на их берегах формируются выпуклости, объем которых в точности равен объему канавки.

Перед тем как приступить к обсуждению причины и механизма формирования канавок, утвердимся в мысли, что, хотя внешне явление как бы противоречит разумному эффекту сглаживания поверхности, оно, как и упомянутый «разумный» эффект, должно сопровождаться уменьшением энергии. Если бы энергия в процессе формирования канавок самопроизвольно увеличилась, процесс не происходил бы. А он происходит. Следовательно, энергия понижается, «камень катится с горы».

Начнем с того, что в том месте, где межзеренная граница пересекает плоскую поверхность кристалла, гладкость, заданная ей полировкой, не должна и не может сохраниться. Мысленно рассечем поликристалл плоскостью, перпендикулярной к полированной поверхности, и рассмотрим точку пересечения поверхности границей в плоскости сечения. Очевидно, что в этой точке O крыловская ситуация «лебедь, рак и щука» не реализуется, так как силы поверхностного натяжения свободных поверхностей лежат в одной плоскости, а сила, обусловленная наличием границы, направлена перпендикулярно к этой плоскости. Или во всяком случае имеет перпендикулярную составляющую, если граница наклонена по отношению к свободной поверхности. Под влиянием этой нескомпенсированной силы точка O должна опускаться до тех пор, пока не установится такая геометрия канавки, при которой все силы, приложенные к точке O , уравниваются. Глядя на рис. 26, легко

убедиться, что угол при вершине канавки определяется уравнением

$$\cos \varphi = a_{12}/2a.$$

Итак, появление канавки оправдано условиями равновесия в точке O . Его следует оправдать и энергетически — надо найти тот выигрыш в энергии, который делает формирование канавки разумным. Источник возможного выигрыша явно есть: при формировании канавки исчезает часть межзеренной границы. С ней связана граничная

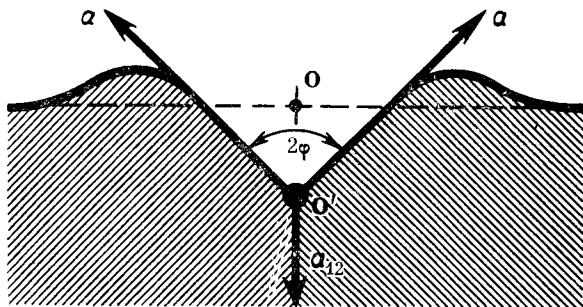


Рис. 26. Схема сил, уравнивающихся в вершине канавки термического травления.

энергия, которая, следовательно, выделяется. Это явно выгодно. Есть, однако, и обстоятельство, обуславливающее проигрыш энергии. Оно заключается в том, что по мере углубления канавки увеличивается площадь ее берегов, а с ней и величина поверхностной энергии. Очень непросто можно было бы показать, что выигрыш немногим превосходит проигрыш. Мы не станем проследивать этот расчет, а убедимся, что дело обстоит именно так, на следующем простом и, по-моему, доказательном примере.

Обсудим судьбу тонкой бесконечной пластины, состоящей всего из двух зерен, разделенных границей, которая расположена перпендикулярно обеим поверхностям пластинки. В процессе длительного отжига канавки будут формироваться с обеих сторон, двигаясь одна навстречу другой. Береговые холмы будут расти. Процесс завершится

тогда, когда канавки встретятся, и пластина распадется на две. На торце каждой из них перед распадом формируется утолщение — бывшие берега канавок. Процесс завершится очевидно выигрышем энергии: межзеренная граница исчезнет, а энергия, связанная с цилиндрической кромкой, подбором радиуса цилиндра всегда может быть сделана такой, чтобы прирост энергии вследствие оголения торцов при распаде был заведомо скомпенсирован энергией, которая выделилась при исчезновении межзеренной границы.

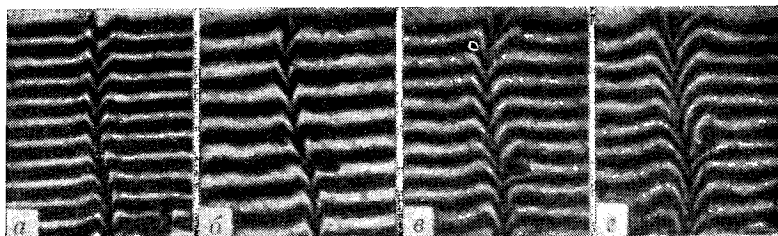


Рис. 27. Последовательность интерферометрических снимков, полученных от поверхности развивающейся канавки термического травления. Увеличение 500.

Нам осталось обсудить вопрос о механизме формирования канавки. На начальном этапе, когда канавка еще мала, основным оказывается механизм поверхностной диффузии: из области вершины канавки атомы по поверхности диффундируют к ее берегам. Ограничимся именно этим этапом процесса.

Без особого труда можно выяснить закон, которому подчиняется изменение глубины (h) или ширины (l) канавки со временем. Изменяясь, канавка остается почти себе подобной, — то подтверждается экспериментом (рис. 27); поскольку $h \simeq l$, то площадь сечения канавки $S \simeq h^2 \sim l^2$. Очевидно, эта площадь, образовавшаяся за время t вследствие ухода атомов из вершины канавки к ее берегам, будет пропорциональна коэффициенту поверхностной диффузии D_s , времени t и силе, определяющей поток. При данных значениях величин α_{12} и α она, очевидно, обратно пропорциональна расстоянию от точки O до берега, т. е. величине $\sim 1/S^{1/2}$, и обратно пропорциональна тому

пути, который атому надлежит проделать, т. е. тоже величине $\sim 1/S^{1/2}$. Последнюю длинную фразу можно записать в виде соотношения

$$S \sim \frac{D_s}{S^{1/2} S^{1/2}} t = \frac{D_s}{S} t,$$

из которого следует, что

$$S^2 \sim D_s t \text{ или } l \sim h \sim (D_s t)^{1/4}.$$

Этот закон экспериментально подтверждается настолько точно, что данные о временной зависимости h и l широко используются для надежного определения коэффициента поверхностной диффузии. Это очень ценная возможность, так как коэффициент поверхностной самодиффузии при этом определяется без использования радиоактивных изотопов.

«Кристаллу не пристало терять черты кристалла»

У поэта Сергея Смирнова есть стихотворение, в котором точно передано одно из самых важных свойств кристалла. Вот оно:

Не в ту среду
попал
кристалл,
Но растворяться в ней
не стал:
Кристаллу
не пристало
Терять черты кристалла.

Кристалл как бы борется за «право первородства», за сохранение своих черт в виде отчетливой огранки совершенной формы.

В кристалле, которому искусственно придана форма, отличная от естественной, равновесной, будут происходить процессы, ведущие к восстановлению равновесной формы. Причина этого обсуждалась уже несколько раз: камень, поднятый на гору, при первой же возможности скатится к ее подножию. Направленный перенос вещества, необходимый для формирования равновесной огранки, или, как

говорят кристаллографы, равновесного габитуса, одновременно будет происходить всеми возможными способами или механизмами: диффузией через газовую фазу, диффузией в объеме, диффузией по поверхности. В этой конкуренции механизмов главенствовать будет тот, который с наибольшей скоростью осуществляет преобразование формы кристалла в равновесную. Количество вещества, перенесенное механизмом объемной диффузии через газовую фазу, пропорционально квадрату размера кристалла, так как с изменением размера кристалла изменяется площадь

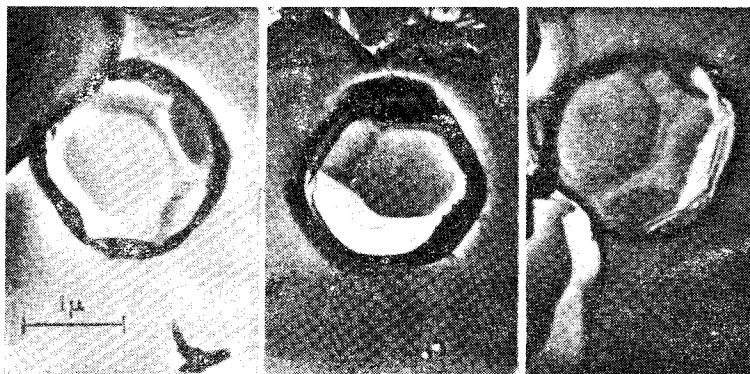


Рис. 28. Микроскопические крупинки золота, сфотографированные в электронном микроскопе.

«фронта», через которую переносится вещество. Если размер кристалла l , то площадь этого «фронта» $\sim l^2$. А площадь «фронта» поверхностной диффузии в таком кристалле будет $\sim l\delta$, где величина δ характеризует толщину слоя, в котором происходит поверхностная диффузия, и равна эта величина приблизительно межатомному расстоянию. Таким образом, очевидно, что с уменьшением размера кристалла относительная роль поверхностной диффузии будет увеличиваться и для очень маленьких кристалликов она будет определяющей при температурах, близких к температуре плавления. Оказывается, что кристаллики из золота, меди, платины, серебра, если их размер меньше 10 мк , будут «бороться» за свои черты с помощью механизма поверхностной диффузии.

Великолепные фотографии микрокристалликов золота были получены исследователями с помощью электронного микроскопа. После напыления атомов золота на подложку атомы, сгруппировавшись, образовали крупинки неправильной формы. После отжига при высокой температуре эти крупинки обретали форму уграненных кристалликов. На рис. 28 приведены фотографии трех различно ориентированных уграненных крупинок золота. По времени, в течение которого бесформенная крупинка обретает угранку, можно оценить коэффициент поверхностной диффузии. Мы этого делать не станем, но если бы сделали, то убедились бы, что именно поверхностная диффузия восстановила черты кристалла золота, который изображен на приводимой фотографии.

А вот другой опыт, свидетельствующий все о том же. В этом опыте изучалось поведение не кристаллика, а «отрицательного полукристаллика», т. е. искусственно созданного на поверхности уграненного углубления. Опыт ставился так. На поверхности естественного скола монокристалла каменной соли вдавливанием четырехугольной пирамидки создавались два углубления. Во всем они были одинаковы, отличались

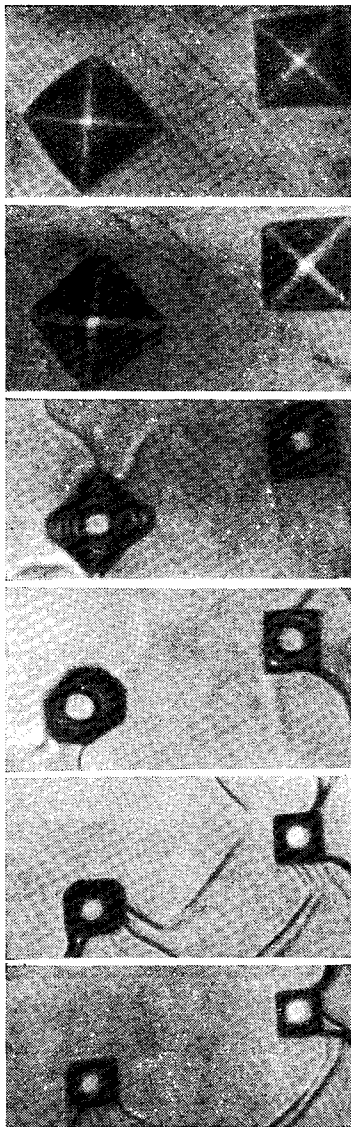


Рис. 29. Эволюция углублений на поверхности кристалла NaCl при отжиге. Увеличение 270.

только ориентацией. След одного укола был ориентирован так, что очерчивающие его линии были параллельны граням кристалла, а другой по отношению к ним был повернут на 45° . После длительного отжига оказалось, что первый след укола существенно уменьшился, не изменив при этом ориентации, а второй и уменьшился, и, переориентировавшись, расположился параллельно первому. В процессе переориентации существенную роль играла поверхностная диффузия — в этом убеждают специальные контрольные опыты.

Уменьшение объема уколов мы обсуждать не станем. Ясно, что оно происходит именно потому, что при этом поверхность уменьшается. А вот поворот — это уже борьба за «черты кристалла». Первый укол ориентирован более благоприятно, а второй поворачивается, и оба следа, имевшие вначале острую вершину, становятся плоскодонными. Принудительно созданное и неблагоприятно ориентированное углубление в кристалле в конце концов ограняет себя поверхностями, параллельными естественным граням кристалла. Сказанное иллюстрирует рис. 29.

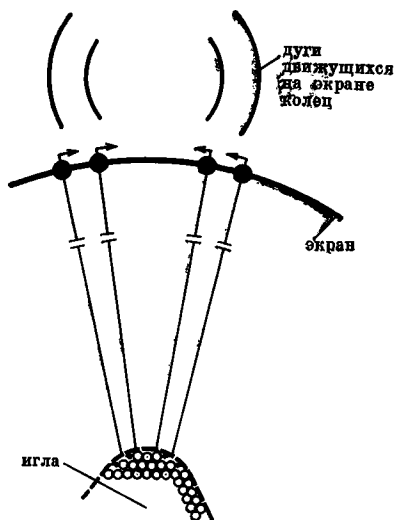
Притупление острой иглы

К сожалению, в книге опыт можно лишь описать, в лучшем случае можно показать картинки, на которых изображены какие-то детали опыта, показать же опыт нельзя. А бывают такие опыты, которые непременно надо увидеть. Увидеть, почувствовать и прийти в восторг.

Речь идет об опыте, в котором изучалось притупление остро отточенной иглы, разогретой до очень высокой температуры, недостаточной, однако, для того, чтоб кончик иглы расплавился. Притупляться игла будет в связи с тем, что при этом уменьшается ее поверхность, высокая температура нужна для того, чтобы необходимый для притупления диффузионный перенос вещества осуществился за разумное время — не за миллионы лет, а за минуты или в крайнем случае за часы.

В описываемом опыте исследователи увидели, как атомы диффундируют по поверхности в процессе притупления иглы. Опыт был поставлен в том самом приборе — электронно-ионном проекторе Мюллера, с которым мы уже встречались, когда говорили о фотографии «атома пустоты».

Рис. 30. Схема опыта с притупляющейся иглой.



Между поверхностью колбы и вольфрамовой иглой было приложено электрическое поле, силовые линии которого преимущественно концентрировались вдоль периметра атомного слоя, расположенного на самой вершине иглы. Именно из этого места в основном вылетали электроны, и на поверхности колбы отчетливо виден был светящийся круг. На рис. 30 приведена схема этого опыта. Игла будет притупляться в том случае, если атомы, образующие верхний слой торца иглы, вследствие поверхностной диффузии будут перемещаться на боковые участки иглы. Игла становится короче и в области кончика толще. Но уход атомов уменьшает диаметр торцевого пятнышка, край которого активно излучает электроны. На экране светящиеся круги при этом будут стягиваться в точку. Затем в игру вступит следующий слой, и все повторится сначала — опять круг большого диаметра, постепенно стягивающийся в точку, и т. д. Диаметр этого второго круга немного больше, чем первого, потому что игла стала тупее. Исчез один круг — ушел один слой атомов. Исчез второй круг — исчез еще один слой атомов, и т. д. Скорость уменьшения диаметра круга определяется скоростью ухода атомов. Экспериментатору остается с часами следить за светящейся колбой и по пальцам считать исчезающие круги.

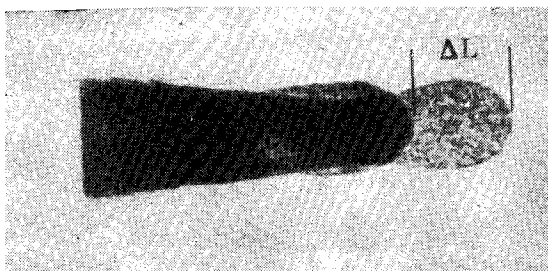


Рис. 31. Последовательные положения конца вольфрамовой иглы при высокой температуре.

Исследователи, выполнившие этот блестящий эксперимент, сообщают, что им удалось проследить последовательность исчезновения более пятисот колец. Игла становилась короче на 500 межатомных расстояний (межатомное расстояние приблизительно $3 \cdot 10^{-8}$ см) — более чем на одну десятую микрона. Здесь можно было бы рассказать о том, что теоретически легко найти связь между изменением формы иглы, потребовавшимся для этого временем и коэффициентом поверхностной диффузии. А затем, зная эту связь, можно, воспользовавшись результатами опыта, по счету колец, вычислить коэффициент поверхностной диффузии. Все это сделать можно, двигаясь проторенными теоретическими тропками. А вот радует и удивляет эксперимент. Исследователи с абсолютной достоверностью увидели, что остроконечная игла притупляется в связи с уходом атомов из ее вершины к боковым поверхностям вследствие механизма поверхностной диффузии. Увидели и сфотографировали (рис. 31).

ДИФФУЗИЯ В КРИСТАЛЛАХ С ДЕФЕКТАМИ

О легких путях диффузии

Следует, видимо, отчетливо представить себе, в чем «трудность» диффузии, тогда легкие пути объявятся сами собой.

Вначале о вакансионном механизме диффузии. Неважно, движутся собственные или чужие атомы, важно лишь, что они движутся, перемещаясь из узла в узел решетки. Помните соображения об элементарном акте диффузионного перемещения атомов в решетке, в которой диффузия происходит по вакансиям? Для того чтобы он осуществился, необходимо следование одного за другим двух случайных событий и во вполне определенной последовательности. Необходимо, во-первых, чтобы рядом с атомом оказался вакантный узел, а во-вторых, чтобы энергия этого атома возросла до энергии, необходимой для его перехода в соседнюю вакансию. Если речь идет о вакансионном механизме, так в этом, собственно, и трудность: и для первого, и для второго случайного события нужны флуктуации энергии, каждая из которых возникает редко, еще реже они следуют одна за другой в нужной последовательности. Видимо, легкими, или, быть может, лучше — облегченными, будут те пути — поверхности или каналы, — где в силу каких-либо причин вероятность этих событий увеличена. Пусть даже не обоих, а одного из них. Если в кристалле есть такие поверхности или каналы, атомы будут по ним диффундировать легче, «охотнее». Это подобно тому, как вода быстрее течет по желобкам с большим наклоном, чем наклон той горки, в которой они расположены.

В реальном кристаллическом теле облегченной может оказаться диффузия вдоль границ раздела между различными ориентированными зернами или, в пределах одного зерна, вдоль границ между мозаичными блоками.

К сожалению, о структуре межзеренных границ известно немного. Предлагаются различные модели их

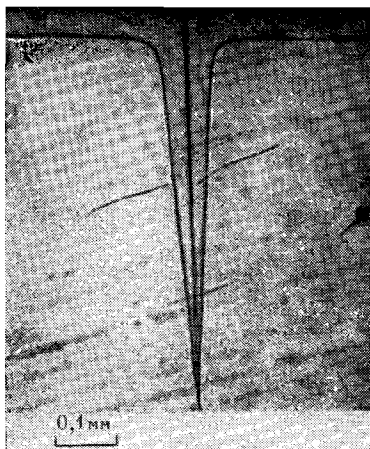


Рис. 32. Диффузия меди вдоль межзеренной границы в алюминии.

строения, в которых недостаток истинных сведений о границе восполняется фантазией автора модели. Наука, разумеется, без фантазии немислима, однако истинное знание, путь к которому прокладывает фантазия, должно все же основываться на фактах. А вот фактов в этой области еще недостаточно. Пользуясь не совсем научными терминами, можно думать, что структура в области границ «рыхлая» и что цена элементарного акта (речь идет об энергетической цене) в связи с этим понижена. «Рыхлая» структура означает, что концентрация вакансий в области границ повышена и, следовательно, повышена вероятность того, что рядом с атомом окажется вакансия. Это одна из возможных причин того, что диффузия вдоль границ между зернами облегчена. Причина возможная, но не единственная. Может оказаться, что «рыхлость» себя проявит и в понижении высоты барьера, который атому нужно преодолеть, чтобы перескочить в соседнюю вакансию. Может даже оказаться, что в поликристаллах, в объеме которых диффузия заведомо происходит по вакансиям, механизм диффузии вдоль межзеренных границ невакансионный, а иной, еще неизвестный нам.

Диффундирующий атом, попавший в границу, совсем не обязан навечно в ней остаться. Диффундировать вдоль границы легче, и, кажется, оставаться бы атому здесь, однако бывает, что он выпрыгивает из границы в безде-

фектную часть кристалла и тогда возвратиться обратно может только случайно — повлиять на собственное возвращение в границу атом уже не может. Судьбу атома определяет случай. Именно случай, заставив один из атомов лишиться легкого пути, может другому предоставить возможность им воспользоваться. Вода в русле ручейка, если ручеек заполнен не доверху, таким превратностям не подвержена; она — подобно атому — не выплеснется из русла.

Я рассказал о ручейках, русла которых являются легкими путями для воды, текущей с горы. Эта картина, видимо, и без моей помощи возникла бы у многих читателей при взгляде на приводимую фотографию (рис. 32). На ней изображена граница двух кристаллов алюминия, вдоль которой диффундируют атомы меди.

Преимущественную диффузию вдоль границ можно обнаружить не только с помощью микроскопа. Скажем, можно измерять микротвердость вдоль прямых линий, перпендикулярных к границе. Поскольку значение микротвердости определяется концентрацией атомов диффундирующего вещества (речь идет не о самодиффузии), то, соединив линиями точки, соответствующие одинаковым значениям микротвердости, мы получим кривые, вдоль которых концентрация диффундирующей примеси постоянна. Эти кривые расположены симметрично относительно границы и очерчивают заливы, вытянутые вдоль нее. По этим кривым умеют вычислять коэффициенты диффузии вдоль границы, или, точнее говоря, диффузионную проницаемость границы. Говоря о диффузионной проницаемости границы, имеют в виду произведение коэффициента диффузии вдоль нее на ширину граничного слоя. Поверим, что эту величину можно вычислить, и более подробно разбираться в этом не будем.

Имея в виду пример горы с ручейками, можно сделать важное предсказание об одной особенности диффузии вдоль границ. Ручейки на горе будут преимущественным путем стока воды, когда ее поток не очень мощный. При мощном потоке, когда, скажем, на вершину горы падает ливень, ручейки разольются и потеряются в потоке, который течет по гладким участкам горы между руслами ручейков. На языке диффузии рассказанное означает, что при повышении температуры, когда общий диффузионный поток увеличивается по экспоненциальному закону,

относительная роль потоков вдоль границ в общем диффузионном потоке убывает. Все как при водяном потоке с горы: диффундирующее вещество из границ-русел, где его больше, чем в зерне, диффундирует в зерно в направлении, почти перпендикулярном к границам. Эти потоки перекрываются и могут потеряться в потоке объемной диффузии в зерне. Чем выше температура, тем менее отчетливо выражены очертания «залитов», описывающих распределение микротвердости вблизи границы.

«Рыхлостью» структуры отличаются и дислокации, которые также могут играть роль облегченных диффузионных путей. Легко представить себе, что чем дальше диффундирующий атом находится от ядра дислокации, тем меньше «облегчения» он испытывает от факта ее присутствия — ведь легче всего двигаться вблизи дислокационного ядра. Именно поэтому иногда, обсуждая роль дислокаций в процессе диффузии, говорят об облегченной диффузии вдоль дислокационных трубок. Это, разумеется, не полые трубки, а протяженные цилиндрические области, коэффициент диффузии вдоль которых больше, чем в бездефектной части кристалла. Принято говорить, что и дислокационные трубки, подобно границам, характеризуются повышенной диффузионной проницаемостью.

Это очень тонкая задача для экспериментатора — исследовать диффузию вдоль одиночной дислокации. Сведения о диффузионной проницаемости дислокации можно получить, изучая не одиночную дислокацию, а диффузию в двух кристаллах, которые во всем равны и отличаются лишь плотностью дислокаций. В этом случае разность диффузионных потоков через эти кристаллы и будет потоком сквозь «лишние» дислокационные трубки в одном из них. Так делают, и все же заманчиво проследить диффузию вдоль одиночной трубки. Это трудно, но не невозможно. Известны, например, такие опыты.

На одну из поверхностей монокристаллической пластинки, пронизанной дислокациями, напыляется тонкий слой радиоактивного изотопа вещества, которое должно диффундировать в глубь пластинки. После диффузионного отжига снимают «автограф» поверхности этого кристалла, т. е. на длительное время кладут этот кристалл на фотопластинку. После проявления фотопластинки оказывается, что в тех местах, где поверхность пересекалась дислокациями, наблюдаются участки, более светлые, чем сосед-

ние. Это значит, что изотоп «провалился» (быть может, лучше сказать «диффузионно всосался») в дислокационную трубку, и поэтому у входа в нее изотопа оказалось меньше.

Ставился и другой опыт. Под микроскопом находилась та точка на поверхности монокристаллической пластинки, где дислокация пересекает поверхность. Это место можно увидеть, если предварительно обработать его специальным травителем. Затем тут же, под микроскопом, к нему прикасаются тонкой иглой из вещества, которое должно диффундировать вдоль дислокации. Этот сложный образец — пластинку с иглой — отжигают и следят за появлением диффузионного сигнала с противоположной стороны пластинки. «Диффузионный сигнал» — это появление атомов вещества иглы с противоположной стороны пластины в том месте, где выходит дислокационная трубка. Выбирать для опытов, разумеется, следует такую пластинку, которая пронизывается дислокациями насквозь. С помощью описанного приема изучалась диффузия ионов вдоль дислокаций в щелочно-галогидных монокристаллах.

Одна граница или, скажем, десяток-другой дислокаций мало что определяют в диффузионных характеристиках кристалла. Но вот если кристалл пронизан густой сеткой границ, т. е. состоит из совокупности мелких зерен, и в нем имеется запутанный клубок дислокационных линий, облегченные диффузионные пути могут существенно определять процесс диффузии в таком образце.

На диффузионную проницаемость кристаллических тел могут также оказывать влияние поры. Они могут и уменьшать, и увеличивать диффузионный поток. Уменьшать по естественной и очевидной причине: просто наличие пор уменьшает фронт диффузии в объеме. Однако это уменьшение фронта и, следовательно, диффузионного потока может быть с лихвой компенсировано потоком вдоль свободных поверхностей поры в связи с тем, что коэффициент поверхностной диффузии много больше коэффициента объемной диффузии. Эта компенсация может иметь место лишь в том случае, если радиус пор оказывается меньше некоторого критического.

Критический радиус поры легко приближенно вычислить. Поток объемной диффузии в связи с наличием поры уменьшится на величину, пропорциональную произведению коэффициента объемной диффузии на площадь се-

чения поры ($D_0 \pi R^2$), а возникший поток поверхностной диффузии пропорционален произведению коэффициента поверхностной диффузии на площадь, через которую поверхностный поток осуществляется, т. е. на произведение периметра сечения поры ($2\pi R$) на толщину слоя δ , в котором поток осуществляется в меру коэффициента поверхностной диффузии D_s . Таким образом, вклад поверхностной диффузии будет пропорционален $D_s 2\pi R \delta$. Критический радиус поры определится из равенства

$$D_0 \pi R^{*2} = D_s 2\pi R^* \delta,$$

т. е.

$$R^* = 2\delta D_s / D_0.$$

Как нам уже известно, D_s/D_0 даже при температурах, близких к температуре плавления, величина весьма большая, около 10^4 . Так как $\delta \simeq 10^{-7}$ см, то $R^* \simeq 10^{-3}$ см. Это означает, что десятимикронные и более мелкие поры в пористых кристаллах не тормозят диффузионный поток, а способствуют ему.

Отношение D_s к D_0 быстро возрастает при понижении температуры в связи с тем, что энергия активации поверхностной самодиффузии (θ_s) меньше, чем объемной (θ_0). Действительно, так как $D_0 \sim e^{-\theta_0/kT}$, $D_s \sim e^{-\theta_s/kT}$, то

$$D_s/D_0 \sim e^{\frac{1}{kT}(\theta_0 - \theta_s)}$$

и, следовательно, отношение D_s/D_0 с понижением температуры растет. Это означает, что с понижением температуры критический размер поры будет возрастать.

Ион, диффундирующий с соответственной вакансией

Одна из трудностей элементарного диффузного акта заключается в необходимости атому дожидаться случайного соседства с вакансией. Если вакансия оказывается рядом, то, как говорится, полдела сделано. Атом был бы значительно более подвижным, если бы рядом с ним всегда была лично ему принадлежащая собственная вакансия. Здесь напрашивается аналогия с собственной исправной автомашиной. Ее владелец — человек более подвижный, чем пешеход, который лишь иногда пользуется такси, оказавшимся рядом.

В реальных кристаллах встречаются такие примесные атомы, у которых есть «собственная» вакансия. Пары атом — вакансия, или, точнее говоря, ион — вакансия, могут образовываться в ионных кристаллах, например в кристаллах типа NaCl. Образование таких пар происходит, если в кристалле имеются примесные двухвалентные ионы. Вхождение в кристалл двухвалентного иона, который в одном из узлов решетки заменит ранее находившийся там одновалентный ион, делает кристалл заряженным, так как вместо однозарядного появился двухзарядный ион. Кристалл может скомпенсировать этот избыточный заряд, если в нем появится вакансия, которая имеет заряд, равный по величине, но противоположный по знаку появившемуся. Помните рассказ о том, что «атомы пустоты» могут быть заряженными? Вот о них и идет речь. Очевидно, если двухвалентный ион и такой «атом пустоты» случайно окажутся рядом, соседство будет прочным и долгим, потому что между ними действуют силы электростатического взаимодействия, которые связывают их в единый комплекс.

Этот комплекс — двухвалентный ион-вакансия — диффузионно перемещается с большей легкостью, чем одновалентный ион. Механизм движения таков. Двухвалентный ион перескакивает в вакансию комплекса, которая при этом перемещается в узел, где прежде был ион. Если бы все прочие соседние ионы оставались неподвижными, комплекс тоже не двигался бы. Мог бы происходить лишь периодический обмен местами иона и вакансии. Результат этого обмена такой же, как если бы комплекс мгновенно повернулся на 180° . При этом комплекс, вернее, центр его тяжести, остается на месте. Смещаться он может лишь при условии, что угол поворота будет иным, т. е. если вакансия сможет оказаться вблизи двухвалентного иона в любой из соседних позиций. Это может произойти, если в судьбу комплекса вмешается одновалентный ион, находящийся по соседству. Он может перескочить в вакансию комплекса, освободив при этом тот узел, в котором находился. Это и будет означать перемещение вакансии не на место двухвалентного иона, а в другую позицию. При этом, однако, от «своего» двухвалентного иона вакансия не отрывается. Итак, обслуживая «свой» и «чужой» ион, вакансия обеспечивает повышенную подвижность «своему» иону. Именно это и изображено на рис. 33.

С повышением температуры кристалла роль «собственных» вакансий уменьшается. Уменьшается по двум причинам.

Во-первых, более вероятным становится разрыв комплекса, так как вероятнее необходимая для этого флуктуация энергии. Во-вторых, с повышением температуры увеличивается концентрация обычных, равновесных вакансий, а концентрация «примесных», которые возникли в связи с вхождением в решетку инородного двухвалентного иона, остается неизменной.

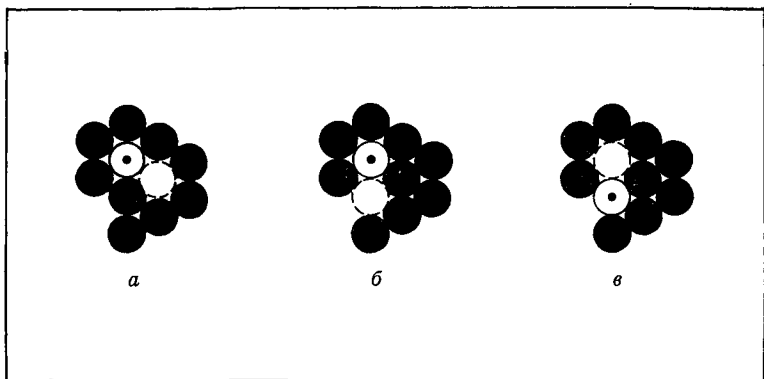


Рис. 33. Последовательность шагов атома, диффундирующего с «собственной» вакансией.

Для того чтобы равновесные вакансии могли конкурировать с «примесными», их должно быть приблизительно столько же, сколько и «примесных». С ростом температуры концентрация «примесных» вакансий остается неизменной (она определяется концентрацией примесных атомов), а концентрация равновесных вакансий растет. При некоторой температуре T^* эти концентрации окажутся равными. Такая температура оказывается тем более высокой, чем больше концентрация примесных атомов в кристалле. При дальнейшем повышении температуры «собственные» вакансии постепенно теряют свою роль. Когда в решетке много обобществленных равновесных вакансий, нужда в собственной становится меньшей. Совсем как с автомашинами: чем больше в городе такси, тем меньше нужда в собственной автомашине.

Описанный механизм облегченной диффузии благодаря наличию «собственной» вакансии наблюдался очень отчетливо в экспериментах, о результатах которых с почтением говорят так: однозначные. Специально выращивались монокристаллы типа NaCl из расплава, в котором были примеси двухвалентных ионов — либо стронция, либо бария, либо кальция. В таких кристаллах изучали диффузию этих примесных ионов, пользуясь техникой меченых атомов.

Оказалось, что в области невысоких температур они движутся существенно быстрее, чем им надлежало бы двигаться, если бы они пользовались лишь вакансиями, оказавшимися поблизости случайно.

Если действительно в этих опытах двухвалентные ионы движутся в виде нейтрального комплекса ион-вакансия, то естественно ожидать, что извне приложенное электрическое поле, влияя на скорость диффузионного смещения основных одновалентных ионов, никак не повлияет на диффузию ионов двухвалентных. И действительно не влияет.

Итак, эксперимент свидетельствует, что в области невысоких температур двухвалентные ионы и движутся быстрее, чем им следовало бы в отсутствие собственной вакансии, и не чувствуют влияния электрического поля. Вот эти результаты и имеют в виду, когда говорят: двухвалентный ион диффундирует с собственной вакансией.

Диффузия почти на месте

«Почти» означает, что атом смещается, но на расстояния малые, сравнимые с межатомными, и при этом остается в окружении своих соседей, у которых аналогичная судьба. Быть может, и очерк следовало назвать по-иному, поставив слово «почти» перед словом «диффузия», а не после него. В процессе, о котором идет речь, есть много признаков диффузии — атом поступательно смещается, с повышением температуры процесс становится более активным, поэтому мы и решили рассказать о нем.

В кристаллическом теле, полученном беспорядочным осаждением атомов из молекулярного пучка, или в гальванической ванне при большой силе тока, когда на аноде осаждается большое количество атомов, многие атомы сме-

щены из регулярных положений, в которых им бы надлежало находиться в равновесном кристалле. Такие неравновесные структуры, как правило, характеризуются высоким электрическим сопротивлением, повышенной твердостью, хрупкостью. При точных измерениях плотности, где-то в третьем-четвертом знаке после запятой, оказывается, что она понижена. Рентгенограммы, полученные от такого образца, выглядят специфически. Отдельные линии на них видны, однако они отличаются «размытостью» по сравнению с линиями на рентгенограммах от равновесных кристаллов. Эта «размытость» линий как раз и свидетельствует о «размытости» структуры. Представление об этой структуре может дать строй солдат, который выполнил команду «вольно». Каждый солдат немного, на расстояние, малое по сравнению с расстоянием между солдатами, сместился из того места, где он стоял по команде «смирно», быть может, даже и не сместился, а просто перенес центр тяжести своего тела на левую или на правую ногу. Эти «вольности» и приведут к частичному разупорядочению строя, и, как правило, колонна при этом будет занимать чуть большую площадь, чем та, которую она занимала до команды «вольно». Легко понять, что в кристалле с таким типом отклонения от идеального порядка имеется некоторая избыточная свободная энергия. Если разупорядочение довести до предела, т. е. расплавить кристалл, он поглотит скрытую теплоту плавления и при этом перестанет быть кристаллом.

Если кристаллическое тело, структура которого несет отпечаток выполнения команды «вольно», нагреть, начнется процесс, который вначале определялся словом «почти». Атомы начнут перемещаться, образуя строгие, неискаженные кристаллические ряды. В этом движении каждый атом отнюдь не независим от своих непосредственных соседей. Движение атомов несет черты коллективности.

На рентгенограммах этому процессу соответствует сужение линий, а в терминах строевой службы — выполнение команды «смирно».

Обсуждаемый процесс является термически активируемым. Это значит, что для элементарного смещения необходимо преодолеть потенциальный барьер, и, следовательно, при повышении температуры процесс будет убыстряться. Может, однако, оказаться, что все, чему

надлежит произойти, произойдет за время нагрева до некоторой определенной температуры, но это уже прямого отношения к существу процесса не имеет.

Мы обращали внимание на то, что начальная плотность дефектного кристалла окажется пониженной. После отжига, когда восстановится равновесная структура, плотность будет тоже пониженной. Теперь, однако, это понижение связано с тем, что в процессе отжига в кристалле образовались микроскопические поры. Образовались вследствие объединения вакансий, а вакансии возникли в процессе выполнения команды «смирно». Действительно, небольшие «разрыхления» в некоторой протяженной области, складываясь, могут образовать одну вакансию, а много вакансий, объединяясь, — пору. Такая «разрыхленная» структура в процессе отжига оказывается источником вакансий. Об этом ее свойстве мы далее вспомним и воспользуемся им.

Биография кристалла, найденного геологом

Анкета кристалла, найденного геологом в земных недрах, должна состоять всего из нескольких пунктов, по-видимому, таких: 1) название; 2) особые приметы; 3) возраст; 4) пережитые потрясения.

Название — это просто, оно зависит от фантазии геолога: напел — назвал. Особые приметы — химический состав, физические свойства — это посложнее, но вполне доступно. Для этого есть специальные лаборатории с химическими колбами, рентгеновскими аппаратами, микроскопами, спектрографами. А вот возраст и пережитые потрясения — это уж совсем сложно; кристалл, как известно, это неживая природа и о себе ничего не рассказывает. Впрочем, рассказывает, но для этого нужно уметь задавать кристаллу вопросы и понимать его безмолвные ответы.

Передо мной лепесток слюды — мусковита, добытый из копей Сибири. Ему очень много лет, и в его биографии, видимо, было немало потрясений. Неожиданный подъем температуры в среде, где лепесток расположен, или скольжение по этому лепестку оползня, или появление вблизи лепестка водяной струйки — все это потрясения, которые оставляют след в структуре лепестка.

Есть различные способы выведать у лепестка слюды сведения, необходимые для заполнения анкеты. Здесь — рассказ лишь о тех, которые как-то связаны с процессом диффузии.

В качестве примеси в естественных кристаллах — минералах, в частности слюдах, имеется примесь гомеопатически малого количества атомов урана. Скажем, на 10^9 атомов вещества кристалла один атом урана. Ядра атомов урана иногда самопроизвольно делятся на два приблизительно одинаковых осколка, которые разлета-

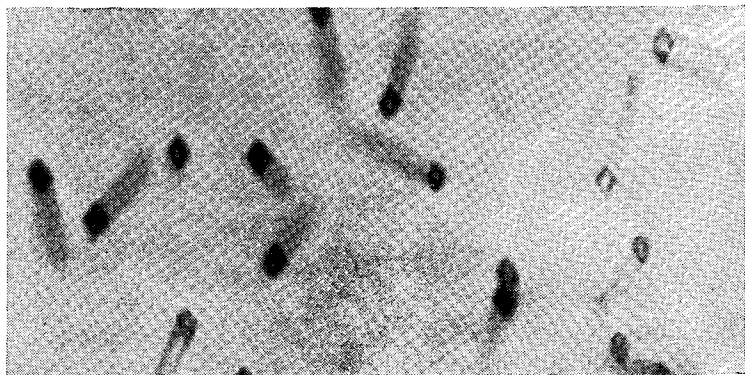


Рис. 34. Треки от осколков ядер урана в монокристалле слюды — мусковит (травление плавиковой кислотой). Увеличение 300.

ются в противоположные стороны. Происходит взрыв самой миниатюрной из возможных атомных бомб, которая состоит всего из одного делящегося ядра. Энергия осколков ядра настолько велика, что, двигаясь в кристаллической решетке, они разрушают ее. Образуется специфический дефект — трек — протяженная область, где атомы из осевой части выбиты в периферийную. Если слюду, облученную осколками делящихся ядер, протравить в плавиковой кислоте, треки растравливаются и становятся видимыми в обычном оптическом микроскопе. Отчетливо треки видны на приводимой фотографии (рис. 34), где ромбики — это след пересечения поверхности слюды треком, а следующий за ромбиком хвост — собственно трек.

Не глубокий, а только зримой аналогией трека в кри-

сталле может быть трек, остающийся в небе за летящим реактивным самолетом. По виду трека в небе можно определить многое. Направление полета совпадает с направлением, в котором трек сужается. По степени его размытости можно судить о том, давно ли самолет пролетел. А опытный глаз может определить и скорость полета по степени конусности трека: чем быстрее летел самолет, тем острее конус трека в небе.

Специальными травителями трек в кристалле может быть проявлен, с помощью микроскопа увиден, и, значит, можно установить, какое количество урановых ядер распалось за время жизни кристалла. Время полураспада в процессе спонтанного деления ядер урана-235, т. е. время, в течение которого распадается половина еще не распавшихся ядер, хорошо известно. Оно равно колоссально большой величине, 10^{17} сек. Именно поэтому процесс спонтанного деления ядер урана можно использовать как часы с заводом на века, заложенные природой в естественные кристаллы. Действительно, если независимым способом установить концентрацию атомов урана в ископаемом кристалле, а по наличию дефектов (треков) — количество распавшихся ядер, можно определить, когда появился первый трек, т. е. сколько времени живет кристалл. Моему лепестку слюды мусковита оказалось триста миллионов лет! Этой цифрой можно заполнить третий пункт анкеты.

Треки, как и всякий неравновесный дефект, при повышении температуры залечиваются. Этот процесс осуществляется вследствие диффузионного перемещения атомов. Если потрясение заключалось в нагреве кристалла, можно получить сведения о процессе нагрева, изучая последствия диффузионного залечивания кристалла.

Очевидно, залечивание трека должно происходить так: атомы, которые были выбиты в периферийную зону трека, в процессе залечивания должны диффузионно перемещаться к его оси. Если придерживаться такого представления о механизме залечивания, можно, изучая фигуры травления треков, получить много важных сведений, которым место в четвертом пункте анкеты.

Если нагрев был и трек при этом не залечился до конца, он должен растравливаться медленнее и быть тем более коротким, чем полнее прошло залечивание. Так в действительности и оказывается, и связано это с тем,

что диффузия на концах трека, где степень дефектности меньше, чем посередине, залечит трек раньше. Например, в случае слюды оказывается, что перед тем, как совсем исчезнуть, почти полностью залечившийся трек все-таки обнаруживается травлением. Но уже не в виде глубокого следа, а в виде плоскодонной ямки. Отчетливо это видно из последовательности ряда фотографий (рис. 35).

На одном из научных семинаров, где обсуждалась эта особенность травления частично или почти полно-

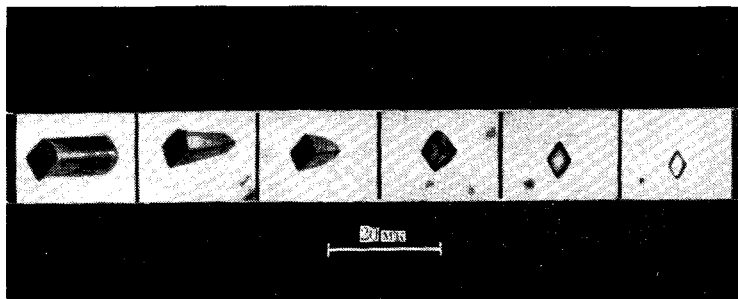


Рис. 35. Треки в слюде после последовательных этапов частичного залечивания. Увеличение 600.

стью залечившихся треков, кто-то из участников семинара сделал такое замечание: «Если надо определить число участников сражения, следует считать не только оставшихся в живых, но и могилы погибших». Мрачно, но правильно. При определении возраста кристалла надо учитывать и глубокие, и укороченные, и плоскодонные фигуры травления.

Диффузионный поток, направленный к оси трека, казалось бы, должен приводить лишь к уменьшению толщины трека, а не к сокращению его длины. Между тем именно этот поток приводит к сокращению длины трека, обнаруживаемой травлением. Такой неожиданный результат обусловлен переменной дефектностью трека вдоль его длины. В конце трека, где степень дефектности меньше, диффузионный поток, направленный к оси, раньше приводит к устранению дефектности, а это и значит, что трек становится короче.

Вот еще один источник информации о тепловой истории кристалла. Если наши представления о диффузионном механизме залечивания треков состоятельны и диффузионное перемещение атомов из периферии трека к его оси осуществляется в направлении, перпендикулярном к ней, можно ожидать, что при одних и тех же условиях нагрева треки, которые в слюде ориентированы под разными углами к плоскости естественного раскола слюды, будут залечиваться, т. е. укорачиваться, с различной скоростью. Это предположение основано на том, что в кристаллах слюды коэффициент самодиффузии резко зависит от направления, в котором проходит диффузионный поток. Он наибольший в направлении, параллельном плоскости скола, и наименьший в направлении, перпендикулярном к ней. Это означает, что скорее прочих будут залечиваться треки, перпендикулярные плоскости скола, и скорость залечивания должна уменьшаться с уменьшением угла между этой плоскостью и треком. Именно так должно быть, потому что залечивание трека определяется диффузионным потоком, перпендикулярным к его оси. И если обнаруживается зависимость длины фигуры травления на треке в слюде от его ориентации относительно плоскости спайности, характеризующей углом ϕ , геолог может быть уверен, что в «биографии» кристалла был нагрев. Собственно, за миллионы лет и при так называемой «комнатной» температуре может произойти некоторое залечивание. Оказывается, что по тому, насколько изменились длины треков, ориентированных различным образом, можно пусть неточно, но все же оценить ту температуру, при которой некогда находился кристалл.

Эти данные и можно внести в четвертый пункт «анкеты» кристалла.

Залечивание «S-трека»

Примем такой план: вначале которого о том, что такое «S-трек», а затем поподробнее о том, как он может исчезнуть, залечиться.

Если в объем кристалла сквозь его поверхность влетит либо искусственно ускоренный ион, либо осколок развалившегося ядра, в объеме кристалла образуется

дефектная область — трек, об этом мы уже знаем. Естественно предположить, что поверхность не останется безучастной к такому насилию над кристаллом и вблизи того места, где осколок внедряется в кристалл, должны возникнуть какие-то искажения рельефа поверхности. Они и носят название «поверхностный трек» или «*S*-трек».

Характер искажения рельефа, конечно же, должен зависеть от того, под каким углом по отношению к поверхности кристалла осколок ядра влетел в его объем. Такое предположение основано на «общих соображениях». А специально поставленные опыты свидетельствуют вот о чем. Если осколок влетал в кристалл почти перпендикулярно к его поверхности, на поверхности формируется круговое нарушение гладкости поверхности, напоминающее мгновенно застывший всплеск от камня, брошенного в воду. А если осколок двигался почти параллельно поверхности (под очень малым углом по отношению к ней), у своего истока, когда осколок движется еще над поверхностью кристалла, «*S*-трек» имеет форму царапины, на берега которой выброшено вещество из объема царапины; движущийся ион как бы царапает электрон своим электрическим полем. После внедрения в кристалл ион движется под его поверхностью, образуя на ней протяженную выпуклость. Форму «*S*-трека» при промежуточных значениях углов влета мы не будем обсуждать, а скажем лишь, что она несет на себе черты и всплеска, и царапины, и протяженной выпуклости.

Это все о структуре «*S*-трека». Теперь о его залечивании, точнее говоря — о тех особенностях этого процесса, которые оправдывают специальный рассказ о нем.

Особенности структуры «*S*-трека» определяют и особенности его залечивания. В описанных структурах легко усмотреть два существенно различных элемента. Один из них — простое изменение профиля поверхности нормально «здорового» кристалла. Примеры: царапина, создаваемая ионом, который движется над поверхностью, периферийная часть застывшего кругового всплеска. Его центральная часть является элементом иного типа, так как под ней не «здоровый» кристалл, а очень искаженная область объемного трека. Это же относится и к той протяженной выпуклости, под которой в объеме кристалла двигался ион, создавая дефектную область.

Эти два элемента структуры «*S*-трека» при нагреве кристалла ведут себя совершенно различно. Одинаково они вести себя попросту не могут из-за различия их строения. Те неровности поверхности, под которыми практически здоровый кристалл, со временем диффузионно сглаживаются так же, как сглаживаются преднамеренно созданные царапины поверхности. Происходит это механизмом диффузионного переноса массы вдоль поверхности. Специально, быть может, и не следовало бы рассказывать об этом процессе, если бы не одна очень важная деталь: неровности «*S*-трека» отличаются очень малыми размерами, и благодаря этому для их залечивания диффузионно должен переместиться очень малый объем массы, а это значит, можно экспериментировать при невысокой температуре и, следовательно, получить возможность при этой температуре определить коэффициент поверхностной самодиффузии. Это очень ценная возможность! Приведу несколько цифр. На поверхности кристалла гипса осколок ядра калифорния своим полем создает царапину, ширина которой $\approx 10^{-5}$ см. При $T=70^\circ\text{C}$ диффузионно она почти полностью сглаживается за один час! Расчет коэффициента поверхностной диффузии, выполненный по этим данным, приводит к величинам $D_s \approx 10^{-8}$ см/сек! Две удачи экспериментатора: определена очень малая величина коэффициента поверхностной самодиффузии, и для этого не понадобились радиоактивные изотопы.

Существенно по-иному сглаживаются те детали «*S*-трека», под которыми расположена искаженная область объемного трека. В этом случае вещество кристалла не перемещается вдоль поверхности, а диффундирует в объем дефектной области. Этот процесс происходит настолько скоро, что, рассказывая о нем, лучше пользоваться не словом «перемещаться», а словом «проваливаться», или, точнее, — «всасываться». В дефектной области объемного трека искусственно создана огромная концентрация вакантных узлов решетки, значительно ббльшая, чем в объеме той части «*S*-трека», которая расположена над ним. Эта разница концентрации вакансий и определяет их направленный поток к поверхности. Это и означает, что атомы, составляющие бугор «*S*-трека», перемещаются в объемный трек и бугор исчезает. Именно таким механизмом залечивается центральный всплеск

в профиле кругового «S-трека». Под этим всплеском расположена дефектная область, и поэтому он опадает раньше, чем те неровности профиля, которые расположены на периферии, над поверхностью здорового кристалла.

Без доказательства приведу следующую из расчета оценку времени τ , необходимого для того, чтобы полусферический бугорок, радиус которого R_0 , диффузионно «всосался» в находящийся под ним объемный трек. Вот эта оценка:

$$\tau \simeq R_0^2 / D_T \xi_T,$$

где D_T — коэффициент диффузии атомов вдоль трека; ξ_T — концентрация вакансий в нем. У читателя, надеюсь, эта формула протеста не вызывает, в ней все разумно: чем больше R_0 , тем больше τ , чем больше D_T или ξ_T , тем меньше τ ! По данным опытов со слюдой, бугорки, размер которых $R_0 \approx 5 \cdot 10^{-6}$ см, при $T = 160^\circ \text{C}$ диффузионно «всасываются» в объемный трек за время $\tau \simeq 8 \cdot 10^3$ сек. Это означает, что $D_T \xi_T = 3 \cdot 10^{-15}$ см²/сек. Так как в дефектной области объемного трека концентрация вакансий огромна, $\xi_T \approx 10^{-1}$, то $D_T \approx 3 \cdot 10^{-14}$ см²/сек. Эта величина коэффициента диффузии намного порядков больше того коэффициента самодиффузии, который следует из опытов по залечиванию объемного трека за счет притока к нему атомов из объема кристалла. Именно поэтому «S-треки» залечиваются при температуре, более низкой чем объемные.

Главное в этом очерке — рассказ о диффузии в очень искаженной области кристалла, которая, стремясь залечиться, диффузионно «всасывает» в себя вещество. О кристалле часто говорят как о живом существе: он стареет, он устает. В рассказе об «S-треках» мы столкнулись с еще одним проявлением «жизнедеятельности» кристалла: он «всасывает».

ДИФфуЗИОННАЯ ПОЛЗУЧЕСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Жидкость может быть хрупкой, подобно кристаллу

Тепловое движение в жидкости, согласно Френкелю, мы представляем себе так. Каждый из атомов совершает некоторое количество циклов колебаний около положения равновесия, а затем скачкообразно смещается в другое положение равновесия. Одно место временной оседлости сменяется другим. Важная характеристика этого процесса — среднее время оседлой жизни — $\tau_{ж}$. Оно, разумеется, существенно больше времени, в течение которого происходит переселение.

Теперь можно рассказать о хрупкости жидкости.

Если действовать на жидкость силой в течение времени, значительно меньшего, чем $\tau_{ж}$, атомы жидкости не успеют поменять места временной оседлости; по отношению к такой быстродействующей силе жидкость не обнаруживает привычных для нас свойств — она не успевает течь, подчиняясь приложенной силе, и поэтому проявляет свойства, характерные для кристаллических тел, — твердость и хрупкость.

В возможной твердости жидкости читателя убеждать, пожалуй, не нужно. В этом многие убеждались сами, неловко, плашмя падая с вышки в воду, — это почти так же больно, как упасть на твердую землю. И «хрупкость» при этом обнаруживается: в месте падения вода «ломается» и от нее летят осколки — брызги.

Разумеется, упасть плашмя на воду — это не лучшим образом поставить эксперимент. По-настоящему физический эксперимент ученые ставили много красивее. Например, так: струя вязкой жидкости пересекалась стержнем, который в разных опытах двигался с различными скоростями (рис. 36, а, б). Или по-другому: струя жидкости простреливалась пулей из пистолета (рис. 36, в). При этом оказывалось, что под влиянием быстро движу-

щегося стержня или быстро летящей пули струя жидкости разрушалась, подобно хрупкой палочке: струя оставалась прямолинейной, но вслед за пулей летели «осколки» жидкости. А под влиянием медленно движущегося стержня струя жидкости изгибалась, и осколки при этом не возникали — жидкость была вязкой, а не хрупкой.

Это, очевидно, было в тех случаях, когда время действия силы существенно превосходило время оседлой жизни атомов.

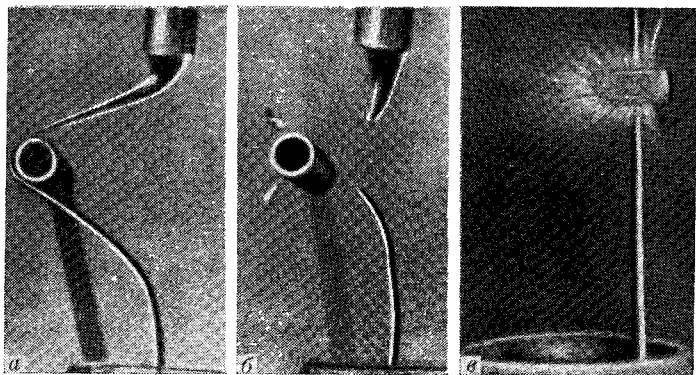


Рис. 36. Деформация струй вязкой жидкости медленно (а) и быстро (б) движущимся стержнем и летящей пулей (в).

Итак, по отношению к силе, время действия которой меньше времени оседлости $\tau_{ж}$, жидкость ведет себя как хрупкое вещество, а по отношению к силе, время действия которой значительно больше времени оседлости, — как вязкое.

Кристалл может течь, подобно жидкости

В предыдущем очерке, строго говоря, разговор шел о жидкости только лишь потому, что все о ней рассказанное хорошо известно каждому из повседневного опыта. Для нас важно, что нет никаких оснований все сказанное о жидкости не считать справедливым и применительно к кристаллу. Между кристаллом и жидкостью есть

лишь очень существенное количественное, но отнюдь не принципиальное отличие: время оседлой жизни атомов кристалла (τ_k) несравненно больше, чем жидкости. Вблизи температуры плавления кристалла $\tau_k/\tau_{ж} \simeq 10^5!$ И вот это огромное различие времен оседлой жизни атома в кристалле и жидкости создает у нас неверное представление о том, что течь кристалл не может. А между тем, если действовать на него силой в течение времени, значительно большего τ_k , кристалл будет течь, подобно жидкости. Ведь никого не удивляет, что свободно подвешенная стеклянная палочка при высокой температуре удлиняется — течет. И медная проволока будет течь, только заметное удлинение ее произойдет за очень длительное время.

Вот конкретный пример. Если к золотой проволочке, площадь сечения которой 1 мм^2 , а длина 10 см подвесить груз 20 г и при температуре 900°C продержать под нагрузкой 100 часов, то проволочка удлинится на $0,4 \text{ мм}$. Это удлинение, как и должно быть при вязком течении, во времени происходит равномерно, и, следовательно, груз опускается со скоростью $\simeq 10^{-7} \text{ см/сек}$. Из результатов опыта можно вычислить вязкость золота при $T = 900^\circ \text{C}$. Она оказывается в 10^{15} раз больше вязкости воды при комнатной температуре. Отличие колоссальное, но только количественное. Важна качественная общность: и кристаллическое золото, и вода оказываются веществами вязкими.

Все рассказанное справедливо в форме общего утверждения: кристалл может течь, подобно жидкости. Надо, однако, отчетливо понять, каков механизм этого течения, как происходит направленное перемещение атомов, воспринимаемое нами как течение кристалла.

Диффузионное течение кристалла

Обсудим процессы в бездефектном кристалле в форме цилиндра, один конец которого закреплен, а к другому подвешен груз. Именно в таком опыте с золотой проволочкой были получены цифры, которые приведены в предыдущем очерке. Кристалл подвержен одноосным растягивающим напряжениям. Напряжения в любых двух точках в объеме кристалла совершенно одинаковы. Раз-

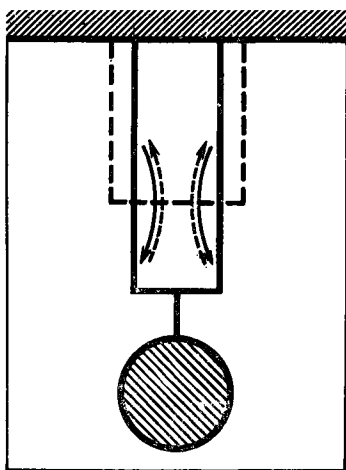


Рис. 37. Направленные потоки вакансий (— — →) и атомов (→), возникающих на боковых и торцевых поверхностях монокристалла под влиянием приложенных напряжений.

личия возникают на поверхности: к торцевым поверхностям приложены растягивающие, а к боковым — сжимающие напряжения. Они создаются и поддерживаются грузом, который подвешен к кристаллу. Вблизи этих поверхностей концентрация вакансий будет отличаться от равновесной. Вблизи торцевых поверхностей она будет по сравнению с равновесной повышенной, а на боковой — пониженной. Об этом мы уже говорили ранее и, пожалуй, в основном для того, чтобы вспомнить об этом именно сейчас.

Итак, вблизи поверхностей двух сортов различная концентрация вакансий. Следовательно, должен возникнуть их направленный поток или, что то же, поток атомов в противоположном направлении (рис. 37). Этот поток атомов приводит к утончению кристалла (атомы ушли от боковой поверхности!) и его удлинению (атомы пришли к торцевым поверхностям!). Это и есть ползучесть. А так как атомы перемещаются с помощью диффузионного механизма, то и ползучесть называется диффузионной.

Вот соображение, которое, надеюсь, читателю запомнится. Направленный поток вакансий — атомов пустоты — от торцевых поверхностей к боковым, приводящий к ползучести кристалла, есть, выражаясь не фигурально, а по существу, процесс переливания из пустого в по-

рожнее: пустота от торцевых поверхностей «переливается» к боковым.

Пусть это прозвучит курьезно, но в полном соответствии с истиной можно утверждать: диффузионная ползучесть убедительно доказывает, что переливание из пустого в порожнее отнюдь не нелепость.

Описанный механизм ползучести, разумеется, не единственный. Под влиянием извне приложенной нагрузки кристалл может удлиняться, например, вследствие взаимного соскальзывания отдельных его частей друг относительно друга. Диффузионная ползучесть, однако, принципиально отличается от всех других типов ползучести тем, что происходит она «бесследно». Например, вода течет «бесследно». Это означает, что, изучая ее структуру, никогда нельзя сказать, текла она или нет. В кристалле, который удлиняется механизмом скольжения, остаются следы в виде так называемых полос скольжения, а в кристалле, который удлинялся вследствие направленной диффузии вакансий, никаких изменений в структуре не происходит. Именно это имеют в виду, когда утверждают, что кристалл может течь, подобно жидкости.

Вязкость кристалла

Мы привыкли к тому, что вязкость есть такая же характеристика жидкости, как, скажем, ее плотность, т. е. вязкость жидкости — одна из ее физических характеристик при данной температуре. В случае кристаллических тел дело обстоит не так. Вязкость оказывается зависящей не только от сорта вещества, но и от реальной структуры кристаллического тела. Несколько забегаая вперед, отметим: зависит она от распределения источников и стоков вакансий в кристалле. Выходит, аналогия между диффузионной ползучестью кристалла и течением жидкости простирается не очень далеко, упираясь в понятие вязкости. Остановимся на этом подробнее.

Естественно считать, и это согласуется с экспериментом, что кристаллическая нить удлиняется тем больше (Δl), чем больше ее исходная длина l_0 , чем большее напряжение P создает груз, который к ней подвешен, и чем больше времени t прошло с момента начала испытания на ползучесть. Это можно передать формулой

$$\Delta l \sim l_0 P t.$$

Для того чтобы иметь право знак пропорциональности заменить знаком равенства, введем некоторый коэффициент пропорциональности $\kappa = 1/\eta$. Тогда

$$\Delta l = \kappa l_0 P t = \frac{l_0 P t}{\eta}.$$

Величина κ называется коэффициентом текучести, а η — коэффициентом вязкости. Записанная формула справедлива и для аморфной стеклянной нити, и для кристаллической нити, так как при ее написании мы ничего не предполагали о механизме течения. Теперь предположим, что течение кристаллической нити осуществлялось вследствие направленной диффузии вакансий. Допустим, что одновременно подвержены ползучести две нити различных диаметров d_1 и d_2 . К нитям подвешены грузы, создающие одинаковое напряжение P . Одна и та же степень удлинения, характеризуемая отношением прироста длины (Δl) к начальной длине (l_0), у этих кристаллов наступит через различные времена t_1 и t_2 , так как диффузионные пути, которые должны пройти атомы от боковых поверхностей к торцевым, у этих кристаллических нитей, имеющих различные диаметры, различны. Это и означает, что они обнаруживают различную вязкость η_1 и η_2 . Только в этом случае может удовлетвориться отношение

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_1 = \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_2 = \frac{P t_1}{\eta_1} = \frac{P t_2}{\eta_2}.$$

Из записанных равенств видно, что вязкость кристаллической нити пропорциональна времени, необходимому для достижения данной степени деформации нити,

$$\eta \sim t.$$

И, наконец, последний этап в цепи рассуждения. Так как речь идет о диффузионном потоке, то время, в течение которого пройден данный диффузионный путь, пропорционально квадрату этого пути — об этом мы уже говорили раньше. Теперь можно записать окончательный результат

$$\eta \sim d^2.$$

В последних формулах мы не писали знак равенства, а удовлетворялись знаком пропорциональности, потому что некоторые детали в рассуждениях были опущены. Это, однако, не повлияло на существо окончательного результата.

Таким образом, оказывается, что вязкость кристалла, обнаруживаемая в процессе его диффузионной ползучести, пропорциональна квадрату расстояния между источником и стоком вакансий, роль которых играют торцы и боковые поверхности нитей, имеющих разные диаметры. Имея в виду, что формула, определяющая вязкость кристаллического тела, далее нам понадобится, стоит переписать ее поточнее в следующем виде:

$$\eta \simeq \frac{kT}{D\omega} d .$$

То, что $\eta \sim 1/D$, естественно оправдывается рассуждениями типа «чем — тем»: чем меньше диффузионная подвижность атомов, тем больше вязкость кристалла.

Монокристалльная нить — объект идеальный. Более реальным является кристаллическое тело, пронизанное сеткой границ между зернами и мозаичными блоками, или лучше сказать так: кристаллическое тело, которое является совокупностью зерен и блоков. Разделяющие их границы могут играть роль источников и стоков вакансий. Те участки границ, которые расположены параллельно или почти параллельно направлению приложенной нагрузки, подобно боковой поверхности монокристалльной нити, будут играть роль стоков, а те, которые расположены перпендикулярно или почти перпендикулярно к этому направлению, будут, подобно торцевым поверхностям кристалла, играть роль источников вакансий (рис. 38). Вязкость такого тела будет пропорциональна квадрату среднего линейного размера элемента его структуры и не должна зависеть от размера всего образца.

Процесс диффузионной ползучести образца, состоящего из множества кристаллических зерен, частично дезориентированных относительно друг друга, должен происходить так, чтобы форма каждого из этих зерен изменялась в согласии с изменением формы соседних зе-

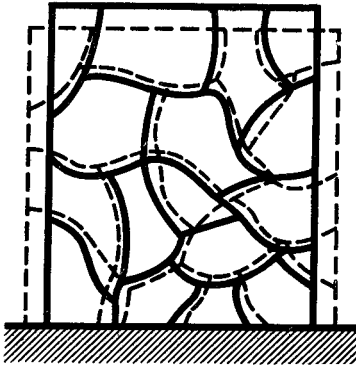


Рис. 38. Форма зерен до (—) и после (---) диффузионной деформации поликристаллического образца.

рен. Об этом процессе говорят, что изменение формы граничащих зерен должно происходить самосогласованно.

Легко уяснить себе процесс диффузионного течения поликристаллического образца, прибегнув к следующему наглядному примеру. Допустим, в желобе помещено большое количество маленьких эластичных мешочков, каждый из которых заполнен сухим песком. Если такой желоб наклонить, вся масса песка поползет вдоль него. При этом, однако, перемещаться песок будет лишь в пределах каждого мешочка, подобно тому, как в кристаллическом образце, состоящем из множества зерен, вакансии (и соответственно атомы) диффундируют в пределах зерна. Пересыпание песка в каждом из мешочков будет происходить так, чтобы плотное прилегание соседних мешочков не нарушалось, — в этом смысл самосогласованности. С помощью такой модели легко понять и физический смысл зависимости диффузионной вязкости от расстояния между источниками и стоками вакансий. В обсуждаемой модели роль этого расстояния играет размер мешочка. Конечно же, при данном наклоне желоба песок будет течь вдоль желоба тем быстрее, чем меньше мешочки. Наиболее быстро песок будет течь, если каждая песчинка окажется независимой структурной единицей, т. е. если в каждом мешочке всего одна песчинка. В этом случае и мешочки ни к чему.

Самопроизвольное распрямление изогнутого кристалла

Сначала несколько слов о дислокациях и о том, что в процессе ползучести они могут играть роль источников и стоков вакансий. Не только внешние границы образца, не только внутренние поверхности раздела, но и одиночные дислокации. Понять и наглядно представить себе это легко. На приводимом рисунке (рис. 39) для простоты изображен «двумерный кристалл», в котором имеются дислокации, различным образом ориентированные по отношению к действующей нагрузке. Если к такому кристаллу подвесить груз, кристалл должен со временем становиться длиннее и тоньше. Это будет происходить в связи с тем, что незавершенные плоскости, ориентированные параллельно (или почти параллельно) приложенному напряжению, будут постепенно сокращаться и исчезать, а те незавершенные плоскости, которые ориентированы перпендикулярно (или почти перпендикулярно) к приложенному напряжению, будут, удлиняясь, пронизывать весь кристалл. Одновременно оба эти процесса будут происходить, если атомы перемещаются диффузионным путем от плоскостей первого (\perp , \top) к плоскостям второго сорта (\dashv , \vdash). Иными словами, диффузионная ползучесть может быть следствием направленных диффузионных потоков между дислокациями, различным образом ориентированными по отношению к приложенному напряжению.

Кристалл, свободный от дислокаций, в процессе ползучести удлинится вследствие того, что на его торцевых поверхностях строятся новые атомные плоскости за счет разбирающихся плоскостей; и те, и другие расположены лишь на внешних поверхностях кристалла. А в дислоцированном кристалле строящихся и разбирающихся плоскостей много (тем больше, чем больше дислокаций), поэтому кристалл с дислокациями будет течь быстрее. Его вязкость будет меньше, поскольку меньшим оказывается расстояние между источниками и стоками вакансий, роль которых играют дислокации. Если среднее расстояние между дислокациями $\simeq d$, то их плотность $\rho \simeq 1/d^2$, и, следовательно, зная, что $\eta \sim d^2$, где η — коэффициент вязкости, можно записать

$$\eta \sim 1/\rho,$$

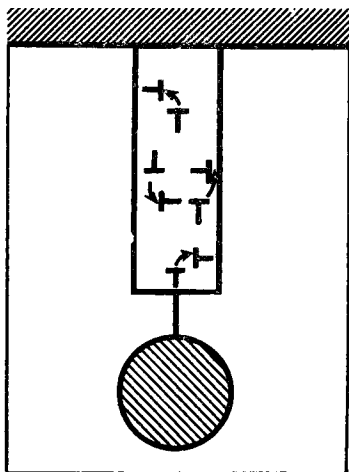


Рис. 39. Удлинение кристалла с дислокациями под влиянием груза. Стрелками указаны направления потоков атомов.

т. е. вязкость обратно пропорциональна плоскости дислокаций.

Полученный простой закон, устанавливающий связь между диффузионной вязкостью кристалла и плотностью дислокаций в нем, справедлив до тех пор, пока дислокаций не очень много и каждая из них может свободно перемещаться, не сталкиваясь с другими дислокациями. Когда плотность дислокаций велика, в свойствах кристалла многое может измениться. Дислокации будут мешать друг другу двигаться, и может оказаться, что при увеличении плотности дислокаций вязкость кристалла будет не убывать, а возрастать. Но это — когда дислокаций очень много.

Теперь о распрямлении изогнутого кристалла. В изогнутом кристалле много дислокаций, ориентированных одинаково. Представить себе это легко: кристалл будет изгибаться, если с одной стороны в него вставлять незавершенные плоскости, т. е. образовывать в нем одинаковые дислокации. К изгибу будут приводить лишь плоскости, вставленные в кристалл с одной его стороны. Если вставить две незавершенные плоскости с противоположных сторон кристалла (две дислокации разных знаков!), кристалл не изогнется. Легко понять, что радиус кривизны кристаллической пластинки будет тем меньшим, чем большее число дислокаций одного знака в нем расположено.

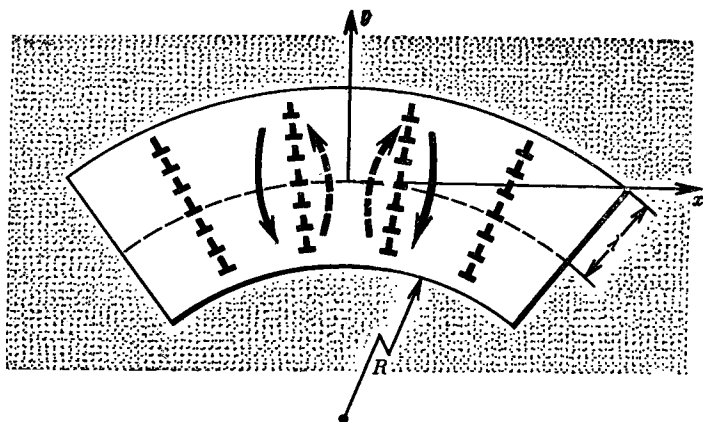


Рис. 40. Разгибание кристалла под влиянием направленных диффузионных потоков атомов (→) и вакансий (---→).

С каждой из дислокаций связана избыточная энергия, от которой кристаллу следует избавиться. Для этого у него есть две возможности: первая заключается в том, чтобы неупорядоченно расположенные дислокации расположились в ряды, образовали дислокационные границы. Такое расположение оказывается энергетически более выгодным, чем неупорядоченное. Дислокационные границы образуются при отжиге. Процесс их образования называется полигонизацией. В этом процессе энергия системы понизится, однако плотность дислокаций будет неизменной и, следовательно, неизменным будет радиус изогнутого кристалла. Есть другая возможность уменьшить энергию, связанную с дислокациями, — избавиться от части их. В этом случае и энергия системы, и плотность дислокаций уменьшатся, а значит, кристалл должен будет немного разогнуться. И тем больше, чем больше дислокаций уйдет за пределы кристалла.

О том, как будут уходить дислокации за пределы кристалла, удобно рассказать на примере кристалла, в котором дислокационные ряды уже выстроились. Рассмотрим один такой ряд. Все дислокации, которые расположены в нем, будут вдоль этого ряда расталкиваться, стремясь отойти друг от друга подальше, — таков закон взаимодействия дислокаций.

Ряд дислокаций подобен сжатой пружине, которая должна распрямиться. Все те дислокации, что расположены над средней линией изогнутого кристалла, будут диффузионно перемещаться к его растянутой поверхности. При этом перемещении они становятся «источниками» атомов или стоками вакансий (рис. 40). Дислокации, находящиеся под средней линией, будут перемещаться к сжатой поверхности кристалла. Это значит, что соответствующие незавершенные плоскости будут удлиняться, «поглощая» при этом те атомы, которые возникают при движении дислокаций в растянутой области кристалла. Так перемещающиеся дислокации становятся «стоками» атомов или источниками вакансий.

Пользуясь образом вакансий, об этом процессе можно сказать, что дислокации уходят из кристалла вследствие направленного потока пустоты из сжатой области кристалла в растянутую. При этом сжатая область растягивается, растянутая сжимается, и кристалл распрямляется.

Этот эффект наблюдался в простых опытах. Тонкая пластинка монокристалла каменной соли изгибалась по кругу так, что между ее концами оставался маленький зазор. Затем она горизонтально располагалась в печи. За шириной зазора велось наблюдение с помощью микроскопа. Со временем зазор увеличивался, свидетельствуя о том, что кристалл распрямляется. По скорости распрямления можно вычислить коэффициент диффузии и убедиться в том, что механизм распрямления действительно диффузионный.

Самопроизвольное разгибание кристалла — это разновидность диффузионно-вязкого течения, когда источниками и стоками вакансий являются дислокации.

События вблизи плотины

Взаимная диффузия — это процесс взаимного перемещения атомов в двух контактирующих кристаллах. Пусть два кристалла, из которых один состоит из атомов сорта A , а другой из атомов сорта B , находятся в непосредственном контакте. Сквозь границу раздела атомы сорта A будут перемещаться в решетку B , атомы сорта B — в решетку A .

Взаимная диффузия внешне протекает спокойно и медленно, движение атомов слышимым звуком не сопровождается и даже при температуре, близкой к температуре плавления легкоплавкого кристалла диффузионной пары, слой, в котором образовался раствор AB , со временем утолщается на несколько микронов в час. О событиях в зоне взаимной диффузии, казалось бы, и рассказывать нечего, разве что только сообщить, что атомы из A в B движутся в направлении, противоположном движению атомов из B в A .

В действительности, однако, в диффузионной зоне происходит множество событий, различные процессы активно конкурируют друг с другом, об атомах лучше говорить не «движутся», а «стремятся». Все здесь подчинено одной цели: скорее и любым путем достичь того уменьшения свободной энергии, которое наступит, когда из двух кристаллов чистых веществ A и B возникает однородный и ограниченный кристалл раствора AB . Разумеется, число атомов в кристалле AB равно сумме чисел атомов в кристаллах A и B .

Если убрать плотину, разделяющую водоемы с различными уровнями воды, выравнивание уровней, конечно же, не будет происходить спокойно: возникнут брызги, водяные вихри, будут рождаться и лопаться воздушные пузыри, бурлящая вода будет ворочать камни, не считаясь с тем, что и на камни, и на брызги, и на вихри надо расходи-

вать энергию. Она расходуется, как плата за возможность поскорее избавиться от разности уровней воды слева и справа от плотины и получить при этом выигрыш энергии, значительно превосходящий траты.

Нечто подобное наблюдается и в диффузионной зоне, но в ней течет не один поток, как в случае водяной плотины, а два встречных потока, стремящихся сгладить разность концентраций (уровней!) и атомов сорта *A*, и атомов сорта *B*. При этом в ней возникают подбоя и брызг, и пузырей, и вихрей.

Думая о процессах в диффузионной зоне, невольно вспоминаешь Блока: «И вечный бой. Покой нам только снится...»

В этой главе мы расскажем о тех событиях в диффузионной зоне, которые предшествуют рождению кристалла *AB*.

О двух встречных потоках атомов

Диффузионные блуждания атомов сорта *A* и сорта *B* в процессе взаимной диффузии целенаправленны. Цель — идеально перемешаться. Разумеется, в случае, если вещества *A* и *B* взаимно неограниченно растворимы. Так как далее для простоты имеется в виду именно этот случай, следует разяснить «неограниченную растворимость».

Неограниченно растворимыми могут быть лишь изоморфные кристаллические вещества. Это значит, что их решетки имеют одинаковую структуру, т. е. характеризуются одинаковыми элементами симметрии, а сами кристаллы отличаются лишь сортом атомов. Доказать это легко, следуя схеме рассуждений «от противного». Допустим, что неограниченно растворимые кристаллические вещества имеют различную кристаллическую структуру, а переход от одной из них к другой должен происходить непрерывно. Значит, при растворении атомов *A* в кристалле *B*, или, точнее говоря, при замене в кристалле *B* собственных атомов атомами сорта *A*, непрерывно должны были бы исчезать те элементы симметрии кристалла *A*, которых нет в кристалле *B*, и появляться те, которые в *B* есть, а в *A* отсутствуют. А это абсурдно, так как элемент симметрии может либо быть, либо отсутствовать. Ведь нелепо говорить, например, об одной четверти какой-нибудь из осей сим-

метрии. Именно в связи с этой нелепостью справедливым оказывается утверждение, которое мы хотели доказать: неограниченно взаимно растворяются лишь изоморфные кристаллические вещества.

Итак, два встречных потока: атомы сорта A по направлению из кристалла A в кристалл B и атомы сорта B — из кристалла B в кристалл A . Для дальнейшего необходимо обратить внимание на важную особенность этих встречных потоков: они не обязаны быть одинаковыми, более того, они практически никогда одинаковыми не бывают. Причина их неодинаковости в том, что очередной элементарный скачок атома сорта A происходит с вероятностью иной, чем вероятность скачка атома сорта B . Это означает, что коэффициенты диффузии A в B ($D_{A \rightarrow B}$) и B в A ($D_{B \rightarrow A}$) различны и различны соответствующие потоки атомов.

Легко сообразить поток каких атомов будет большим. Видимо, тех, для которых переход из решетки материнского кристалла в решетку кристалла, соприкасающегося с ним, связан с затратой меньшей энергии. Оказывается, что эта энергия в основном определяется энергией связи с материнской решеткой. Мерой энергии связи, в частности, является теплота испарения. Значит, естественно ожидать, что из двух встречных потоков большим будет поток из кристалла с меньшей теплотой испарения. Так как в ряду кристаллов с одинаковой кристаллической решеткой теплота испарения тем больше, чем выше температура плавления, то преимущественный поток атомов должен быть направлен из кристалла с меньшей температурой плавления. Эта закономерность оправдывается во множестве опытов: потоки меди в никель, серебра — в золото, золота — в платину, никеля — в кобальт превосходят соответствующие встречные потоки.

О встречных потоках атомов при взаимной диффузии я рассказал и скороговоркой, и очень упрощенно. В действительности скачки атомов сорта A и B не являются полностью независимыми. Степень их зависимости, в частности, определяется концентрацией образовавшегося раствора ($A - B$). С этим связаны некоторые осложнения реального процесса взаимной диффузии. Это, однако, в деталях, а основные, грубые контуры картины таковы: два встречных потока, и больший из них тот, который направлен из кристалла с меньшей температурой плавления.

Источники и стоки вакансий и атомов в диффузионной зоне

В диффузионной зоне все было бы спокойно и уравновешенно, если бы те из атомов, которые поровят двигаться быстрее, сочли бы для себя разумным умерить резвость и перемещаться со скоростью медленно движущихся атомов. Но такой «разумности» нет, и в диффузионной зоне — пенное бурление, беспокойство.

В кристаллах *A* и *B* проявления этого беспокойства различны. Вот они.

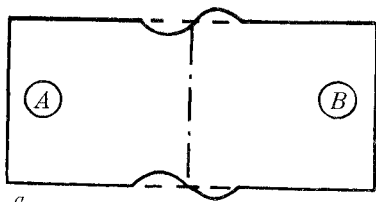
Из кристалла *A* уходит атомов больше, чем приходит в него из кристалла *B*. Значит, в кристалле *A* появляются незамещенные, вакантные узлы решетки. Об этом можно сказать иными словами: в кристалле *A* действует источник вакансий. Легко сообразить, что мощность этого источника пропорциональна разности величин двух встречных потоков атомов.

Мощность источника вакансий со временем убывает, так как в диффузионной зоне убывает разность концентраций атомов различных сортов, но хлещет он непрерывно и до тех пор, покуда существует направленность потоков атомов в процессе взаимной диффузии.

В кристалле *B* тоже хлещет «источник», но не вакансий, а атомов — ведь в него приходит атомов больше, чем уходит из него. И мощность этого «источника», очевидно, такая, как и мощность источника вакансий. Равенство мощностей этих источников — прямое следствие закона сохранения вещества: сколько атомов в *A* убыло, столько в *B* прибыло! Применительно к атомам слово «источник» употреблено в кавычках, суть которых разъяснена ниже

Итак, с обеих сторон поверхности раздела между кристаллами — два источника: из одного хлещут вакансии, из другого — атомы. Явно необходимы стоки, их не может не быть. Если бы их не было, диффузионная зона с одной стороны была бы «залита» вакансиями, а с другой — атомами. «Залита» вакансиями означает, что если бы в кристалле *A* не было стоков вакансий, их число могло бы оказаться настолько большим, что решетка потеряла бы устойчивость и разрушилась из-за недостатка атомов. И кристалл *B* мог бы разрушиться из-за избытка распирающих его атомов. Этого не происходит, следовательно, стоки есть!

Рис. 41. Схема (а) возникновения гофра — впадины (сток вакансий) и выпуклости (сток атомов) в области диффузионной зоны и интерферометрический снимок (б) диффузионной зоны на поверхности образца медь (А) — никель (В). Увеличение 270.



а



б

Что может играть роль стока? Все, что способно поглощать вакансии или атомы. Казалось бы, проще всего избыточным вакансиям поглотить избыточные атомы. Но вакансии и атомы разделены в пространстве (вакансии — в кристалле А, а атомы — в В), и такой процесс не происходит. Если бы избыточные вакансии и атомы были рядом, это означало бы, что встречные потоки равны и в диффузионной зоне все спокойно. А потоки в действительности не равны, источники разделены в пространстве, и каждому из них необходимы свои независимые стоки.

Возможный сток избыточных вакансий — внешняя поверхность образца. Вакансии, которые диффундируют в решетке, достигнут внешней поверхности и, оседая на ней, образуют впадину на ее участке, ограничивающем диффузионную зону со стороны кристалла А. Внешняя поверхность — хороший сток и для избыточных атомов. Оседая на участке поверхности, который ограничивает диффузионную зону со стороны кристалла В, они образуют на ней выпуклость. Именно поэтому на поверхности образца, ко-

торая перпендикулярна к границе диффузионного контакта пары $A-B$, появляется гофрированный участок, как это изображено на рис. 41; однако поверхность — сток, доступный лишь для немногих избыточных атомов и вакансий; добраться до нее смогут лишь те из них, которые родились неподалеку от поверхности. Родившиеся вдали от нее нуждаются в иных стоках, которые расположены ближе к месту рождения.

И вакансии, и атомы могут поглощаться дислокациями, об этом уже была речь в очерке о диффузионной ползу-

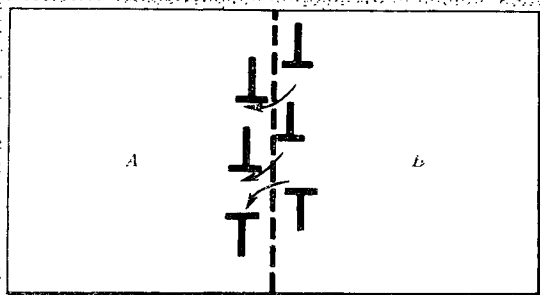


Рис. 42. Процесс взаимной диффузии в кристаллах A и B при наличии незавершенных плоскостей. Стрелками указаны потоки атомов.

части кристаллов. Краевые дислокации, которые со стороны кристалла A поглощают избыточные вакансии, а со стороны кристалла B поглощают избыточные атомы, движутся в противоположных направлениях и выходят за пределы кристаллов. Если же это дислокационные петли, они сжимаются или расширяются в зависимости от знака петли и от того, чем она окружена — избыточными вакансиями или атомами, нуждающимися в пристанище. Однако в любом случае движение дислокации в кристалле A сопровождается постепенным исчезновением, «разбором» атомных плоскостей в решетке, а в кристалле B — их постепенным возникновением, «строительством» атомных плоскостей. Сказанное можно перефразировать: при вза-

имной диффузии, если $D_{A \rightarrow B}$ больше $D_{B \rightarrow A}$, происходит как бы переселение атомных плоскостей из кристалла A в кристалл B (рис. 42). Происходит не только *это*, но и *это* происходит.

Для вакансий мыслим еще один сток — они могут «проваливаться» в различные микротрещины и поры, которые либо были в диффузионной зоне кристалла A , либо возникли в процессе диффузии. Эти пустоты по мере притока к ним вакансий начнут увеличиваться. Будут образовываться поры.

Теперь о слове «источник» в кавычках. Строго говоря, когда речь идет об атомах, в кавычки следовало бы брать и слова «сток», «рождение», «поглощение». Дело в том, что в процессе взаимной диффузии вакансии действительно могут появляться и бесследно исчезать, а с атомами ничего подобного происходить не может, их число остается неизменным. Когда говорят о «рождении» атома, имеют в виду, что он появился в той области решетки, где его прежде не было. При этом он должен был уйти из другой области решетки. И «поглощается» он, не исчезая, а пристраиваясь к незавершенной плоскости решетки. Именно в этом смысле дислокация является «стоком» атомов. Итак, два типа стоков — дислокации и микротрещины, поэтому в диффузионной зоне происходит не только «переселение атомных плоскостей», но и рост пустот.

Два эффекта — Френкеля и Киркендалла

Итак: «...не только «переселение атомных плоскостей», но и рост пустот». И то, и другое. Два типа стоков — два эффекта. Рост пустот — эффект Френкеля, переселение атомных плоскостей — эффект Киркендалла.

Как увидеть эти эффекты и как их, происходящих одновременно, наблюдать в чистом виде?

Эффект Френкеля увидеть просто: со временем диффузионного отжига объем пор растёт, и их легко заметить в микроскоп (рис. 43). Они для этого достаточно велики — до десятка микрон.

Тщательно отполировав плоскость сечения диффузионной зоны, можно убедиться в том, что поры, которые образуются в ней, не бесформенны, они имеют огранку. Не произвольную, а повторяющую огранку того кристалла, в

котором они зародились и развиваются. О таких порах с полным основанием говорят: «отрицательные кристаллы» или, еще курьезнее, «кристаллы пустоты» (рис. 44). И это не просто способ выразаться: действительно, по многим признакам поры напоминают кристаллы — они огранены, растут из пересыщенного раствора... атомов пустоты (т. е. вакансий), подчиняясь всем тем закономерностям роста, что и истинные «положительные» кристаллы, состоящие из весомых атомов. Таким образом, эффект Френкеля — это рост «кристаллов пустоты» из пересыщенного раство-

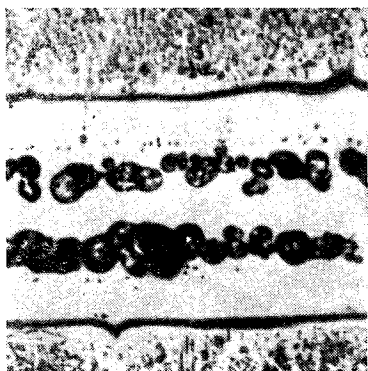


Рис. 43. Трехслойный диффузионный образец никель — медь — никель. В меди отчетливо видны два ряда пор, образовавшихся вблизи границ между никелем и медью. Увеличение 500.

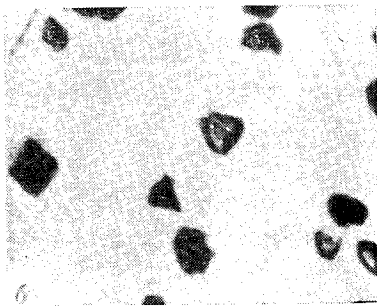
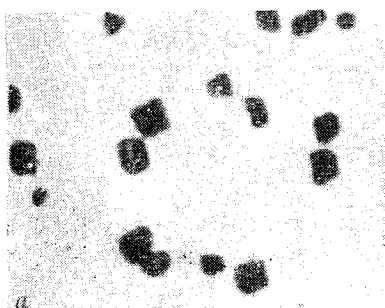


Рис. 44. Поры — отрицательные кристаллы в латуни, которая отжигалась в контакте с медью (а, б — различные участки). Увеличение 300.

ра «атомов пустоты», когда поддерживается пересыщение решетки кристалла вакансиями, в нашем случае — процесс взаимной диффузии.

Наблюдать эффект Киркендалла можно с помощью приема, ставшего классическим. На границе исходного контакта между кристаллами *A* и *B* располагают инертные метки — обычно это очень тонкие проволоки вещества, не растворимого ни в *A*, ни в *B*. Так как эффект состоит в «разборе» атомных плоскостей в кристалле *A* и их «строительстве» в кристалле *B*, то в трехслойном образце

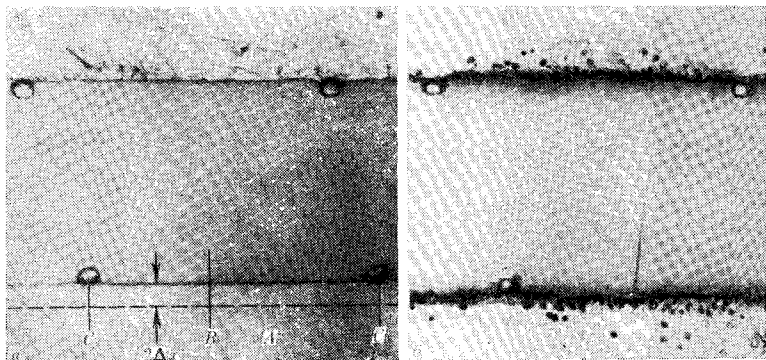


Рис. 45. Смещение молибденовых проволочек (*C*) — инертных меток, расположенных на границах между медью (*A*) и никелем (*B*) в процессе диффузионного отжига.

B—A—B инертные метки *C* должны смещаться в сторону кристалла *A*, сближаясь при этом на $2x$: Такое смещение отчетливо наблюдается на рис. 45. Микрофотографии, изображенные на этом рисунке, убедительно свидетельствуют о том, что инертные метки *C* движутся и, следовательно, эффект существует.

То, что сказано об эффектах Френкеля и Киркендалла, можно схематически проиллюстрировать рис. 46. Если бы эффект Киркендалла проявлялся «в чистом виде», т. е. если бы разность встречных диффузионных потоков приводила лишь к смещению плоскости исходного контакта, объем диффузионного образца оставался бы неизменным (рис. 46, *б*). Если бы эффект Френкеля проявлялся «в чистом виде», в кристалле *A* возникли бы поры. На вели-

чину объема пор увеличился бы объем диффузионного образца (рис. 46, в).

Прежде чем рассказать о возможности порознь наблюдать два одновременно происходящих эффекта, обратим внимание на следующее: в кристалле *A*, вдали от свободной поверхности, избыточные вакансии поглощаются порами (поры растут!) и дислокациями (плоскости «разбираются!»), а в кристалле *B* избыточные атомы поглощаются только дислокациями (плоскости «строятся!»). Очевидно, число плоскостей, «разбирающихся» в *A* и «строющихся» в *B*, будет различным — первых меньше, так как в дислокации уходит лишь часть вакансий, именно те, которые не поглотились порами. Если площадь диффузионного фронта l^2 , расстояние между атомными плоскостями a , а объем пор в кристалле V_n , то те вакансии, которые ушли в поры, могли бы «разобрать» V_n/al^2 плоскостей. Это дает право написать простое равенство

$$n_B = n_A + \frac{V_n}{al^2},$$

где n_B и n_A — число атомных плоскостей, которые «построились» в кристалле *B* и «разобрались» в кристалле *A*.

Теперь о возможности разделить эти эффекты. Приведенная формула подсказывает две возможности их разделения. Эти возможности легко осуществить экспериментально. Во-первых, можно изучать взаимную диффузию на двух трехслойных образцах, в которых кристаллы *A* и *B* чередуются различно: *A — B — A* и *B — A — B*. В каждом из таких образцов по две плоскости диффузионного контакта и соответственно по два ряда инертных меток. В первом образце инертные метки будут удаляться, так как в кристалле *B* образуются $2n_v$ плоскостей. Расстояние между метками возрастет на величину $2x_B = 2n_v a$. Смещение одного ряда меток произойдет на величину $x_B = n_v a$. Это полная количественная мера эффекта Киркендалла, так как в кристалле *B* действует лишь один «сток»: дислокации поглощают атомы сорта *A*. Во втором образце расстояние между метками изменяется на $x_A = n_A a$ и образуются поры, т. е. видна смесь двух эффектов. На специальных опытах, в которых независимо определяли n_A , n_B и V_n , убедились, что приведенное уравнение удовлетворяется.

В чистом виде эффект Киркендалла можно наблюдать, исключив эффект Френкеля с помощью следующей

го приема. Будем производить отжиг диффузионной пары в условиях всестороннего газового давления. Давление должно быть небольшим — достаточным для того, чтобы воспрепятствовать развитию пор в диффузионной зоне, но недостаточным для того, чтобы заметным образом изменить коэффициенты диффузии: скажем, в несколько десятков атмосфер. При этом в образце типа $B-A-B$ мощность источника вакансий в кристалле A остается неизменной, а один из возможных стоков запрещается давлением, поэтому можно ожидать, что метки

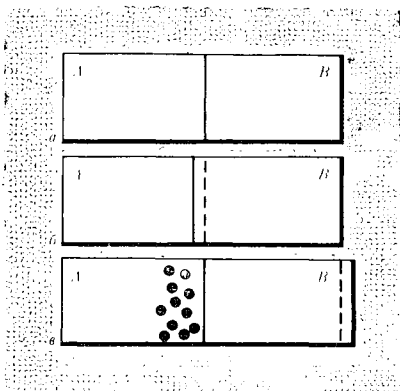


Рис. 46. Схематическое изображение эффекта Киркендалла (б) и эффекта Френкеля (в); а — до отжига.

начнут двигаться под давлением быстрее, так как все вакансии уйдут только на «разбор» плоскостей. Именно это и происходит: метки в образце $B-A-B$ при диффузионном отжиге под давлением движутся с такой же скоростью, как и в образце $A-B-A$, где независимо от наличия давления действует лишь один сток — дислокации (рис. 47).

Об эффекте Киркендалла можно рассказать еще и другими словами. В диффузионной зоне происходит перемещение плоскости исходного контакта между кристаллами A и B . Это означает, что имеет место диффузионная ползучесть вещества. Мы знаем, что диффузионная ползучесть происходит тогда, когда искусственно, приложением к образцу напряжений, в нем создается направленный поток вакансий. При взаимной диффузии тоже имеется направленный поток вакансий. Он, однако, поддержи-

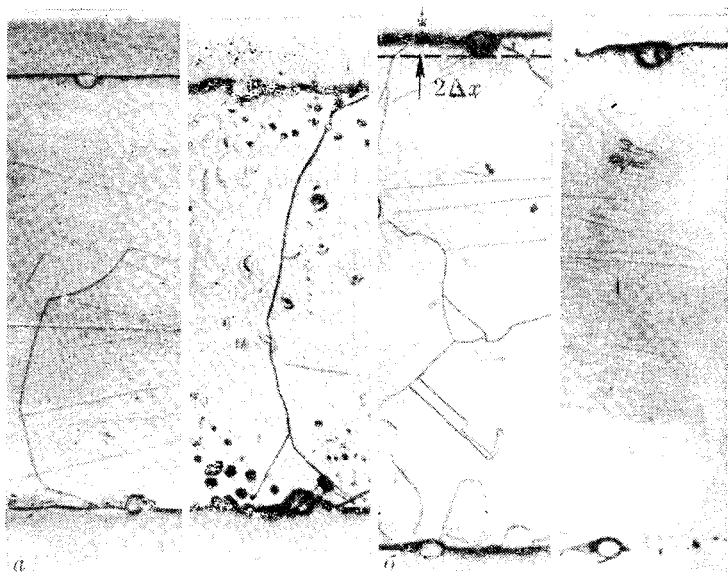


Рис. 47. Движение инертных меток в меди на границах с никелем без (а) и при наличии давления 7 атм (б). Увеличение 300.

вается не нагрузкой, приложенной извне, а процессом взаимной диффузии. Итак, эффект Киркендалла есть тип диффузионной ползучести, когда направленный поток вакансий возникает потому, что коэффициенты диффузии $D_{A \rightarrow B}$ и $D_{B \rightarrow A}$ не равны.

Об эффектах Френкеля и Киркендалла можно рассказывать еще, но это будут детали. А главное вот что: эффект Френкеля — кристаллизация пустоты, эффект Киркендалла — диффузионное переселение атомных плоскостей из кристалла в кристалл.

Диффузия, поднимающая груз

Все в полном соответствии с названием очерка: в образце происходит диффузионное перемещение атомов, он при этом укорачивается и, укорачиваясь, поднимает груз. Не очень большой, не очень высоко, но поднимает.

Опыт ставится следующим образом. Образец, в котором должна происходить диффузия, поднимающая груз, составляется из двух взаимно растворимых металлов. Очень важна форма образца. Экспериментируя, мы убедились в том, что наиболее удобным является образец в форме длинной цилиндрической нити металла *A*, поверхность которой равномерно покрыта слоем металла *B*. В наших опытах использовались никелевые проволоки, диаметр которых ($2r$) был 200 микрон. В гальванической ванне их покрывали слоем меди толщиной $d=4$ мк. Образец длиной $l_0=10$ см располагался в цилиндрической печи, к его концу подвешивался грузик. При температуре 1000°C наблюдали за тем, что происходит с грузиком. Вначале он поднимался вверх со скоростью, которая со временем уменьшалась. Затем, когда движение вверх прекращалось, грузик, как бы одумавшись, начинал двигаться вниз. Чем больший грузик, мы подвешивали к нити, тем, при прочих неизменных условиях, «мысль» о том, чтобы начать опускание вниз, ему приходила раньше.

Читатель, видимо, уже задумался над тем, что произойдет, если медь и никель поменять местами. Мы над этим тоже подумали и, чтобы убедиться в разумности нашей догадки, поставили специальный опыт: медная нить, никелевое покрытие, на конце нити грузик, цилиндрическая печь, температура 1000°C . Догадка оказалась правильной: вверх грузик не пополз; он пополз вниз значительно быстрее, чем это происходило в опыте с образцом меди, не покрытой никелем. Впечатление такое, что во втором опыте диффузия не поднимает груз, а как бы подталкивает его вниз.

Если обсуждать рассказанное, не интересуясь деталями процесса, а имея в виду лишь закон сохранения энергии, то окажется, что ничего удивительного в рассказанном нет, что все наблюдения этим законом легко и естественно объясняются. Дело в том, что процесс взаимной диффузии между растворимыми металлами сопровождается выделением энергии. Именно поэтому этот процесс самопроизвольно и происходит. А если есть выделяющаяся энергия, то уж немудрено использовать ее для выполнения работы. В наших опытах эта энергия поднимает или опускает груз. С таким же успехом ее можно было бы заставить совершать иную работу — что-то обогреть, или вращать, или освещать.

Закон сохранения энергии помогает четко понять, что, вообще говоря, диффузия может сместить груз. Теперь надлежит выяснить, как это она делает, как выделяющаяся энергия передается грузу, который по воле экспериментатора может двигаться вверх или вниз.

Мы уже обсуждали механизм диффузионного течения кристаллической нити, к которой подвешен груз, считая, что нить состоит из атомов одного сорта, и, следовательно, в ней может происходить лишь самодиффузия. Напомним соображения, которые учитывались в этом обсуждении. Грузик, растягивающий нить, создавал пересыщение вакансий вблизи ее торцевых поверхностей и недосыщение вакансий вблизи боковых. Возникающая таким образом разность концентраций вакансий обуславливала их поток от торцевых поверхностей и тех дислокаций, которые, испуская вакансии, формируют атомную плоскость, удлиняющую кристаллическую нить, к боковым поверхностям. Этот поток вакансий равнозначен обратному потоку атомов. При этом нить становилась тоньше и длиннее.

В двухслойных нитях все происходит принципиально так же, как и в нитях, состоящих из атомов одного сорта. Есть, однако, одно существенное отличие. Оно состоит в том, что концентрация вакансий вблизи боковых поверхностей в начале процесса главным образом определяется не грузом, подвешенным к нити, а взаимной диффузией между металлом — сердцевинной и металлом — покрытием. При этом, если вблизи боковой поверхности концентрация вакансий окажется больше, чем вблизи торцов, вакансии потекут к торцам и дислокациям в объеме. Вакансии, пришедшие к торцу и дислокациям, будут растворять атомные плоскости, а это и будет означать, что нить укорачивается. И наоборот, она будет усиленно удлиняться, если понижение концентрации вакансий вблизи боковой поверхности будет определяться не только грузом, но дополнительно и процессом взаимной диффузии.

Результаты опытов согласуются с тем толкованием, которое этим результатам дано: медная нить, покрытая слоем никеля, укорачивалась, так как поток меди в никель превосходит поток никеля в медь, и, следовательно, в меди, вблизи границы с никелем, возникают избыточные вакансии. В обратной ситуации все наоборот: взаимная диффузия вблизи боковой поверхности никелевой сердце-

вины понижает концентрацию вакансий и этим самым помогает грузу быстрее опускаться.

Если очерк назван «Диффузия, поднимающая груз», то, видимо, в нем надо рассказать о том, на какую высоту и какой груз она, т. е. диффузия, способна поднять.

Из соображений, основанных на законе сохранения энергии, следует, что больший груз будет поднят на меньшую высоту. На максимальную высоту Δl_{\max} торец нити сместится, если она свободна от груза! Попробуем вычислить эту максимальную высоту, точнее говоря, оценить ее, определить приближенно. Весом нити пренебрежем. Посчитаем, что ее длина равняется l_0 . Нить будет укорачиваться вследствие того, что вакансии, которые проникают в объем сердцевинки от границ с покрытием, растворяют атомные плоскости. Если для простоты предположить, что диффузия происходит только из сердцевинки в покрытие, где образуется пятидесятипроцентный раствор A в B , а встречного потока нет, то полный объем вакансий V_v , приходящих в нить длиной l_0 , приблизительно равен $V_v \simeq \pi r l_0 d$. Так как объем вещества, содержащийся в каждой атомной плоскости, перпендикулярной к оси нити, равен $\pi r^2 a$ (a — межатомное расстояние), то вакансии, поступающие в сердцевинку, могут растворить число плоскостей, равное

$$n \simeq \frac{2\pi r l_0 d}{\pi r^2 a} \simeq 2 \frac{d l_0}{r a}.$$

Так как исчезновение одной плоскости означает укорочение нити на величину межатомного расстояния a , то интересующая нас величина $\Delta l_{\max} = na = 2l_0 d/r$. Полученная оценка Δl_{\max} , разумеется, завышена. Этому способствовали все предположения, которые мы делали по пути: и диффузия у нас шла только из сердцевинки в покрытие, и вакансии растворяли только плоскости, которые строго перпендикулярны к оси. И все же полученная оценка заслуживает уважения, так как идея, на которой она основана, разумна. Точный и значительно более сложный расчет приводит к величине Δl_{\max} , в которой лишь уточнен численный множитель. Итак, если, как это было в проводившихся опытах, нить имеет длину $l_0 = 10$ см, ее радиус $r = 100$ мк, а толщина покрытия $d = 4$ микрон, то $\Delta l_{\max} \simeq 0,4$ см!

Вопрос о величине поднимаемого груза очень непросто.

Отвечая на него, надо учесть, что подъемная сила диффузионного образца со временем уменьшается, так как уменьшается разность концентраций атомов покрытия в объеме покрытия и сердцевине, а с ней уменьшается и пересыщение вакансиями на границе между сердцевиной и покрытием.

Все очень подобно тому, что происходит после того, как убрана плотина, разделявшая водоемы с различными уровнями воды. Вода падает с тем большей силой, чем больше разница соответствующих уровней.

«Подъемная сила» диффузионного образца станет практически равной нулю тогда, когда повышение концентрации вакансий, обусловленное диффузионным процессом, станет по величине равным понижению, обусловленному наличием груза. После этого груз начнет опускаться, инициатива от диффузионного процесса перейдет к земному тяготению. Так как на скорость взаимной диффузии величина груза практически не влияет, то подъемная сила станет равной нулю тем раньше, чем больший груз висит на нити.

Все рассказанное о величине поднимаемого груза должно убедить читателя, что точный и прямой ответ на вопрос о величине поднимаемого груза невозможен. И если мои объяснения читателю понятны, отсутствие точного ответа его не должно раздражать. Потребность в цифре я все же удовлетворю, сообщив, что в опытах с медно-никелевой нитью на первой минуте она могла поднимать груз меньше, чем 1 г, а на десятой минуте меньше, чем 0,5 г.

О всем происходящем с двухслойной нитью и грузом можно было бы рассказать и не так, как это сделано в очерке. Можно было бы обратить внимание на то, что перемещение груза под влиянием взаимной диффузии есть попросту проявление эффекта Киркендалла, который мы наблюдаем в направлении, перпендикулярном к направлению потоков. Груз при этом оказывается в роли своеобразной инертной метки.

Итак, все происходящее в системе «нить с покрытием и груз», как и следовало ожидать, согласуется с законом сохранения энергии и естественно объясняется уже известными нам закономерностями взаимодействия вакансий с дислокациями и свободными поверхностями.

Эффекты Френкеля и Киркендалла в однокомпонентной системе

Мысль о принципиальной возможности проявления эффектов Френкеля и Киркендалла в системе, где нет взаимной диффузии атомов различных сортов, кажется совершенно естественной. Ведь что требовалось для того, чтобы в процессе взаимной диффузии эти эффекты наблюдались? Требовалось наличие направленного потока вакансий и стоков, способных их поглощать: вакансии, поглощенные микрополостями, будут способствовать проявлению эффекта Френкеля, а поглощенные дислокациями — проявлению эффекта Киркендалла. Легко понять, что абсолютно неважно, по какой причине рождается и поддерживается направленный поток вакансий, — был бы поток, и были бы надлежащие стоки, и эффекты не могут не проявиться!

Мы уже знаем, что в случае взаимной диффузии направленный поток вакансий обусловлен неравенством встречных потоков атомов. Его, однако, можно возбудить и поддержать и в других условиях. Это можно сделать и в объекте, где взаимная диффузия не происходит, например в «однокомпонентной системе», т. е. состоящей либо из атомов одного сорта, либо из атомов разных сортов, которые в объеме образца распределены равномерно. С такими системами были проведены опыты, в которых наблюдались оба эффекта. Расскажем подробнее об этих опытах, об использованном в них приеме создания направленного вакансионного потока.

Вначале об эффекте Френкеля.

Опыт свидетельствует о том, что, если в какой-то области кристалла расположено множество пор, после длительного отжига оказывается, что поры появляются и в той части кристалла, которая ранее была беспористой. И явно, новые поры появились за счет ранее существовавших, так как общий объем пор в процессе отжига почти не изменился. В этом опыте важно, чтобы кристалл был неидеальным, чтобы в нем были очаги дефектности кроме пор — они необходимы.

Опыт ставился следующим образом. В медном цилиндре просверливалось углубление, куда впрессовывался медный порошок, и затем медной пробкой это уг-

лубление плотно закрывалось. В таком составном образце до отжига сердцевина была пористой, а вся остальная часть образца свободна от видимых пор. После отжига образец разрезался по плоскости, в которой лежит ось канала. Результат этого опыта отчетливо иллюстрируют приводимые фотографии микроструктур (рис. 48). На этих фотографиях видно все, о чем говорилось: пористость центральной части уменьшилась, поры появились в области, где их прежде не было. Коротко говоря, пористая область расширилась.

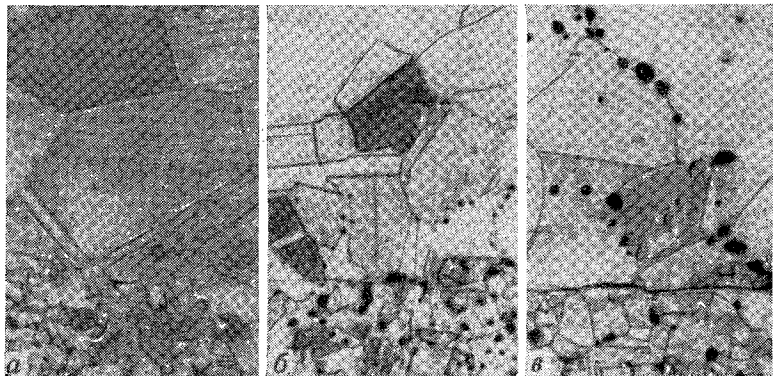


Рис. 48. Последовательные этапы отжига меди (а, б, в) с локализованной пористой областью. Увеличение 300.

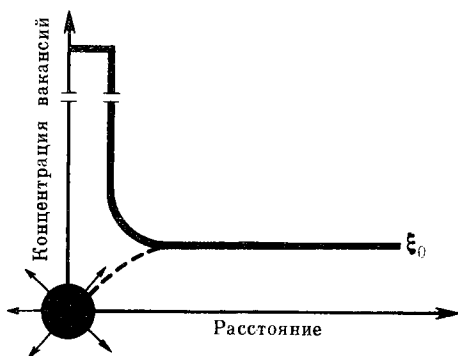
Результат выглядит странно по меньшей мере по двум причинам. Во-первых, увеличение количества пор при сохранении их общего объема связано с увеличением их поверхности, а это невыгодно. Во-вторых, пора, возникающая в беспористой области, вначале заведомо меньше пор, которые расположены в цилиндрическом канале образца, а это значит, что концентрация вакансий вблизи этой поры больше, чем вблизи любой из пор пористой зоны, поэтому вакансии должны были бы течь от меньшей поры, а не к ней. Факт — вещь упрямая: процесс происходит, и пористая область расширяется.

Причина этого «неразумного» эффекта заключается вот в чем.

Ансамбль пор в пористой области создает общее пересыщение вакансиями, которое поддерживается искрив-

ленностью поверхности пор, а в беспористой области концентрация вакансий равновесная, и поэтому поток вакансий направлен в беспористую область. В ней заведомо имеются различные неоднородности структуры типа трещинок и макроскопические напряженные области, в которых сосредоточена избыточная энергия. Эти неоднородности могут стать зародышами пор и становятся ими. Это выгодно, так как в той напряженной области, где появилась и растет пора, напряжения разряжаются и избыточная энергия уменьшается. Выигрыш энергии от

Рис. 49. Распределение концентрации вакансий в отсутствие (—) и при наличии (---) растягивающих напряжений.



этого превосходит те потери, которые связаны с увеличением общей поверхности пор. Я пишу не «видимо, превосходят», а утверждаю, что превосходят, на том вполне естественном основании, что нарушить законы термодинамики невозможно: по доброй воле камень в гору не покатится. Это — по поводу первого из двух возражений, которые были высказаны против эффекта вначале.

Теперь о втором возражении. Если иметь в виду только размер пор, возражение следует признать состоятельным. Однако в действительности концентрация вакансий вблизи поры, растущей в беспористой области, определяется не только радиусом поры, но и напряжениями в той области, где она расположена. Эти напряжения ослабляют величину лапласовского давления и, следовательно, понижают избыточную концентрацию вакансий вблизи пор (рис. 49). Понизить могут настолько, что концентрация вакансий будет не только ниже, чем в пористой области, но даже ниже равновесной, которая на рис. 49 обозначена буквой ξ_0 . Впрочем, для того чтобы

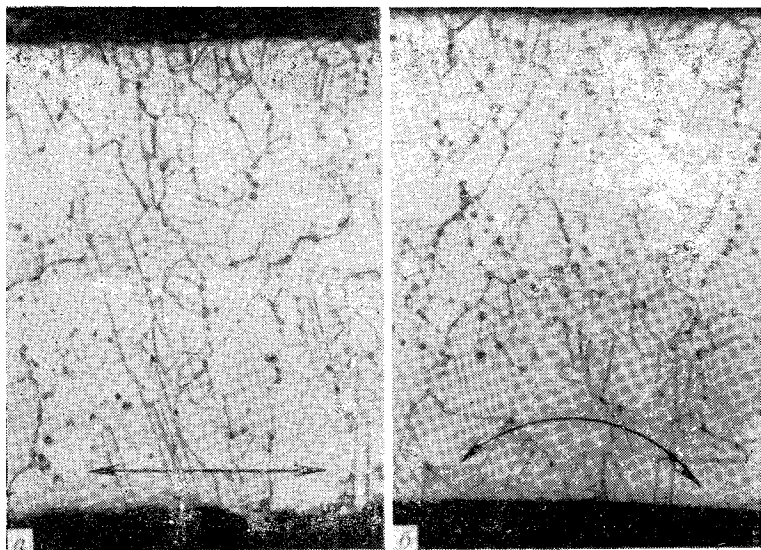


Рис. 50. Изменение пористости в однородной пористой пластинке меди после отжига; *а* — без изгиба, *б* — с изгибом. Увеличение 300.

пора росла, достаточно, чтобы концентрация вакансий вблизи нее была ниже, чем в пористой области.

Изложенные соображения очень просты, удостовериться в их разумности можно с помощью доступного опыта.

В нашем распоряжении пластинка пористой меди. Пористость в ней распределена равномерно, в этом легко убедиться, тщательно приготовив металлографический шлиф и исследовав его с помощью обычного микроскопа. Изогнем пластинку и подвергнем ее отжигу, все время поддерживая в изогнутом состоянии. Исследовав структуру пластинки после отжига, мы увидим, что поры в растянутой области пластинки увеличились, в сжатой уменьшились, а некоторые исчезли. Это понятно: поток вакансий был направлен от «сжатых» пор к «растянутым», и «растянутые» подросли за счет «сжатых». Этот опыт (рис. 50) — иллюстрация того, что судьбу поры определяет не только ее радиус, но и напряжения вблизи нее.

Теперь об эффекте Киркендалла. Он отчетливо наблюдался в опытах, аналогичных описанным. Опыты производились с трехслойным образцом: литая медь — пористая медь гальванического происхождения — литая медь. На двух границах раздела располагались инертные метки в виде тонких молибденовых проволок. Так как медь гальванического происхождения «активна», т. е. в ней много искажений решетки и микрополостей, поток вакансий должен быть направлен из нее в литую медь, и, следовательно, молибденовые проволочки должны удаляться. В опытах это смещение проволок наблюдалось и фотогографировалось. Эти фотографии подобны тем, которые изображены на рис. 45, и поэтому помещать их нет смысла.

Рельеф поверхности над диффузионной зоной

События, развивающиеся в объеме диффузионной зоны, обнаруживают себя и на поверхности над зоной. Увидеть это легко в опыте, который неоднократно проделывали изучающие диффузию в кристаллических телах. Ставится он следующим образом. Диффузионный образец, собранный из двух кристаллов взаимно растворимых веществ — пусть для определенности это будут медь и никель, — подвергается предварительному отжигу, для того чтобы его компоненты прочно друг к другу прилеплились. Затем поверхность, перпендикулярная к плоскости диффузионного контакта, полируется до зеркального блеска. В том, что поверхность гладкая, удобнее всего убедиться с помощью микроскопа-интерферометра: интерферометрические линии от гладкой поверхности будут прямыми, ровными и строго параллельными. Именно так выглядят интерферометрические линии на рис. 24, вдали от царапины, где поверхность гладкая. Если после длительного диффузионного отжига мы опять с помощью интерферометра посмотрим на ту же поверхность, то увидим иную картину. Интерферометрические линии, которые до отжига были прямыми, изогнулись, обнаруживая впадину со стороны меди и выпуклость со стороны никеля. И еще в одном изменились линии: до диффузионного отжига они были гладкими, а после него стали волнистыми, свидетельствуя о том, что в области впадины и выпуклости поверхность покрыта рябью (см. рис. 41).

Итак, поверхность над диффузионной зоной претерпела два типа изменений — на ней появился рельеф в форме гофра, а на его фоне — рябь. Почему гофр и почему рябь? Какие события в объеме диффузионной зоны определяют такой необычный рельеф поверхности над ней?

Немного забегаая вперед, можно сообщить, что гофр — проявление эффекта Френкеля, а рябь — эффекта Киркендалла. А теперь по порядку о гофре и ряби.

Мы уже убеждались, что в меди избыточные вакансии, а в никеле избыточные атомы. Вакансии, возникшие вдали от свободной поверхности образца, могут воспользоваться в качестве стоков микрополостями и дислокациями. Для тех вакансий, что возникли вблизи свободной поверхности, есть еще один сток — сама поверхность. Когда большое количество вакансий выходит на поверхность, на ней образуется впадина. Именно такого происхождения впадина и наблюдается на поверхности меди, в объеме которой зарождаются и растут поры. Впадина — своеобразная пора (или, лучше, полупора), которая зародилась и растет на поверхности. Пора в объеме диффузионной зоны и впадина на поверхности над зоной одного и того же происхождения. И то, и другое — проявление эффекта Френкеля. Выпуклость со стороны никеля — естественное следствие диффузионного выхода на поверхность избыточных атомов, тех из них, которые не поглотились дислокациями.

Если причину появления гофра мы понимаем правильно, то естественно сделать вот какое предсказание: в диффузионном образце, отжигающемся под давлением всестороннего сжатия, впадина на поверхности над медью должна быть более глубокой, чем в образце, который отжигался без приложения давления. Логика здесь проста и состоит в следующем. Давление всестороннего сжатия препятствует зарождению и росту пор в объеме меди, и, следовательно, вакансии, которые при отсутствии давления поглощались порами, в условиях, когда к образцу давление приложено, будут в большем количестве уходить в другие стоки — дислокации и на поверхность. Чем больше вакансий выйдет на поверхность, тем глубже будет впадина на ней. Это отчетливо наблюдается в опытах, и, значит, наше предсказание оправдывается.

Пожалуй, гофр объяснен. Теперь о ряби. Обсудим причину появления ряби на поверхности над медью. Здесь

она отчетливее выражена, чем над никелем, и объяснить ее проще.

Представьте колоду карт, которая поставлена на гладкий стол, а затем немного перекошена. Из середины колоды вытащим тонкую пачку карт, а затем, не меняя угла наклона колоды, сблизим до соприкосновения ее разобщенные части, перемещая их в направлении, перпендикулярном к плоскости карт. После такой процедуры на поверхности колоды образуется уступ. Последовательность нескольких таких уступов будет восприниматься как рябь.

Перекошенная колода карт — это модель кристалла меди диффузионной пары. Его атомные плоскости образуют произвольный угол с плоскостью диффузионного контакта. Удаленная тонкая пачка карт — это совокупность незавершенных атомных плоскостей (краевые дислокации), которые, поглощая избыточные вакансии, укорачиваются и выходят за пределы кристалла. Иными словами, краевые дислокации диффузионно перемещаются и выходят из кристалла. Сближая разобщенные части колоды, мы их перемещали перпендикулярно к плоскости карт потому, что именно так направлены силы взаимодействия между атомами кристаллической решетки.

Легко предсказать, как повлияет давление всестороннего сжатия на рябь. Если диффузионный образец отжигался под давлением, рябь поверхности над медью должна быть и более частой, и более глубокой. Это должно произойти в связи с тем, что вакансии, лишившись пор в качестве стока, в большем количестве будут уходить в дислокации, и, следовательно, большее количество атомных «пачек» будет удалено из кристалла. Как и предыдущее, это предсказание экспериментально подтверждено.

Напряжения в диффузионной зоне

Напряжений не может не быть: ведь в той позиции в кристаллической решетке, где ранее сидел атом одного сорта, оказывается другой атом. У него иной объем, и пространство, потребное ему, тоже другое. При этом неважно — больше или меньше, а важно, что другое. И чем большее отличие между атомными объемами законного жильца данной позиции и пришельца, тем больше дефор-

мируется кристалл вокруг нее. В диффузионной зоне и со стороны кристалла *A*, и со стороны кристалла *B* много таких позиций, и в связи с этим возникают напряжения во всей зоне.

Есть еще и иная причина возникновения напряжений. Так как встречные диффузионные потоки не равны, число атомов в любом объеме диффузионной зоны оказывается не таким, каким оно должно быть в кристалле, не возмущенном диффузией. Отличие числа атомов в некотором объеме от «правильного» с неизбежностью приводит к

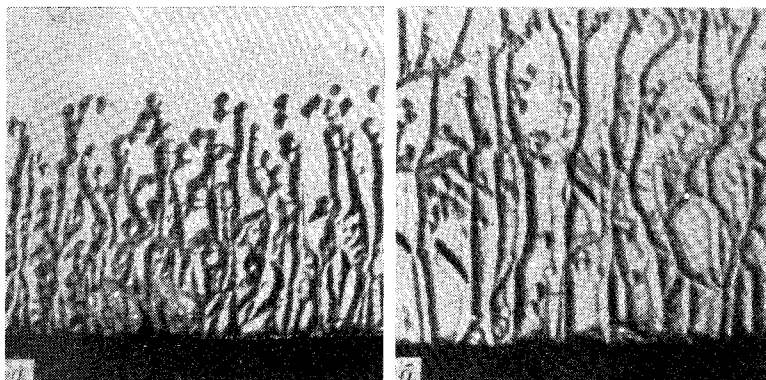


Рис. 51. Изменение (а) и (б) со временем отжига расположения дислокаций в диффузионной зоне монокристалла KCl , который отжигался в контакте с монокристаллом KBr . Увеличение 300.

возникновению напряжений. Это же касается и вакансий. Весьма простые расчеты свидетельствуют о том, что в диффузионной зоне возникают совсем не маленькие напряжения, которые очень существенно сказываются на структуре диффузионной зоны: в ней происходит дробление элементов структуры — зерен, блоков. Под влиянием действующих напряжений возникают и перемещаются дислокации. На приводимых фотографиях (рис. 51) отчетливо видны дислокации в монокристалле KCl (вверху), который отжигался в контакте с монокристаллом KBr (внизу). Замена ионов Cl ионами Br привела к возникновению дислокаций; ширина дислокационной зоны со временем увеличивается с увеличением глубины диффузионного проникновения Br в KCl .

На фотографии (рис. 52), полученной с помощью электронного микроскопа, изображена структура межзеренной границы в железе, вдоль которой диффундировали атомы индия.

Интересна эта фотография тем, что множество дислокаций, возникающих по обе стороны от границы, свидетельствует о наличии колоссальных напряжений, так как индий в железе нерастворим, и, следовательно, просто в решетку железа он не диффундирует, и диффундировать вдоль границы ему не просто.

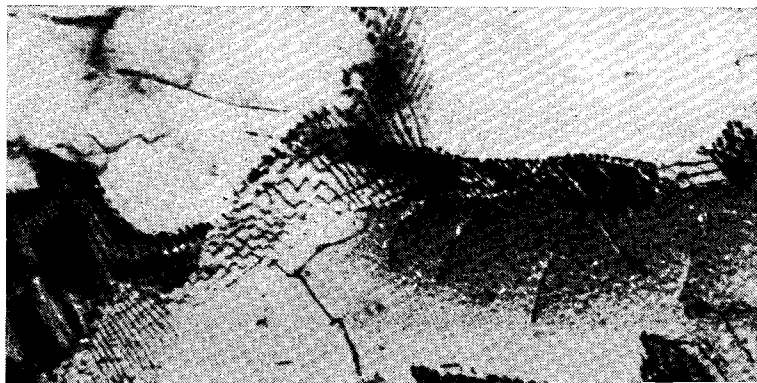


Рис. 52. Дислокационная сетка, возникающая вблизи границы между двумя кристаллами железа, в которую прошел индий. Увеличение 10 000.

Естественно напрашивается вопрос: если диффузия сопровождается необходимостью создавать и преодолевать значительные напряжения, то почему она происходит? Чем компенсируются затраты на создание этих напряжений? Возникновение напряжений в нашем примере — это камень, катящийся на гору. А где катящиеся с горы? Они, безусловно, есть! При обычной диффузии в решетку, как в случае системы $KCl-KBr$, образование раствора сопровождается выигрышем энергии, компенсирующим потери энергии на создание напряжений, дислокаций в диффузионной зоне. В случае индия, который диффундирует лишь вдоль межзеренной границы, расходы энергии на образование приграничных дислокаций с

избытком компенсируются уменьшением энергии на границе между двумя зернами железа, если эта граница обогащена индием.

Взаимная диффузия в тонких пленках

Речь идет об образце, в котором два участка пленки из различных веществ A и B соприкасаются торцами. (Не путать с двухслойной пленкой, в которой слой расположен на слое!)

Основной признак процесса диффузии тот же, что и в «толстых» образцах: встречные диффузионные потоки стремятся выравнять концентрации компонентов диффузионной пары в пределах всего образца. В «тонких» образцах, однако, обнаруживается множество особенностей процесса, которые обусловлены и геометрией образца, т. е. его тониной, и его специфической структурой. «Специфической», как правило, означает очень дефектной. Процесс определяется еще и тем, что составная пленка не свободна, а расположена на твердой подложке из вещества, нерастворимого в пленке. К сожалению, опыты по диффузионной гомогенизации в свободных пленках, контактирующих торцами, не производились.

Забудем о множестве различных дефектов структуры пленки, сочтем, что ее структура совершенна, и обсудим лишь роль геометрии, т. е. учтем, что пленка тонкая. Одно из веществ диффузионной пары в какой-то мере заведомо понижает поверхностное натяжение другого вещества. Допустим, вещество B понижает поверхностное натяжение вещества A . В этом случае должно происходить следующее: вещество A в B будет проникать лишь посредством механизма объемной диффузии через торец, а B в A и через торец, и вследствие диффузии по поверхности с последующим отсосом в объеме. Может оказаться, что, даже если коэффициенты объемной диффузии подчинены неравенству $D_{A \rightarrow B} > D_{B \rightarrow A}$, поток вещества B в A будет большим, чем A в B . Повторим рассуждения о соотношении объемных и поверхностных потоков, подобные тем, которые изложены на стр. 50, мы приходим к выводу, что если толщина пленки $l \ll a D_s/D_0$, то процесс диффузионной гомогенизации будет главным образом обусловлен не потоками через площадь торцевого контак-

та, а диффузией по и сквозь поверхности участка пленки из вещества A . Записанное неравенство отражает не очень сильное требование: так как в области высоких температур $D_s/D_0=10^4 \div 10^5$ и $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, то $l \ll 3 \cdot (10^{-4} \div 10^{-3})$ см, а пленки, именуемые физиками «тонкими», часто имеют толщину $10^{-5} - 10^{-6}$ см. Такой механизм гомогенизации (а он в какой-то мере всегда имеет место) может привести вот к какому следствию: напозая на A , вещество в пленке B будет убывать, пленка утонится, разорвется, и процесс остановится. Этого, разумеется, не произойдет, если толщина пленки удовлетворяет условию $l \geq a D_s/D_0$. Такую пленку можно уже тонкой не считать.

Вспомним о дефектности структуры пленки. Степень ее дефектности может быть очень значительной — такой, какая в массивных образцах практически не достигается. В пленке может оказаться очень развитой сеть границ между микроскопическими блоками мозаики, множество щелей между ними, огромная плотность дислокаций, ошибок упаковки и др. В процессе диффузионной гомогенизации эти элементы дефектности играют роль облегченных диффузионных путей, и, следовательно, направление диффузионного потока может определиться не тем, какой из истинных, равновесных коэффициентов диффузии больше, $D_{A \rightarrow B}$ или $D_{B \rightarrow A}$, а тем, какой участок пленки более дефектен. Процесс взаимной диффузионной гомогенизации в реальных пленках настолько структурно-чувствителен, что ответ на вопрос о направлении преимущественного потока следует искать не с помощью расчетов и рассуждений, а с помощью микроскопа — вернее и надежнее!

Необсужденной осталась роль твердой подложки, на которой пленка расположена. О ней я расскажу на примере результатов опытов по взаимной диффузии в двухкомпонентной торцевой пленке $Au - Pd$. Напомню, что золото и палладий неограниченно взаимно растворимы.

Пленки осаждались на стеклянную подложку. Экспериментаторы обнаружили, что в золотой части пленки формируются поры диффузионного происхождения и разрывы сплошности пленки вдоль границ между блоками (рис. 53).

Вообще говоря, в тонкой пленке и того, и другого могло бы и не быть, так как избыточным вакансиям, которые образуются в золоте, не так уж далеко до свободной по-

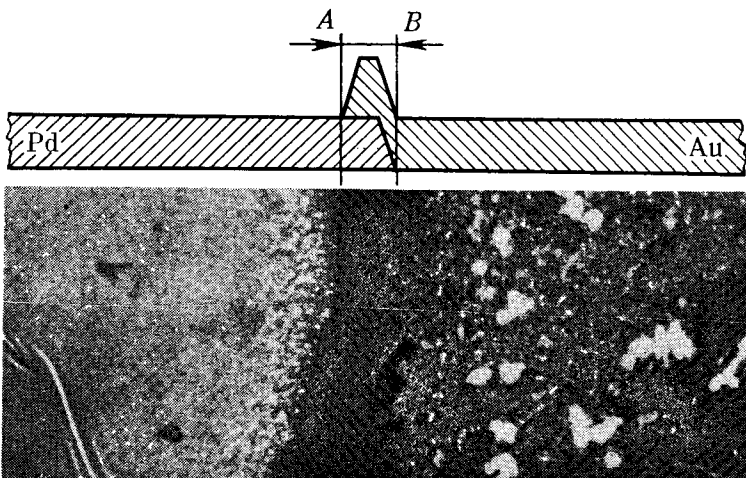


Рис. 53. Схема торцевого тонкопленочного образца PdAu и структура диффузионной зоны в этом образце. Увеличение 300.

верхности пленки, толщина которой 200 \AA — всего 30 атомных слоев! А вакансии почему-то предпочитают оставаться в пленке, образовать в ней поры, обусловить появление новых поверхностей, а на имеющуюся свободную не выходить. На палладиевой стороне пленки иная неожиданность: ее поверхность оказывается покрытой множеством бугорков, высота которых существенно превосходит толщину пленки. И это странно! Казалось бы, тот «избыток» атомов, который образуется из-за того, что поток золота в палладий превосходит поток палладия из палладия, мог бы обусловить некоторое утолщение пленки, которое практически не связано с увеличением ее поверхности, а пленка решает иначе и творит множество бугорков, с которыми связан значительный рост свободной поверхности. Обе странности — и «золотая», и «палладиевая» — естественно объясняются наличием твердой подложки, с которой пленка прочно связана. Золотая часть пленки, теряя в процессе диффузии атомы, хотела бы сжаться, а связь с твердой подложкой мешает ей это сделать, и, следовательно, в ней возникают напряжения растяжения. Они частично снимутся, релаксируют, если возникнут поры или трещи-

ны. В этом и оправдание их появления. А в палладиевой части пленки по диаметрально противоположной причине из-за прихода в нее избыточных атомов возникнут сжимающие напряжения. Они частично снимутся, если часть вещества этими напряжениями будет вдавлена в бугорки. Происходит это механизмом диффузии так же, как и рост бугорков на пленке, предшествующий ее разрушению. Внешне дело обстоит так, словно вещество из пор в растворе, богатом золотом, диффузионно переместилось в бугорки на поверхности раствора, богатого палладием. Последней фразе количественный смысл не следует придавать, но смысла она не лишена.

Можно полагать, что, если бы пленка была свободной, не связанной с подложкой, ни поры в ней, ни бугорки на ней не образовались бы.

Диффузионное разбухание металлических усов

Если шерстяную нитку опустить в воду, нитка разбухнет. Разбухнет по простой причине — по капиллярным каналам в ее объем проникнет вода. Вследствие этого, в полном согласии с законом сохранения вещества, нитка станет тяжелее, а ее объем увеличится. Главным образом за счет увеличения диаметра. Нитка способна поглотить ограниченное количество воды; когда все капиллярные каналы в ее объеме заполнятся водой, разбухание прекратится.

Теперь об усах. Усами физики называют очень тонкие монокристаллы игольчатой формы. Как правило, структура этих кристалликов весьма совершенна, и поэтому они обладают большой механической прочностью, близкой к предельно возможной для данного вещества. Именно это свойство усов и привлекало внимание физиков. А усами они названы, видимо, из-за чисто внешнего сходства с усиками насекомых.

Если кристалл-ус будет находиться в атмосфере пара, состоящего из атомов вещества, растворяющегося в веществе уса, атомы из пара будут диффундировать в ус.

Внешне все подобно тому, что наблюдается при разбухании нитки, опущенной в воду: диаметр уса будет возрастать, его вес — увеличиваться. Разумеется, и то, и другое будет происходить небеспредельно. Когда ус насытится атомами из пара, т. е. образуется насыщенный раствор вещества пара в веществе уса, процесс диффузионного разбу-

хания уса прекратится, как прекращалось и разбухание нитки после заполнения водой всех капилляров в ее объеме.

Диффузионное разбухание металлического уса наблюдалось во многих опытах, в частности в опытах с усами меди, диаметр которых 5 микрон. Медные усики помещались в ампулу с порошком латуни — сплава цинка и меди. При высокой температуре цинк испарялся из латунных порошинок и поглощался медными усиками. После длительного отжига, когда процесс поглощения цинка медными усами завершался, и в усиках и в порошинках была одинаковая концентрация цинка — около 40%.

Оценим две характеристики процесса диффузионного разбухания усика: время τ , необходимое, чтобы диффузионное разбухание завершилось, и относительное изменение диаметра усика к моменту завершения процесса.

Вначале о времени τ . Его можно оценить с помощью формулы, с которой мы встречались неоднократно:

$$\tau \sim x^2/D.$$

В нашем случае под величиной x следует понимать радиус уса, а под величиной D — коэффициент диффузии цинка в медь.

Так как радиус уса равен 2,5 мк, а коэффициент диффузии D при температуре отжига уса в парах цинка равен 10^{-12} см²/сек, то

$$\tau \simeq \frac{6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2}{10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}} = 6 \cdot 10^4 \text{ сек} \simeq 16 \text{ часов}.$$

Эта оценка очень близка к экспериментально найденному времени разбухания.

Относительное изменение диаметра уса оценить тоже несложно. Поглощение усом цинка практически не приводит к изменению его длины, а лишь увеличивает его диаметр. Длина, разумеется, не остается неизменной, однако объем уса изменяется главным образом вследствие изменения его диаметра. Если в приближенном расчете считать, что удельные веса меди в цинке практически одинаковы, то 40% поглощенного цинка должно обусловить 40%-ное увеличение площади сечения нити или (при неизменной длине) 40%-ное увеличение ее объема. Это озна-

чает, что если начальный диаметр d_0 , конечный d_K , то

$$\left(\frac{d_K}{d_0}\right)^2 = 1,40,$$

а следовательно,

$$\left(\frac{d_K}{d_0}\right) = 1,25.$$

Таким образом, в процессе диффузионного разбухания медного усика в парах цинка его диаметр возрастет на 25%. И эта оценка согласуется с экспериментом.

Диффузионное разбухание не просто любопытное и немножко неожиданное явление: твердый металл пропитывается металлом, подобно тому как шерстяная нитка пропитывается водой. У этой медали есть и другая сторона, так как диффузионное насыщение усов, да и не только усов, а и массивных кристаллических тел — важный этап многих технологических процессов.

САМОДИФФУЗИЯ В РАСТВОРАХ

О двух попутных и одном встречном потоках

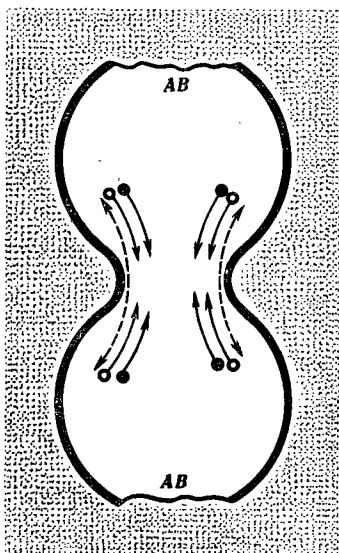
Обсуждая закономерности взаимной диффузии, мы уже встречались с двумя попутными и одним встречным потоками: потоки атомов сорта B и вакансий в кристалл A , а атомов сорта A — в кристалл B . В этом процессе атомы сорта A и B , разделенные в пространстве, диффузионно перемещиваются, происходит становление однородного сплава AB .

Ситуация «два попутных и один встречный» может, однако, осуществиться и в другом варианте. Попутными могут оказаться оба потока атомов, а встречным — вакансионный поток. Такое направление потоков приводит к эффекту с непростым названием — «диффузионная сегрегация». Название действительно не простое, а о существе эффекта можно рассказать просто, «на пальцах».

Если в однородном растворе атомов сорта A и B , где атомы расположены хаотически, искусственно вызвать и поддерживать направленный поток вакансий, то навстречу ему будут перемещаться атомы обоих сортов (рис. 54). Эти два попутных потока будут различными по мощности хотя бы потому, что им нет причин быть одинаковыми. Последняя фраза — не попытка уйти от необходимости объяснить отличия потоков атомов разных сортов, в ней по существу содержится объяснение. Атомы сорта A и B перемещаются независимо, и поэтому весьма маловероятно, чтобы их перемещения в сплаве характеризовались одним и тем же значением коэффициента диффузии. Для двух величин есть всего один способ совпасть — быть равными, а способов отличаться нет числа!

В связи с отличием попутных потоков атомов сорта A и B для определенности предположим, что поток атомов сорта A более мощный, чем поток атомов сорта B . Поэтому области, где расположены источники вакансий, будут обогащаться атомами сорта A , и, следовательно,

Рис. 54. Навстречу потокам атомов сорта A (●) и сорта B (○) направлен поток вакансий (— —→).



области вблизи стоков вакансий будут атомами этого сорта обедняться, или, что то же, обогащаться атомами сорта B . Сегрегацией и называется процесс обогащения какой-либо области в растворе атомами одного сорта.

Рассказанное, естественно, должно вызывать множество вопросов: до каких пор будет происходить изменение концентрации атомов сорта A и сорта B в областях, где возникают и исчезают вакансии? Что произойдет с областями, обогащенными атомами сорта A и B , после того, как направленный поток вакансий исчезнет? Как в однородном растворе создать направленный поток вакансий? Есть ли экспериментальные доказательства того, что эффект диффузионной сегрегации в действительности наблюдается?

Вначале о первом вопросе. Конечно же, обогащение области атомами одного сорта будет происходить не беспредельно. По мере того как в некоторой области вблизи источника вакансий увеличивается концентрация атомов сорта A , будет нарастать сила, препятствующая приходу новых атомов этого сорта в ту же область. Атомы как бы вползают на гору, увеличивая при этом собой ее высоту,

поэтому последующему атому вползти на гору тяжелее, чем предыдущему. Так как поток атомов сорта A пропорционален встречному потоку вакансий, то очевидно, что предельное обогащение области этими атомами (предельная высота горы) будет увеличиваться с увеличением потока вакансий. В этом рассуждении главными являются соображения о существовании предельной степени обогащения. А что после достижения этой степени? Потоки атомов сорта A и B уравниются. Не потому, что равными станут их коэффициенты диффузии, а совсем по другой причине: уменьшится сила, которая заставляет атомы сорта A двигаться по направлению к области, обогащенной ими. В эту область теперь придет столько же атомов сорта A , сколько и атомов сорта B , и при этом концентрация атомов сорта A в данной области не будет возрастать, высота горы не изменится.

Теперь о втором вопросе. Если направленный поток вакансий исчезнет, начнется обратный процесс — выравнивание концентраций во всем объеме образца. Атомы сорта A начнут скатываться с горки, которая вблизи источника вакансий, а атомы сорта B — с той горки, которая вблизи вакансионного стока. Ведь исчезла причина, заставлявшая вначале их ползти на эти горки, а затем оставаться на них. А скатываться с горок есть основание: при этом образуется однородный равновесный сплав.

Наконец, о способах создания направленных потоков вакансий. Есть много таких способов, при которых возможно наблюдение диффузионной сегрегации. Во-первых, такие потоки возникают в каждом из зерен поликристаллического образца, который при высокой температуре подвержен диффузионной ползучести. Вспомните соображения о согласованных потоках вакансий, рождающихся и исчезающих на межзеренных границах, которые различным образом ориентированы по отношению к направлению к действующему напряжению. В процессе диффузионной ползучести поликристаллического образца однородного раствора границы-источники будут обогащаться атомами сорта A , а границы-стоки — атомами сорта B .

Во-вторых, направленные диффузионные потоки возникают при спекании порошков. Если изучать спекание порошков не чистых металлов, а сплавов-растворов, можно наблюдать диффузионную сегрегацию.

Отчетливо явление диффузионной сегрегации было проиллюстрировано в следующем великолепном эксперименте. Друг к другу припекались проволочки, изготовленные из однородных сплавов, — либо меди и индия, либо серебра и меди. Известно, что по направлению от контактного перешейка идет поток вакансий, который поддерживается кривизной этого перешейка. А к перешейку — потоки атомов двух сортов. Область, где кривизна перешейка наибольшая, где в основном рождаются вакансии, обогащается более подвижной компонентой сплава.

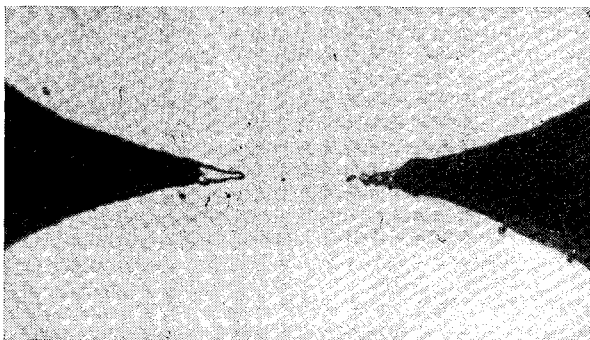


Рис. 55. Образование участков, обогащенных индием, в области контактного перешейка при взаимном припекании двух крупинок из сплава меди и индия.

Специальными приемами эта область может быть сделана очевидной. Приводимая фотография (рис. 55), видимо, не оставит сомнений в реальности эффекта диффузионной сегрегации, которая возникает, когда в растворе навстречу одному потоку вакансий текут два попутных потока атомов.

Опыт с изогнутой пластинкой

Ставится этот опыт так. Пластинка сплава, являющегося двухкомпонентным раствором, тщательно отжигается, для того чтобы в пределах пластинки компоненты были распределены однородно. Первые опыты производились с пластинками 50%-ного сплава меди и никеля. В однородно-

сти пластинки убеждались, анализируя химический состав ее «верхней» и «нижней» поверхностей. Затем пластинку изгибали так, что «верхняя» поверхность становилась выпуклой, а «нижняя» — вогнутой. После недлительного отжига при высокой температуре — повторный химический анализ. Оказывается: вблизи «верхней» поверхности избыток меди, а вблизи «нижней» — избыток никеля. Затем длительный высокотемпературный отжиг и в третий раз анализ. Оказывается: у «верхней» и у «нижней» поверхностей химический состав одинаковый. Опыт можно повторять много раз: изогнутую пластинку распрямить и отжечь, распрямленную согнуть и отжечь и т. д. Результат получался один и тот же: та поверхность, где при деформации создавались растягивающие напряжения, после отжига обогащалась медью, а где сжимающие — никелем.

В начале опыта пластинка была ровной и однородной. После изгиба никелю и меди целесообразно перераспределиться. При длительном отжиге однородность снова восстанавливается, но вначале все же выгодной оказывается неоднородность в распределении компонентов сплава.

На первый взгляд результат кажется неожиданным и даже противоестественным. Ведь чего, казалось бы лучше — идеальная однородность в распределении компонентов сплава в пределах всей пластинки. Однако в действительности, как бы с точки зрения изогнутой пластинки, дело обстоит не так. Целесообразным оказывается диффузионный процесс, при котором не сглаживается, а, наоборот, создается разность концентраций. Это изображено на рис. 56, где точки и круги символизируют атомы разных сортов. Впечатление такое, будто шарик, лежащий у подножия горы, вдруг покатился на вершину. Этот процесс создания разности концентраций в однородном сплаве в литературе получил название «восходящая диффузия». Как видите, образ шарика, «восходящего» на гору, не случаен. Почему же все это происходит? Казалось бы, шарик должен катиться с горы. Он и катится с горы. В действительности происходит следующее. Изогнув кристаллическую пластинку, мы создаем в ней напряжения, а с ними связана дополнительная энергия. Можно сказать, что, изогнув пластинку, мы внесли ее на вершину горы. Скатиться с нее — значит избавиться от напряжений, появившихся при изгибе.

Один из способов достичь этого — перераспределить атомы разных сортов. При этом в той зоне, где напряжения сжимающие и атомам стало теснее обычного, должны в избытке появиться атомы, размер которых поменьше; атомы другого сорта, размер которых побольше, в избытке должны появиться в области растягивающих напряжений. После такого перераспределения атомов величина напряжений уменьшится, и это оправдывает «восходящую» диффузию. При длительном отжиге, когда напряжения уже совсем снимутся, начнется диффузия

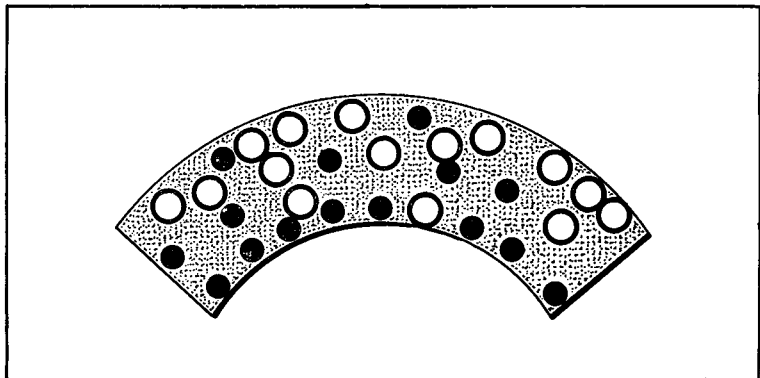


Рис. 56. Неоднородное распределение атомов разных сортов в изогнутой пластинке сплава.

в обратном направлении — обычная «нисходящая» диффузия, при которой выравниваются имеющиеся различия концентраций.

При неглубоком обсуждении участи изогнутой пластинки сплава может показаться, что происходит последовательность нелепых процессов — «восходящая», а затем «нисходящая» диффузии, шарик катится вверх, затем вниз. А в действительности шарик все время катится с горы. Изогнутая пластинка освобождается от избыточной энергии, которая возникла при изгибе, и наиболее быстрым способом. Вначале при «восходящей» диффузии проигрывается некоторая энергия, связанная с образованием неоднородности в распределении компонентов сплава, но при этом большая энергия выигрывается при

снятии напряжений, а затем, в процессе «нисходящей» диффузии, возвращается в начальный проигрыш.

Дальнейшую судьбу пластинки можно легко предсказать. В процессе очень длительного высокотемпературного отжига она будет постепенно разгибаться вследствие диффузионного перемещения дислокаций и выхода их за пределы пластинки. Здесь же речь не о диффузионном разгибании пластинки, а о чередовании двух типов диффузии — «восходящей» и «нисходящей».

Диффузионное горение монокристалла цинка

В Москве, в Институте кристаллографии, с помощью электронного микроскопа исследовали структуру монокристалла цинка. От массивного кристалла откальвались тонкие пластинки, которые затем еще более утонялись с помощью специальных травителей. Утонялись настолько, чтобы электронный пучок мог проходить сквозь пластинку, обнаруживая при этом дефекты ее строения. В этих опытах было замечено, что в монокристалльных пластинках цинка имеются дефекты, называемые дислокационными кольцами, т. е. замкнутые дислокационные линии.

О строении и свойствах дислокационного кольца можно рассказать, пользуясь представлением об обычной линейной дислокации либо об одиночной изолированной поре. Оно имеет черты сходства и с одним, и с другим типом дефектов.

Дислокационное кольцо, которое наблюдалось в монокристалльных цинковых пластинках, очерчивает контур оборванной атомной плоскости и, следовательно, ограничивает замкнутую область, в которой отсутствует часть этой плоскости. Легко понять, что, поглощая вакансии, такое кольцо будет диффузионно перемещаться, расширяясь. Расширение до размеров образца означает исчезновение одной атомной плоскости. Испуская вакансии, или, что то же, поглощая атомы и достраивая оборванную плоскость, дислокационное кольцо будет стягиваться. Этот процесс происходит диффузионно. Стянувшись в точку, т. е. полностью достроив плоскость, кольцо исчезнет. С диффузионным движением дислокационной линии, происходящим вследствие поглощения или испуска-

ния вакансий, мы уже встречались, обсуждая роль дислокаций в ползучести кристаллов.

Несколько фраз о чертах сходства между дислокационным кольцом и порой. Можно утверждать: дислокационное кольцо — подобие двумерной поры. Поверхность обычной поры ограничивает трехмерную область, в которой нет атомов; пора исчезнет, поглотив нужное количество атомов. Замкнутое дислокационное кольцо обсуждаемого типа ограничивает двумерную область, которая, подобно поре, исчезнет, поглотив атомы в количестве, необходимом для достройки плоскости области, ограниченной кольцом. И, подобно поверхности поры, вблизи дислокационного кольца концентрация вакансий повышена, следовательно, подобно поре, которая стремится уменьшиться в объеме, отдавая вакансии в кристалл, кольцо стремится стянуться в точку. Разумеется, и пора, и дислокационное кольцо могут осуществить свое «стремление», если по какой-либо причине к ним не направлен поток вакансий.

А теперь о диффузионном горении. Московские кристаллофизики обратили внимание на то, что дислокационные кольца в монокристалльных пластинках цинка живут очень долго, существенно дольше, чем им полагалось бы жить, если бы их стремлению стянуться в точку и исчезнуть ничего не мешало. Исследователи подсчитали, что петли, радиус которых $R \approx 10^{-4}$ см, при комнатной температуре должны были бы исчезнуть часов за десять, а они живут десятки суток. Иногда не просто живут, а увеличиваются в размере, а рядом со старыми петлями появляются и растут новые.

Возникла цепь рассуждений и догадок. Повышенная жизнестойкость и рост колец означают, что в пластинках имеются избыточные вакансии. Появиться они могут лишь вследствие ухода атомов цинка. Уходить же из пластинки атомы цинка могут, диффундируя в пленку окисла, которой покрыты поверхности цинковой пластинки. Выйдя на поверхность, цинк окисляется, сгорает. Диффузия цинка из пластинки через пленку окисла к ее поверхности и сгорание на ней происходят потому, что это термодинамически выгодно, так как в конечном счете сопровождается выделением энергии. Цинк — горючее, стремящееся к кислороду. Этот процесс должен приводить вот к каким следствиям: в цинке возникают избыточные вакансии, по-

глощаемые дислокационными кольцами; кольца расширяются и «съедают» атомные плоскости, цинковая пластинка утоняется, а толщина пленки окислов на ней растёт.

В процессе окисления пленка на поверхности цинкового кристалла представляет собой раствор атомов цинка в его окисле. В этом растворе атомы цинка диффундируют по междоузлиям в решетке.

Основываясь на цепи приведенных догадок и рассуждений, т. е. считая, что действительно происходит процесс горения цинка, причем скорость горения ограничивается диффузией цинка через пленку окисла, можно сделать некоторые предсказания, которые должны подтвердиться экспериментально.

Первое предсказание: если прекратить процесс окисления, то исчезнет причина, заставляющая атомы цинка диффундировать из пластинки; атомы цинка на поверхности не будут окисляться, поэтому нет нужды в подходе к ней очередных атомов; новые вакансии при этом не будут появляться, и дислокационные кольца постепенно вследствие своего естественного стремления исчезнут. Был поставлен такой опыт. Цинковая пластинка после очистки поверхности помещалась в жидкую среду, нейтральную по отношению к цинку, в которой он не окисляется. После длительной выдержки кольца, которые были в пластинке до ее погружения в жидкую среду, исчезли.

Второе предсказание: если цинковую пластинку поместить в среду, где она активно окисляется, процесс рождения вакансий и роста колец должен ускориться. Был поставлен такой опыт. Пластинку, которая после длительного пребывания в нейтральной среде освободилась от колец, помещали в жидкую среду, окисляющую цинк. Со временем в пластинке возникло множество дислокационных колец.

Третье предсказание: если поместить тонкую пластинку в активно окислительную среду, она должна полностью стореть, и при этом вследствие диффузионного разбора атомных плоскостей в цинке пленки окислов, которые растут на противоположных поверхностях пластинки, должны сомкнуться. Был поставлен такой опыт. Пластинка цинка нагревалась до высокой температуры. После длительной выдержки цинк исчез, а пленки окисла сомкнулись. Об этом можно было судить по структурным снимкам, полученным в электронном микроскопе.

Пожалуй, трех предсказаний, подтвержденных тремя контрольными опытами, достаточно, чтобы убедиться в разумности представления о том, что дислокационные кольца в монокристалльной пластинке цинка появляются вследствие его диффузионного горения.

Из рассказанного о дислокационных кольцах, диффузии цинка сквозь пленку окисла и его диффузионном горении можно сделать несколько неожиданное заключение: окисление металла, когда его атомы движутся навстречу кислороду через пленку окисла, сопровождается эффектом Киркендалла. Ведь что происходит? Избыточные вакансии, возникающие в процессе диффузии, поглощаются дислокациями. Кристаллографические плоскости при этом поатомно разбираются, а меченые плоскости, роль которых при окислении могут играть границы металл — пленка окислов, движутся, сближаясь. А это и есть эффект Киркендалла.

ВЛИЯНИЕ НА ДИФФУЗИЮ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Электронный ветер

Именно *ветер*, подобный ветру в атмосфере, который дует и иногда сдувает препятствия на своем пути. Обычный ветер возникает из-за разности давлений воздуха; массы воздуха движутся туда, где давление меньше. Электронный ветер возникает в металле, к которому приложена постоянная разность потенциалов. При этом возникает поток электронов, движущихся в том направлении, где потенциал ниже. Когда говорят об электронном ветре, имеют в виду именно этот электронный поток.

Аналогия между воздушным и электронным ветрами кажется очень естественной. Она принесла много пользы при обсуждении особенностей диффузии в металлическом проводнике, через который течет постоянный ток.

А теперь о физике электронного ветра. Попробуем предсказать результат следующего опыта. Допустим, что в проволоке, изготовленной из металла, например из золота или меди, небольшой участок отмечен узким слоем радиоактивного изотопа вещества проволоки. Если эту проволоку отжигать при высокой температуре, а после отжига проследить за распределением изотопа, можно быть уверенным, что мы обнаружим симметричное «расползание» меченого слоя. «Расползание» потому, что происходит процесс самодиффузии, «симметрично» потому, что направление влево в этом опыте ничем не отличается от направления вправо. Если отжиг проводить, приложив к проволоке разность потенциалов, результат опыта будет иным. Видимо, «расползание» должно быть несимметричным, потому что приложенная разность потенциалов сделала правое и левое направления неравнозначными. Это общее соображение. А конкретно можно себе представить следующее изменение элементарного диффузионного акта в условиях, когда к металлическому образцу приложена разность потенциалов.

Так как атом металла, расположившись в узле решетки, отдает один электрон в «коллективное пользование» — в так называемый электронный газ, он оказывается ионом с единичным положительным зарядом. В тот момент, когда ион, получив нужную порцию энергии, возбудился и готов совершить элементарный скачок, внешнее поле, действуя на него определенной силой, как бы подсказывает преимущественное направление перемещения — по полю. Именно так и происходит в ионных кристаллах. Пытаясь представить себе результат опыта, мы пришли к заключению: положительно заряженный ион металла будет преимущественно перемещаться по направлению к катоду, и, следовательно, меченый слой будет асимметричным, смещенным по направлению к катоду. В действительности очень часто все происходит наоборот: меченый слой, становясь асимметричным, смещается по направлению к аноду. Металлический ион, положительный заряд которого вне сомнений, движется к аноду, т. е. не вдоль, а против поля. Подчиняясь известным законам физики, он, разумеется, должен был бы двигаться к катоду, но в тот момент, когда внешнее электрическое поле подсказывает ему именно это направление, поток электронов (электронный ветер) «сдувает» его в противоположном направлении. Внешнее поле движет электроны по направлению к аноду, сообщая им импульс, а они, в свою очередь, сталкиваясь с ионами, которые в диффузионном акте выскочили из узла решетки, увлекают их за собой, т. е. к аноду.

Обсуждая степень асимметрии в распределении меченых атомов, можно вычислить эффективную силу, которую испытывает на себе ион со стороны электронного ветра. Зная эту силу и поделив ее на напряженность поля, можно вычислить величину эффективного заряда, который следует приписать диффундирующему иону. Оказалось, что атому золота при температуре 750°C следует приписать заряд в единицах заряда электрона не $+1$, а около -10 ! Это значит, что сила ветра в десять раз превосходит силу поля, непосредственно действующего на ион. В данном случае носители вещества не оказываются носителями заряда. Их истинный заряд себя практически не проявляет.

Думаю, что и без дополнительных разъяснений понятно, что все сказанное о судьбе слоя меченых атомов справедливо также применительно и к случаю, если бы этот слой состоял из атомов иного сорта, и, таким образом, в описан-

ном опыте мы наблюдали бы не самодиффузию, а взаимную диффузию. Очевидно, электронный ветер проявил бы себя и в случае, если бы проволока была приготовлена не из чистого металла, а из сплава, где некоторые «основные» атомы замещены атомами другого сорта. Могло бы оказаться, что атомы разных сортов испытывали бы со стороны «ветра» действие различных по величине сил. В этом нет ничего удивительного: лодка с широко расставленным парусом подвержена действию ветра в большей степени, чем лодка, на которой парус не раскрыт.

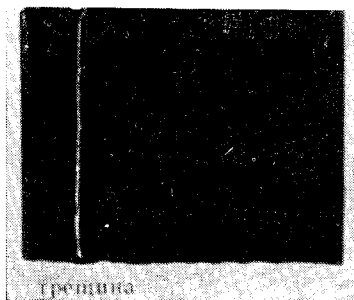
Подытожим сказанное. Под влиянием электронного ветра диффузионное перемещение атомов в металле становится направленным. Это значит, что электронный ветер должен приводить к переносу массы. Здесь, пожалуй, следует количественно представить условия опыта, в котором обнаруживается перенос вещества под действием электронного ветра.

Вот некоторые цифры, характеризующие опыты по электропереносу в металлах. Они заимствованы из исследования, в котором изучалось влияние электрического тела на самодиффузию серебра при температуре 800°C . Плотность тока, текущего через образец, 200 а/мм^2 ; скорость с которой двигались атомы серебра к аноду, 1 мк/час ; перенос одного атома серебра к аноду сопровождался прохождением через образец 10^{10} электронов. Цифры 1 атом и 10^{10} электронов характеризуют, разумеется, не силу электронного ветра (о ней речь была ранее), а соотношение между подвижностью электронов и атомов, которые перемещаются диффузионно.

Можно попытаться обнаружить действие ветра, не прибегая к помощи меченых атомов, а используя приемы, которые перенос массы делают очевидным. Об одном из таких приемов необходимо рассказать.

Перенос массы к аноду означает следующее. Вблизи катода, откуда атомы уходят, атомные плоскости должны разбираться, исчезать и образовываться, «встраиваться» в решетку вблизи анода. О том, как этот процесс «разборки — сборки» атомных плоскостей происходит и какова в нем роль дислокаций, уже говорилось ранее, при обсуждении закономерностей взаимной диффузии. Сделать этот процесс, или, точнее говоря, его следствия, зримыми можно с помощью очень остроумного приема. Идея проста. На полированную поверхность образца напыляется равномерный

Рис. 57. Растрескивание тонкого слоя сажи на поверхности образца под влиянием электронного ветра. Увеличение 200.



тонкий слой сажи. После отжига оказывается, что вблизи анода, где формировались новые атомные плоскости, образец расширился и в слое сажи появилась отчетливо видимая трещина. Несколько курьезно об этом можно сказать так: дует электронный ветер и вынуждает лопаться тонкий поверхностный слой сажи (рис. 57).

Есть еще много и других приемов, позволяющих убедиться в реальности переноса массы под влиянием электронного ветра. Но о них, пожалуй, уже можно и не рассказывать.

Носители вещества и заряда

О том, что «атомы пустоты», двигаясь, способствуют перемещению реальных атомов и, таким образом, как бы являются носителем вещества, в разных местах книги уже говорилось. Говорилось и о том, что в ионных кристаллах «атомы пустоты» несут на себе электрический заряд. Пожалуй, этими двумя фразами исчерпывается содержание настоящего очерка: в ионных кристаллах вакансии одновременно переносят и вещество, и заряд. Имеет смысл рассказать о следствиях этой особенности вакансий в ионных кристаллах.

Об одном из следствий удобно рассказать на примере опытов, которые проводились со множеством различных ионных кристаллов. Если действительно в ионном кристалле элементарное смещение вакансии одновременно означает и перемещение вещества иона, и перемещение заряда, то, видимо, коэффициент диффузии можно опреде-

лить либо непосредственно в диффузионном опыте, где используется техника меченых атомов, либо в опыте, где измеряется количество электричества, прошедшего через кристалл в цепи постоянного тока. Величина коэффициента диффузии во втором опыте получается не непосредственно, ее надо вычислить из данных о величине электропроводности. Для нас важно, однако, не как это сделать, а понимание того, что сделать это можно. А это, я надеюсь, мы понимаем: залог такой возможности в том, что смещающаяся вакансия одновременно носитель и вещества, и заряда. Одна важная подробность. Для того чтобы такое вычисление было выполнено наиболее просто, следует экспериментировать с кристаллом, в котором ионы различных знаков перемещаются с существенно различными скоростями; лучше, если один из них практически вообще покоится. Если ионы различных знаков движутся с близкими скоростями, два встречных потока заряда будут вычитаться и мы измерим не ток, обусловленный диффузией интересующих нас ионов, а существенно меньшую величину. Есть много кристаллов, в которых подвижности ионов очень отличаются. Например, в хорошо знакомом нам кристалле каменной соли при не очень высоких температурах ион хлора практически неподвижен. Оказывается, что величина коэффициента диффузии натрия, вычисленного по данным об электропроводности кристалла, с большой степенью точности совпадает с величиной, которая следует из собственно диффузионных опытов.

В научной литературе связь между электропроводностью ионного кристалла и его диффузионными характеристиками обобщена в так называемом законе Нернста — Эйнштейна. Этот закон, утверждающий, что коэффициент электропроводности пропорционален коэффициенту диффузии, с успехом используется в двух случаях: когда эксперимент его подтверждает и когда эксперимент ему резко противоречит. Второй случай представляет не меньший интерес, чем первый. Невыполнимость закона Нернста — Эйнштейна — верный признак того, что либо в кристалле появились носители заряда, не переносящие массу, либо носители массы, не переносящие заряд. Примером первых могут быть просто свободные электроны, которые появляются в ионном кристалле при высокой температуре. Их мало, это те электроны, что случайно оторвались от ионов и временно оказались свободными. Они переносят электри-

чество, но не переносят массу. Здесь необходимо уточнить: «не переносят массу» — это значит массу ионов, которые способны диффундировать в кристалле.

Носителей массы, не переносящих заряд, я только назову. Это нейтральные комплексы, состоящие из двухвалентного примесного иона и вакансии. Подробно о них рассказано в очерке «Ион, диффундирующий с собственной вакансией».

Теперь о втором следствии. Пропорциональность коэффициента электропроводности коэффициенту диффузии означает, что с повышением температуры электропроводность ионных кристаллов должна возрасти так же, как возрастает коэффициент диффузии. Именно в этом причина того, что в отличие от металлов, которые при высокой температуре проводят электрический ток хуже, чем при низкой, электропроводность ионных кристаллов с температурой растет.

Заряженная пора

Никаких новых идей тут нет. О заряженной поре мы уже упоминали. Здесь лишь конкретный пример. Но он стоит специального рассказа.

В ионном кристалле появилась пора — и кристалл будет от нее избавляться. Все как и в металлическом кристалле: с поверхности поры испаряются вакансии, диффузионно перемещаются по направлению от поры, а к ней движутся атомы. Но в случае ионного кристалла и вакансий два сорта — анионные и катионные, и ионов два сорта — анионы и катионы. В каждой из подрешеток — анионной и катионной — имеется два встречных потока: два ионных и два вакансионных — всего четыре. Поскольку один из сортов ионов, чаще всего катион, движется быстрее, вблизи поры будут накапливаться ионы одного знака, и пора обретет заряд. Все, что ранее говорилось на основании аналогии между обогащением некоторой области одним из компонентов сплава и высотой насыщающейся горки, справедливо и здесь. Пора приобретает определенный заряд, который будет мешать дельнейшему притоку быстрых ионов и уравнивает их поток с потоком ионов, которые движутся медленнее. Итак, залечиваясь, пора приобретает заряд. Вблизи ее поверхности происходит «диффузионная

сегрегация заряда» вследствие диффузионной сегрегации их носителей — ионов.

Теперь, видимо, следует подумать над тем, как этот заряд обнаружить. Можно бы коснуться поверхности поры микрощупом, подключенным к электрометру. Но так, кажется, еще никто не поступал. А вот другой прием испытан: если действительно пора в ионном кристалле заряжена, то во внешнем электрическом поле она, как всякий заряженный шарик, должна двигаться. И движется! Следовательно, пора заряжена.

Диффузия под давлением

Немного надобно ученой мудрости, чтобы, исходя из житейских «общих соображений», предсказать существование зависимости коэффициента диффузии в кристалле от давления всестороннего сжатия, приложенного к нему извне. Скажем, утверждать, что, влияя на состояние кристалла, давление наряду с прочими характеристиками решетки должно повлиять и на подвижность атомов в ней, т. е. на коэффициент диффузии. Но это, пожалуй, и все, что можно извлечь из соображений такого рода. А вот «общие соображения», основанные на физических законах, позволяют утверждать нечто существенно большее. Они дают возможность определить, будет давление уменьшать или увеличивать коэффициент диффузии и при какой величине давление себя проявит заметным образом.

Воспользуемся такими соображениями, прочно держась за физические законы и принципы. С одним из этих принципов мы уже встречались в начале книги, в очерке «Мера необходимого беспорядка». Напомним этот принцип: под влиянием внешнего воздействия в любой системе, в том числе и в кристалле, начинают происходить такие процессы, которые эти воздействия ослабляют. Кристалл как бы приспособливается к внешним воздействиям.

В нашем случае внешним воздействием является давление, которое, естественно, вынуждает кристалл сжаться. И если очередной акт диффузии связан с некоторым расширением кристалла, то давление будет препятствовать этому акту. А если диффузионный скачок сопровождается сжатием кристалла, давление будет способствовать осуществлению скачка.

Изложенные соображения относятся к категории «общих». А теперь конкретно и сначала на простом примере самодиффузии, которая осуществляется с помощью вакансионного механизма. В этом процессе происходит увеличение объема ΔV в той части кристалла, где совершается элементарный диффузионный акт. Величина ΔV состоит из двух слагаемых. Одно из них — объем родившейся вакансии V_v , второе — мы обозначим его ΔV_a — возникает в связи с тем, что в момент, когда атом прыгает в соседнюю вакансию, атомы ближайшего окружения должны немного раздвинуться, давая возможность пытающемуся прыгнуть осуществить свое намерение. Быть может, об этом событии лучше рассказывать как об акте агрессии со стороны атома прыгающего; он как бы расталкивает соседей, совершая скачок.

Оба слагаемых, определяющих ΔV , положительны, и, следовательно, давление должно препятствовать самодиффузии. К этому выводу можно было прийти, воспользовавшись соображениями и формулами из очерка «Мера необходимого беспорядка». Там было рассказано, что под давлением в кристалле, которому надлежит сжаться, концентрация вакансий уменьшается, а это означает, что в кристалле уменьшаются транспортные возможности, а с ними и коэффициенты диффузии.

Мысль о том, что для диффузии нужна пустота, как бы исподволь приводит к заключению, что давление всегда должно тормозить диффузию. К заключениям, родившимся «исподволь», надо относиться с осторожностью: они менее надежны, чем рожденные формальной логикой. И в данном случае такое заключение было бы не только преждевременным, но и просто ошибочным. Давление может и ускорить диффузию, увеличив коэффициент диффузии во много раз. Произойти это может при следующих условиях. Представим себе, что происходит процесс взаимной диффузии в образце «бутербродного» типа, составленном из кристаллов A и B , которые находятся в тесном контакте. В этом случае чужеродные атомы, проникая в кристалл, образуют в нем или раствор, или какие-нибудь химические соединения. Во многих реальных системах взаимодействие между атомами разных сортов приводит к тому, что объем, приходящийся на два разноименных атома, оказывается меньшим, чем объем, приходящийся в кристалле на два одноименных атома. Это значит, что диффузионное

проникновение чужеродных атомов в кристалл будет сопровождаться некоторым уменьшением объема, которое в расчете на один атом мы будем обозначать $\Delta V_{вз}$. Индекс «вз» указывает, что речь идет об изменении объема вследствие взаимодействия чужеродных атомов. При самодиффузии $\Delta V_{вз} = 0$, а при взаимной диффузии, как уже упоминалось, оно может быть отрицательным. Если окажется, что, будучи отрицательным, оно по абсолютной величине превосходит сумму $V_b + \Delta V_a$, то полное изменение объема, сопутствующее элементарному скачку, будет отрицательным. А это и означает, что в этом случае давление, провоцируя процессы, которые приводят к сжатию, будет ускорять диффузию. Такое заключение несколько не противоречит привычному нам утверждению, что для диффузии нужна пустота. В элементарном акте диффундирующий атом, разумеется, пользуется пустотой, однако при этом, способствуя образованию разноименных соседств, он обуславливает уменьшение объема больше, чем объем той пустоты, которой он воспользовался, перескакивая в соседнюю вакансию.

Прежде чем говорить об экспериментах, опять обратимся к «общим соображениям», чтобы оценить величину давления, которое заметным образом может повлиять на диффузионный процесс. Будем считать, что «заметным образом» значит изменить коэффициент диффузии в 2—3 раза. Для этого надо, чтобы давление, приложенное к кристаллу, было приблизительно таким же, как то, которое развивается при диффузионном скачке.

Как известно, давление есть отношение «характерной энергии» к «характерному объему». В законе Бойля — Мариотта, который изучают в школьном курсе физики, «характерными» являются энергия газа и объем сосуда, в котором газ заключен, а в нашем случае — энергия, необходимая для диффузионного акта, и изменение объема, которое этот акт сопровождает. Энергия, необходимая для совершения диффузионного акта, является попросту энергией активации. Для металлов $\theta \approx 10^{-12} - 10^{-13}$ эрг/част, а изменение объема, сопутствующее диффузии, близко к объему, приходящемуся на один атом, т. е. $\Delta V \approx 10^{-23}$ см³. Таким образом, интересующее нас давление $P \approx \theta / \Delta V \approx \approx 10^{11} - 10^{10}$ дин/см² $\approx 10^5 - 10^4$ атм. Приведенная оценка P показывает, что заметное влияние давления на коэффициент диффузии можно ожидать при давлениях около

десятков тысяч атмосфер. Именно при таких давлениях обычно и изучается влияние всестороннего сжатия на диффузию.

Из огромного количества выполненных экспериментов опишем результаты лишь двух. В одном из них велось наблюдение за самодиффузией изотопов свинца в свинцовый кристалл. Результаты этого опыта оказались в полном соответствии с качественным предсказанием и с приведенной оценкой давления: в области давлений порядка десятков тысяч атмосфер коэффициент диффузии с ростом давления уменьшался. В другом опыте исследовалась диффузия кремния в никель. Экспериментаторы, ставившие этот опыт, ожидали, что давление будет ускорять диффузионное проникновение кремния в никель, так как образующиеся при этом соединения имеют удельный объем меньший, чем объем никеля. Выбирая систему, экспериментаторы не ошиблись: с ростом давления атомы кремния охотнее перемещались в никеле.

Для придания рассказу достоверности можно было бы поместить графики зависимости коэффициентов диффузии от давления, построенные на основании результатов двух описанных опытов. Они убедительны. Не помещаю их потому, что считаю: в популярной книге не должно быть кривых с экспериментальными точками. Они для специальных книг.

Диффузия под влиянием разности температур

Подумаем над тем, что должно происходить в кристаллической пластинке, противоположные торцы которой поддерживаются при различных температурах. Допустим, правый погорячее, левый похолоднее. Для начала не будем пытаться представить себе конкретный механизм происходящего и будем лишь утверждать, что должны происходить все те процессы, которые способствуют переносу тепла справа налево. Во-первых, будет происходить обычная, так называемая решеточная теплопроводность. Она, говоря упрощенно, заключается в том, что по кристаллической решетке распространяется волна колебаний от горячего к холодному. Во-вторых, если пластинка изготовлена из металла, то в передаче тепла примут участие и элект-

роны. Нагревшись вблизи горячего торца, они, свободно двигаясь, понесут это тепло к более холодному, по дороге где-то отдав его решетке. Это так называемая электронная теплопроводность. Кроме двух названных кристалл обладает еще одной транспортной возможностью — процессом диффузии, и, следовательно, «общие соображения» подсказывают, что, в-третьих, может иметь место и диффузионная теплопроводность.

Оставив общие соображения, поговорим о диффузионной теплопроводности более подробно. Вначале возникает подсказываемое интуицией желание представить процесс элементарно просто. «Горячие» атомы из нагретой области диффундируют в более холодную и там отдают свою энергию. Такой процесс, однако, сразу же вызывает серьезные возражения в случае, если диффузия происходит по вакансионному механизму, когда поток атомов с необходимостью предполагает поток вакансий в противоположном направлении. Дело в том, что при заданном распределении температуры в кристаллической пластинке устанавливается определенное распределение концентрации вакансий: в каждом сечении пластинки имеется вполне определенная их концентрация, соответствующая вполне определенной температуре. В плоскостях двух соседних сечений концентрации вакансий различны, но и в одной, и в другой плоскости они равновесны; следовательно, нет никакого стимула для направленного перемещения вакансий. Точнее, нет не только стимула, а просто нет «права» для такого перемещения. А если вакансии не могут создавать направленный поток, то не может быть и направленного перемещения атомов. Ситуация изменяется, если вспомнить, что в реальном кристалле имеется множество источников и стоков вакансий. Это дает вакансиям право перемещаться с тем, однако, условием, что источники будут рождать недостающие вакансии там, откуда они уходят, а стоки поглощать там, где они оказались в избытке. Наличие источников и стоков дает возможность вакансиям участвовать в направленном потоке без существенного изменения их равновесного распределения вдоль образца.

Итак, диффузионная теплопроводность становится принципиально возможной. Усомниться, однако, нужно в сделанном предположении, что «горячие» атомы обязательно будут двигаться по направлению к более холодному концу. Так случилось бы, если бы единственными пере-

носчиками тепла были атомы. В действительности же надо учитывать, что и вакансии переносят тепло, а поскольку они движутся в направлении противоположном, то совсем не очевидно, что диффузионный поток атомов и поток тепла будут направлены одинаково, т. е. от горячего торца.

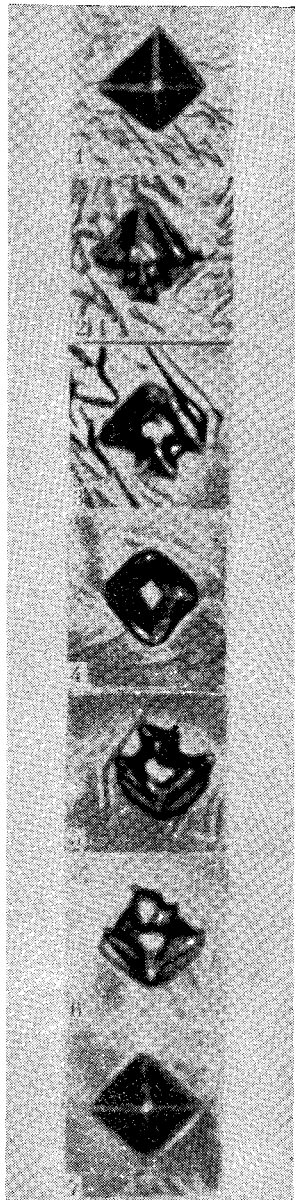
Здесь, видимо, надо помочь интуиции смириться с утверждением, что вакансии переносят тепло. Разумеется, тепло переносит не собственно вакансии, а те атомы, которые составляют ее непосредственное окружение. Энергия, связанная с ними в участках кристалла, которые находятся при различных температурах, различна. Именно это и надо иметь в виду, говоря о переносе вакансий тепла при ее перемещении между точками с различной температурой.

Все то, о чем рассказано выше, теоретики исследовали с помощью математических методов и символов и пришли к заключению, что теплота, переносимая в элементарном диффузионном акте, $\theta^* = \theta_0 - \theta_v$, где θ_0 — теплота образования вакансии; θ_v — энергия, необходимая для ее перемещения на одну атомную позицию. Эти величины нам ранее уже встречались в очерке «Коэффициент диффузии».

В различных кристаллах величина θ^* может иметь различный знак, а это означает, что направление потока атомов под влиянием разности температуры может быть различным: и от горячего, и от холодного торцов, а поток тепла всегда будет направлен от горячего торца.

Теперь об экспериментах. Экспериментально с помощью калориметра измерить количество тепла, переносимого диффузионным потоком на фоне решеточной и электронной теплопроводностей, чрезвычайно трудно, так как диффузионный вклад исчезающе мал по сравнению, например, с решеточным. Он может быть и нулевым при $\theta_0 = \theta_v$. И все же диффузионный поток, который поддерживается разностью температур, экспериментально обнаружить можно, и не одним способом.

Расскажу о двух опытах, в которых интересующий нас диффузионный поток себя отчетливо обнаруживает. Первый опыт и по замыслу, и по существу очень подобен опыту, в котором был обнаружен эффект Киркендалла. Так как наличие направленного потока вакансий с необходимостью связано с их рождением источниками и поглощением стоками, в частности дислокациями, то в той



области кристалла, куда вакансии направлены, будет происходить разбор атомных плоскостей, а там, где они рождаются, атомные плоскости будут создаваться. Если какие-то из близко расположенных плоскостей мы отметим инертными метками, то обнаружим, что со временем расстояние между метками будет изменяться. Экспериментаторы этот эффект отчетливо наблюдали. В опытах с золотом в холодной части образца метки удалялись, а в опытах с медью сближались. Нам понятны оба результата.

Второй опыт был задуман и поставлен немного иначе. Экспериментировали с тонкой и длинной вольфрамовой пластинкой на поверхности которой вдоль ее длины было поставлено множество уколов алмазной пирамидкой. Причем так, что диагонали отпечатков ориентировались вдоль длины пластинки. Через пластинку пропускался электрический ток, который нагревал ее до температуры свыше 2000°C . Токоподводящие контакты были массивными, они вводили от пластинки тепло, и вследствие этого ее края были холоднее, чем центральная часть. Попросту говоря, вдоль пластин-

Рис. 58. Изменение формы следов укола иглой на поверхности вольфрама под влиянием разности температур. Увеличение 200. 4 — середина образца, наиболее горячее место.

ки устанавливалась и поддерживалась непостоянная температура, которая была распределена симметрично относительно ее центра. После длительного отжига обнаружилось, что укол, расположенный в центре пластинки, где температура практически постоянна, свою форму почти не изменил. Те же следы уколов, которые расположены слева и справа от центра, деформировались, при этом «заплыла» та область следа укола, которая обращена к более горячей части пластинки (рис. 58). Это указывает на то, что имел место поток атомов под влиянием разности температур, направленный в холодную зону: двигаясь в холодную зону, атомы будут наталкиваться на след от укола с его горячей стороны и оседать на ней.

ДИФФУЗИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ В КРИСТАЛЛЕ

Шарик в воде

Падение металлического шарика или всплывание деревянного шарика в воде не вызывает удивления. Здесь все ясно: вес металлического шарика превосходит выталкивающую силу Архимеда, поэтому шарик тонет, а деревянный шарик всплывает, потому что выталкивающая сила превосходит его вес, или в общем случае: когда к инородному включению в жидкости приложена сила, включение движется в направлении приложенной силы. Происходит это следующим образом: от лобовой к тыльной части движущегося включения *перетекает* вода. Уходя из лобовой части, вода как бы освобождает место для движущегося включения и, перетекая к его тыльной части, заполняет освободившееся там пространство.

Все рассказанное о движении включения в жидкости можно повторить и применительно к любой другой среде, в частности и к кристаллической. Разве что может потерять смысл слово «перетекает», которое точно передает события в жидкости и нуждается в дополнительном толковании, если речь идет о кристаллической среде.

Ниже рассказывается о движении включений в кристаллах и о физическом смысле тех процессов, которые в случае жидкой среды хорошо описываются словом «перетекает».

Обсуждение опыта, который не был поставлен

Поставим мысленно опыт, который при всей его кажущейся простоте реально поставить непросто. Предположим, что мы располагаем кристаллической пластинкой, в объеме которой имеется одна пора. Пора заполнена газом, так что ее объем не может уменьшаться. Поме-

стим пластинку на горизонтальный столик, на пластинку положим гладкую плиту, а на плиту поставим гири так, чтобы нагрузка на пластинку возрастала по мере удаления от одного из ее концов (рис. 59). Затем поместим все это устройство в печь, нагреем до высокой температуры и будем наблюдать за поведением поры. Если кристалл прозрачный, следить за порой можно с помощью обычного микроскопа, а если металлический — можно образец просвечивать рентгеновскими лучами и следить не непосредственно за порой, а за ее тенью на

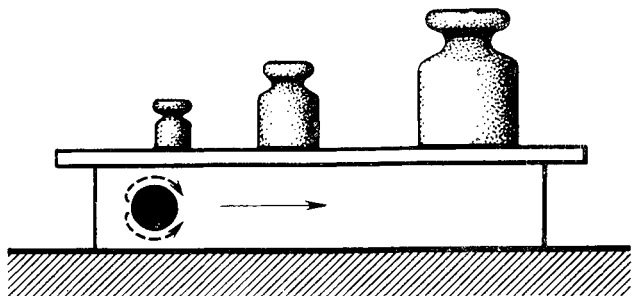


Рис. 59. Перемещение поры в сторону более нагруженного конца пластинки. Маленькими стрелками указаны потоки вакансий.

экране. Длительное наблюдение убедило бы нас, что пора движется в сторону того конца пластинки, который больше нагружен.

По аналогии с тем, что происходит в жидкости, результат опыта можно объяснить так: вещество кристалла «перетекает» от лобовой к тыльной части поры, и это приводит к ее смещению.

Расшифруем слово «перетекает», постараемся вложить в него физическое содержание. Так как пора находится в кристалле, вдоль которого напряжения монотонно изменяются, сжимающие напряжения на тыльной и лобовой частях поры различны — больше на лобовой и меньше на тыльной. Различным значениям сжимающих напряжений соответствуют различные значения концентрации вакантных узлов решетки. У лобовой части концентрация вакансий меньше, чем у тыльной. Далее

как обычно. Есть разность концентраций вакансий, следовательно, есть их направленный поток от тыльной части к лобовой. Направленный поток пустоты и означает движение поры. Таким образом, «перетекает» — это значит, что вещество кристалла диффузионно перемещается от лобовой к тыльной части поры, т. е. противоположно направлению потока вакансий.

Очевидно, надо объяснить, почему такой простой опыт не был поставлен. Оказывается, если проводить опыт при температуре, близкой к температуре плавления, когда диффузионная подвижность атомов максимальна, и экспериментировать с порой, радиус которой равен 1 мк, то для того, чтобы пора двигалась со скоростью 10 Å/сек, нужно так расположить грузы на верхней плите, чтобы на длине в 1 см давление изменялось на 10 000 атм. Эта цифра не означает, что вообще ни при каких обстоятельствах пора в кристалле не может двигаться. Она означает, что так прямолинейно опыт ставить не следует. О нем стоило рассказать лишь для того, чтобы придать конкретное физическое содержание слову «перетекает».

Если бы опыт все же был поставлен, мы наблюдали бы некоторые любопытные подробности явления. Например, оказалось бы, что поры, размеры которых меньше некоторого граничного, перемещались бы с помощью механизма поверхностной диффузии, когда перенос вещества в основном осуществляется вследствие диффузии по поверхности поры. А поры, линейный размер которых существенно превосходит граничный, перемещались бы вследствие «перетекания» вещества с помощью механизма объемной диффузии. В этом мы убедились бы по следующим признакам.

Если движение поры осуществляется с помощью механизма поверхностной диффузии, скорость ее движения должна была бы зависеть от радиуса по закону $v \sim 1/R$. Очень легко понять происхождение этого закона. Так как вещество переносится в тонком слое, ширина которого δ не зависит от радиуса поры, количество вещества, перенесенного с помощью механизма поверхностной диффузии, на единицу площади сечения поры будет пропорционально отношению площади, через которую проходит поток к площади сечения поры, т. е.

$$\frac{2\pi R\delta}{\pi R^2} \sim \frac{1}{R}.$$

Это и означает, что чем больше радиус поры, тем меньше количество вещества, переносимое от лобовой к тыльной части поры, в расчете на единицу его площади. Следовательно, тем меньшая скорость ее движения.

Для крупных пор роль поверхностной диффузии не существенна, перенос вещества происходит в основном с помощью механизма объемной диффузии. В этом случае, как ни кажется это удивительным, поры независимо от их размера движутся с одинаковой скоростью. Таким образом, когда движение поры определяется механизмом поверхностной диффузии, $v \sim 1/R$, а когда механизмом объемной диффузии, v от R не зависит. «Граничный» размер, поры $R_{гр}$ легко оценить, если определить его как размер, при котором вклады механизмов объемной и поверхностной диффузий в движении поры одинаковы.

Оказывается,

$$R_{гр} \simeq \delta \frac{D_s}{D_0}.$$

Так как величина $\delta \simeq 10^{-7}$ см, а отношение коэффициентов поверхностной и объемной диффузий $\simeq 10^4$, то $R_{гр} \simeq 10^{-3}$ см.

Непоставленный опыт мы обсудили. Теперь поговорим об опытах поставленных.

Пора в роли тормоза движущейся границы

В поликристаллических телах, т. е. телах, состоящих из множества различно ориентированных кристалликов-зерен, может происходить процесс увеличения объема некоторых кристалликов за счет их ближайших соседей. Этот процесс называется рекристаллизацией и сопровождается движением границ — укрупнение одних кристалликов за счет других при неподвижных границах немислимо. Зримой аналогией того, что происходит в кристаллическом теле при рекристаллизации, является укрупнение ячеек пивной и мыльной пены. В поликристаллах границы, а в мыльной пене пленки перемещаются, стремясь уменьшить свою поверхность и связанную с ней поверхностную энергию. Оказывается, однако, что

в реальных поликристаллических телах не всегда движение границы может происходить беспрепятственно. Перемещаясь, она может столкнуться со стопорами, которые препятствуют ее движению. Может оказаться, что эти стопоры граница не может ни обойти, ни отбросить и вынуждена волочить их за собой.

В вынужденном родстве со стопорами граница будет двигаться со скоростью, которая зависит не только от свойств границы и приложенной к ней силы, но и от подвижности стопоров.

Если веревка движется по гладкой поверхности земли и встречает на своем пути вбитые колышки, скорость движения веревки будет зависеть и от скорости, с которой колышки могут бороздить землю. Разумеется, эта скорость зависит и от силы, приложенной к колышкам со стороны веревки.

В реальном кристаллическом теле очень часто оказывается, что роль стопоров движущейся границы играют поры.

Почему пора — пустота! — может оказаться в роли тормоза границы? Как, соединившись с порой, граница может увлекать ее за собой?

Движущейся границе выгодно «связаться» с порой, ибо при этом в поре как бы пропадает часть границы, и, значит, энергия границ немного уменьшается. То же другими словами: когда граница столкнется с порой, площадь границы уменьшится на площадь сечения поры, а это, безусловно, выгодно. Пора потому и тормозит «связавшуюся» с ней границу, что для границы оторваться от поры значит увеличить свою поверхность, потерять тот выигрыш в энергии, который был получен при встрече с порой.

Соображения об энергии границы должны убеждать в том, что, вообще говоря, пора должна быть тормозом движущейся границы. Здесь следует рассказать, как пора выполняет эту задачу.

Когда речь шла о событиях вдоль линии пересечения границей поверхности кристаллического тела, мы убедились в том, что самопроизвольно должна образоваться канавка термического травления. Такая канавка должна, видимо, образоваться и вдоль линии пересечения поры границей. Это значит, что, попав на границу, пора должна немножко растянуться вдоль нее, как бы рас-

течься вдоль границы. Или по-иному, несколько необычно: пустота частично смачивает границу между зернами. Об изменении формы поры, расположенной на границе, здесь надо было рассказать в связи с тем, что угол при вершине поры существенно влияет на ее «тормозную способность». Граница, стремясь продолжать движение, будет отклоняться от оси поры, соединяющей ее вершины. Очевидно, право оторваться граница получит лишь после того, как отрыв не будет сопровождаться ее удлинением. Для этого границе нужно отклониться от на-

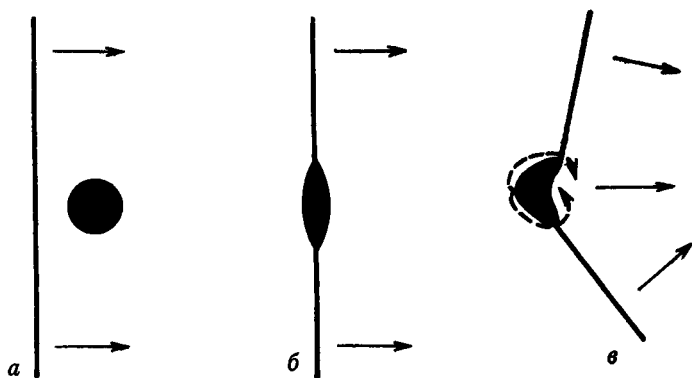


Рис. 60. Последовательные (а, б, в) этапы взаимодействия движущейся границы с порой.

равления оси поры на тем больший угол, чем остроконечнее вершина поры, а значит, остроконечная пора дольше тормозит, и может оказаться, что граница не найдет в себе сил повернуться на нужный угол и останется связанной с порой (рис. 60).

Итак, ясно, что пора может оказаться в роли тормоза. Теперь ответ на второй вопрос. Двигаться с границей пора сможет, изменив под влиянием движущейся границы свою форму. Прodelайте такой опыт. Положите на стол нитяную петлю в форме овала и в вершину овала проденьте две ниточки. Потяните за эти ниточки к себе так, чтобы петля поползла по столу. Вы убедитесь, что форма движущейся петли будет отличаться от формы покоящейся. Лобовая часть петли окажется менее вы-

пуклой или даже вогнутой, а тыльная часть — более выпуклой, чем была прежде. Этот простой опыт если не разъясняет, то, во всяком случае, делает приемлемым утверждение, что форма движущейся поры будет изменяться именно так, что кривизна лобовой части поверхности будет меньше, чем тыльной. А далее уже знакомый ход рассуждений. Разная кривизна поверхностей — значит, различные концентрации вакансий вблизи них; различные концентрации вакансий — значит, возникает их направленный поток от тыльной к лобовой части поры, а это и означает, что пора будет двигаться.

Весь рассказ можно было бы начать сначала, заменив слово «пора» словами «нерастворимое включение». И оно играло бы роль тормоза, диффузионно следовало бы за связанной с ним границей. Все как в случае полой поры, с тем, однако, не очень принципиальным отличием, что полая пора «заполнена пустотой», а нерастворимое включение — веществом включения. Можно было бы рассказать о некоторых особенностях, связанных с этим отличием, но они уже не столь интересны, как то, о чем рассказано. Рассказано главное — почему и как пора тормозит границу.

Электролиз в кристалле

Как происходит движение металлического вкрапления в ионном кристалле, вкрапления не любого металла, а металла катиона? Например, вкрапление натрия в монокристалле каменной соли (NaCl), вкрапление калия в монокристалле сильвина (KCl) или вкрапление лития во фтористом литии. Об этом удобно рассказать, начав с описания элементарного модельного опыта.

Представим себе гальваническую ванну с раствором медного купороса и двумя медными электродами, присоединенными к источнику постоянного тока. Если цепь замкнуть, пластина, присоединенная к положительному полюсу источника (анод), будет растворяться, и ушедшая с этой пластины медь будет переноситься электрическим полем к другой пластине (к катоду) и осаждаться на ней. Этот процесс идет тем быстрее, чем большее количество электричества в единицу времени проходит через гальваническую ванну. Усложним опыт. Между двумя плоски-

ми электродами, параллельно им, поместим медную пластинку. Перед погружением в электролит покроем эту пластинку до половины парафином. Если мы не станем включать источник тока, она будет просто висеть в электролите между электродами. Теперь включим ток. Через некоторое время окажется, что часть пластинки, не защищенная парафином, сместится относительно защищенной по направлению к анодной пластине. Та часть пластинки, которая была защищена парафином, в опыте играла подсобную роль — роль подвески, на ко-



Рис. 61. Изменение формы медной пластинки, частично покрытой парафином в гальванической ванне в процессе электролиза. Увеличение 2,5.

торой была укреплена незащищенная часть пластинки, и роль своеобразной «метки», которая фиксировала начальное положение этой части пластинки (рис. 61).

О результате этого опыта можно рассказать и по-иному. Незащищенная часть медной пластинки — это инородное включение в жидком электролите, в растворе медного купороса в воде. При прохождении тока через электролит это включение «движется». Последнее слово взято в кавычки в связи с тем, что собственно движения не происходит. Скажем, если бы мы прикрепили к торцу пластинки флажок, он был бы неподвижным. Видимое смещение незащищенной части пластинки относительно защищенной произошло из-за того, что атомы меди, движущиеся в жидком электролите от анода к катоду, встретив на своем пути незащищенную поверхность «нейтральной» пластинки, осаждались на ней, а к катодной пластине продолжали путь те атомы, которые уходили с противо-

положной стороны этой пластины. Все так же, как и в описанных предыдущих опытах: вещество оказывается перенесенным из тыльной в лобовую часть включения, и включение при этом перемещается.

Рассказать о том, как движется включение, например натрия в монокристалле каменной соли, в электрическом поле, теперь уже просто. Оно движется *подобно тому*, как и незащищенная часть пластинки меди в электролите медного купороса. Монокристалл каменной соли в этом случае играет роль твердого электролита. Ионы натрия под влиянием электрического поля перемещаются в нем направленно, подобно ионам меди в жидком электролите. Механизм этого перемещения чисто диффузионный. Извне приложенное поле делает элементарные скачки ионов натрия по полю и против поля неравновероятными, а это и означает направленность потоков иона натрия. «Подобно тому» означает не «точно так же». Дело в том, что в жидком электролите его химический состав вблизи включения при электролизе практически не изменяется. Это происходит потому, что подвижности ионов всех сортов близки и велики, и ионы успевают восстанавливать состав электролита, нарушаемый движением ионов в электрическом поле.

В твердом электролите дело обстоит сложнее. Скажем, в монокристалле NaCl подвижность ионов хлора существенно меньше подвижности иона натрия. Так как движение вкрапления натрия не должно сопровождаться изменением состава и структуры кристалла, очевидно, скорость вкрапления натрия будет зависеть от того, как скоро ионы хлора успеют восстанавливать вблизи вкрапления натрия соотношение между ионами натрия и хлора, нарушаемое электропереносом натрия.

Наблюдать движение вкраплений можно без особого труда, если, разумеется, есть кристалл с вкраплениями. Отчетливо это движение наблюдалось в опытах с монокристаллами фтористого лития. При температуре 750°C при напряженности электрического поля 100 в/см вкрапления лития размером $2\text{--}5\text{ мк}$ за часы смещались на расстояние, приблизительно равное их размеру. Величина и скорость этого смещения находятся в соответствии с диффузионной подвижностью ионов лития.

В описываемых опытах наблюдалось любопытное явление. В тех местах кристалла, где друг за другом распо-

лагалось два или несколько цилиндрических включений одинакового диаметра, но различных длин, так что ось цилиндров совпадала с направлением электрического поля, длинные включения двигались быстрее коротких, догоняли их, сливались с ними, а затем начинали двигаться еще быстрее. Физика явления тут ясна: включение движется тем быстрее, чем большее количество электричества через него протекает. Хорошо известно, что через цилиндрическое включение металла в диэлектрике, как говорят, при прочих равных условиях протекает тем больше электричества, чем большим является отношение длины включения к его диаметру.

Пора в электрическом поле

С порой в ионном кристалле, как нам уже известно, связан заряд. Если такой кристалл поместить в электрическом поле, то, видимо, пора должна начать двигаться: носитель заряда в электрическом поле испытывает на себе действие силы и, следовательно, должен двигаться! Пожалуй, специально об этом и говорить бы не стоило, если бы механизм движения поры в электрическом поле не отличался одной особенностью, заслуживающей специального внимания.

Итак, в ионном кристалле — сферическая пора, а кристалл — во внешнем электрическом поле. Очевидно, должно происходить следующее. Вблизи поры в объеме кристалла возникнут потоки объемной диффузии, а по ее поверхности — поверхностной диффузии ионов, образующих кристалл. Если бы действовал только один из механизмов диффузии, пора очень скоро перестала бы чувствовать внешнее поле и, следовательно, перестала бы двигаться. Действительно, благодаря этому единственному потоку произошло бы перераспределение зарядов. Та область вблизи поры, которая обращена к аноду, обогатилась бы отрицательными ионами, а противоположная часть — положительными ионами. Такое перераспределение заряда привело бы к возникновению поля, направленного противоположно тому, которое приложено извне. Напряженность этого поля со временем возрастает до тех пор, пока не станет равной по величине напряженности внешнего поля. Действуют, однако, оба механизма, причем

действуют взаимосогласованно и обеспечивают поре возможность двигаться.

Диффузионным механизмом по поверхности в противоположных направлениях перемещаются анионы и катионы, одни быстрее, другие медленнее. Это означает, что в пределах поры имеется перенос массы от ее лобовой к тыльной части. Такой процесс приводит к движению поры. Однако если бы происходила только поверхностная диффузия, очень скоро наступило бы вот что: на тыльной части поры скопились бы ионы, которые вдоль поверхности

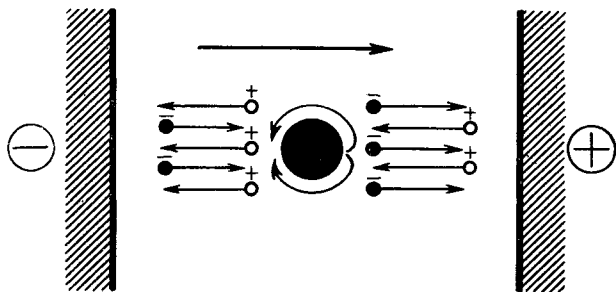


Рис. 62. Схема воздействия согласованных потоков объемной (—) и поверхностной (↷) диффузии на пору в ионном кристалле. Жирная стрелка — возможное направление движения поры.

диффундируют быстрее; процесс «запер» бы себя. Вот здесь на помощь приходит механизм объемной диффузии, который «рассасывает» скопления быстро движущихся ионов и, таким образом, «отпирает» механизм поверхностной диффузии, благодаря чему пора приобретает возможность двигаться далее. Каждый из механизмов порознь не может обеспечить поре возможность двигаться; необходимо их взаимосогласованное действие (рис. 62).

Зная о том, что движение поры определяется одновременным действием двух диффузионных механизмов, можно предсказать зависимость скорости движения поры от ее размера. Если узким звеном в самосогласованной работе двух механизмов является поверхностная диффузия, скорость движения поры будет тем большей, чем меньше ее радиус. Ранее мы уже обсуждали происхождение этого закона. Если же узким звеном является механизм объ-

емной диффузии, скорость движения поры от ее размера зависеть не должна.

Теперь об экспериментальных фактах. Их много, но расскажу лишь о некоторых. Ставился следующий опыт. В монокристалле лезвием бритвы создавалась трещина, которая затем залечивалась, для чего кристалл помещался в печь, и на плоскость, параллельную плоскости раскола, ставилась гирька. После отжига сплошность кристалла восстанавливалась не по всей плоскости раскола. Эта плоскость оказалась усеянной ограниченными порами

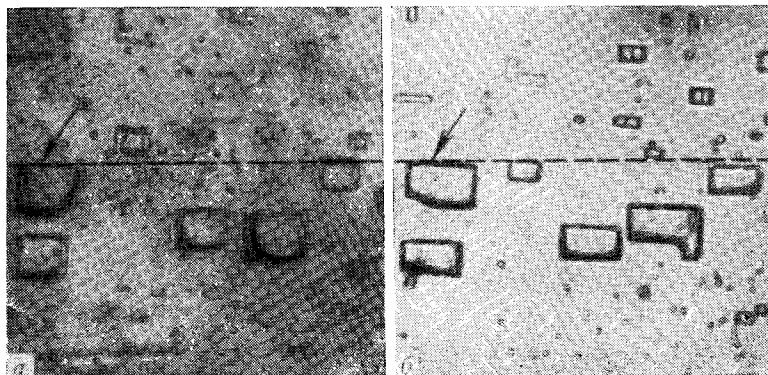


Рис. 63. Движение пор в монокристалле NaCl в электрическом поле: *a, б* — последовательные стадии процесса. Стрелками указана пора, которая условно считается неподвижной. Увеличение 300.

разных размеров. Так приготавливался образец. Затем образец располагался между электродами с определенной разностью потенциалов и нагревался до температуры, при которой диффузионная подвижность ионов достаточно велика, чтобы за не слишком большое время можно было заметить движение пор. Отжиг проводился при температуре 700°C (на 104°C ниже температуры плавления монокристалла NaCl), в электрическом поле $100\text{--}300\text{ в/см}$. В таких условиях поры за часы смещались на расстояние в десятки микрон (рис. 63). Такое расстояние в несколько раз превосходило размеры некоторых мелких пор, за которыми велось наблюдение. Это основной факт. Теперь некоторые детали. Оказалось, что поры размером в

несколько микрон двигались, подчиняясь закону $v \sim 1/R$, в чем экспериментаторы убедились, проведя точные измерения. Прямым следствием этого закона является процесс слияния пор: мелкие, быстро движущиеся поры догоняют крупные и сливаются с ними. Для того чтобы это движение отчетливо проиллюстрировать, две фотографии, снятые до (а) и после (б) отжига кристалла в электрическом поле, наклеены так, чтобы одна из пор, отмеченная стрелкой, на обеих фотографиях была бы расположена на одном уровне.

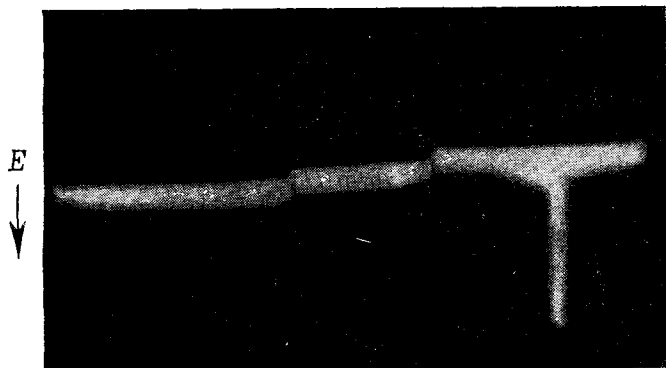


Рис. 64. «Хрупкое» разрушение иглоподобной поры в монокристалле фтористого лития в электрическом поле. Увеличение 250.

Еще один любопытный факт, свидетельствующий о том, что поры в электрическом поле движутся. В распоряжении экспериментаторов были монокристаллы фтористого лития с иглоподобными порами — «отрицательными усами». Концы некоторых из усов были чем-то случайно закреплены в кристалле. Усики при этом оказывались в положении планочки, лежащей на двух опорах. Если к такой планочке подвесить грузик, она прогнется. Именно это и происходит с иглоподобной порой, когда кристалл помещен во внешнее электрическое поле. Она бы рада двигаться, но стопоры, которыми закреплены концы, препятствуют ее движению как целого, и пора лишь изгибается. Игольчатая пора может изгибаться и по другой причине, оттого, что сила, действующая на

нее со стороны поля, может оказаться различной по длине поры и на ее концах.

Так как изгиб сопровождается увеличением поверхности и, следовательно, поверхностной энергии, то изгибающейся иглоподобной поре выгодно «треснуть», разрушиться. Происходит нечто вроде «хрупкого» разрушения пустоты (рис. 64).

Реально, разумеется, никакого разрушения, тем более «хрупкого», нет. Просто, для того чтобы уменьшить общую поверхностную энергию, вещество вдоль поверхности

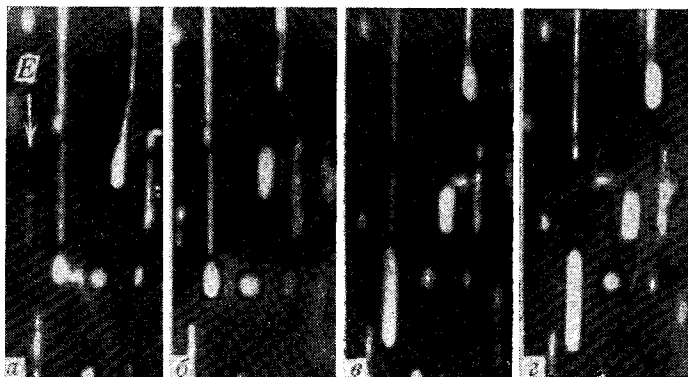


Рис. 65. «Капельки пустоты», под влиянием электрического поля капающие с конца протяженной поры. Последовательные а, б, в, г. Увеличение 250.

поры перемещается так, чтобы образовались поверхности с наименьшей энергией. В результате образуются уступы, они-то и создают иллюзию излома.

Еще факт. В некоторых опытах с этими порами электрическое поле прилагалось вдоль иглоподобной поры. При этом оказывалось, что под влиянием поля от одного из свободных концов поры отрывались «капельки пустоты» и убегали прочь от поры. Внешне процесс очень напоминает то, что происходит с тонкой водяной струйкой, вытекающей из крана. Вначале она сплошная, а вдали от крана начинает разбиваться на капельки (рис. 65). Сходство процессов, разумеется, лишь внешнее, но оно есть, и на него стоит обратить внимание.

Диффузия пузырьков

В школе о броуновском движении вспоминают дважды. Первый раз, когда на уроке ботаники рассказывают о шотландском ботанике Броуне, который случайно обнаружил, что частицы цветочной пыльцы движутся в воде беспорядочно и непрерывно. Броуну даже подумалось, что он наблюдает не пыльцу, а ранее неизвестный вид живых существ. Чтобы проверить предположение, он нагрел частицы до температуры, при которой живые существа заведомо погибли бы, однако даже после нагрева и охлаждения частицы продолжали двигаться в воде, как и прежде. Итак, в опытах Броуна хаотически двигалась именно цветочная пыльца, а не живые существа.

Второй раз о броуновском движении рассказывают на уроке физики, посвященном тепловому движению атомов и молекул. Ученикам снова напоминают, что приостановить броуновское движение нельзя, а затем рассказывают о том, как можно повлиять на активность хаотических скачков частиц цветочной пыльцы или иных мелких частиц, взвешенных в жидкости. Движение будет тем активнее, чем меньше масса взвешенных частиц, выше температура и меньше вязкость жидкости, в которой они взвешены. Эти особенности броуновского движения объясняются следующим образом. Броуновская частица со всех сторон испытывает на себе удары сталкивающихся с ней молекул жидкости, которые участвуют в тепловом движении. Эти столкновения происходят хаотически, и поэтому всегда броуновская частица имеет отличную от нуля скорость направленного перемещения. Естественно, величина и направление этой скорости в любой данный момент совершенно не предопределяют судьбу броуновской частицы в последующий. Хаотичность ее движения — прямое следствие хаотичности теплового движения молекул жидкости. Вот, пожалуй, и весь объем школьных знаний о броуновском движении. Естественен вопрос: какое отношение имеет рассказанное к диффузии в кристаллах?

Оказывается, «броуновски» могут двигаться не только частицы, взвешенные в жидкой среде, но и различного рода включения в кристалле. В этом случае механизм движения несколько иной, однако внешне все выглядит так же, как и в случае жидкостей: неупорядоченное движение по хаотически запущанной траектории.

Проще всего механизм броуновского движения в кристалле можно понять, имея в виду поры. Минимальная из возможных пор — вакансия. С ее движением мы уже знакомы: движение вакансии полностью подобно движению броуновской частицы. Легко понять, что в данном случае «броуновское движение» вакансии есть следствие самодиффузионного перемещения атомов, оказывающихся по соседству с ней. Сделаем следующий шаг на пути от вакансии к поре и представим себе бивакансию — комплекс, состоящий из двух вакансий, который будем предполагать устойчивым. Каждая из вакансий может быть замещена атомом. При каждом таком акте замещения одной из вакансий бивакансия поворачивается вокруг незамещенной вакансии, и, следовательно, центр тяжести комплекса смещается. Так как замещение атомами одной и другой вакансий комплекса происходит, подчиняясь законам случая, центр тяжести будет перемещаться подобно броуновской частице. Скорость этого перемещения, разумеется, меньше скорости перемещения одиночной вакансии. Этот рассказ можно повторить, имея в виду «тривакансии», а затем и более сложные комплексы, состоящие из множества вакансий. И всякий раз, увеличивая число вакансий в комплексе, мы должны будем заметить, что скорость броуновского перемещения комплекса уменьшается. Дело лишь в том, что смещение поры определяется коэффициентом диффузии D_R , который оказывается тем меньшим, чем больше объем поры. Если вакансию представить в виде поры, радиус которой равен межатомному расстоянию в кристалле, то коэффициент диффузии, описывающий броуновское перемещение поры, радиуса R , с коэффициентом объемной диффузии атомов, оказывается, связан соотношением

$$D_R = D \left(\frac{a}{R} \right)^3.$$

Так как $(R/a)^3$ равно числу вакансий N , образовавших пору радиусом R , то последнюю формулу можно записать в форме

$$D_R = D/N,$$

которая означает, что коэффициент броуновской диффузии поры, состоящей из N вакансий в N раз меньше, чем коэффициент диффузии одного атома. Если пора образо-

вана, скажем, тысячью вакансий, то $(a/R)^3 \simeq 10^{-3}$, и, следовательно, броуновское перемещение поры будет характеризоваться коэффициентом диффузии, в 1000 раз меньшим, чем коэффициент диффузии атомов.

Если самодиффузия атомов, которая, собственно, и приводит к броуновскому движению поры, происходит не в объеме кристалла, а по ее поверхности, зависимость величины D_R от R оказывается еще более сильной.

Для того чтобы ее оценить, обратим внимание на то, что при прочих равных условиях полный диффузионный поток в объеме пропорционален произведению коэффициента объемной диффузии на площадь диффузионного фронта (в нашем случае — величине $D_o R^2$), а поток вдоль поверхности — величине $D_s a R$, где a — толщина приповерхностного диффузионного пути. Она близка к межатомному расстоянию.

Очевидно, поверхностный поток будет превосходить объемный, если $D_o R \ll D_s a$, т. е. если $R \ll D_s / D_o a$. При высоких температурах, когда $D_s \simeq 10^{-4}$ см²/сек, $D_o \simeq 10^{-9}$ см²/сек, оказывается $R \ll 10^{-3}$ см.

Сравнивая две записанные величины, которые пропорциональны потокам, легко понять, что формулы, описывающие поверхностные потоки, должны следовать из описывающих объемные, если в них величину D заменить на $D_s a / R$. При точных расчетах появляются безразмерные множители, но конструкция формул не изменяется. Теперь есть право записывать интересующую нас формулу

$$D_R = D_s (a/R)^4 = D_s / N \frac{a}{R},$$

D_s — коэффициент поверхностной диффузии.

Очевидно, специально не надо разъяснять, что все сказанное о броуновском движении поры справедливо и применительно к броуновскому движению вещественного включения в кристалле, например к частичке окисла или частичке посторонней нерастворимой фазы.

Итак, броуновское движение вкраплений в кристалле — прямое следствие самодиффузионного движения атомов, составляющих данный кристалл.

Рассказанное как будто бы должно убедить в том, что посторонние включения самопроизвольно перемещаются в кристалле, а между тем интуиция если и не протестует против представления о движущемся включении, то ми-

рится с этим образом нехотя, с трудом. В помощь интуиции можно сделать некоторые количественные оценки, характеризующие броуновское движение включений в кристалле. Среднее смещение броуновской частицы в том случае, когда оно происходит вследствие диффузии атомов в объеме кристалла, определяется с помощью формулы

$$\bar{x} \simeq (D_R t)^{1/2} \simeq (Dt)^{1/2} \left(\frac{a}{R} \right)^{1/2}.$$

Воспользовавшись этой формулой, можно оценить время, в течение которого включение сместится на заметное расстояние, скажем, на расстояние, равное его радиусу. Если $\bar{x} \simeq R$, то

$$\tau \simeq R^5 / Da^3.$$

При температуре, близкой к температуре плавления кристалла, когда диффузия и, следовательно, броуновское движение происходят наиболее активно, $D \simeq 10^{-9}$ см²/сек. Так как $a \simeq 3 \cdot 10^{-8}$ см, то

$$\tau \simeq 10^3 R^5 \text{ сек.}$$

Из полученной формулы следует, что вкрапления, радиус которых 1 микрон ($R = 10^{-4}$ см), будут практически неподвижными, так как на расстояние, равное их радиусу, в среднем они сместятся за время $\tau \simeq 10^{11}$ сек ≈ 3000 лет. В десять раз более мелкие вкрапления ($R = 10^{-5}$ см) существенно подвижнее — для них $\tau \simeq 10^6$ сек ≈ 10 суток. Включения, радиус которых еще в десять раз меньше ($R = 10^{-6}$ см), перемещаются настолько быстро, что для них $\tau \approx 10$ сек. А такие включения — образования достаточно крупные, они состоят из $(R/a)^3 \simeq 10^4$ атомов или, если это полость, приблизительно из такого же количества воедино слившихся вакансий. За час они в среднем сместятся на расстояние, которое в сотни раз превосходит их радиус. Это такая подвижность, с которой нельзя не считаться, а интуиции следует смириться перед количественными оценками.

Реальность броуновского движения включений в кристалле подтверждается очень красивыми опытами и зримо проявляется в важном явлении, называемом «свеллинг».

Известно, что под влиянием нейтронного облучения ядро урана разрушается. При этом образуются два оскол-

ка, среди которых могут быть атомы инертных газов — криптона и ксенона. Эти «газовые осколки», объединяясь, образуют, заполненные газом микроскопические полости (их радиус 10^{-6} см). Полости, заполненные газом, должны принимать участие в броуновском движении. Оно и наблюдалось в следующем опыте. Определенное место тонкой фольги окиси урана, в которой имелись газонаполненные полости, дважды наблюдалось и фотографировалось в электронном микроскопе: один раз до отжига, второй раз после 30-минутного отжига при температуре 1500°C . Сравнивая полученные снимки, можно было измерить, насколько сместилась за время отжига каждая из наблюдаемых полостей. В поле зрения микроскопа полостей было достаточно много для того, чтобы, объединив данные, касающиеся полостей одинакового радиуса, проследить, как зависит величина среднего смещения от линейного размера полости. В описываемом опыте наблюдалось все, что можно было ожидать: все полости сместились, их средние смещения были тем большими, чем меньше радиус полости, и величины смещений находились в согласии с величиной коэффициента объемной диффузии в окиси урана при температуре 1500°C . Авторы этого опыта называют газонаполненные полости пузырьками, а их броуновскую миграцию — диффузией пузырьков.

В переводе с английского «свеллинг» означает «распухание». Речь идет о том, что образование газа при нейтронном облучении богатых ураном тепло выделяющих стержней ядерных реакторов приводит к распуханию этих стержней. «Распухшие» стержни теряют механическую прочность, и поэтому «свеллинг» — явление вредное. Оказывается, что одна из причин «свеллинга» в броуновском блуждании газонаполненных полостей, пузырьков. Хаотически блуждающие пузырьки могут случайно встретиться, столкнуться и, соединившись, образовать полость большого размера. Этот процесс, при котором количество газа остается неизменным, приводит к увеличению объема по следующей причине.

При слиянии жидких капель, как известно, суммируются их объемы, а поверхность слившихся капель оказывается меньше суммы поверхностей (и, следовательно, поверхностных энергий) капель до слияния. Именно этот выигрыш энергии и оправдывает их слияние. С газонаполненными полостями дело обстоит иначе. Энергия газа,

заключенного в каждой из них, равна произведению объема ($\sim R^3$) на лапласовское давление ($\sim 1/R$), т. е. пропорциональна R^2 . Квадрату радиуса пропорциональна и поверхностная энергия полости. Следовательно, при слиянии полостей с радиусами R_1 и R_2 должен выполняться закон $R_1^2 + R_2^2 = R^2$. При этом, однако, $R_1^3 + R_2^3 < R^3$, т. е. две сливающиеся полости образуют третью, объем которой больше суммы объемов тех полостей, из которых она образовалась.

Вакансионный пробой кристалла

Сочетание слов «пробой кристалла», видимо, у многих вызывает представление об электрической искре, проскакивающей сквозь кристалл, зажатый между двумя электродами. Пробой сопровождается характерным треском. Искра, пробившая кристалл, оставляет за собой область разрушения в форме ветвистого канала.

В нашем случае другой тип пробоя: он не сопровождается ни искрой, ни треском. И, быть может, явление, о котором идет речь, его первыми исследователями названо пробоем просто на основании чисто внешнего сходства результатов обычного и вакансионного пробоя.

Познакомимся с сутью явления. Его наблюдать можно в таком опыте. Если в контакте отжигать два взаимно растворимых ионных кристалла и в процессе отжига приложить к ним электрическое поле, то окажется, что в диффузионной зоне будут возникать не обычные ограниченные поры, а либо иглоподобные поры, либо цепочка пор. Эти цепочки вытягиваются вдоль поля и отдаленно напоминают каналы электрического пробоя. Такой опыт ставился с парой щелочно-галогидных монокристаллов KCl и KBr — иглы и цепочки вакансионного пробоя в этом случае отчетливо видны (рис. 66).

Можно поставить опыт и по-другому. На поверхность щелочно-галогидного монокристалла напыляется слой вещества того же кристалла. Напыление надо проводить так, чтобы образующийся слой был дефектным, далеким от равновесия. При этом от монокристалла он отличается молочной мутностью. Если такой двухслойный образец отжечь в электрическом поле, из напыленного слоя в монокристалл протянутся цепочки и иглы вакансионного пробоя.

Почему мы говорим «пробой» и как он выглядит, теперь, по-видимому, ясно. Почему же мы говорим «вакансионный»?

В диффузионной зоне двух соприкасающихся монокристаллов и в напыленном дефектном слое действуют источники вакансий. В первом случае источник обусловлен неравенством встречных диффузионных потоков, а во втором — процессом залечивания искажений. В отрезке «Диффузия почти на месте» источник вакансий второго типа обсуждался. Рождающиеся избыточные анионные

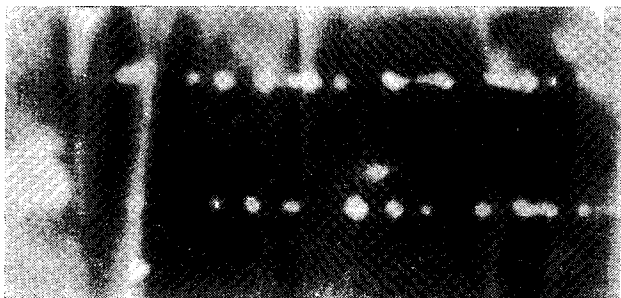


Рис. 66. Следы вакансионного пробоя в монокристалле NaCl. Увеличение 250.

и катионные вакансии являются «строительным материалом», из которого образуются микроскопические нейтральные комплексы — поры. Их линейный размер очень мал — всего в несколько раз больше межатомного расстояния. Во внешнем электрическом поле эти микропоры движутся как целое — почти так же, как макроскопические поры. Слово *почти* употреблено вот почему. Применительно к микроскопической поре, состоящей всего из нескольких вакансий, механизм поверхностной диффузии следует представлять себе не совсем обычно. Это скорее не миграция атомов по свободной поверхности, а переориентация поры, при которой наблюдаемый атом окажется смещенным. Элементарный пример — поворот диполя — гантели, которая состоит из анионной и катионной вакансий. Ее поворот может быть описан как следствие «диффузии вакансий» по поверхности гантели.

Благодаря малым линейным размерам пора в электрическом поле может двигаться с большой скоростью. Вспомните закон $v \sim 1/R$. Скорость движения микропоры может оказаться очень большой, если она будет двигаться вдоль дислокаций. Очень большой — это значит в сотни раз большей, чем в бездефектной решетке. Двигаясь вдоль дислокаций, поры, оседая на ней, могут «размыть» дислокационный канал, превратив его в длинную иглоподобную пору. Иголоподобные поры ориентируются не обязательно в направлении приложенного поля, их ориентация определяется ориентацией линий дислокаций в кристалле.

Может происходить и иное: микропоры, движущиеся вдоль дислокаций, будут конденсироваться, группируясь в тех точках, где пересекаются дислокационные линии. Цепочки таких пор-каверн располагаются преимущественно в направлении электрического поля. Они отдаленно напоминают канал пробоя. Иногда цепочки искривляются, делая несколько изгибов. Эти изгибы обуславливаются особенностями расположения дислокаций в данной области кристалла.

Естественным кажется следующее предположение. Если в ионном кристалле, который находится в электрическом поле, есть постороннее включение в зоне вакансионного пробоя, оно должно двигаться существенно быстрее, чем вдали от нее, в той части кристалла, где все спокойно, невозмущенно. Предположение действительно естественно, поскольку в зоне вакансионного пробоя повышена диффузионная подвижность ионов обоих сортов, и, следовательно, вещество кристалла будет легче и быстрее «перетекать» от лобовой к тыльной части поверхности включения.

Это предположение явилось основанием специальных опытов, завершившихся вполне успешно: дисперсные вкрапления окиси хрома в монокристалле сильвина в зоне вакансионного пробоя двигались в 10, а то и 100 раз быстрее, чем вдали от нее.

РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Рекристаллизация — перекристаллизация

Именно так и следует понимать процесс рекристаллизации — перекристаллизации, формирование новой структуры поликристаллического образца без промежуточного расплавления, в твердой фазе. Если есть стимул, рекристаллизация происходит при любой температуре и до тех пор, пока этот стимул не исчезнет.

Последняя фраза (и, разумеется, читатель) явно нуждается в том, чтобы в слова *стимул* и *происходит* было вложено физическое содержание.

О смысле слова *стимул*. Совершенно не рискуя ошибиться, можно утверждать, что любая причина превышения энергии поликристалла над энергией монокристалла будет стимулировать процесс рекристаллизации, процесс роста одних, более жизнеспособных зерен за счет других, при котором каждая последующая формирующаяся структура ближе к монокристаллу, чем предыдущая. В преднамеренно деформированном образце, сжатом или растянутом, или прокатанном между валками, или расплюснутым ударом молота, избыточная энергия может находиться во многих различных формах: в форме энергии, обусловленной смещениями атомов из положения равновесия, энергии дислокаций, избыточных вакансий, энергии границ между блоками и зернами. Вне зависимости от происхождения избыточная энергия, в конечном счете, — стимул процесса рекристаллизации.

Если смещение границы между двумя участками (блоками, зернами) в неравновесном образце может привести к уменьшению имеющейся в нем избыточной энергии, к границе будет приложена сила (F). Ее можно определить, вспомнив, что работа (W) есть произведение силы на путь (x). Или по-иному: сила есть отношение совершенной работы к пути, на котором она совершалась.

В нашем случае работа — это уменьшение энергии, путь — расстояние, на которое сместилась граница. Итак:

$$F = - \frac{W}{x}.$$

Знаком минус учтено, что при смещении границы энергия уменьшается, а не возрастает.

На той заключительной стадии процесса рекристаллизации, когда вся избыточная энергия сосредоточена лишь в межзеренных границах (эту стадию называют стадией собирательной рекристаллизации), силу, которую движет граница, легко оценить. Если зерно в объеме поликристалла, имеющего форму куба, имеет средний размер L , то с его границами связана энергия $W \propto \alpha_{12} L^2$, где α_{12} — удельная энергия межзеренной границы. Если граница зерна исчезнет, а для этого ей надо пройти путь L , выделится и связанная с ними энергия. Это означает, что сила, тянущая границы $F \propto \alpha_{12} L$, или, в расчете на единичную поверхность границы,

$$F_s \sim \frac{\alpha_{12} L}{L^2} = \frac{\alpha_{12}}{L}.$$

Оценка разумна: чем больше размер зерна, т. е. чем ближе поликристалл к монокристаллу, тем меньше сила, вынуждающая движение границ, стимулирующая превращение поликристалла в монокристалл.

О смысле слова *происходит*. Заведомо не происходит диффузионное перемещение атомов на значительные расстояния, которые существенно превосходят межатомное. Если образец отличается высокой степенью чистоты и границы между зернами не запачканы примесями, переход атома из зерна уменьшающегося в зерно растущее подобен выполнению армейской команды типа «пол-оборота налево» или «четверть оборота направо» — это не существенно. В этой команде важно лишь то, что атом пристраивается к иному порядку, смещаясь при этом незначительно, т. е. практически оставаясь на месте. Речь идет о разновидности «диффузии почти на месте», которой ранее был посвящен специальный очерк.

Если граница заполнена примесями, «диффузии почти на месте» может оказаться недостаточно для рекристаллизационного смещения границы, понадобится истинная, транспортная диффузия — просачивание атомов из одного зерна в другое сквозь обогащенный примесями слой определенной толщины.

В этом случае, для того чтобы атом покинув «поедаемое» зерно, присоединился к «поедающему», ему надлежит проделать следующее: оторваться от зерна, продиффундировать через прослойку, разделяющую зерна, и присоединиться к другому. Все эти три этапа требуют от атома усилий, преодоления некоторых сопротивлений. Энергия, необходимая для преодоления этих сопротивлений, появляется вследствие сокращения протяженности границ раздела, которое происходит при рекристаллизации. А на атомном уровне происходит следующее. Вблизи

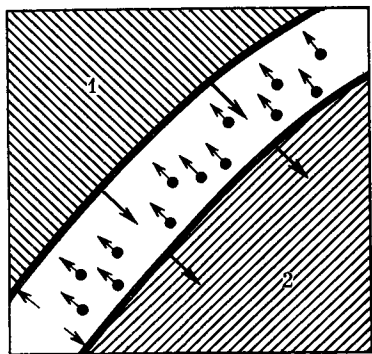


Рис. 67. Схема диффузионного движения вещества в межзеренной прослойке. Движущиеся атомы обозначены маленькими стрелками.

вогнутого участка межзеренной прослойки растворимость вещества зерна в прослойке больше, чем вблизи выпуклого. Это отличие в растворимостях обусловлено тем, что вещество зерна 2 (рис. 67) лапласовским давлением сжимается, а зерна 1 растягиваются. Под влиянием разницы концентраций вещества зерен в прослойке и осуществляется направленный поток атомов от зерна 2 к зерну 1.

О рекристаллизации при наличии фазовой прослойки стоило рассказать главным образом в связи с тем, что она может происходить с аномально большой скоростью, значительно большей, чем скорость рекристаллизации в чистых поликристаллах. Тому есть экспериментальное доказательство. Вот оно. Для тугоплавкого металла вольфрама, который плавится при более высокой температуре, чем 3300°C , температура 1000°C низкая, и практически, собирательная рекристаллизация при этой температуре не

происходит. Но стоит добавить в вольфрам немного, всего 0,001% никеля, при этой низкой температуре процесс рекристаллизации будет происходить с большой скоростью (рис. 68).

Причина эффекта состоит в следующем.

Оказывается, никель располагается между зернами вольфрама в виде прослойки раствора вольфрама в никеле. Легко убедиться в том, что даже малая добавка никеля может обусловить заметную толщину межзеренной прослойки. Действительно, отношение объема всех прослоек

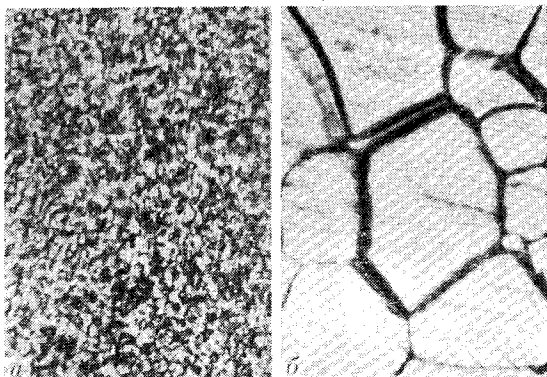


Рис. 68. Так выглядят структуры рекристаллизующегося вольфрама чистого (а) и с добавкой никеля (б). Увеличение 200.

(V_f) к объему поликристалла (V_k) можно определить формулой

$$\frac{V_f}{V_k} = \frac{C}{C_f},$$

где C — средняя концентрация атомов примеси в основном металле (в нашем случае никеля в вольфраме), а C_f — концентрация атомов примеси в межзеренных прослойках, которые являются насыщенным раствором вольфрама в никеле. Величина V_f определяется произведением площади поверхностей всех зерен S_f на толщину прослойки:

$V_f \sim S_f \lambda$. Величина же $S_f \sim \frac{V_k}{R^3} R^2 = V_k/R$. Таким обра-

зом, $V_f \simeq V_k \lambda/R$ и, следовательно,

$$C \simeq C_f \lambda/R.$$

Известно, что растворимость вольфрама в никеле $C_7 = 0,3$. Если мы хотим, чтобы в поликристаллическом никеле с размером зерна $R \approx 10^{-2}$ см образовались прослойки толщиной $\lambda \approx 10^{-6}$ см, т. е. состоящие из многих десятков атомных слоев, достаточно добавить в вольфрам никеля столько, чтобы его концентрация была $C \approx 10^{-5}$, т. е. всего одна тысячная процента.

Атому в чистом вольфраме трудно оторваться от зерна и присоединиться к соседнему. Именно оторваться трудно, а не выполнить команду типа «пол-оборота налево». А оторваться, для того чтобы перейти в прослойку, оказывается легко, значительно легче, чем оторваться от вольфрама и перейти в вольфрам. Именно в этом и состоит причина ускоряющего влияния никеля на рекристаллизацию вольфрама. Технологи очень широко пользуются описанным эффектом. Существует даже такое понятие — «металлургия гомеопатических добавок». Пример рекристаллизации вольфрама с добавкой никеля отчетливо иллюстрирует возможности «металлургии гомеопатических добавок».

Скачущие границы

Они наблюдались и непосредственно во время скачков, и после совершения множества скачков по тем следам, которые оставляют скачущие границы на поверхности поликристалла.

Опыт ставится так. Поверхность поликристаллического образца тщательно полируется. Образец располагается в нагревательном устройстве таким образом, чтобы за его полированной поверхностью можно было бы непрерывно наблюдать с помощью металломикроскопа. Во время отжига при температуре, когда рекристаллизация происходит активно и когда вдоль линий пересечения поверхности кристалла границами образуются канавки термического травления, можно наблюдать, как со временем на поверхности формируется последовательность канавок, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. Отчетливо видно, что первая канавка в этой последовательности соответствует начальному положению границы, которая затем скачком переместилась, покинув образовавшуюся канавку. Следующая канавка формируется вдоль новой

линии пересечения поверхности границей. Затем граница покидает и эту канавку и т. д., и т. д. В этой последовательности лишь самая последняя из них связана с границей. Она углубляется, а все предыдущие, которые теперь уже с границей не связаны, сглаживаются. Впечатление такое, будто граница не желает быть связанной с канавкой и при первой же возможности отрывается от нее.

Все рассказанное отчетливо иллюстрируется фотографией поверхности медного поликристалла, на которой запечатлено семейство канавок, образованных скачущей

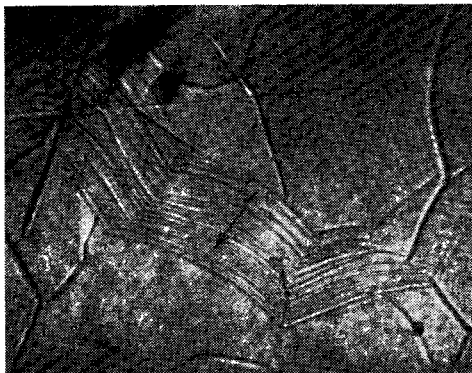


Рис. 69. Скачкообразное движение межзеренных границ в металлическом поликристалле. Увеличение 500.

межзеренной границей (рис. 69). Описанное явление кажется неожиданным и даже немного противоестественным: с чего бы это межзеренной границе в процессе рекристаллизационного перемещения прыгать? Кажется, что монотонность движения границы в природе процесса рекристаллизации. И все-таки вопреки тому, что кажется, межзеренная граница, пересекающая свободную поверхность, совершает множество скачков, свидетельствуя о том, что где-то в явлении заложена причина немонотонности. Видимо, в факте формирования канавок. О канавках и подумаем.

Проследим судьбу межзеренной границы в месте, где она пересекает поверхность. Пусть вдоль линии пересечения границей поверхности успела сформироваться канавка

ка термического травления вследствие диффузионного переноса вещества к ее берегам. Если бы обстоятельства, сложившиеся в объеме поликристалла, не вынуждали эту границу двигаться, сформировавшаяся канавка со временем углублялась бы так, как об этом было рассказано в одном из предыдущих очерков. Однако граница вынуждена двигаться. Казалось бы, самое простое — это двигаться, оставаясь параллельной себе. При этом, однако, конец границы должен был бы, оторвавшись от вершины канавки, соскользнуть по ее боковой поверхности (рис. 70).

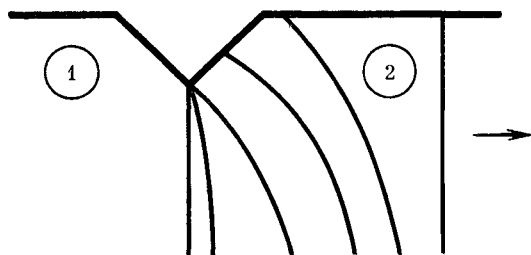


Рис. 70. Последовательность положений движущейся границы, закрепленной в вершине канавки термического травления.

Такой процесс явно невыгоден, так как, соскользнув, граница должна будет удлиниться. Именно поэтому и происходит иное: граница перемещается, оставаясь временно связанной с вершиной канавки, а для этого она должна немного изогнуться. Изогнувшаяся граница подобна натянутой тетиве лука, и, конечно же, она попытается от вершины канавки оторваться.

Такой отрыв станет оправданным и возможным, когда с боковой поверхностью канавки граница образует угол чуть меньше 90° . Именно в этом случае соскальзывание границы будет сопровождаться ее укорачиванием, а не удлинением.

Покинув вершину канавки и соскользнув по ее боковой поверхности, граница немного переместится по поверхности поликристалла и на каком-то этапе, распрямившись, остановится. Вдоль линии пересечения поверхности остановившейся границей начнет формироваться вторая ка-

навка, и все повторится сначала: изгиб движущейся границы, ее отрыв от вершины канавки и скачкообразное смещение.

Можно бы обсудить заведомо существующую связь между скоростью рекристаллизационного смещения границы, глубиной формирующихся канавок и расстоянием между соседними канавками.

Сопоставив результаты такого расчета с экспериментом, можно было бы получить сведения о величинах, определяющих скорость движения границы и скорость углубления канавки. Эти расчеты непросты, и мы ими заниматься не станем. Удовлетворимся тем, что неожиданное явление увидено и понято.

СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ

Куда и как уходит пустота?

Вот совсем простой опыт. Из горстки металлического порошка, допустим медного, спрессовывается таблетка. Если при прессовании было применено не очень большое давление, плотность спрессованной таблетки будет заметно меньше плотности литой меди. Причина этого очевидна: в таблетке много пустот в виде замкнутых и сообщающихся друг с другом пор. Таблетка является как бы смесью двух компонентов — меди и пустоты (рис. 71).

Подвергнем спрессованную таблетку длительному отжигу при высокой температуре, охладим и повторно измерим ее плотность. Окажется, что в процессе высокотемпературного отжига плотность прессовки увеличилась. Вес ее остался неизменным, а объем уменьшился. Это означает, что количество и объем весомой компоненты (медь) остались неизменными, а объем невесомой компоненты (пустота) уменьшился. В этом основной результат опыта.

Теперь надо ответить на вопрос: куда и как ушла пустота? Вопрос совсем не праздный и не должен напоминать шуточный вопрос о том, куда девается дырка, когда съедают бублик. Судьба дырки от бублика не тревожит ни технологов металлокерамической, ни технологов огнеупорной промышленности, а вот пустота в прессовке и ее участь в центре внимания и технологов, и физиков. Быть может, в нашем опыте пустота «испарилась» или при нагреве «выкипела»? Быть может, она, подобно пузырьку в газированной воде, «всплыла» на поверхность прессовки? А быть может, ее постигла участь, которую по аналогии с известными нам явлениями мы и представить себе не можем?

Процесс ухода пустоты, после чего рыхлая прессовка становится плотной, издавна широко используется в гончарном, керамическом и металлокерамическом производствах. Этот процесс получил название «спекание» и является основным этапом металлокерамической технологии и

технологии производства огнеупорных материалов. Именно благодаря процессу спекания удается создать такие композиции металлических и неметаллических материалов, которые немислимо осуществить методами обычной «жидкофазной» металлургии. Невозможно, например, в жидкой ванне сплавить цинк и вольфрам — слишком отличаются их температуры плавления, и когда вольфрам еще будет твердым, цинк закипит и испарится. Невозможно создать однородный сплав меди и... песка; в жидкой меди песок всплывет и расположится на ее поверхности. Эти и им

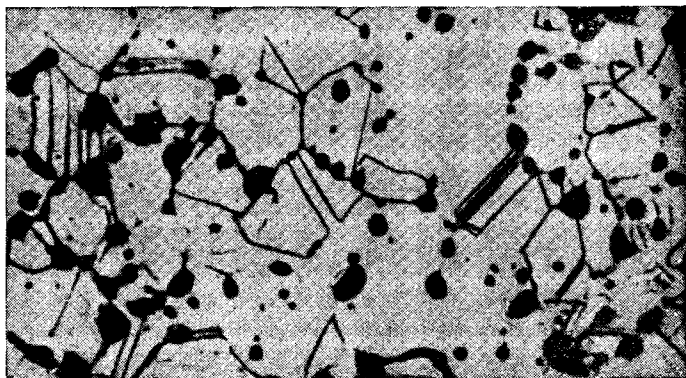


Рис. 71. Микрофотография металлического порошка; темные области — пустота.

подобные задачи, возникающие перед инженерами-технологами, можно решить методами твердофазной металлургии, когда компоненты сплава в виде порошков тщательно перемешиваются, спрессовываются и затем спекаются. Во время спекания происходит много различных процессов, среди которых и процесс удаления пустоты. Технологи знают, как ее удалять: надо отжигать изделие при высокой температуре. А нас интересует вопрос, куда и как уходит пустота из пористой прессовки во время высокотемпературного отжига?

Ответ на него, сформулированный в книге, которая посвящена диффузии в кристаллических телах, почти предопределен: пустота уходит диффузионным путем! И все же — как и куда?

Капля пустоты испаряется... в кристалл

Испарение капли жидкости — процесс, для нас привычный. Капля испаряется, если в окружающей ее атмосфере давление пара вещества капли меньше, чем вблизи ее поверхности. Дождинки, задержавшиеся на листьях или траве, испарятся после того, как дождь прекратится, солнце согреет воздух и его влажность понизится. Я не рассказывал ничего нового: все это разъясняется в школе на уроках физики.

Капля пустоты — это пора. Можно представить себе, что она состоит из собравшихся воедино множества «атомов пустоты» — вакансий. Здесь читатель может меня остановить: однажды он видел, как образовалась пора, при этом никакие вакансии воедино не собирались. Дело обстояло значительно проще. Например, так: два кристаллика сложили не совсем ровными поверхностями. Кристаллы срослись, а область начального контакта оказалась усеянной множеством пор. Или по-другому: тысячи пор образовались в зазорах между неплотно спрессованными кристаллическими порошинками. Поры образовались, и притом совсем не понадобились вакансии. И все же эти поры, образовавшиеся без вакансий, можно рассматривать как совокупность вакансий. Ведь в процессе залечивания от поверхности поры будут отделяться вакансии и уходить прочь. Фактически к поверхности залечивающейся поры будут диффузионным путем переходить атомы, но ведь мы уже условились, что о направленном потоке атомов слева направо можно рассказывать, как о потоке вакансий справа налево.

Итак, капля пустоты — пора — может залечиться, если она будет испаряться, отщепляя от себя «атомы пустоты» и направляя их в кристалл.

Здесь, пожалуй, следует осветить два вопроса. Первый — почему вакансии испаряются с поверхности поры? Второй — есть ли прямые экспериментальные доказательства, или, как иногда шутят, «фактики из практики», свидетельствующие о том, что действительно капля пустоты испаряется в кристалл? После всего сказанного ответить на первый вопрос не составит труда. Вблизи изогнутой поверхности капли концентрация вакансий повышена (большая «влажность»), а вдали от поры, в той области кристалла, которая ничего не подозревает о существовании по-

ры, концентрация вакансий равновесна (нормальная «влажность») (рис. 72). Причину разности концентраций мы обнаружили, следовательно, направленный поток оправдан. А механизм диффузионный. Итак, испарение капли пустоты в кристалл означает наличие направленного диффузионного потока вакансий от поверхности поры, который приводит к ее залечиванию.

Повышение концентрации вакансий вблизи искривленной поверхности поры нас не удивляет. Причину этого мы обсуждали в очерке о мере необходимого беспорядка

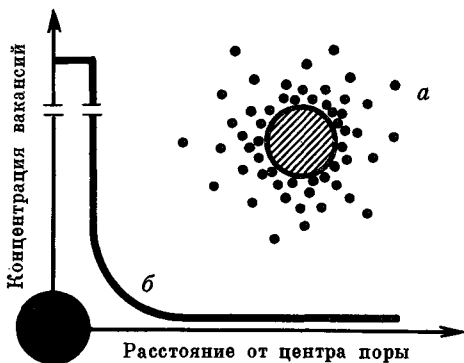


Рис. 72. Схема (а) и график (б), распределения вакансии вблизи поры.

и иллюстрировали ее рис. 11. Здесь, однако, уместно об этой причине рассказать иными словами.

Известна формула, которой устанавливается связь между давлением пара над изогнутой поверхностью капли (P_R), ее радиусом (R) и давлением пара над плоской поверхностью того же вещества (P_0). Называется она формулой Томсона и записывается так:

$$P_R = P_0 \left(1 + \frac{2\alpha}{R} \frac{\Omega}{kT} \right)^{\frac{2}{3}}$$

В этой формуле есть лишь две величины, характеризующие свойства вещества, — его поверхностная энергия (α) и величина объема, который приходится на один атом (Ω), а вот масса атома в формулу не входит. Формально это дает право утверждать, что формула пригодна и для

«вещества», атомы которого имеют нулевую массу, т. е. для пустоты и соответственно для вакансий. Вблизи «капли пустоты» должна быть повышена концентрация «атомов пустоты», или вблизи поры должна быть повышена концентрация вакансий.

Так, формулу Томсона впервые прочел Б. Я. Пинес и этим в значительной мере определил многолетнее развитие науки о спекании.

Теперь об экспериментальном доказательстве реальности механизма залечивания, о котором рассказано. Вот опыт, который осуществить несравненно сложнее, чем рассказать о нем. Тонкая алюминиевая фольга, которая в электронном микроскопе может быть просвечена насквозь, нагревалась до высокой температуры, затем быстро охлаждалась. Те вакансии, которые при высокой температуре были равновесными, после охлаждения скапливались, образуя микроскопические поры. Поры имели размер приблизительно 250 Å и были пусты. Они образовались вследствие объединения большого количества избыточных вакансий. После незначительного нагрева фольги начинался процесс повакансионного «испарения» поры. Исследователи в этом убеждались, просвечивая фольгу электронным пучком и следя за тем, как светлое пятнышко на экране микроскопа, соответствующее поре, по мере отжига уменьшается. Данные об изменении радиуса поры со временем исследователи использовали для вычисления коэффициента самодиффузии в алюминии. Это сделать можно, так как предварительно была решена задача о связи между радиусом поры, коэффициентом самодиффузии и временем отжига в предположении, что действует описанный механизм. Решение оказалось очень простым и естественным: во время отжига объем поры меняется равномерно. В опытах с порой в алюминиевой фольге была измерена чудовищно малая величина коэффициента самодиффузии. При температуре 80°С он оказался равным 10^{-17} см²/сек. Для любящего красивый и остроумный эксперимент в опыте с алюминиевой фольгой есть, помимо доказательства механизма диффузионного испарения поры, еще одна ценность: возможность измерить очень малые значения коэффициента самодиффузии без применения радиоактивных изотопов.

В этом месте, видимо, некоторые читатели усомнятся в правдивости рассказа. Им покажется, что вакансиям нет никакой нужды и смысла объединяться в поры только лишь

для того, чтобы затем эти поры покинуть и, диффундируя от их поверхности, выйти за пределы кристалла. Именно так, т. е. не объединяясь в поры, и поступают те вакансии, которые находятся вблизи внешней поверхности: они диффундируют к ней и проваливаются в самую большую из возможных «пор» — пространство, окружающее кристалл. Неравновесные вакансии вдали от поверхности кристалла «прилипают» к различным дефектам его структуры, например к микротрещинам, и образуют поры. В этом процессе кристалл избавляется от неравновесных вакансий и его энергия понижается.

Здесь уместно вспомнить про гору, на вершине которой лежит камень. Если для камня нет прямой дороги к подножию, он скатится в любую ложбинку, только бы она была ниже вершины. Представится случай — из ложбины скатится еще ниже. Пóра — попутная ложбинка для избыточных вакансий, внешняя граница кристалла — подножие горы.

И еще одно замечание. Может оказаться, что, находясь в комнате, на значительном расстоянии от стола, на который упала капля духов, мы посредством обоняния узнаем, что капля испарилась значительно позже того момента, когда испарение уже прекратилось. Это значит, что время диффузии молекул ароматических масел от поверхности капли до нас в атмосфере комнаты превосходит время, необходимое для испарения — высыхания капли. Совершенно то же происходит и с каплей пустоты. Она может полностью испариться в кристалл и, следовательно, как пора, исчезнуть. При этом, однако, если кристалл велик, удаленные от поры внешние поверхности кристалла могут прореагировать на это событие, т. е. немного сместиться по направлению к поре, не сразу. Должно пройти время, пока вакансии, родившись на поверхности поры, продиффундируют к внешней поверхности кристалла. Смещение внешней поверхности кристалла по направлению к поре наступит тем раньше, чем меньше размер кристалла.

Об этой особенности процесса обязательно надо было сказать, потому что она отличает механизм повакансионного растворения поры в кристалле от иного механизма исчезновения пустоты из кристалла, о котором и пойдет сейчас речь.

Течение кристалла в пору

Итак, еще об одном механизме исчезновения пустоты из пористого кристалла.

Что было бы с полостью, которая случайно возникла в жидкости, представить себе легко. Видимо, жидкость затекла бы в эту полость и заполнила бы ее собой. Необходимая для этого процесса сила есть, она обусловлена искривленностью поверхности поры, наличием лапласовского давления. Такой процесс может происходить и в

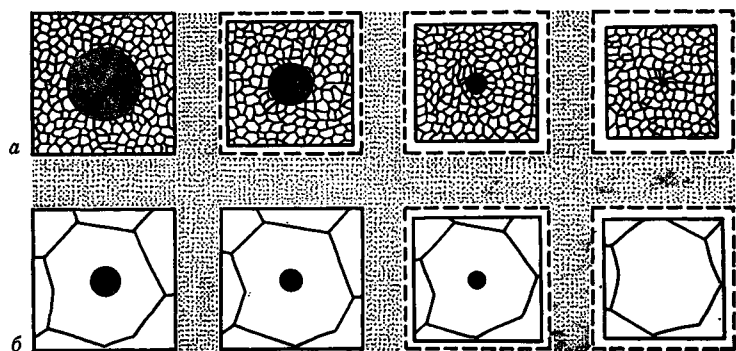


Рис. 73. Последовательные этапы заполнения поры веществом вследствие диффузионного вязкого течения (а) и вакансионного растворения (б).

кристаллическом теле. Однако для того чтобы кристалл потек в пору, должны выполняться некоторые особые условия. О них и рассказ.

С принципиальной возможностью вязкого течения кристалла вследствие согласованных диффузионных потоков, направленных между хаотически расположенными источниками и стоками вакансий в кристалле, мы уже знакомы. Вспомните кристаллическую нить, к которой подвешен груз, и желоб, по которому беспорядочно, в несколько слоев, набросаны эластичные мешочки, заполненные водой или песком. Если в таком кристалле находится пора, то под влиянием лапласовского давления он будет течь в нее также и потому же, почему течет кристаллическая нитка под влиянием подвешенного к ней грузика. При этом должно выполняться только одно очевидное условие: радиус поры должен быть достаточно большим для того, чтобы к

ее поверхности прилегалo большое количество мелких мозаичных блоков. Или, быть может, лучше сказать, так: среднее расстояние между источниками и стоками вакансий должно быть значительно меньше, чем радиус поры. Только при этом условии кристаллическое тело по отношению к данной поре может рассматриваться как однородная вязкая среда.

Рис. 73 поясняет, что (на рисунке — черное пятно) залечивается, повакансионно растворяясь, если радиус поры значительно меньше размера зерна или блока, где она расположена. При обратном соотношении между этими величинами залечивание поры происходит вследствие диффузионно-вязкого течения кристалла в пору.

В отличие от механизма, рассмотренного в предыдущем очерке, при диффузионном течении кристаллического тела в пору поверхность этого тела отреагирует на то, что пора заполняется веществом незамедлительно, точно так же, как незамедлительно начнет опускаться уровень воды в ведре, если где-то в дне ведра появилась дырочка. Это заключение — прямое следствие сплошности, непрерывности кристаллического тела, которое при обсуждаемом механизме деформируется как целое.

Некоторые детали, о которых можно было бы рассказать, я опускаю. Следовало бы, например, обратить внимание на то, что изменение формы блоков, ограничивающих пору, должно происходить согласованно. Но об этом уже говорилось в очерке о диффузионном течении кристалла. Надо обратить внимание лишь вот на что. Если в процессе диффузионного течения кристаллического вещества в пору структура вещества остается неизменной, а радиус поры уменьшается, должен наступить такой момент, когда условие, необходимое для такого течения, перестанет выполняться, пора станет меньше, чем среднее расстояние между источниками и стоками вакансий, например меньше, чем размер отдельного блока или зерна. В этом случае у поры, оказавшейся в бездефектной части кристалла, останется иная, уже обсуждавшаяся возможность уменьшить свой объем, а именно: растворяться повакансионно с последующей диффузией вакансий к стокам, удаленным от поры.

И еще одно замечание, которое уподобляет очерк немецкой фразе, где, как известно, отрицание ставится в конце.

Описанный здесь механизм течения кристалла в пору, строго говоря, принципиально не отличается от механизма повакансионного растворения. В обоих случаях пора уменьшается вследствие одного и того же процесса — испарения вакансий с ее поверхности. И в этом общность механизма. Отличия, которые обсуждались в двух последних очерках, обусловлены отличиями в диффузионных путях, которые должны пройти вакансии от поверхности поры до стока: в одном случае этот путь существенно больше, а в другом существенно меньше радиуса поры.

Туман из капелек пустоты

Все как при обычном тумане: много микроскопических капелек, которые рассеивают свет, только это капельки не влаги, а пустоты и не в атмосфере, а в кристалле. Речь, разумеется, идет не о металлических кристаллах, а о кристаллах, прозрачных по своей природе: сильвин, каменная соль, топаз, горный хрусталь.

«Затуманенные» кристаллы иногда образуются в процессе выращивания, иногда после облучения кристалла потоком нейтронов и последующего отжига, иногда после многократно чередующихся операций — деформирования и отжига. После таких операций, например, кристаллы каменной соли становятся молочно-мутными.

Мы будем предполагать, что, кроме этих капелек пустоты, иных дефектов в кристалле нет, а капельки — безусловный дефект, с ними связана развитая свободная поверхность, с поверхностью — энергия, а значит, от капелек кристаллу надо избавляться, туман должен рассеяться.

Наша задача — понять, каким образом туман в кристалле может рассеяться. Конечная цель ясна: кристаллу надо избавиться от микроскопических пор. Заметьте, не от пор вообще, а от микроскопических. Хорошо бы вообще избавиться от пор, тогда и микроскопических не будет, и кристалл станет совсем прозрачным. Но если такой возможности нет, кристалл посветлеет и в том случае, если множество микроскопических пор, не меняя своего общего объема, объединятся в крупные поры. Их наличие в кристалле не создаст тумана. В нем будут отдельные полости, но тело кристалла станет прозрачным.

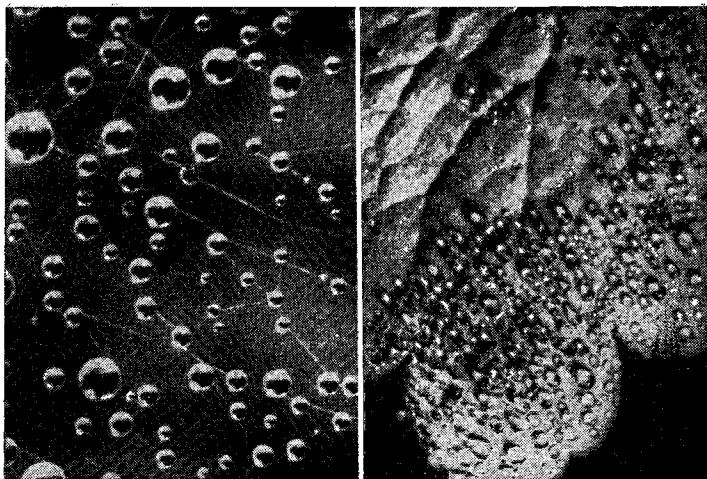


Рис. 74. Водяные капельки, осевшие на паутине, и капли росы на листе подобны порам в кристалле.

Для того чтобы такой процесс просветления протекал самопроизвольно, надо, чтобы он сопровождался уменьшением энергии затуманенного кристалла. В том, что это происходит, легко убедиться с помощью элементарного арифметического расчета.

Допустим, n одинаковых пор радиуса r объединились в одну. Радиус этой поры R можно определить, учтя, что объем крупной поры равен сумме объемов мелких пор:

$$n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi R^3,$$

т. е. $R = r \sqrt[3]{n}$. С маленькими порами была связана поверхностная энергия, пропорциональная их поверхности и равная $4\pi r^2 n \alpha$ (α — удельная поверхностная энергия). А поверхностная энергия одной большой поры равна $4\pi R^2 \alpha = 4\pi r^2 \alpha n^{2/3}$. Так как n больше, чем $n^{2/3}$ (n везде значительно больше единицы), объединение пор сопровождается уменьшением энергии. Это и означает, что рассеяние тумана целесообразно.

Далее мы поступим так, как уже много раз поступали: ответив на вопрос «почему?», мы задаемся вопросом

«как?». Итак, вопрос: «Как происходит объединение мелких пор?» Коротко говоря, с помощью диффузионного механизма. А если конкретнее, то процесс происходит следующим образом. Концентрация вакансий вблизи различных пор различна. Она больше вблизи мелких и меньше вблизи крупных пор. Это означает, что начнется «диффузионная перекачка» пустоты из мелких пор в крупные, появятся потоки вакансий от меньших пор к большему. Если под стеклянным колпаком стоит стакан с водой и рядом с ним водяная капля, капля перекачует в стакан. Она будет «поатомно» испаряться, атомы будут отрываться от выпуклой поверхности капли и оседать на плоской поверхности воды в стакане, количество воды в нем возрастет, а капля исчезнет. Этот процесс аналогичен процессу увеличения объема крупной поры (вода в стакане) за счет мелкой (капля вблизи стакана).

В кристалле, где в непосредственном соседстве находятся поры различных размеров, диффузионные потоки, о которых идет речь, очень сложны. И может оказаться, что та пора, которая ранее росла за счет окружающих, вследствие изменившейся вокруг нее ситуации может начать уменьшаться. Судьба каждой отдельной поры в этом процессе сложна, но общая тенденция процесса определена: число пор уменьшается, средний размер поры увеличивается, туман рассеивается, кристалл светлеет.

На стр. 217 есть очерк «Крупинки «поедают» друг друга». Там описывается подобная ситуация, однако в ее двумерном осуществлении. В просветлении кристалла есть одна особенность, о которой следует рассказать специально. Те микропоры, которые находятся вблизи поверхностей, ограничивающих кристалл, могут, повакансионно испаряясь, залечиться, а рождаемые ими при этом вакансии уйдут за пределы кристалла. В этом процессе должна просветляться приповерхностная корочка кристалла, и ее ширина со временем должна увеличиваться. Прозрачная корочка вблизи поверхности кристалла подобна хлебной корке: поверхность хлеба покрыта беспористым слоем корки, а внутри — пористый мякиш. Я не знаю, умеют ли пекари выпекать хлеб так, чтобы весь его объем был превращен в корку. При этом предполагается, что хлеб не обуглится. А вот прозрачную корку на кристалле сделать толстой можно. Для этого надо кри-

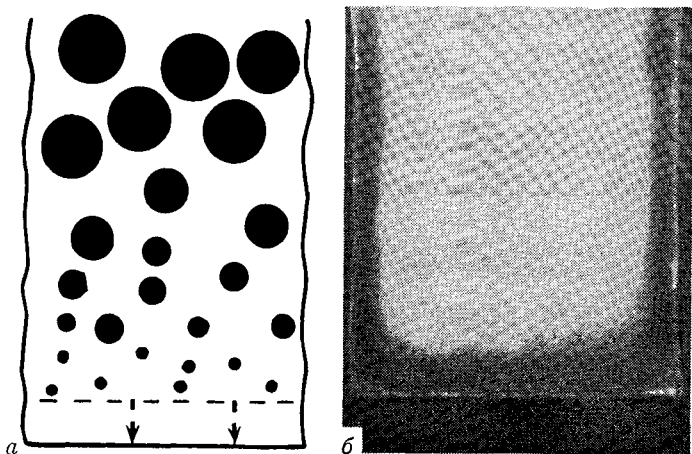


Рис. 75. Схема (а) и микрофото (б) просветленного кристалла NaCl. Просветленная беспористая корка на фото затемнена.

сталл отжигать длительно при постоянной температуре.

Прекрасно беспористая корка видна на приводимой фотографии — на ней изображен молочно-мутный монокристалл каменной соли, который отжигался в течение двух часов при температуре 650°C (рис. 75).

Итак, два механизма просветления кристалла: диффузионное объединение мелких пор в более крупные и образование корочки вследствие повакансионного растворения пор вблизи поверхности кристалла. Впрочем, оба эти процесса по существу одинаковы, поскольку процесс образования просветленной корки можно описывать так: приповерхностные микропоры поглощаются самой крупной порой — внешним пространством.

«Слияние» кристаллических крупинок

В статье Я. И. Френкеля, в которой предлагалась идея физической теории спекания, была сформулирована и решена задача о слиянии двух соприкасающихся жидких капель. Слиться соприкасающимся жидким каплям выгодно, потому что при неизменном объеме их поверхность уменьшится. Соприкасающиеся капли всегда сливаются — в этом легко убедиться экспериментально.

Я. И. Френкель получил связь между шириной перешейка, соединяющего сливающиеся капли, и временем, в течение которого перешеек увеличивался, а затем обратил внимание на то, что сказанное о жидких каплях справедливо и применительно к соприкасающимся кристаллическим крупинкам. Разумеется, механизм «слияния» в этом случае будет иной, чем в случае жидких капель, но это уже, так сказать, деталь, главное же утверждение остается справедливым: кристаллические крупинки, подобно жидким каплям, должны и будут «сливаться».

Для того чтобы «слияние» происходило, в область контактного перешейка должно поступать вещество. Оно, например, может быть перенесено к заведомо вогнутой поверхности контактного перешейка вследствие испарения с выпуклых участков контактирующих крупинок. Но в книжке, посвященной диффузии в кристаллах, а не в газе, эту возможность мы не станем обсуждать.

Нас будет интересовать иной механизм — диффузия вещества по поверхности крупинок или в их объеме к перешейку. Этот процесс совершенно аналогичен уже обсуждавшемуся ранее процессу диффузионного залечивания царапин на поверхности кристалла. Область контактного перешейка может рассматриваться как глубокая царапина или участок поверхности поры. И все дальнейшее подобно тому, о чем уже шла речь, когда обсуждалась судьба царапины или поры. «Слияние» крупинок происходит вследствие диффузионного переноса вещества из выпуклых участков их поверхности в область контактного перешейка, поверхность которого вогнута. Между выпуклыми и вогнутыми участками поверхности устанавливается и поддерживается разность концентрации вакансий, а значит, и направленный их поток.

Оценим время τ , необходимое для диффузионного слияния двух одинаковых сферических крупинок, радиус которых R . Начнем с первой формулы на стр. 100, которую перепишем в виде

$$v \simeq \frac{\Delta l}{\tau} = \frac{l_0 P}{\eta}.$$

Так как в нашем случае $\Delta l \simeq l_0 = R$, $P \simeq \alpha/R$, а $\eta \simeq \frac{kT}{D\alpha} \cdot R^2$ (это написано на стр. 101), то

$$\tau \simeq \frac{kT}{D\alpha} \left(\frac{R}{a} \right)^3.$$

Полученная формула — оценка, не более, и если определенная ею величина τ в несколько раз не совпадет со следующей из эксперимента, ни автор, ни формула ответственности не несут: оценка есть оценка! А вот характер зависимости τ от размерных величин, от которых τ должно зависеть, формула обязана передавать правильно. Это она делает: чем больше объем крупинок ($\sim R^3$), тем больше τ ; чем больше α , тем меньше τ ; чем больше коэффициент диффузии, тем меньше τ ! Заменяв в полученной оценке D на $D_s a/R$, как это мы делали на стр. 178, мы получим оценку τ для случая, когда слияние крупинок происходит механизмом поверхностной самодиффузии:

$$\tau \simeq \frac{kT}{D_s \alpha} \left(\frac{R}{a} \right)^4.$$

Все изложенное экспериментально изучалось на множестве красивых и убедительных опытов. Приводили в контакт шарики или тонкие проволочки и следили за тем, как они «сливаются».

Очевидно, «сливаться» должны не только соприкасающиеся вещества, но и «отрицательные шарики», т. е. соприкасающиеся поры в веществе. Из двух пор должна образоваться одна, объем которой равен сумме объемов соприкасающихся пор.

Фотографии (рис. 77), на которых изображены этапы процесса слияния соприкасающихся газовых полостей в меди при $T=900^\circ \text{C}$, можно использовать для получения оценки D_s при температуре опыта. Так как полости очень малы (их радиус $R=10^{-5} \text{ см}$), то пользоваться надо формулой, определяющей время слияния механизмом поверхностной самодиффузии. Из опыта следует, что $\tau_s \simeq 5 \text{ сек}$ и, таким образом,

$$D_s \simeq \frac{kT}{\alpha \tau_s} \left(\frac{R}{a} \right)^4 \simeq \frac{10^{-13} \text{ эрг}}{10^8 \text{ эрг/см}^2 \cdot 5 \text{ сек}} \times \\ \times \left(\frac{10^{-5} \text{ см}}{3 \cdot 10^{-8} \text{ см}} \right)^4 \simeq 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Получилась вполне разумная величина!

Пожалуй, подробнее об этих опытах рассказывать не стоит. Красноречивее слов о них расскажут фотографии (рис. 76, 77).

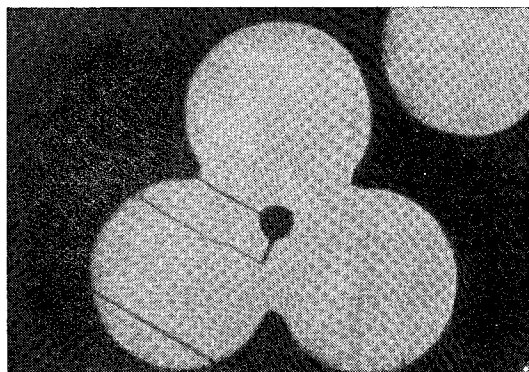


Рис. 76. Три «слившиеся» золотые проволоки. Увеличение 300.

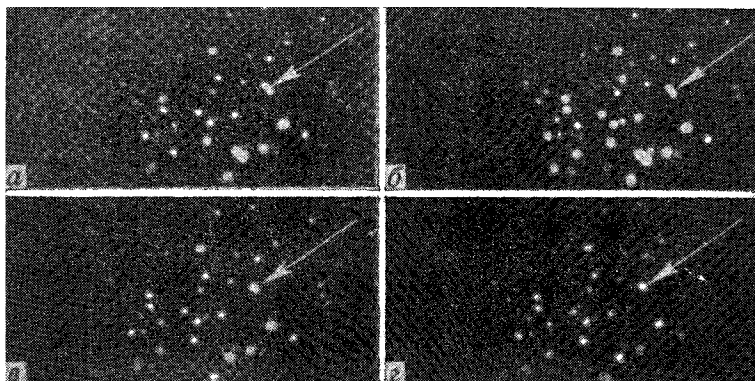


Рис. 77. Последовательные этапы слияния двух пор (указаны стрелкой).

Отрицательные усы

Вначале об усах положительных. Из предыдущего мы знаем, что усами физики называют кристаллы, имеющие игольчатую форму; толщина этих кристаллов порядка микрон. Отличаются они, как правило, высокой сте-

пенью совершенства строения и в связи с этим обладают большой прочностью. Именно это и привлекло к ним внимание физиков. Отрицательные усы — это иглоподобные поры. Они часто встречаются в ионных кристаллах, которые подвергались различным видам облучения, в частности нейтронному облучению. В соответствии со структурой ионных кристаллов усы огранены шестью взаимно перпендикулярными плоскостями. Отрицательные усы тоже отличаются совершенным строением: ограничивающие их поверхности гладки, а их объем, т. е.

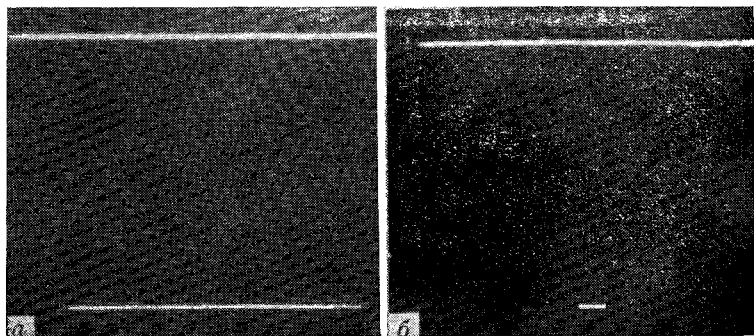


Рис. 78. «Отрицательные» усы до (а) и после (б) отжига. Увеличение 300.

пустота, конечно же, абсолютно бездефектен. «Дефектом» пустоты, видимо, может быть вещество, а в поре его нет.

Любопытен механизм залечивания, т. е. уменьшения объема отрицательных усов при высокой температуре.

Как и обычные поры, они «испаряются», повакансионно растворяясь в решетке. Но оказывается, что испарение вакансий происходит не со всей поверхности уса, а лишь с восьми трехгранных вершин, которые образуются в месте пересечения ребер. Об этом свидетельствует такое экспериментальное наблюдение. Залечиваясь, длинный ус не меняет своего сечения, а лишь сокращается по длине, и при этом все его грани остаются взаимно перпендикулярными (рис. 78). На первый взгляд кажется, что

два приведенных утверждения противоречивы: если испарение происходит с вершин, то вершины должны притупиться и конец отрицательного уса должен стать округлым. Но такая форма торца уса невыгодна, так как минимальной поверхностной энергией обладает плоскость, перпендикулярная к иным плоскостям, ограничивающим ус, поэтому в процессе залечивания иглоподобной поры участвуют и механизм объемной, и механизм поверхностной диффузии. Механизм объемной диффузии уводит вакансии, или, что то же, поставляет атомы, к восьми вершинам уса, а поверхностная диффузия распределяет эти атомы по площади торцевых поверхностей. Скорости этих процессов взаимно согласуются, так что торцевые поверхности перемещаются параллельно себе, оставаясь практически плоскими.

Приведенное объяснение справедливо тогда, когда длина уса существенно больше, чем его толщина. Когда два эти размера близки, все шесть граней становятся равноправными и при залечивании с одинаковыми скоростями перемещаются к центру поры.

Диффузионное разбухание прессовки

Все то, о чем пойдет речь, представится совершенно естественным после рассказанного о закономерностях взаимной диффузии, об эффекте Френкеля. А речь пойдет о пористой прессовке — спрессованной смеси порошков взаимно растворимых веществ. Что с ней будет происходить при высокой температуре, когда диффузионная подвижность атомов становится значительной? Безусловно, объем пор должен уменьшаться, чтобы уменьшилась их поверхность и, следовательно, свободная поверхностная энергия прессовки. Но столь же безусловно и другое — должна происходить взаимная диффузия между порошинками обоих веществ, которая сопровождается эффектом Френкеля, т. е. образованием новых пор. И залечивание, и образование пор — два оправданных процесса. Что же будет происходить в действительности? Здесь еще раз уместно вспомнить гору с камнями на вершине.

Пористая прессовка, полученная прессованием смеси порошков различных веществ, удалена от состояния

равновесия одновременно по двум признакам: первый признак — в них есть начальная пористость; второй признак — два сорта взаимно растворимых веществ не растворены, а обособлены в отдельных крупинках. Это значит, что на горе лежат два камня. Обоим камням надлежит оказаться у подножия, т. е. в конце концов вещество при прессовке должно превратиться в ограниченный беспористый кристалл, в котором атомы сорта *A* и сорта *B* равномерно распределены во всем объеме. Однако по дороге к этому пределу в одно и то же время имеющиеся поры будут залечиваться, а новые при этом будут возникать. И может оказаться, что для того чтобы скорее и более полно прошел процесс взаимной диффузии и реализовался связанный с этим выигрыш энергии, будет выгодным увеличение пористости прессовки, ее разбухание, когда к порам, образовавшимся при прессовании, прибавятся «френкелевские» поры диффузионного происхождения. В примере горы и камней это означает, что тому из камней, который символизирует поверхностную энергию пор, придется катиться в гору, для того чтобы другой камень, символизирующий энергию, связанную с взаимным растворением веществ, стремительнее покатился к подножию: скажем, первый из камней толкнул второй и при этом отскочил вверх. Вскоре и он покатится вниз, разбухание сменится усадкой, а все это должно завершиться образованием однородного монокристалла.

Это можно изложить и другими словами. На начальной стадии процесса спекания смеси порошков различных веществ главенствующая роль принадлежит взаимной диффузии, а на более поздних стадиях, когда выравнивание концентраций в основном завершено и «френкелевские» поры не возникают, ведущая роль переходит к самодиффузии, когда потоки вакансий уменьшают пористость прессовки.

ОСТРОВКОВЫЕ ПЛЕНКИ

Об этом стоит рассказать

Среди физиков, занимающихся исследованием тонких пленок, в ходу понятие «островковая пленка». Это значит, что некогда сплошная пленка на твердой подложке разорвалась и превратилась в ансамбль разобщенных островков или же островки сформировались в процессе напыления вещества пленки на подложку и еще не успели разрастись настолько, чтобы, слившись, образовать сплошную пленку. Так или иначе, островковая пленка — совокупность не соприкасающихся друг с другом крупинок вещества на твердой подложке.

Островковые пленки — это очень интересно и с точки зрения «рафинированного» физика, которого интересует атомный механизм процессов, происходящих в тонких пленках, и с точки зрения «чистого» технолога и творческого конструктора, которые сообща находят островковым пленкам важные применения в современном приборостроении.

Наличие трех различных категорий читателей, для которых островковые пленки представляют интерес, — вполне достаточное основание, чтобы о таких пленках рассказать. Разумеется, не все, а лишь кое-что относящееся к диффузии.

Диффузионное разрушение тонких пленок

Речь идет не о свободных пленках, к которым можно прикоснуться пальцами одновременно с обеих сторон, а о пленках, осажденных на гладкую полированную поверхность твердого тела — кристалла или стекла. И еще одно уточнение, продиктованное заботой о сохранении объекта исследования, — вещество пленки и вещество подложки должны быть взаимно нерастворимы. Если будет иметь место взаимная растворимость, во время отжига при высо-

кой температуре (а разрушение мы будем наблюдать именно во время отжига) пленка как структурная единица просто-напросто исчезнет, диффузионно слившись с подложкой, растворяясь в ней.

Итак, тонкая пленка расположена на поверхности твердого вещества. Имеется в виду, что степень сродства между пленкой и подложкой велика и сдвинуть пленку по подложке практически невозможно. Подумаем над тем, что должно происходить с нашим образцом, если его нагреть до высокой температуры. Непременно произойдет следующее: и подложка, и расположенная на ней пленка испытают тепловое расширение. Так как подложка и пленка состоят из различных веществ, их тепловое расширение будет различным, и тонкая пленка окажется либо сжатой, либо растянутой. В ней возникнут напряжения, величина которых пропорциональна разнице коэффициентов линейного расширения веществ подложки ($\gamma_1 - \gamma_2$) и пленки и изменению температуры при нагреве:

$$\sigma = (\gamma_1 - \gamma_2) G \Delta T,$$

где G — модуль упругости, ΔT — изменение температуры при нагреве.

Вначале, не вдаваясь в подробности и не рискуя ошибиться, можно утверждать, что в пленке начнут разыгрываться процессы, которые в конечном счете приведут к снятию возникших в ней напряжений. Эти процессы немного различны для случаев, когда пленка сжата и когда она растянута.

Обсудим вначале судьбу сжатой пленки. Сжатая — это означает, что в данном объеме содержится вещества немного больше, чем должно было бы быть в нормальном состоянии. В связи с этим естественно предположить, что пленка постарается часть вещества вытолкнуть из себя, перенеся его на свободную поверхность. Если мы попытаемся концы ковровой дорожки сблизить, двигая их по полу, т. е. будем сжимать вещество дорожки, на ней возникнет складка. Аналогия в данном случае идет недалеко, потому что ковровая дорожка, создавая складку, отрывается от пола, а наша пленка прочно связана с подложкой. Общность явлений заключается лишь в том, что и на дорожке, и на пленке должны возникнуть выпуклости на поверхности. В связи с тем, что пленка испытывает не односторонние сжимающие напряжения, как ковровая до-

рожка, а напряжения, которые в плоскости ориентированы во всех направлениях, можно было бы ожидать, что на ней должна возникнуть одна колоколообразная поверхность. Легко, однако, догадаться, что это не должно произойти, так как для образования такой выпуклости вещество должно переместиться на расстояние порядка размера пленки. В связи с тем, что пленка может иметь любой, сколь угодно большой размер, то, очевидно, она должна искать и найти иной способ переноса на поверхность избыточного вещества. Естественным будет следующий: образовать не одну большую, а множество мелких выпуклостей, которые хаотически, но приблизительно с постоянной плотностью расположатся на поверхности пленки. В этом случае вещество должно перемещаться лишь на расстояние, примерно равное расстоянию между выпуклостями, которое не может зависеть от площади пленки. Так ставил бы задачу о формировании выпуклостей на пленке физик-теоретик, так должна поступить и пленка.

Очагами зарождения выпуклостей на поверхности пленки могут быть различные неоднородности ее строения. Например, выходы дислокаций на поверхность или участки, степень дефектности которых отличается от соседних, и др. Для нашего рассказа не это существенно, существенно лишь то, что на поверхности сжатой пленки должны появиться бугорки. Зародившись, бугорки будут подрастать за счет атомов пленки, которые находятся вблизи них. Атомы будут диффундировать к бугорку в связи с тем, что в пленке они испытывают на себе действие сжимающих напряжений, а на поверхности бугорка могут устроиться вольготно. Диффузионный поток атомов по поверхности пленки к бугорку должен будет привести к увеличению размера бугорка и к утонению пленки вблизи него. Закончится этот процесс оголением подложки, т. е. нарушением сплошности пленки. Именно это и имелось в виду, когда очерк назывался «Диффузионное разрушение тонких пленок». Опуская расчет, сообщу, что время, которое должно пройти, прежде чем пленка толщиной d разорвется, определяется формулой

$$\tau = \frac{kT}{D_s \sigma a^2} d^3.$$

Эта формула дает право ожидать, что с увеличением толщины пленки τ будет возрастать по закону $\tau \sim d^3$,

а с ростом температуры будет убывать по закону

$$\tau \sim 1/D_s \sim e^{\theta/kT}.$$

Для проверки изложенных соображений и предсказаний теории были поставлены опыты по наблюдению за поведением пленок меди на полированной поверхности монокристалла вольфрама. Начнем с качественных результатов. Они отчетливо иллюстрируются монтажом фотографий последовательных стадий процесса; вначале пленка гладкая, затем на ее поверхности возникают бугорки, а

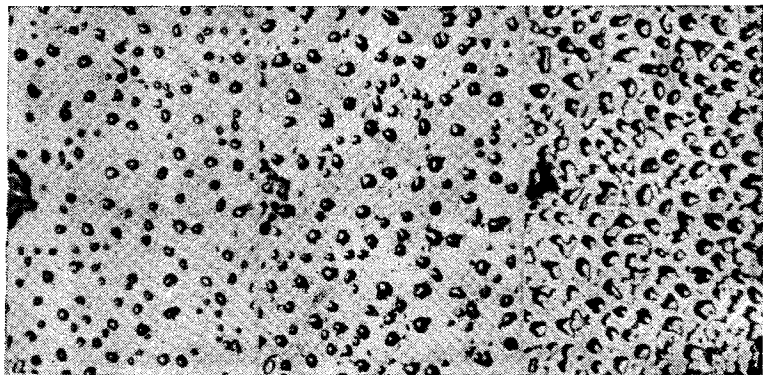


Рис. 79. Последовательные стадии разрыва пленки меди на поверхности монокристалла вольфрама. Увеличение 700.

затем они подрастают и превращаются в обособленные островки (рис. 79). Предсказываемые теорией зависимости τ от d и T оправдываются.

Мы обсудили судьбу сжатых пленок. Несколько фраз о растянутых. Разрыв растянутой пленки — событие как будто бы естественное: растягиваемое должно разрываться. И этот процесс происходит диффузионно, и в этом случае на поверхности возникают выпуклости. Однако выглядят они не так, как на сжатых пленках. Здесь выпуклости появляются в виде берегов, ограничивающих глубокие канавки, типа канавок термического травления. Растягивающие напряжения способствуют развитию канавок вдоль пересечения границ между зернами и блоками в пленке с ее поверхностью. На определенном этапе

эти канавки становятся настолько глубокими, что достигают поверхности подложки А. Это и значит, что пленка разорвалась. А так как перенос вещества из канавки к берегам происходит диффузионно, то и разрыв пленки следует называть диффузионным.

Итак, оказывается, что и сжатые, и растянутые пленки при нагреве теряют сплошность, превращаются в ансамбль обособленных островков. Разумеется, если пленки достаточно тонки. Толстые пленки, создавая на поверхности возвышенности, могут освободиться от напряжений, прежде чем впадины рядом с возвышенностями станут настолько глубокими, что достигнут подложки.

И еще одно замечание. Если бы кристаллическая пленка была расположена не на твердой подложке, а, скажем, на поверхности расплавленной ртути, никакой разрыв ее ни при каких температурах не происходил бы, так как напряжения в пленке не возникли бы, жидкая ртуть легко подстраивалась бы под расширяющуюся или сжимающуюся пленку. Рассказанное о диффузионном разрыве тонких пленок имеет отношение только к таким, которые прочно связаны с поверхностью твердого тела.

Кристалл, уступающий капле

«Капля камень долбит» — это нечто другое. В данном случае не долбит, а настойчиво и терпеливо требует у кристалла уступок — освобождения некоторого необходимого ей пространства.

Прежде чем рассказывать о существе и механизме удовлетворения этого настойчивого требования, я предлагаю читателю представить себе, как выглядит капля масла на поверхности воды. Вид сверху обычный — просто круглый пяточок. А сбоку капля выглядит вот как: она как бы немного вдавилась в поверхность воды. Участки поверхности капли, которые граничат с воздухом и водой, имеют различную кривизну. Капля масла, не полностью смачивающего воду, не может сохранить плоской поверхность контакта с водой, так как в этом случае лапласовское давление, обусловленное изогнутостью свободной поверхности капли $P_{12} = 2\alpha_{12}/R_{12}$ (α_{12} — поверхностное натяжение на границе масло — воздух; R_{12} — радиус кривизны этой границы), не будет скомпенсировано дав-

лением со стороны границы масло — вода, так как если эта граница плоская, то $R_{13} = \infty$ и, следовательно, $P_{13} = 2\alpha_{13}/R_{13} = 0$. Давление P_{12} будет вдавливать масляную каплю в воду до тех пор, покуда граница масло — вода не искривится настолько, чтобы наступило равенство $P_{12} = P_{13}$. Из этого равенства следует, что радиус кривизны границы масло — вода $R_{13} = R_{12} \alpha_{13}/\alpha_{12}$. Чтобы требующееся вдавливание произошло, немного воды должно уйти из-под капли. С легкоподвижной водой это произойдет без особого труда.

В фотграфиях капли масла на воде и в рассказе о них нет ничего специфически «жидкого». И на кристаллической постели капля должна стремиться устроиться поудобнее, стремясь к тому, чтобы P_{12} и P_{13} были равны, и от кристалла капля настойчиво потребует, чтобы он унес часть своего вещества из-под капли, сотворил под ней ямку, поверхность которой является частью поверхности сферы.

Это требование капли законно в самом прямом смысле слова: оно основано на незыблемых законах термодинамики, предсказывающих, что в системе самопроизвольно должны протекать те процессы, которые приводят к уменьшению свободной энергии. А из расчета следует, что поверхностная энергия, связанная с каплей, будет уменьшаться в процессе ее внедрения в кристалл и станет минимальной, когда процесс внедрения завершится.

Каков механизм формирования ямки в кристалле под каплей? Диффузионный! Происходит вот что. Часть объема кристалла, подобно жидкости, «вытекает» из-под капли. Давление P_{12} , прижимающее каплю к поверхности кристалла, приводит к тому, что в кристалле под каплей концентрация вакансий понижается. Рис. 11 поясняет, как и почему это происходит. Так как под каплей концентрация вакансий ниже, чем в кристалле вокруг капли, под каплю диффузионно будут перемещаться вакансии, т. е. «атомы пустоты», которые в совокупности и создают требующуюся пустоту в форме ямки. При формировании вогнутой поверхности ямки будет возникать давление P_{13} , противодействующее P_{12} , — поток вакансий под каплю будет замедляться и прекратится, когда наступит равенство $P_{13} = P_{12}$. Это и будет означать, что требование капли удовлетворено, т. е. сформировалась ямка нужного ей объема и формы.

Поток атомов из-под капли может происходить либо с помощью механизма объемной диффузии, либо с помощью механизма диффузии вдоль границы капля — кристалл. В обоих случаях вещество из-под капли выносится на поверхность кристалла вблизи капли.

Относительная роль двух возможных механизмов уноса вещества из-под капли зависит от ее размера. Поток объемной диффузии (I_0) пропорционален произведению коэффициента объемной диффузии на диффузионный фронт, т. е. на площадь контакта капля — кристалл: $I_0 \sim \sim \pi R^2 D_0$. Поток граничной диффузии (I_r) пропорционален произведению коэффициента граничной диффузии на соответствующий диффузионный фронт. Так как его площадь равна произведению диаметра контактного круга на толщину слоя δ , в котором происходит граничный поток, то $I_r \sim 2R\delta D_r$. Сравнивая I_0 и I_r , получим оценку радиуса критической капли $R^* = 2\delta D_r / D_0$. При $R < R^*$ основную роль играет граничный, а при $R > R^*$ — объемный потоки. Так как $\delta \simeq 10^{-7}$ см, $D_r / D_0 \simeq 10^4$, то $R^* \simeq 10^{-3}$ см. Несмотря на то что оба потока происходят несравненно медленнее, чем перемещение воды из-под капли, при высокой температуре, когда диффузионная подвижность атомов велика, за обозримое время ямка под маленькой каплей все же образуется.

Чтобы рассказ о кристалле, уступающем капле, не повис в воздухе, расскажу об опыте, в котором чешские физики изучали внедрение капли расплавленного свинца в кристалл железа. В выборе объекта исследования существенно то, что жидкий свинец и железо взаимно нерастворимы. На поверхности тщательно отполированного железа хаотически разбрасывались мелкие опилки свинца. Нагрев до температуры более высокой, чем температура плавления свинца, превращал опилки в капельки. После выдержки при температуре 950°C в течение 8 часов свинцовые капельки настолько проглублялись в железо, что в плоскости, перпендикулярной к поверхности кристалла железа, можно было с помощью микроскопа отчетливо увидеть искривленность границы свинец — железо.

Все рассказанное о капле на кристалле относится и к кристаллическому островку на кристалле. Островок — твердая капля — будет требовать от кристалла уступок по тому же праву, что и жидкая капля, создавая под собой углубление.

Все, о чем рассказано в этом коротеньком очерке, относится к судьбе ансамбля маленьких крупинок — островков, которые расположены на поверхности монокристалла. Подчеркиваю — монокристалла. Далее будет понятно, почему это обстоятельство следовало подчеркнуть.

Ряд последовательных фотографий (рис. 80) изображает электромикроскопические снимки участков поверхности монокристалла каменной соли, на которых

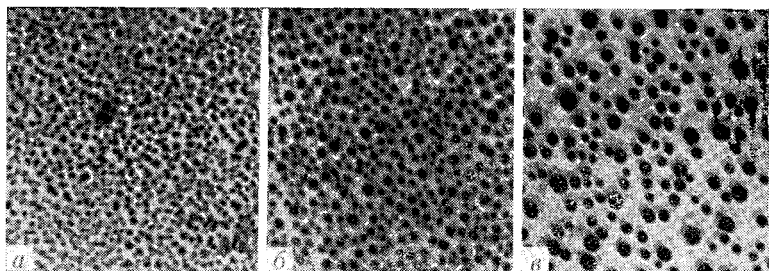


Рис. 80. Последовательность этапов диффузионного «поедания» мелких крупинок золота более крупными в процессе отжига. Увеличение 8000.

расположены очень маленькие крупинки золота. Их размер 20—100 Å. Отчетливо видно, что с увеличением времени отжига число крупинок уменьшается, а их средний размер растет.

Поскольку количество золота на участке определенной площади со временем остается неизменным, приводимые снимки рассказывают о том, как одни крупинки золота «поедают» другие посредством механизма поверхностной диффузии.

Разделение крупинок на «поедаемых» и «поедающих» определяется их размерами. Подобно тому, как вблизи изогнутой поверхности жидкой капли упругость пара повышена, повешенной оказывается и упругость «двумерного пара», т. е. концентрация адсорбированных атомов золота вблизи крупинок: вблизи крупинок с большим радиусом их концентрация меньше, чем вблизи мелких крупинок.

Есть разность концентраций, значит, есть направленный поток атомов от меньших крупинок к бóльшим. По мере ухода атомов золота от мелких крупинок новые атомы должны, отрываясь от них, переходить в двумерный газ, поддерживая его концентрацию равновесной. Это и означает, что мелкая крупинка поглощается крупной.

Именно так, как рассказано, процесс происходил бы в том случае, если бы одинаковые крупные и одинаковые мелкие крупинки были расположены двумя параллельными шеренгами. В действительности, однако, крупинки различных размеров расположены на поверхности хаотически. В сложном процессе диффузионного переноса вещества между крупинками может оказаться, что со временем данная крупинка из категории «поедающих» перейдет в категорию «поедаемых», если она окажется в окружении более крупных. По существу (а не с точки зрения «поедаемой» крупинки!) это уже деталь. Главное в том, что поверхностная диффузия может определять перенос вещества между крупинками различных размеров.

Количественно изучив этот процесс, можно получить сведения о коэффициенте диффузии вещества крупинок по поверхности подложки. Это очень ценная возможность, потому что размеры крупинок и расстояния между ними могут быть сделаны очень маленькими, и поэтому даже при низких температурах, когда коэффициенты диффузии малы, можно заметить изменения размеров крупинок и измерить D .

Островковая пленка на поликристалле

В предыдущем очерке рассказано о том, как друг друга поедают крупинки, расположенные на поверхности монокристалла. При объяснении физики процесса молчаливо предполагалось, что поверхность монокристалла бесконечна, что нет на ней ни источников, ни стоков адсорбированных атомов вещества крупинок. В этой ситуации крупинкам только и оставалось, подчиняясь точным диффузионным законам, медленно, но верно поедать друг друга. А вот когда островковая пленка расположена на поверхности поликристалла, пересекающейся межзеренными гра-

нидами, когда различные зерна по отношению к свободной поверхности ориентированы различным образом, участь крупинок становится разнообразнее. О ней и рассказ.

Сначала о роли границ, точнее, тех мест, где граница пересекает свободную поверхность поликристалла. Для простоты будем считать, что границы покоятся. Островки-крупинки, находящиеся где-то в центре зерна, далеко от границы, о факте ее существования могут и не быть осведомлены: оторвавшиеся от них атомы будут поглощаться ближайшими крупинками, а к ним будут присоединяться

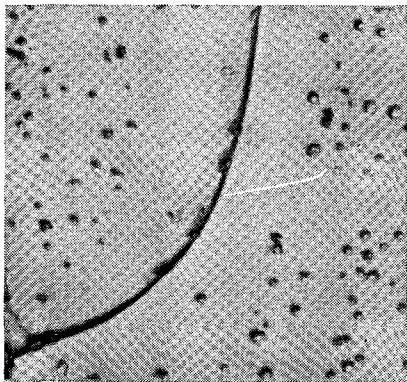


Рис. 81 Приграничная двухсторонняя зона островковой пленки, свободная от островков. Увеличение 900.

атомы, ранее принадлежавшие соседям. Те же крупинки, которые расположены вблизи границы, испытают на себе ее влияние. Оно может заключаться в том, что граница будет необратимо поглощать атомы, принадлежавшие этим крупинкам. Диффузионно мигрируя от поверхности крупинок, адсорбированные атомы вещества крупинок будут направленно перемещаться к границе, где их концентрация меньше, чем вблизи крупинок, поверхность которых искривлена. В роли «поедающей» окажется граница, а не крупинка большого размера. Это означает, что вблизи границы с двух ее сторон может образовываться зона, свободная от «съеденных» ею крупинок.

Такие зоны отлично наблюдались во многих экспериментах. Результат одного из них изображен на рис. 81. Несложный расчет убеждает, в том, что ширина x приграничной зоны, свободной от крупинок, со временем увеличивается по закону $x \sim (D_s t)^{1/2}$, и, следовательно, экспе-

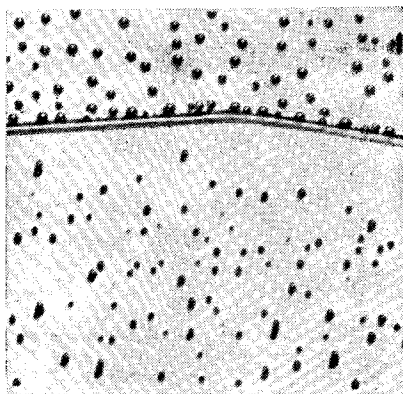
риментально найденная зависимость x от t может быть использована для вычисления коэффициента диффузии D_s атомов вещества крупинок по поверхности подложки. Кстати, зависимость x от D_s означает, что ширины свободных зон на различных берегах границы должны быть различными в связи с тем, что граничащие зерна на поверхность выходят разными плоскостями, на которых значения D_s не должны быть одинаковыми. Эксперимент подтверждает это предсказание теории.

Рассказ о роли границ в судьбе островковой пленки я закончу, обратив внимание на то, что процесс формирования пограничных зон, свободных от крупинок — двумерный аналог процесса формирования беспористой просветленной корки вблизи поверхности кристалла, молочно-мутного от изобилия мелких пор, рассеивающих свет.

Теперь о роли соседства с зернами иной ориентации. Такое соседство может решительно изменить судьбу крупинок, находящихся вблизи границы. Для того чтобы понять причину этого, обсудим заведомо идеализированную ситуацию: на двух соседних зернах две крупинки, имеющие одинаковую массу. Если бы они находились на поверхности одного зерна, им было бы обеспечено сколь угодно долгое сосуществование «на равных»; но на различных зернах с каждой из крупинок связана различная величина энергии на границе между нею и зерном. А это означает, что та из крупинок, у которой эта энергия меньше (назовем ее первой), имеет основание «поедать» подобную ей вторую крупинку на соседнем зерне, так как этот процесс приводит к уменьшению общей поверхностной энергии всей системы за счет уменьшения, а затем и исчезновения той границы крупинка — зерно, которая обладает большой энергией. В случае поликристалла процессом «поедания» друг друга начинает управлять не только размер крупинок, но и отличие в энергиях на границе крупинка — зерно. Вблизи второй крупинки концентрация адатомов оказывается более высокой, чем вблизи первой, и это определяет их направленный поток от второй к первой.

В реальных условиях, когда действуют оба описанных процесса, поток адатомов к границе и поток адатомов от зерна к зерну в связи с отличием энергий между крупинками и поверхностью зерен, могут осуществляться различные поверхностные структуры: зоны, свободные от крупинок и с двух сторон, и с одной стороны от границы; сложные распределения по размерам тех крупинок, кото-

Рис. 82. Приграничная односторонняя зона островковой пленки, свободная от островков. Увеличение 400.



рые расположены вблизи межзеренной границы. Могут появляться зерна, которые после длительного отжига совсем освобождаются от островков пленки. Всякая реальная структура может быть понята с учетом обсуждавшихся процессов: коалесценция в пределах зерен, поглощение адатомов границей и направленные потоки адатомов от зерна к зерну. В этом случае, как легко понять, зона, свободная от крупинок, будет образовываться лишь с одной стороны от границы (рис. 82).

Коалесценция крупинок на шероховатой поверхности

Об этом хочется рассказать главным образом потому, что рассказ можно убедительно проиллюстрировать. Эффект выражен четко, фотографии не оставляют сомнений. Собственно, рассказ и окажется развернутой подписью под фотографиями.

Опыт ставился так. На поверхности естественного стекла монокристалла LiF искусственно создавались участки, густо покрытые ступенями шероховатости. Это были либо очаги испарения, либо области, процарапанные алмазным индентором. На такую поверхность, где шероховатые участки соседствовали с гладкими, наносилась сплошная золотая пленка, которая после нагрева превращалась в островковую. А затем отжиг, в течение которого происходила диффузионная коалесценция крупинок. На шерохо-

ватой поверхности формировались крупинки, существенно более крупные, чем на гладкой. И подрастали они быстрее. Фотографии, полученные в электронном микроскопе с помощью техники реплик, это отчетливо иллюстрируют (рис. 83, 84).

На вопрос «почему это происходит?» можно попытаться ответить, последовательно исключая различные возможные причины. Во-первых, можно предположить, что на шероховатой поверхности коэффициент диффузии адатомов больше, чем при той же температуре на

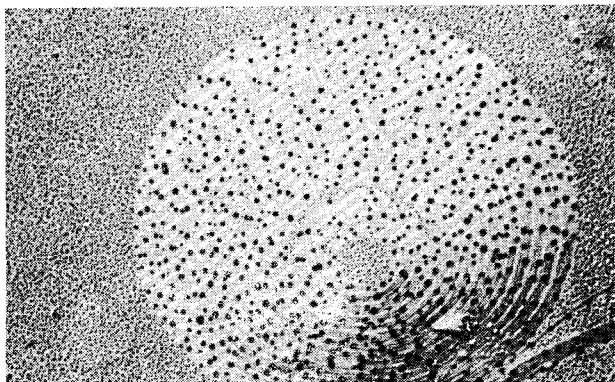


Рис. 83. Ускоренная коалесценция крупинок золота на участке шероховатой поверхности монокристалла LiF в виде круглого очага испарения. Увеличение 20 000.

гладкой. Это предположение маловероятно. Естественнее обратное соотношение между этими величинами, так как на шероховатой поверхности имеется множество ловушек для диффундирующего адатома. Во-вторых, могло бы оказаться, что на шероховатой поверхности крупинки увеличивались в режиме столкновения, подталкиваемые движущимися ступенями. Имея в виду такую возможность, экспериментаторы, ставившие опыт, произвели отжиг при температуре, настолько низкой, что движение ступеней шероховатости вследствие возможного испарения соли было исключено. Остается «в-третьих», которое, видимо, и определяет эффект.

В той области поверхности, где расположен ансамбль крупинок, образуется поле адсорбированных атомов, которые диффузионно перемещаются, перенося массу между крупинками. Подобно тому как коэффициент объемной диффузии является произведением концентрации вакансий на их коэффициент диффузии, коэффициент поверхностной диффузии является произведением коэффициента диффузии адатомов на их концентрацию. На шероховатом участке поверхности более быстрая коалесценция может происходить, если скорость переноса массы между крупинками

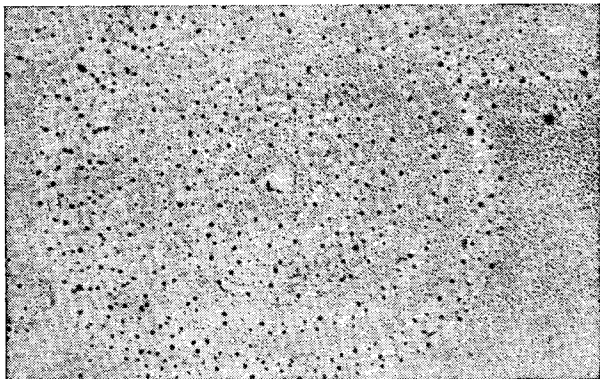


Рис. 84. Ускоренная коалесценция крупинок золота на кольцевых очагах испарения монокристалла LiF. Увеличение 15000.

определяется величиной коэффициента поверхностной диффузии, существенно повышенного за счет увеличенной концентрации адатомов. Такое объяснение представляется тем более разумным, что средняя концентрация адатомов на шероховатой поверхности больше, чем на гладкой, в связи с большой плотностью различных деталей рельефа — центров адсорбции, вблизи которых повышена концентрация адатомов. Быть может, правильнее будет, если последнее утверждение переформулировать по-иному: так как на шероховатом участке поверхности диффузионная коалесценция крупинок золота происходит быстрее, чем на гладкой, концентрация адатомов на ней повышена и, следовательно, повышено значение коэффициента поверхностной диффузии.

Объяснение описанного эффекта со временем, видимо, будет совершенствоваться, а факт, иллюстрируемый фотографиями (см. рис. 83, 84), не оставляет сомнений. Физики и инженеры, занимающиеся островковыми пленками, должны помнить о его существовании.

Крупинки, бегающие по поверхности

Профессор Керн, работающий в Марселе, в известном университете, в 1968 г. в журнале Французской академии наук совместно со своими сотрудниками опубликовал статью, которая привлекла к себе внимание многих физиков. Отношение к статье было различным: одни восторгались, другие удивлялись, многие считали, что профессор Керн принимает желаемое за действительное. Были и такие, которые утверждали нечто очень напоминающее классическую формулу чеховского «ученого соседа», который, как известно, считал, что «этого не может быть потому, что этого не может быть никогда».

Профессор Керн рассказывал о следующих опытах. На очень чистую поверхность каменной соли напылением наносились крупинки золота. Их радиус был приблизительно 30 \AA , т. е. они состояли из 1000 и более атомов. Во время отжига при низкой температуре, всего около 100°C , крупинки начинали самопроизвольно, как бы по собственной инициативе, бегать по поверхности кристалла. Их активность продолжалась недолго — не более пяти минут. Побегав, они успокаивались и, «приклеившись» к поверхности кристалла, оставались неподвижными. Из описания профессора Керна следовало, что крупинки золота обладали ограниченным «запасом бодрости». Ее, однако, хватало на то, чтобы успеть пройти путь, намного больший, чем размер крупинки. Чтобы измерить этот путь и оценить скорость крупинок, Керн на поверхности кристалла искусственно создавал границу между областью, где расположены крупинки, и областью, свободной от них. Это давало возможность, после того как крупинки успокоятся, измерить расстояние, на которое они продвинулись по поверхности кристалла, где ранее крупинок не было. Керн полагал, что крупинки принимают участие в хаотической броуновской миграции и, следовательно, их судьба описывается формулой,

с которой мы уже встречались: $x^2 \simeq Dt$. Пользуясь этой формулой, он определил коэффициент диффузии крупинок, скорость их поступательного смещения и среднюю мгновенную скорость, которая, как известно, равна отношению средней длины скачка ко времени между двумя скачками. Оказалось, что коэффициент диффузии крупинок тем больше, чем меньше крупинка, но даже у больших крупинок он достаточно велик: $D \simeq 10^{-12}$ см²/сек. Заметьте, эта величина относится не к одному атому, а к крупинке, которая состоит из тысяч атомов. И еще: температура всего 100° С! Поступательная скорость движения крупинок оказалась 10^{-7} см/сек. Эта величина очень большая, если вспомнить, что речь идет не о движении под влиянием внешней силы, а о суматошном метании как бы по собственной инициативе. Величина мгновенной скорости выражается особенно впечатляющим числом, $\simeq 10^{-1}$ см/сек.

В 1968 г. я был среди не поверивших Керну. Именно не поверивших почти на том же основании, которое считал для себя убедительным чеховский герой. Казалось, что при таких низких температурах, когда обычная атомная диффузия происходит чрезвычайно медленно, диффузия крупинок не должна наблюдаться. Житейский вдумчивый смысл, привыкший к тому, что ничто стоящее в комнате по гладкому полу не мечется, мешал согласиться с сообщением Керна, питал скептическое отношение к его опытам. А скепсис, особенно в той его разновидности, которая была свойственна «ученому соседу», как известно, тяжкое препятствие на пути к истинному пониманию.

Впрочем, были некоторые основания сомневаться в результатах Керна. Если бы он заснял кинофильм и таким образом проследил за движением определенной частицы, его статья обладала бы доказательностью фактов, которые, как известно, являются «вещью упрямой». Он же в силу специфики эффекта судил о нем по последствиям, т. е. изучал распределение частиц по поверхности после отжига, убеждаясь в том, что граница между областью с крупинками и без крупинок, которая до отжига была четкой, после отжига размывалась. А у данного следствия может быть множество причин, и думалось, что, быть может, Керн исказил картину распределения крупинок при подготовке образца к изучению в электронном

микроскопе. Кроме этого основания усомниться в результатах опытов можно придумать еще и много иных.

Шли годы. Керн сообщал о все новых и новых экспериментах, внутренняя логика которых явно свидетельствовала о том, что, трудясь в лаборатории, он спорит со своими многочисленными оппонентами. Правда Керна становилась очевиднее. Что же касается моего отношения к эффекту, то вскоре после первой публикации Керна, сделав некоторые контрольные опыты, я перешел в разряд верующих и уж совсем стал пропагандистом эффекта, когда ранней осенью 1972 г. встретился с профессором Керном в Армении на одной из научных конференций. О своих опытах он рассказывал с такой придирчивостью к результатам, что остатки скепсиса полностью испарились.

Теперь — объяснение эффекта. Происходящее с крупинками золота на поверхности кристалла NaCl можно представить следующим образом. Вначале образовавшиеся крупинки с поверхностью соли связаны очень слабо. Слабость связи обусловлена тем, что кристаллическая решетка крупинки золота ориентирована произвольно относительно решетки соли. Истинная силовая связь между крупинкой и солью осуществляется лишь в отдельных точках, точнее, в разобщенных маленьких островках. Такая крупинка под влиянием случайных толчков будет легко смещаться, подчиняясь законам хаотической броуновской миграции. Происхождение толчков может быть самым различным. В частности, они могут быть обусловлены флуктуационными перемещениями атомов соли под крупинкой или флуктуационным смещением части атомов в крупинке в одном направлении, вследствие чего вся крупинка получит толчок в противоположном.

По той или иной причине крупинки будут неупорядоченно мигрировать по поверхности и, следовательно, диффузионно смещаться в ту часть кристалла, где их прежде не было. В каждом последовательном скачке крупинка может изменить положение центра своей тяжести, но и немного повернуться, улучшив контакт с подложкой. Это стремление к укреплению силовой связи оправдано, так как при этом уменьшается поверхностная энергия границы раздела крупинка — соль. Очевидно, должен наступить момент, когда сила неупорядоченно действующих толчков окажется недостаточной для того, чтобы

сместить крупинку, прочно связанную с солью. Это и будет означать, что «запас бодрости» крупинки исчерпан, ее участие в диффузионной миграции исключено.

Итак, Керн наблюдал физически совершенно оправданный эффект. При первом знакомстве он настораживает. Это, однако, объясняется не столько существом эффекта, сколько манерой нашего мышления: неожиданное всегда настораживает.

Вынужденное движение крупинок по поверхности кристаллов

О невынужденном движении металлических крупинок по поверхности ионного кристалла было рассказано в очерке об опытах профессора Керна. В этих опытах самопроизвольное метание крупинок завершалось их успокоением. После множества скачков-попыток они располагались так, чтобы лучшим образом приспособиться к структуре кристалла соли. Случайно возникающих сил становилось явно недостаточно для смещения удобно устроившейся крупинки.

Естественно предположить, что крупинка на поверхности, как и крупинка в объеме кристалла, должна направленно перемещаться под влиянием силы, приложенной к ней. Так же как и в объеме, движение крупинки на поверхности, видимо, должно происходить тем быстрее, чем выше температура. Попросту говоря, под влиянием силы крупинка должна не самопроизвольно, а вынужденно двигаться в направлении, которое указывается силой.

Ничего интересного нельзя было бы рассказать об этом движении, если бы сила была настолько большой, что могла бы попросту сорвать крупинку и как целое увлечь за собой. Разве лишь интересно было бы определить наименьшее значение силы, достаточное для того, чтобы сорвать крупинку с места, но рассказывать об этом в книге о диффузии вряд ли бы стоило. Для нас, интересующихся диффузией, надо разобраться в судьбе крупинки, на которую действует такая сила, которая недостаточна для того, чтобы сорвать крупинку с места, но вполне достаточная для ее диффузионного перемещения.

Чтобы уяснить себе диффузионный механизм движения крупинки по поверхности, обсудим ее судьбу при двух различных положениях на кристалле. Будем предполагать, что в одном из положений крупинка подобна лепешечке на гладкой поверхности кристалла, или, лучше, капле воды на поверхности стекла. В другом положении крупинка как бы вдавливается в тело кристалла, на котором находится. Такое вдавливание вполне оправдано стремлением крупинки приобрести форму, при которой связанная с ней поверхностная энергия будет минимальной. Какое из двух возможных положений осуществляется в действительности, зависит от очень многих обстоятельств, а главным образом от того, из каких веществ изготовлены крупинка и кристалл, при какой температуре они находятся в контакте и как давно контакт установился. Чтобы разобраться в интересующем нас вопросе, надо обсудить и один, и другой случай.

Вначале о крупинке-лепешке. Продолжим аналогию с каплей воды на поверхности стекла. Если к капле приложить силу, например наклонив стекло, капля начнет по стеклу двигаться, не скользя, а как бы переливаясь, перенося часть жидкости из тыльной части в лобовую. Говоря о жидкой капле, мы нашли подходящее слово: она переливается. А в кристаллической крупинке под влиянием внешней силы вещество будет диффузионно переноситься от лобовой к тыльной части.

Схематически все очень похоже на то, что рассказывалось о движении крупинок в объеме. В действительности, однако, в поверхностном варианте движения есть очень существенные отличия. Во-первых, при диффузионном механизме движения, когда крупинка движется не как целое, а вследствие поатомного переноса массы в ее лобовую часть, движение начнется лишь после того, когда будет преодолена некоторая сила трения. Реальность этой силы легко представить себе, вспомнив, что капелька воды, перетекая, поползет по стеклу лишь после того, когда стекло будет наклонено под углом, большим некоторого предельного; когда составляющая силы тяжести вдоль плоскости стекла станет больше силы, препятствующей перетеканию. Эта сила и имеет смысл силы трения. Возникает она в связи с тем, что для отрыва жидкости от стекла в тыльной части капли надо затратить энергию. До отрыва удельная энергия, связанная

с границей жидкость — твердое, равнялась $\alpha_{жт}$. После отрыва жидкости от твердого тела образуются две поверхности, одна из них — свободная поверхность жидкости с энергией $\alpha_ж$, а вторая — свободная поверхность твердого тела с энергией $\alpha_т$. Таким образом, интересующая нас энергия отрыва в расчете на 1 см^2 равна $\Delta\alpha = \alpha_т + \alpha_ж - \alpha_{жт}$. Имея в виду каплю, которая с поверхностью твердого тела соприкасается по кругу диаметром $2R$, величину силы трения $F_т$ можно вычислить, следуя очевидной логике. Мысленно сместим каплю как целое на некоторое расстояние x . При этом будет выполнена определенная работа, равная произведению площади, на которой оголилось твердое тело, на величину $\Delta\alpha$. Легко сообразить, что эта площадь равна $2Rx$, и, следовательно, выполненная работа $A = 2Rx\Delta\alpha$. А так как работа равна произведению силы $F_т$ на путь x , то $F_т = 2R\Delta\alpha$.

У читателя может возникнуть вопрос: почему учитывается затрата энергии на отрыв тыльной части капли от поверхности твердого тела и не учитывается выигрыш энергии вследствие «набегания» лобовой части капли на эту поверхность? Он появляется в связи с тем, что переливающаяся капля закрывает собой часть твердой поверхности, у которой велика удельная поверхностная энергия. Выигрыш энергии вследствие «набегания» лобовой части в точности равен проигрышу вследствие отрыва тыльной части. Дело в том, что энергия, выигранная при «набегании», не используется для облегчения отрыва. Она просто рассеивается и немного нагревает каплю. Здесь ситуация подобна той, в которую попадает идущий по болоту: левую ногу не легче вытаскивать из трясины от того, что правая легко тонет в трясины. Кстати заметим, что идущий по болоту нагревается! Очень! Итак, диффузионное движение частицы начнется лишь после того, как приложенная сила превзойдет силу трения.

Вторая особенность движения крупинки-лепешки по поверхности заключается в том, что, как показывают расчеты, наиболее эффективный перенос массы осуществляется вследствие диффузии вдоль границы раздела крупинка — кристалл. Приграничный слой оказывается как бы в роли смазки, по которой лепешка может легко скользить как целое.

Теперь о случае, когда крупинка немного вдавливаются в тело кристалла. Если ее движение происходит до-

статочно медленно для того, чтобы под крупинкой формировалась ямка, движущаяся вследствие диффузионного переноса массы в объеме кристалла, закономерности и механизм движения такой крупинки оказываются совершенно подобны движению крупинки в объеме. Вместе с ямкой перемещается та часть крупинки, которая внедрена в кристалл, и при этом как бы везет на себе ту часть, которая находится над поверхностью.

Расскажу о двух опытах, в которых наблюдалось диффузионное движение крупинок вдоль поверхности. Они отличаются и объектами исследования, и происхождением силы, приложенной к крупинкам.

В одном из опытов изучался процесс конденсации пара каменной соли на монокристалл каменной соли в условиях, когда на поверхности монокристалла было расположено большое количество крупинок золота. Их размер не превосходил десятой доли микрона. Известно, что в процессе конденсации новые слои нарастают вследствие движения ступеней, которыми богата любая поверхность кристалла. Встречая на своем пути крупинки, ступени толкают их. Сила, действие которой испытывают на себе крупинки, зависит от многих величин: высоты ступени, расстояния между крупинками вдоль ступени, интенсивности того потока пара, который падает на поверхность кристалла.

О том, что частицы золота, подгоняемые ступеньками, действительно движутся, можно судить по электронно-микроскопическим снимкам, на которых видно, что за движущимися ступенями крупинок золота нет, а перед ними крупинок много. Некоторые из них, столкнувшись, образовали большие крупинки, каких раньше на поверхности не было. Этот эффект особенно впечатляет, когда движущаяся ступень имеет форму замкнутой кривой, контуры которой движутся от центра. В этом случае на поверхности кристалла формируются участки, внутри которых крупинок нет, а их контуры обрамлены крупными слившимися крупинками.

Второй опыт был осуществлен с образцами поликристаллической меди, на поверхности которой были хаотически расположенные крупинки окислов. Межзеренные границы, пересекающие поверхность образца, в процессе рекристаллизации движутся. Те из крупинок, которые попадают на движущуюся границу, могут оказаться свя-

занными с ней. Эта связь обусловлена тем, что смещение границы под крупинкой от зерна 1 к зерну 2 может привести к увеличению граничной энергии, если ее величина на границе крупинка — зерно 1 больше, чем на границе крупинка — зерно 2. Благодаря этой связи движущаяся граница может увлекать за собой крупинки. Именно это в описываемом опыте и наблюдалось. Наблюдалась еще одна любопытная особенность процесса. Межзеренная граница, пересекающая поверхность образца, в процессе рекристаллизации движется скачкообразно. Об этом ранее было рассказано в специальном очерке. Оказывается, вначале скачка сила, с которой граница действует на крупинку, превосходит силу связи с ними; граница отрывается от крупинки, оставляя их за собой, а затем где-то перед очередной остановкой, когда связь между границей и крупинкой сохраняется, граница их увлекает за собой. В этом многократно повторяющемся процессе на поверхности кристалла образуется полосчатая структура, в которой зоны, свободные от крупинки, чередуются с зонами, где крупинки много.

Результаты одного и другого опыта могут быть использованы для вычисления коэффициентов диффузии, которые определяют перенос массы, необходимой для движения крупинки. Этим вычислениям место в специальных статьях и книгах, а здесь удовлетворимся качественной иллюстрацией того, что под влиянием силы крупинки могут вынужденно перемещаться по поверхности кристалла.

Коалесценция в режиме «подметания»

С движением крупинки по поверхности кристалла, увлекаемых границей или подталкиваемых ступенькой, мы уже встречались: крупинка перемещается как целое, диффузионно скользя по поверхности. Далее для определенности я все время буду иметь в виду ступеньки, движущиеся вдоль поверхности. Именно для определенности, так как все рассказанное о движущейся ступеньке может иметь прямое отношение и к движущимся в объеме дислокации или межзеренной границе.

Если крупинка на поверхности не одинока, а принадлежит ансамблю ей подобных, перед движущейся ступенькой будут накапливаться крупинки, ступенька их

будет как бы подметать, подобно венику, подметающему мусор. Новые крупинки, увлекаемые ступенькой, будут осаждаться либо на ступеньке, либо на тех крупинках, которые уже со ступенькой движутся. Сталкивающиеся крупинки могут диффузионно сливаться воедино. Этот процесс слияния и является коалесценцией в режиме «подметания». Он обнаружен недавно, но, видимо, привлечет к себе внимание и физиков, и инженеров.

Коалесценции в режиме «подметания» свойственны две характерные скорости: скорость диффузионного слия-

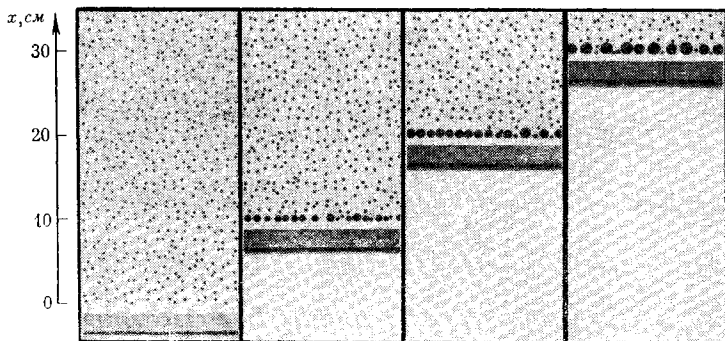


Рис. 85. Последовательность этапов модельного опыта по коалесценции в режиме «подметания».

ния столкнувшихся крупинок (v_c) и скорость движения «подметающей» ступеньки (v_g). Величину v_c оценить несложно, после того как на стр. 205 мы получили оценку τ — времени, необходимого для слияния. Очевидно,

$$v_s \simeq R/\tau,$$

и если крупинки достаточно малы для того, чтобы их слияние определялось поверхностной диффузией, то

$$v_s \simeq D_s \alpha a^4 / R^3 kT.$$

Если $R \simeq 10^{-5}$ см, $\alpha \simeq 10^3$ эрг/см², $a \simeq 3 \cdot 10^{-8}$ см, а при высокой температуре $D_s \simeq 10^{-5}$ см²/сек и $kT \simeq 10^{-13}$ эрг, то скорость слияния может оказаться большой;

$v_s \approx 10^{-4}$ см/сек. Очевидно, что для того чтобы такой процесс имел место, необходимо, чтобы ступенька двигалась со скоростью, значительно меньшей скорости слияния. В ином случае крупинки, накапливающиеся перед фронтом подметающей ступеньки, не будут успевать диффузионно сливаться, будут сохранять свою обособленность. Этот «недиффузионный» случай неинтересен. О нем мы говорить не будем.

Обсудим вначале коалесценцию в режиме «подметания» схематически, а затем, сопоставив схематическую карти-

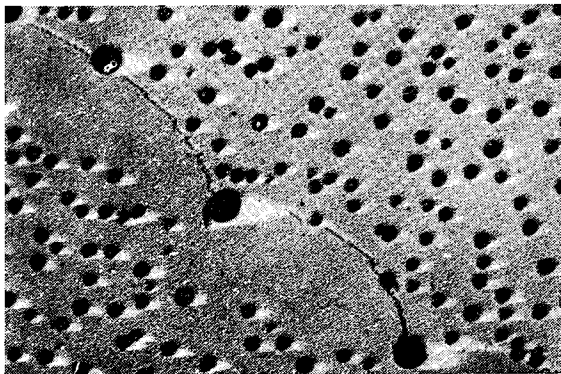


Рис. 86. Коалесценция в режиме «подметания» крупинок золота на поверхности монокристалла LiF. Увеличение 15 000.

ну с результатом эксперимента, увидим, насколько реальная ситуация богаче и сложнее вполне разумной схемы.

Итак, схема: прямолинейная ступенька движется вдоль поверхности, на единичной площади которой хаотически расположено n одинаковых крупинок, имеющих радиус R . Двигаясь и «подметая» крупинки, ступенька остается прямолинейной. Как уже упоминалось, те крупинки, к которым подошла ступенька, могут осесть либо на ней, либо на уже осевших крупинках.

Схематическая картина процесса и иллюстрируется, и подтверждается столь же схематически поставленным экспериментом: одинаковые черные кружочки расположены на белом листе, параллельно себе перемещается линейка и «подметает» их; два столкнувшихся кружочка заме-

няются третьим, радиус которого соответствует крупинке, имеющий суммарный объем столкнувшихся крупинок (рис. 85).

Теперь о реальном эксперименте. Наблюдение велось за судьбой крупинок золота на поверхности монокристалла NaCl в условиях, когда на ней конденсируются пары NaCl и, следовательно, ступени, поглощая молекулы соли, движутся. Поток пара NaCl подбирается так, чтобы выполнялось условие: $v_g \ll v_c$. Коалесценция «подметаемых» крупинок действительно происходит: за движущейся ступе-

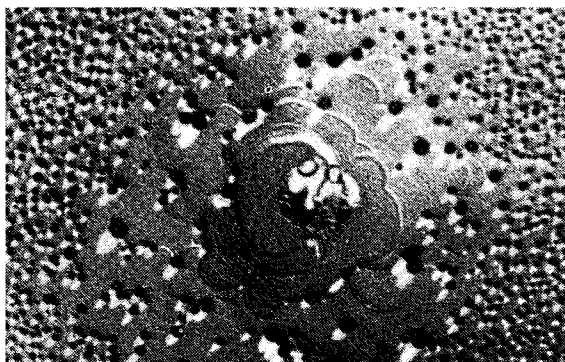


Рис. 87. Коалесценция крупинок золота в режиме «подметания» при движении ступеней в очаге испарения кристалла LiF. Увеличение 1 500

пению возникает зона, свободная от крупинок, перед ступенью — укрупненные частицы золота. Существенная особенность реального процесса заключается в том, что движущаяся ступень в отличие от линейки в схематическом модельном опыте прогибается между соседними крупинками. Этот прогиб имеет любопытное следствие: те крупинки, которые ступень встречает ниспадающими участками своего контура, как бы скатываются по ним к крупинкам в местах закрепления ступени. Это скатывание, как и движение, может осуществляться с помощью диффузионного механизма: объемного или поверхностного. Скатывание приводит к тому, что укрупнение частиц на ступени происходит существенно быстрее, чем можно ожидать на основании модельного эксперимента с жесткой линейкой.

В тех опытах, которые здесь описаны, ступень двигалась под влиянием значительного потока конденсирующегося пара, т. е. значительной вынуждающей силы, и поэтому отдельные участки ступени заметно прогибались. Можно быть уверенным в том, что, если бы ступень двигалась под влиянием существенно меньшей силы, прогибы были бы меньшими и истинная картина процесса была бы ближе к той, которая наблюдалась в модельном эксперименте.

Коалесценция в режиме «подметания» отлично видна и в очагах испарения, где также наблюдается движение ступеней, подталкивающих крупинки (рис. 86, 87).

КВАНТОВАЯ ДИФФУЗИЯ

Небольшое предупреждение

Преодо мной методологическая трудность. Все то, о чем рассказано в книге до этого, относилось к физике классической, основанной на постулатах и законах, которые согласуются с нашим жизненным опытом и поэтому воспринимаются нами с легкостью, без «внутреннего трения». Эта же глава посвящена явлениям и эффектам, для объяснения которых знания законов классической физики явно недостаточно. Нужно хоть в какой-то степени знать законы квантовой физики, основные квантовые понятия. Если предположить, что читателю они чужды, надо будет рассказу о квантовой диффузии предпослать их изложение. В популярной книге, посвященной диффузии, изложение основ квантовой механики явно неуместно — и по существу, и по форме. Поэтому, видимо, следует поступить так: считать, что читателям квантовые представления знакомы и, следовательно, они смогут прочесть эту последнюю главу. А те, кому глава покажется недоступной — это станет ясно после прочтения первых страниц, — остановятся у ее порога, ограничившись тринадцатью предыдущими главами.

Стремясь уменьшить число читателей, останавливающихся у порога главы, я буду придерживаться следующего принципа: не рассказывать и не упоминать о том, о чем можно не рассказывать и не упоминать без ущерба для главной цели — рассказа о квантовой диффузии.

Параметр де Бюра

Параметр де Бюра — исходная позиция всех дальнейших рассуждений о квантовой диффузии — «печь», от которой нам надлежит «танцевать». Он возник на стыке двух фундаментальных идей квантовой физики: идеи о двуединой

природе материи — корпускулярной и волновой — и идеи о том, что две сопряженные физические величины одновременно не могут быть определены с абсолютной точностью. Напомню и растолкую эти идеи, чтобы ими можно было воспользоваться для определения интересующего нас параметра.

Идея о двуединости облика материи — волна и частица одновременно — в квантовой физике созревала медленно: ее отсутствие почувствовалось в 1912 г., когда Бор сформулировал свои знаменитые постулаты, а о ее рождении известил в 1923 г. де Бройль, написав одну из тех лаконичных формул, на которых покоится естествознание. Вот эта формула:

$$P\lambda = h.$$

Здесь P — импульс движущейся частицы, который, как известно, равен ее массе m , умноженной на скорость движения v ; h — постоянная Планка; λ — длина той волны, которая сопровождает движущуюся частицу. Можно и наоборот: которую сопровождает движущаяся частица. А правильнее всего так: и частица, и волна — две стороны одной медали, двуединая сущность материи.

Последую традиции и напомню читателю, что убедительной иллюстрацией и экспериментальным доказательством корпускулярно-волновой природы материи являются опыты по дифракции электронов. Из них следует, что «корпускулы» — электроны, проходя сквозь узкую щель, создают на экране картину, в точности подобную той, которую образуют волны.

Рождение второй идеи связано с именем Гейзенберга. В квантовой физике она известна как принцип неопределенности. Применительно к интересующей нас проблеме этот принцип можно сформулировать так: произведение неопределенностей в определении координаты частицы Δx и ее импульса ΔP не могут быть меньшими, чем $\hbar = h/2\pi$,

$$\Delta x \Delta P \geq \hbar.$$

То обстоятельство, что ΔP отлично от нуля, означает, что частица должна двигаться, а то, что в кристалле Δx не может быть бесконечным, означает, что это движение должно носить характер колебаний. Их называют «нулевыми колебаниями», видимо, в связи с тем, что, не завися от температуры, они происходят и при нулевой температуре.

И при любой другой температуре. В области высоких температур «нулевые колебания» вуалируются обычными тепловыми, а в области низких температур, когда тепловые колебания замирают, «нулевые» проявляют себя в чистом виде.

Приведенные формулы и по лаконичности, и по тому месту, которое они занимают в общечеловеческих знаниях о природе, сродни ньютоновской формуле: сила равна массе, умноженной на ускорение ($F = m\omega$), или эйнштейновской формуле: энергия, заключенная в веществе, равна произведению его массы на квадрат скорости света ($E = mc^2$).

Если иметь в виду кристаллическую решетку, то, не рискуя утратить присущую ей периодичность в расположении атомов, прописку определенного атома в определенном узле, мы можем допустить максимальную неопределенность координаты атома, не превосходящую параметр решетки $\Delta x \leq a$. При этом в соответствии с принципами Гейзенберга атом будет двигаться, совершать «нулевые колебания», обладая при этом импульсом $P \simeq \hbar/a$.

Вот теперь можно и о параметре де Бюра. Им определяется отношение среднего смещения атома из положения равновесия $\bar{\mathcal{E}}$, колеблющегося в режиме «нулевых колебаний», к межатомному расстоянию

$$\Lambda = \frac{\bar{\mathcal{E}}}{a}.$$

Согласно принципу неопределенности, $\bar{\mathcal{E}} \simeq \hbar/P$. Если W — характерная энергия взаимодействия между атомами в решетке, а m — масса атома, то $P \simeq (2mW)^{1/2}$ и, следовательно,

$$\Lambda = \frac{\hbar}{a(2mW)^{1/2}}.$$

Для подавляющего большинства веществ параметр де Бюра оказывается очень малым, значительно меньшим единицы. Есть, однако, и такие, для которых он близок к единице и даже превосходит ее. К примеру, у изотопов гелия He^3 и He^4 , $a \simeq 3 \cdot 10^{-8}$ см, $m \simeq 5 \cdot 10^{-24}$ г, $W \simeq 10^{-15}$ эрг, а это означает, что $\Lambda \simeq 3!$

Если параметр де Бюра существенно превосходит единицу, это означает, что вещество ни при какой температуре не может существовать в кристаллической фазе, если

искусственно (приложением внешнего давления) не уменьшить амплитуду нулевых колебаний и, следовательно, уменьшить параметр Λ до значений порядка единицы и менее. Кристаллы, у которых параметр де Бюра порядка единицы, называют квантовыми.

Итак, отметим, что параметр де Бюра для легких атомов, слабо связанных со своими соседями в решетке, может оказаться близким к единице и даже превосходящим ее. Это обстоятельство играет определяющую роль в квантовой диффузии. Предсказывая ее, теоретики помнили о больших значениях параметра де Бюра.

Предсказания теоретиков

Вначале теоретики, видимо, рассуждали, исходя «из общих соображений»: если амплитуда нулевых колебаний может оказаться сравнимой с межатомным расстоянием в регулярной решетке, то естественно предположить, что диффузионное, дрейфовое перемещение атомов в решетке, и собственных и примесных, должно как-то почувствовать факт существования значительных нулевых колебаний атомов. Должны, вообще говоря, существовать специфические особенности «квантовой диффузии». Это «общие соображения», точнее, даже не соображения, а поддерживаемые интуицией надежды.

Конкретные соображения о квантовой диффузии, подкрепленные расчетами, в 1969 г. были сформулированы советскими теоретиками А. Ф. Андреевым и И. М. Лифшицем. Они рассуждали так. В случае обычной классической диффузии в обычном классическом кристалле диффундирующему «дефекту» — вакансии или примесному атому — при каждом очередном скачке надлежит совершать «героический поступок». Количественной мерой «героизма» является высота потенциального барьера, который ограждает дефект от ближайшей соседней позиции в решетке. В квантовом кристалле, когда параметр де Бюра близок к единице, дефект из занимаемой им позиции может уходить вследствие «квантового туннелирования», не перепрыгивая через барьер, а как бы проходя под ним. Говорят так: «подбарьерный переход» или «туннельный эффект». При этом элементарный диффузионный акт перестает быть термически активируемым, теряет черты «героического поступка».

Подбарьерный переход осуществляется не с достоверностью, а лишь с отличной от нуля вероятностью, но осуществляется, и в квантовых кристаллах при низкой температуре он может оказаться основным транспортным механизмом. В конечном счете туннельный эффект, как и нулевые колебания,— прямое следствие принципа неопределенности: при данной энергии частицы неопределенность в ее координате может превзойти ширину области, ограниченной барьером, и с отличной от нуля вероятностью «квантовая» частица может оказаться по ту сторону барьера, там, где быть классической частице запрещено категорически.

«Подбарьерными переходами» объясняются многие физические явления: α -распад ядер, когда α -частица покидает ядро, «просачиваясь» сквозь потенциальный барьер, отделяющий ее от внеядерного пространства; эмиссия электронов из холодного катода и многие другие. И вот теперь возможность «подбарьерного перехода» должна быть использована для выяснения особенностей транспортных перемещений дефектов в кристаллах.

Локализованную в классическом кристалле вакансию или локализованный примесный атом мы называем «дефектом», который, как и всякая классическая частица, может быть охарактеризован точно определенными значениями координаты и импульса. Применительно к квантовому кристаллу, где из-за эффекта квантового туннелирования дефект теряет локализацию, термин «дефект» стоит заменить иным. Андреев и Лифшиц это сделали — предложили общий термин «дефектон». По их же предложению этот термин разделяется на два: квантовому аналогу вакансии теоретики присвоили наименование «вакансион», а аналогу примесной частицы — «примесон».

Наша задача состоит в том, чтобы, следуя за теоретиками, понять особенности движения дефектона в квантовом кристалле, так как это движение собственно и является квантовой диффузией.

При температуре, близкой к абсолютному нулю, дефектоны, перемещаясь «подбарьерно», могут блуждать по кристаллу, сталкиваясь лишь с себе подобными. При конечных температурах, когда в кристалле «оживает» тепловое движение, дефектоны могут также сталкиваться с фононами — квазичастицами, носителями энергии тепловых возбуждений в кристалле. С температурой плотность

фононов быстро растет, частота столкновений дефектон — фонон увеличивается, и при некоторой температуре столкновения могут оказаться столь частыми, что дефектон практически будет фиксироваться в узле решетки, теряет свои привилегии нелокализованного квантового дефектона и превратится в локализованный классический дефект.

До этой «некоторой температуры» совокупность дефектонов можно рассматривать как газ, коэффициент диффузии в котором определяется соотношением, известным из школьных учебников:

$$D \simeq v^2 \tau.$$

В интересующем нас случае v — скорость движения дефектона, τ — среднее время между двумя актами рассеяния дефектона на ином дефектоне или на фононе.

Так как с ростом температуры число фононов в единице объема кристалла увеличивается (говорят так: растет плотность фононного газа), температурная зависимость коэффициента диффузии дефектона главным образом определяется температурной зависимостью времени между двумя актами рассеяния дефектона на фононе (τ_f). Расчет температурной зависимости величины τ_f приводит к формуле

$$\tau_f = \tau_0 (\theta/T)^9,$$

где $1/\tau_0 = \nu_0 = k\theta/h$. Величина θ и ν_0 — характерные для данного кристалла температура и частота колебаний атомов, которые именуются дебаевскими.

Итак, если диффундирующие дефектоны рассеиваются на фононах, то

$$D_k \sim \frac{hv^2}{k\theta} \left(\frac{\theta}{T} \right)^9 \sim 1/T^9.$$

В последней формуле содержится результат, противоречащий здравому смыслу, воспитанному на классической физике: в области низких температур с понижением температуры коэффициент диффузии не убывает, а растет. Вспоминается, что кто-то из великих предупреждал: здравый смысл может оказаться плохим советчиком в науках, а кто-то советовал беречься «плоского здравого смысла».

В области высоких температур дефект с большой вероятностью находится в определенном узле решетки, практи-

чески полностью локализуется и, как уже говорилось, превращается в классический дефект — вакансию или примесный атом, теряя при этом основания и право именоваться дефектоном. Что происходит в этой области температур, мы знаем — этому посвящены предыдущие главы книги. Здесь коэффициент диффузии $D \sim e^{-\theta/kT}$, т. е. в соответствии с классическим здравым смыслом растет с ростом температуры.

Между двумя предельными имеется переходная температурная область, где коэффициент диффузии от температуры практически не зависит. Она соответствует ситуации, когда дефект уже можно рассматривать как почти локализованный, который, однако, просвечивается «подбарьерно» с заметной вероятностью.

Мы пользовались явно не строгим понятием «некоторая температура», до которой совокупность дефектонов можно рассматривать как газ. Уточним это понятие, оценим «некоторую температуру» T^* . Для этого оценим коэффициент диффузии в переходной области $D_{\text{п}}$, где он не зависит от T , и приравняем его к коэффициенту диффузии при температуре, более низкой, чем интересующая нас «некоторая». От температуры он зависит по закону $D_{\text{к}} \sim 1/T^{\theta}$.

В переходной температурной области время локализации дефекта в узле решетки $\tau \sim \hbar/\Delta E$, где ΔE — неопределенность энергии дефекта, обусловленная неопределенностью его импульса ΔP . Следовательно:

$$D_{\text{п}} \sim v^2 \frac{\hbar}{\Delta E}.$$

Из условия $D_{\text{п}} = D_{\text{к}}$ следует оценка T^* :

$$T^* \simeq \theta \left(\frac{2\pi\Delta E}{k\theta} \right)^{1/\theta}.$$

Оказывается, что для частиц He^3 в кристалле He^4 , $\Delta \mathcal{E} \simeq 1,5 \cdot 10^{-22}$ эрг, а для кристалла He^4 величина дебаевской температуры $\theta \simeq 20^\circ \text{K}$; таким образом,

$$T^* \simeq 10^{-10} \simeq 2^\circ \text{K}.$$

При $T < 2^\circ \text{K}$ в He^4 коэффициент диффузии дефектонов должен определяться рассеянием на фононах.

Необходимо еще раз обратить внимание читателя на то, что все рассказанное о диффузии дефектона относится лишь к тому идеализированному случаю, когда движущи-

еся дефектоны рассеиваются главным образом на фононах. В реальных условиях это, разумеется, не всегда имеет место. Во-первых, это явно не осуществляется в металлах, где значительный вклад в рассеяние дефектонов вносят столкновения дефектона с электронами. В этом случае, как выяснили теоретики, температурная зависимость коэффициента диффузии дефектона оказывается более слабой: $D \sim 1/T$. Во-вторых, существенным может оказаться рассеяние дефектона на дефектоне, или для определенности скажем так: примесона на примесоне.

Применительно к ситуации, когда взаимное рассеяние примесонов оказывается существеннее рассеяния примесонов на фононах, теоретики предсказывают две почти самоочевидные особенности коэффициента диффузии.

Первая особенность заключается в том, что при определенной концентрации диффундирующих примесонов, ниже температуры, когда примесонные столкновения становятся основным механизмом рассеяния, коэффициент диффузии должен перестать зависеть от температуры. Физика утверждения ясна: с понижением температуры число фононов уменьшается, а число примесонов остается неизменным и, следовательно, неизменным остается среднее время между двумя актами рассеяния, которые испытывает диффундирующий примесон. А именно: это время, как мы знаем, и определяет коэффициент диффузии. Температурную область, где D не зависит от температуры, теоретики назвали областью «плато». Легко понять, что эта область может себя обнаружить при тех температурах, где коэффициент диффузии с уменьшением температуры мог бы возрастать в связи с тем, что плотность газа фононов уменьшается, где, как иногда образно говорят, фононы «вымерзают».

Вторая особенность состоит в том, что, если концентрация C примесонов не очень велика, величина D должна уменьшаться с ростом C по закону $D \sim 1/C$. И здесь физика ясна. Чем больше C , тем чаще взаимные столкновения примесонов, тем меньше τ и тем меньше D . Ситуация совершенно аналогична той, которая имеет место в идеальном газе, где $D \sim 1/n$ (n — число молекул в единице объема газа). Требование малости концентрации примесонов аналогично требованию идеальности газа.

Итак, теоретики предсказывают, что если по температурной шкале опускаться сверху вниз, то коэффициент

диффузии дефектов вначале падает по экспоненциальному закону. Это область классической диффузии. Затем коэффициент диффузии перестает зависеть от температуры. Эта область соответствует ситуации, когда дефекты почти локализованы, но квантовые законы «подбарьерного» просачивания уже вступают в права. Затем наступает область чисто квантовой диффузии, когда локализованный дефект превращается в мигрирующий по кристаллу дефектон. В этой области коэффициент диффузии быстро растет с понижением температуры. Еще они предсказывают, что, если исследовать диффузию примесонов, можно обнаружить область «плато», где коэффициент диффузии от температуры не зависит, а с изменением концентрации примесонов изменяется по закону $D \sim 1/C$.

Теоретики предсказывают также и те условия, при которых экспериментаторы могут рассчитывать обнаружить квантовую диффузию дефектонов. Экспериментировать надо в области температур как можно ближе к нулю, а в качестве объектов избирать кристаллы, для которых параметр де Бура близок к единице. Это означает, что кристаллы должны быть составлены из легких атомов, связанных слабым взаимодействием. Может быть объект и иного типа: кристалл не квантовый, состоящий из тяжелых атомов, однако в нем имеются легкие частицы примесей, связанных слабым взаимодействием с основными атомами кристалла, — матрицы. Например, металл, в междоузлиях которого расположены атомы водорода. Легкий атом примеси при низких температурах может превратиться из примеси в примесон, которому дозволена квантовая «подбарьерная» диффузия.

Измерения экспериментаторов

Как и всякая новая и красивая идея, идея о принципиальной возможности квантовой диффузии привлекла к себе внимание экспериментатора. Краткие и не краткие сообщения о попытках обнаружить квантовую диффузию стали появляться в физических журналах одно за другим.

Советы теоретиков, где и как искать проявления квантовой диффузии, носили самый общий характер. Экспериментаторам предстояло разумно выбирать объект и придумать, как следить за диффузией; как обнаружить в кристалле диффузию, подобную диффузии в газе.

Естественно возникает два возможных направления экспериментирования. Одно из них состоит в том, чтобы следить за последствиями диффузии вакансионных, т. е. экспериментировать с кристаллами без примесных атомов, которые при низкой температуре превращаются в примесоны. В экспериментах, выполненных в классической, а не в квантовой области температур, диффузия вакансий легко обнаруживалась в опытах по ползучести чистых кристаллов или по движению макроскопических включений, которые в них расположены. Видимо, аналогичные эксперименты можно ставить и с квантовыми кристаллами, где роль вакансий будут играть вакансионны. В принципе можно. Практически, однако, в квантовой области все оказывается несравненно более сложным. Очень сложным оказывается осуществление простых по замыслу опытов. Пытались, например, проследить за тем, как металлический шарик будет тонуть в твердом гелии. Экспериментаторам не удалось обнаружить перемещения шарика во время опыта, который длился около 10^4 сек. Из этого они заключили, что скорость движения шарика заведомо меньше, чем $2 \cdot 10^{-7}$ см/сек, — при более высокой скорости они бы смещение обнаружили, их методика гарантировала такую возможность. Определив верхнюю границу скорости движения шарика, авторы получили основание указать верхнюю границу концентрации нулевых вакансионных. Она оказалась равной $\sim 10^{-3}$.

Надежные свидетельства реальности квантовой диффузии были получены при изучении диффузии примесонных: следили за диффузией примесей атомов He^3 в кристаллах He^4 . Об этих исследованиях я расскажу, в основном имея в виду опыты, выполненные в Харьковском институте низких температур, в лаборатории профессора Б. Н. Есельсона. Опыты харьковчан я избираю по двум причинам. Первая, главная, состоит в том, что именно в них впервые были получены систематические данные о диффузии примесонных, а вторая — в том, что я харьковчанин и знакомился с этими опытами не только по журнальным статьям, но и в лаборатории, где опыты ставились. Разговаривал с экспериментаторами, получил информацию «из первых рук».

Мне хочется поделиться с читателем тем впечатлением, которое на меня произвел современный эксперимент, проводимый при температуре, близкой к абсолютному ну-

лю. Он впечатляет не только тем, что экспериментальная установка оснащена сложными электронными приборами, множеством дьюаровских сосудов, вставленных друг в друга, сложным переплетением разноцветных трубок, по которым из машинного зала к установке подается водород и гелий. Эксперимент вызывает ощущение торжественности, будто присутствуешь при вторжении человека в святая святых природы.

Один из основных результатов опытов состоит в том, что в широкой температурной области от 1 до $0,4^\circ\text{K}$ коэффициент диффузии He^3 в He^4 оказался не зависящим от температуры. Явно область «плато», где длина свободного пробега примесона, как это и предсказывали теоретики, определяется столкновением между примесонами. Кстати, заметим, что в 13 предыдущих главах читатель привык мыслить в той области высоких температур, где интервал в $0,6^\circ$ никак нельзя было назвать «широкой температурной областью». Она, однако, безусловно широка, когда речь идет о температуре около 1°K .

Следуя за теоретиками, экспериментаторы рассуждали так: если действительно коэффициент диффузии в области «плато» определяется примесон-примесонными столкновениями, то при малых концентрациях примесей коэффициент диффузии примесонов должен уменьшаться с ростом концентрации C по предсказанному теоретиками закону. Были поставлены опыты по исследованию диффузии в смешанных кристаллах $\text{He}^3 - \text{He}^4$, в которых концентрация He^3 изменялась от 0,75 до 0,92%. Закон $D \sim \sim 1/C$ подтвердился.

Уместно назвать величину коэффициента диффузии He^3 в растворе He^3 в He^4 , полученную в этих опытах при $T = 1^\circ\text{K}$: $D \simeq 10^{-8} - 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$. В «неквантовых» кристаллах такое значение коэффициента диффузии не достигается даже в непосредственной близости от температуры плавления. А при $T = 1^\circ\text{K}$, диффузия, скажем, меди в никель происходила бы в меру коэффициента $D \approx 10^{-10000} \text{ см}^2/\text{сек}$! При таком коэффициенте диффузии вряд ли следует говорить «происходила бы». Не происходила бы!

Итак, опыты по диффузии примесонов He^3 и He^4 убедительно свидетельствуют о том, что квантовая диффузия — процесс реальный; представлениями о классической диффузии примесей никак нельзя обусловить ни факта существования «плато», ни сильную зависимость D от C .

Изучая диффузию He^3 в He^4 , экспериментаторы обратили внимание на то, что при всех концентрациях He^3 в интервале температур от 1,3 до 1° К явно наблюдается возрастание коэффициента диффузии с понижением температуры.

Качественно результат понятен: в этом температурном интервале примесоны He^3 рассеиваются главным образом на фононах в решетке He^4 . С понижением температуры фононы «вымерзают» и величина времени между двумя столкновениями примесон — фонон уменьшается до значения времени между двумя столкновениями типа примесон — примесон. А это время уже от температуры практически не зависит. Если такое объяснение состоятельно, то температурная зависимость D в интервале температур от 1,3 до 1° К должна подчиняться закону $D \sim 1/T^n$, где, согласно теории, $n = 9$. Из описанных опытов следует, что $n = 9 \pm 2$. Температурный интервал узкий, поэтому точность определения невелика. Но все-таки n близко к девятке, а главное — коэффициент диффузии растет с уменьшением температуры. Явно не классическая диффузия!

Изучение квантовой диффузии только начато и теоретиками, и экспериментаторами. Можно не сомневаться в том, что ближайшие годы принесут очень много нового в области квантовой диффузии, в том, что она окажется интересной не только для физиков, ищущих истину, но и для инженеров, которые найдут ей практические применения. В физике, кажется, еще не было таких правильных идей, которые не сослужили бы людям практическую службу. Не прямо — так косвенно!

О ЧЕМ НЕ РАССКАЗАНО В КНИГЕ

Очерк под таким названием заключал и первое издание этой книги. Ссылаясь на то, что в начале книги читатель был предупрежден, что рассказ о диффузии в кристаллах не будет исчерпывающим, я счел себя обязанным перечислить в том заключении — пусть бегло, пусть неполно — диффузионные явления, которые остались за пределами книги. Это было сделать тем более легко, что незадолго перед сдачей в издательство рукописи первого издания я побывал во многих лабораториях, где изучают диффузию в кристаллах. В каждой из них мне рассказывали о важных результатах, добытых ценой больших усилий, о трудоемких и длительных измерениях, убедительно аргументируя методику, вовлекая в дискуссию. И почти в каждой из лабораторий в заключение рассказа, как бы на десерт, «подавали» какой-нибудь особенно «вкусный» результат, «изюминку». У хозяев теплели глаза, когда они рассказывали о своей находке, ставшей наградой за долгие поиски.

Многое, достойное того, чтобы о нем рассказать в книге, я увидел в этих лабораториях наяву, о многом сообщили журналы, кое-что было сделано и в нашей лаборатории; все это в книгу не вошло, потому что в одну книгу все войти и не может.

После первого издания книги прошло четыре года — срок по нынешним темпам развития науки огромный. В эти годы наука о диффузии, как и прочие разделы естествознания, развивалась очень активно. И, конечно же, достижения последних лет могли бы составить содержание совершенно новой книги.

Оставаясь верным замыслу, я во второе издание книги из множества новинок решил включить лишь те, которые имеют прямое касательство к процессам диффузионного перемещения вещества. Расширив и переработав книгу, я,

как и четыре года назад, испытываю желание и необходимость снова обратить внимание читателя на то, о чем в книге все-таки не рассказано. Мне кажется, такое желание должно возникать у каждого, кто заканчивает книгу, повествующую о живой науке.

Совсем в стороне остались идеи и экспериментальные факты, относящиеся к диффузии в биологических средах. Об этом я не рассказал не потому, что это неинтересно, а совсем по иной причине: в этой области истинное знание еще не успело освободиться от домыслов, гипотез и догадок.

В стороне остались диффузионные эффекты, которые происходят в кристаллах, облучаемых различными видами радиации: потоком заряженных частиц, рентгеновскими лучами, видимым светом. Эта область исследования тоже еще слишком «зеленая», так что от популярного рассказа о ней лучше пока что воздержаться. Тем более, что в наши дни можно помечтать и о диффузионном эксперименте, который по поручению «землян» в недалеком будущем проведет космонавт на Луне, где и атмосферные и радиационные обстоятельства представляют огромный интерес в отношении диффузионной проблемы.

Можно было бы, немного основываясь на фактах, немного на домыслах теоретиков, рассказать и о том, как должны происходить диффузионные процессы в кристаллах, которые подвержены давлению более миллиона атмосфер, когда электронные оболочки атомов «раздавливаются», когда отвердевший водород должен превратиться в металл.

Впрочем, достаточно перечислять нерассказанное! О многом не рассказано. О живой науке всего рассказать и невозможно. Станем старше, осведомленнее — расскажем о нерассказанном. Но и тогда надо будет не забыть напомнить в конце, что рассказ был неполным.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Я. И. Френкель.* Введение в теорию металлов. Л., «Наука», 1972.
- А. И. Китайгородский.* Порядок и беспорядок в мире атомов. М., «Наука», 1966.
- П. Шьюмон.* Диффузия в твердых телах. М., «Металлургия», 1967.
- В. Зайт.* Диффузия в металлах. М., ИЛ, 1958.
- Б. Я. Пинес.* Очерки по металлофизике. Изд-во Харьковского университета, 1961.
- Я. Е. Гегузин.* Макроскопические дефекты в металлах. М., Металлургиздат, 1962.
- Я. Е. Гегузин.* Физика спекания. М., «Наука», 1967.
- С. З. Бокштейн.* Диффузия и структура металлов. М., «Металлургия», 1973.
- Б. И. Болтакс.* Диффузия в полупроводниках. Л., «Наука», 1972.

Введение	3
Глазами ученого и художника	3
О чем рассказывается в книге	5
О камнях, скатывающихся к подножию горы	7
Дефекты в кристалле	9
Беспорядок, который порядку необходим	9
Дефекты, которые кристаллу не нужны	12
Источники и стоки вакансий	18
Мера необходимого беспорядка	25
Электрический заряд «атомов пустоты»	31
Фотография «атома пустоты»	32
Бесцельная самодиффузия	34
«Охота к перемене мест»	34
Хаотические блуждания меченых атомов	35
Что движется — атом или вакансия?	38
Коэффициент самодиффузии	40
Газ вакансий	45
Для диффузии нужна пустота	48
Поверхностная диффузия	52
Рельеф поверхности кристалла	52
Перекасти-поле и двумерный газ	57
Развертывающийся ковер или песок, сдуваемый ветром	60
Диффузия <i>in statu nascendi</i> и эффект Ребиндера	63
Целенаправленная самодиффузия вдоль поверхности	64
Веер царапин	66
Канавки термического травления	68
«Кристаллу не пристало терять черты кристалла»	71
Притупление острой иглы	74

Диффузия в кристаллах с дефектами	77
О легких путях диффузии	77
Ион, диффундирующий с соответственной вакансией	82
Диффузия почти на месте	85
Биография кристалла, найденного геологом	87
Залечивание «S-трека»	91
Диффузионная ползучесть кристаллов	95
Жидкость может быть хрупкой, подобно кристаллу	95
Кристалл может течь, подобно жидкости	96
Диффузионное течение кристалла	97
Вязкость кристалла	99
Самопроизвольное распрямление изогнутого кристалла	103
Взаимная диффузия	107
События вблизи плотины	107
О двух встречных потоках атомов	108
Источники и стоки вакансий и атомов в диффузионной зоне	110
Два эффекта — Френкеля и Киркендалла	113
Диффузия, поднимающая груз	118
Эффекты Френкеля и Киркендалла в однокомпонентной системе	123
Рельеф поверхности над диффузионной зоной	127
Напряжения в диффузионной зоне	129
Взаимная диффузия в тонких пленках	132
Диффузионное разбухание металлических усов	135
Самодиффузия в растворах	138
О двух попутных и одном встречном потоках	138
Опыт с изогнутой пластинкой	141
Диффузионное горение монокристалла цинка	144
Влияние на диффузию внешних воздействий	148
Электронный ветер	148
Носители вещества и заряда	151
Заряженная пора	153
Диффузия под давлением	154
Диффузия под влиянием разности температур	157
Диффузионное движение включений в кристалле	162
Шарик в воде	162
Обсуждение опыта, который не был поставлен	162

Пора в роли тормоза движущейся границы	165
Электролиз в кристалле	168
Пора в электрическом поле	171
Диффузия пузырьков	176
Вакасионный пробой кристалла	181
Рекристаллизация	184
Рекристаллизация — перекристаллизация	184
Скачущие границы	188
Спекание порошков	192
Куда и как уходит пустота?	192
Капля пустоты испаряется... в кристалл	194
Течение кристалла в пору	198
Туман из капелек пустоты	200
«Слияние» кристаллических крупинок	203
Отрицательные усы	206
Диффузионное разбухание прессовки	208
Островковые пленки	210
Об этом стоит рассказать	210
Диффузионное разрушение тонких пленок	210
Кристалл, уступающий капле	214
Крупинки «поедают» друг друга	217
Островковая пленка на поликристалле	218
Коалесценция крупинок на шероховатой поверхности	221
Крупинки, бегающие по поверхности	224
Вынужденное движение крупинок по поверхности кристаллов	227
Коалесценция в режиме «подметания»	231
Квантовая диффузия	236
Небольшое предупреждение	236
Параметр де Бура	236
Предсказания теоретиков	239
Измерения экспериментаторов	244
О чем не рассказано в книге	248
Рекомендуемая литература	250

В книге около восьмидесяти глав-очерков, в каждом из которых популярно рассказано о каком-нибудь диффузионном явлении, процессе или механизме. Темы очерков выбраны так, что книга охватывает практически все те проявления диффузионного перемещения атомов, которые представляют научный интерес или важны для практики. Каждый из очерков — это самостоятельный рассказ, связанный с другими очерками только единством темы. Автор книги — доктор физико-математических наук, исследователь, непосредственно изучающий диффузию, поэтому о многом в книге говорится на основании личного опыта.

В новом издании книга дополнена очерками об эффектах и явлениях, обнаруженных и изученных в последнее время. В частности, изложены представления по так называемой квантовой диффузии в кристаллах.

Книга рассчитана на широкий круг читателей.