

11.2. Диффузия с постоянным или временным удержанием

Феноменологическая теория диффузии в дефектных средах строится в предположении существования в твердом теле ловушек, взаимодействующих с диффундирующим веществом [3]. Эти ловушки улавливают диффундирующие атомы и либо некоторое время препятствуют их диффузии (временное удержание) либо вообще выводят инертный газ из миграционного процесса (постоянное удержание). Такими ловушками (стоками) могут быть микропоры, газовые пузырьки, дислокации, некоторые виды радиационных дефектов и т. д. Существуют различные подходы к созданию феноменологической теории диффузии в дефектных средах. Коротко остановимся на некоторых из них.

11.2.1. Диффузия при наличии постоянного захвата

Простейший вариант модели дефектных сред описывает диффузию при наличии точечных изолированных дефектов, которые равномерно распределены по объему образца. Атом диффузанта, мигрирующий через вещество в ходе случайного блуждания, захватывается дефектом и тем самым выводится из диффузионного процесса.

Если число ловушек намного превышает количество атомов инертного газа в твердом теле и атомы диффузанта практически не покидают ловушек за время диффузионного эксперимента, то диффузия описывается решением дифференциального уравнения массопереноса, записанного с учетом необратимой химической реакции 1-го порядка:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kc \quad (11.8)$$

где $c(x, t)$ — распределение концентрации подвижных атомов инертного газа по толщине мембраны, D — коэффициент диффузии, t — время, k — константа скорости реакции захвата диффузанта дефектами.

Кинетика поглощения инертного газа дефектной средой описывается решением уравнения (11.8) при следующих краевых условиях:

$$c(\pm l/2, t) = c_0; \quad dc(0, t)/dx = 0; \quad c(x, 0) = 0$$

Количество инертного газа, поглощенного пластиной толщиной l , содержащей ловушки к моменту времени t , описывается формулой [4, 5]:

$$M_t = (8Dc_0S/l) \sum_{m=0}^{\infty} \{u + (k+u)kt - u \exp[-(k+u)t]\} / (k+u)^2 \quad (11.9)$$

где $u = \pi D(2m+1)^2/l^2$. Таким образом, активные ловушки, необратимо поглощающие инертный газ, существенно влияют на кинетику сорбций газов твердыми телами, причем дефектная среда поглощает большее количество диффузанта, чем «идеальная» среда. Более того, если в случае миграции, подчиняющейся классическим законам диффузии, количество газа в образце при больших временах стремится к постоянному пределу M_{∞} , то при наличии ловушек постоянного удержания $M_t = f(t)$ и при $t \rightarrow \infty$ линейно увеличивается во времени.

В ходе десорбции кинетика выделения инертного газа из дефектной пластины описывается решением уравнения (11.8) при граничных условиях:

$$c(\pm l/2, t) = 0; \quad dc(0, t)/dx = 0; \quad c(x, 0) = c_0$$

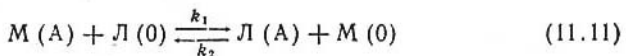
Зависимость потока инертного газа из дефектной пластины от времени имеет вид:

$$J_t = \frac{8c_0S}{l} \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left\{ - \left[\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D}{l^2} + k \right] t \right\} \quad (11.10)$$

т. е. газовыделение из дефектного образца заканчивается быстрее, чем из идеального. Несовпадение кинетики сорбции и десорбции является одним из основных критериальных признаков наличия в твердом теле ловушек инертного газа.

11.2.2. Диффузия при наличии обратимого захвата инертного газа

Пусть атом диффузанта, мигрирующий через вещество в ходе случайного блуждания, захватывается дефектом и затем после некоторого среднего времени пребывания в нем вновь выделяется в диффузионную зону. Пусть далее ловушки равномерно распределены по объему образца, геометрические размеры дефектов малы (сравнимы с размерами ненарушенных междуузлий) и каждая ловушка способна вместить один атом инертного газа. Реакцию обратимого захвата атомов инертного газа в ловушках можно представить в виде [6]:



где $M(A)$ — атом инертного газа, расположенный в междуузлии (т. е. подвижный атом), $L(0)$ — пустая ловушка, $L(A)$ — атом инертного газа в ловушке, $M(0)$ — пустое междуузлие, k_1 — вероятность попадания атома инертного газа в ловушку (константа скорости реакции захвата), k_2 — вероятность выхода атома инертного газа из ловушки (константа скорости реакции освобождения).

Скорость прямой реакции: $v_1 = k_1 [M(A)][L(0)] = k_1 c N_2(0)$.

Скорость обратной реакции: $v_2 = k_2 [L(A)][M(0)] = k_2 m N_1(0)$, где c и m — концентрации подвижного и захваченного инертного газа, соответственно, $N_1(0)$ — концентрация пустых диффузионных путей (междуузлий), $N_2(0)$ — концентрация пустых ловушек. При равновесии $v_1 = v_2$ и константа скорости реакции захвата

$$K = k_1/k_2 = (m/c) N_1(0)/N_2(0) \quad (11.12)$$

так как $N_1(0) = N_1 - c$ и $N_2(0) = N_2 - m$, где N_1 — концентрация диффузионных путей, N_2 — концентрация ловушек ($N_1 + N_2 = N$), то:

$$K = (m/c) (N_1 - c)/(N_2 - m) = k_1/k_2 \quad (11.13)$$

или, вводя понятия заселенности диффузионных путей $\Theta_1 = c/N_1$ и ловушек $\Theta_2 = m/N_2$ и относительные атомные доли диффузионных путей $\phi_1 = N_1/N$ и ловушек $\phi_2 = N_2/N$ ($\phi_1 + \phi_2 = 1$), получим

$$K = \Theta_2 (1 - \Theta_1)/\Theta_1 (1 - \Theta_2) = k_1/k_2 \quad (11.14)$$

Реакция обратимого захвата имеет 2-ой порядок, но в зависимости от экспериментальных условий может проявляться как реакция 1-го или 2-го порядков.

11.2.2.1. Диффузия при наличии обратимой химической реакции 1-го порядка

В рамках модели диффузии с обратимым захватом, формально описываемым кинетикой химической реакции 1-го порядка (модель Херста—Гауса [7, 8]), предполагается, что емкость ловушки неограниченна (т. е. занятая ловушка сохраняет активность) или концентрация ловушек значительно превышает концентрацию инертного газа. Тогда $c_1 \ll N_1 \approx N$ и $m \ll \ll N_2$ и выражение (11.13) упрощается:

$$K = (m/c) (N_1/N_2) = K_x (N_1/N_2) = k_1/k_2 \quad (11.15)$$

где

$$K_x = m/c = k_1 N_2 / k_2 N_1 = k_1^* / k_2^* \quad (11.16)$$

и

$$k_1^* = k_1 N_2; \quad k_2^* = k_2 N_1$$

Если концентрация ловушек мала, то $N_1 \approx N$ и $N_2/N_1 \approx \approx N_2/N = \phi_2$. Тогда

$$K_x = m/c = k_1^* / k_2^* = K \phi_2,$$

т. е.

$$k_1^* = k_1 \phi_2 \quad (11.17)$$

Диффузия при наличии обратимой химической реакции 1-го порядка (обратимого захвата или диффузии с временным удержанием) описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} \partial c / \partial t &= D \partial^2 c / \partial x^2 - k_1^* c + k_2^* m \\ \partial m / \partial t &= k_1^* c - k_2^* m \end{aligned} \right. \quad (11.18a)$$

$$\quad (11.18b)$$

Введем понятие эффективного коэффициента диффузии. С этой целью просуммируем уравнения (11.18a) и (11.18b):

$$\partial (c + m) / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2 \quad (11.19)$$

Если скорость попадания инертного газа в ловушку много выше скорости диффузии, то в системе существует локальное равновесие; $\partial m / \partial t = 0$ и

$$k_1^* c = k_2^* m \quad (11.20)$$

Тогда

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{1 + K_x} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D_{\text{эфф}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11.21)$$

где $D_{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент диффузии

$$D_{\text{эфф}} = D / (1 + K_x) \quad (11.22)$$

Из уравнения (11.19) следует, что в случае захвата, подчиняющегося обратимой химической реакции 1-го порядка, при наличии локального равновесия кинетика диффузии описывается классическим уравнением Фика, но с эффективным коэффициентом диффузии $D_{\text{эфф}}$. Основным критерий наличия захвата — появление характерных изломов на арениусовской зависимости коэффициента диффузии. Для иллюстрации этого факта, перепишем уравнение (11.22).

$$\begin{aligned} D_{\text{эфф}} &= \frac{D}{1 + K\phi_2} = \\ &= \frac{D_0 \exp(-E_D/kT)}{1 + \phi_2 K_0 \exp(E_K/kT)} \end{aligned} \quad (11.23)$$

где E_D — энергия активации ненарушенной диффузии, E_K — энергия активации реакции захвата.

Если доля ловушек ϕ_2 не зависит от температуры (роль ловушек играют макродефекты или примесные атомы), то при низких температурах экспоненциальный член в знаменателе много больше единицы и эффективная энергия активации диффузии равна $E_{\text{эфф}} = E_D + E_K$, а при высоких температурах экспоненциальным членом в знаменателе можно пренебречь и $E_{\text{эфф}} = E$. В результате на графике зависимости $\ln D_{\text{эфф}} - 1/T$ появляется

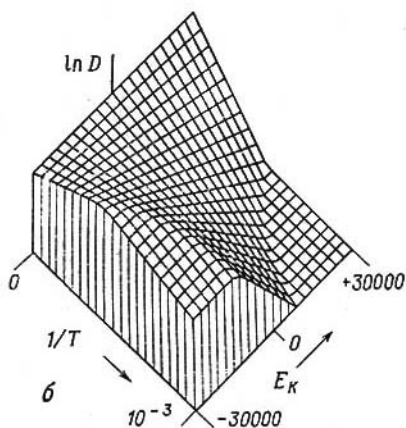
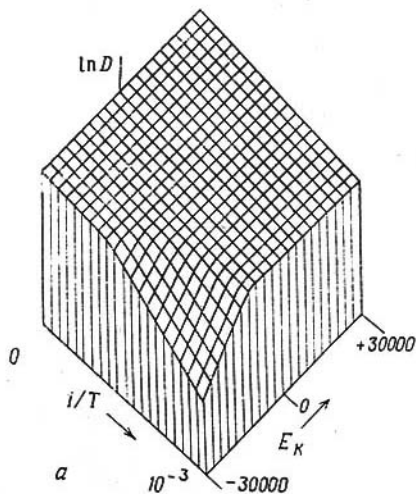


Рис. 11-7. Арениусовская диаграмма зависимости эффективного коэффициента диффузии при различных значениях энергии активации реакции обратимого захвата E_K (модель диффузии с временным удержанием — число ловушек значительно превышает число атомов инертного газа). $D_{\text{эфф}} = D / (1 + K)$; $D = D_0 \exp(-E_D/RT)$, $K = K_0 \exp(E_K/RT)$, $D_0 = 10^{-3}$ см²/с, $E_D = -10$ ккал/моль, а — $K_0 = 10^2$, б — $K_0 = 10^{-7}$.

излом: в низкотемпературной области энергия активации выше, чем в высокотемпературной (рис. 11-7, а): по мере увеличения температуры аномалии, связанные с захватом, уменьшаются. Если же концентрация ловушек с ростом температуры увеличивается (роль ловушек играют термические вакансии, а основной поток инертного газа идет по междоузлиям), то в ходе нагревания $E_{эфф}$ изменяется от E_D до $E_D + E_K - E_F$ (где E_F — энергия образования вакансий). При этом с ростом температуры аномалии на кинетических кривых, связанные с обратимым захватом могут усиливаться (рис. 11-7, б).

Рассмотрим теперь кинетику нестационарной диффузии инертного газа в твердых телах при наличии обратимой химической реакции 1-го порядка.

В десорбционном методе временная зависимость потока инертного газа из образца в виде пластины (при равномерном начальном распределении метки) описывается выражением [9]:

$$J_t = \frac{DS}{l} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{4}{A} \{ [c_0(-\alpha_1 + k_2^*) + k_2^* m_0] e^{-\alpha_1 t} + [c_0(\alpha_2 - k_2^*) - k_2^* m_0] e^{-\alpha_2 t} \} \quad (11.24)$$

где D — коэффициент диффузии, S — площадь поверхности пластины толщиной l , c_0 — начальная концентрация инертного газа в диффузионных путях, m_0 — начальная концентрация инертного газа в ловушках,

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} (k_1^* + k_2^* + D\omega_n^2) - A$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} (k_1^* + k_2^* + D\omega_n^2) + A$$

$$A = \sqrt{k_1^* k_2^* + \frac{1}{4} (k_1^* - k_2^* + D\omega_n^2)^2}$$

$$\omega_n = n\pi/l$$

В частном случае, когда при $t=0$ вся примесь находилась в ловушках, т. е. при $c_0=0$

$$J_t = \frac{4DSm_0 k_2^*}{l} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{A} (e^{-\alpha_1 t} - e^{-\alpha_2 t}) \quad (11.25)$$

Если при $t=0$ весь инертный газ располагался в подвижной фазе, т. е. при $m_0=0$

$$J_t = \frac{4Dc_0 S}{l} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{A} [(-\alpha_1 + k_2^*) e^{-\alpha_1 t} + (\alpha_2 - k_2^*) e^{-\alpha_2 t}] \quad (11.26)$$

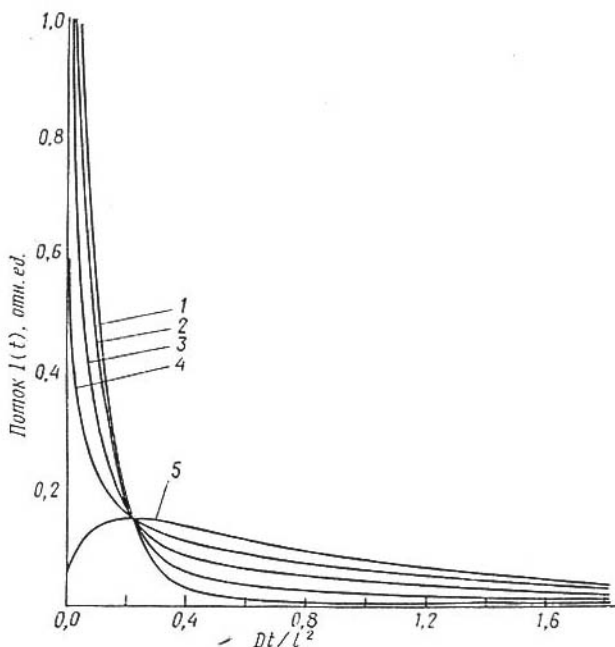


Рис. 11-8. Зависимость от времени потока инертного газа из пластины при постоянной температуре, рассчитанная в рамках механизма диффузии с обратимым захватом (модель Херста—Гауса) при различной начальной заселенности диффузионных путей c_0 и ловушек m_0 .

$D/l^2=1$, $k_1=1$, $k_2=1$, 1 — $c_0=1,0$, $m_0=0,00$, 2 — $c_0=0,75$, $m_0=0,25$, 3 — $c_0=0,5$, $m_0=0,5$, 4 — $c_0=0,25$, $m_0=0,25$, 5 — $c_0=0,00$, $m_0=1,00$.

Графики зависимости потока инертного газа от времени диффузионного эксперимента из дефектной среды при различных соотношениях m_0 и c_0 приведены на рис. 11-8. Видно, что наиболее быстро газовыделение происходит из образцов, в которых в начальный момент вся примесь находилась в подвижной фазе. По мере увеличения начального количества инертного газа в ловушках, время его выделения существенно возрастает. Следует отметить, что при $m_0=1$ (т. е. когда весь инертный газ находится в ловушках) график зависимости $J(t)$ проходит через максимум и лишь затем начинает понижаться. Все кинетические кривые дегазации пересекаются в одной точке, а именно в максимуме кривой для $m_0=1$, причем после момента $t_{\max} = (\ln \alpha_2 - \ln \alpha_1) / 2A$ кривая идет тем выше, чем больше инертного газа первоначально находилось в ловушках.

Путем интегрирования уравнения (11.24) легко получить выражение для временной зависимости количества инертного

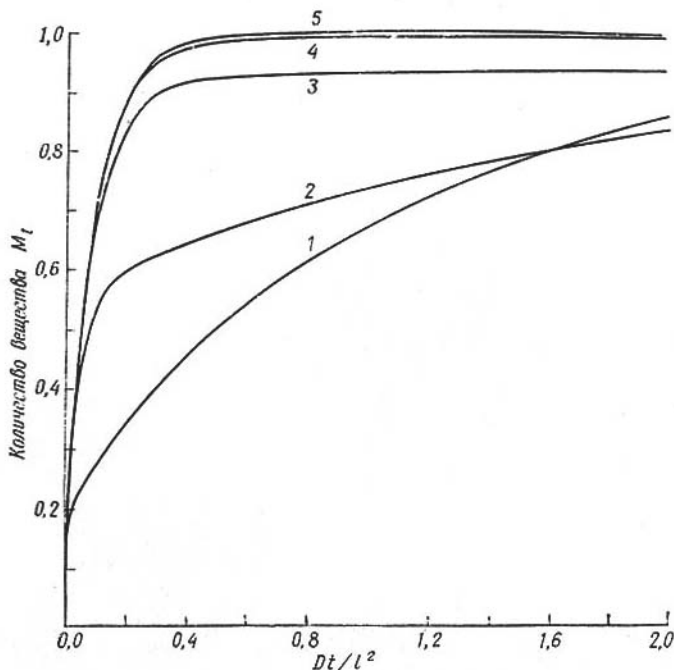


Рис. 11-9. Количество инертного газа, выделившееся из пластины к моменту времени t , при различных значениях параметра захвата и выделения из ловушки (десорбция в рамках модели обратимого захвата).

1 — $k_1=100$, $k_2=10$, 2 — $k_1=10$, $k_2=1$, 3 — $k_1=1$, $k_2=0,1$, 4 — $k_1=0,1$, $k_2=0,01$, 5 — $k_1=0,01$, $k_2=0,001$.

газа, выделившегося из пластины ко времени t . Некоторые типичные зависимости приведены на рис. 11-9. Видно, что наличие временного удержания в ловушках существенно искажает форму кинетической кривой газовой выделения: при $k_2^* < 1$ кривая $F_t = M_t/M_\infty$ сначала следует классической форме, но затем пророст резко уменьшается и зависимость F_t очень медленно стремится к равновесному значению. Очевидно, что в эксперименте может создаться иллюзия полного выделения метки, хотя до достижения окончания газовой выделения при данной температуре необходимы огромные (иногда практически бесконечные) времена. При определенном соотношении значений k_1^* и k_2^* возможно появление стадии запаздывания, за которой следует резкое ускорение процесса диффузии.

Феноменологическое рассмотрение процесса десорбции в рамках модели Херста—Гауса позволяет объяснить известный экспериментальный факт «запределливания» кривых газовой выдел-

ния. Действительно, падение потока до фонового значения неоднократно наблюдалось, несмотря на присутствие в образце значительного количества инертного газа (именно на этом факте основана работа «криптонатов»). На рис. 11-10 приведены результаты модельных экспериментов по ступенчатому нагреванию: образец сначала выдерживали при температуре T_1 и ожидали падения потока до фонового уровня, а затем температуру резко поднимали до T_2 и продолжали диффузионный отжиг. Пусть, для определенности, в начальный момент времени в ловушках и в подвижной фазе содержалось одинаковое количество инертного газа, т. е. $c_0 = 0,5$, $m_0 = 0,5$. Видно, что в ходе диффузионного отжига при температуре T_1 концентрация в подвижной фазе резко падает в первые минуты эксперимента, тогда как концентрация в неподвижной фазе меняется незначительно. В результате скорость газовыделения быстро падает до нуля, несмотря на то, что 90 % примеси первоначально находившейся в ловушках еще остается в образце. При повышении температуры до T_2 ловушки начинают опустошаться, инертный газ переходит в подвижную фазу и выделяется из образца. На кривой наблюдается «пик-эффект», за которым следует медленное уменьшение скорости дегазации.

Типичные кривые термостимулированного в режиме линейного нагревания газовыделения из пластины с различным начальным заполнением ловушек приведены на рис. (11-11). Видно, что при $c_0 = 1$ или $m_0 = 1$ кривые выделения инертного газа, как и в случае классической диффузии, характеризуются асимметричным пиком с крутым задним фронтом. Однако температуры максимумов, а, следовательно, и рассчитанные из экспериментальных данных энергии активации диффузии существенно различны. При промежуточных значениях c_0 и m_0 кривые газовыделения имеют бимодальную структуру, причем может создаться ошибочное впечатление, что энергия активации диффузии для второго пика выше, чем для первого, т. е. возможно неверное отнесение кривых дегазации данного вида к случаю диффузии со спектром энергий активации.

Таким образом, при наличии обратимого захвата инертного газа в дефектах, формально описываемого кинетикой обратной химической реакции 1-го порядка, возможны следующие эффекты:

- 1) эффективный коэффициент диффузии уменьшается, а константа растворимости увеличивается;
- 2) параметры диффузии не зависят от концентрации инертного газа; кинетические кривые сорбции и десорбции совпадают;
- 3) при отсутствии локального равновесия форма кинетической кривой десорбции изменена и при больших временах

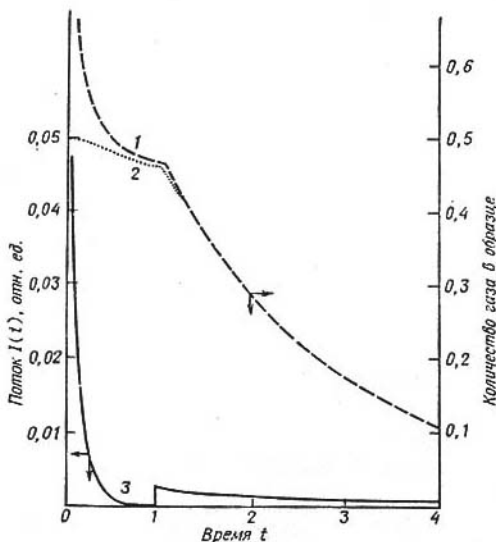


Рис. 11-10. Выделение инертного газа при ступенчатом нагревании образца (модель Херста—Гауса).

$c_0=0,5$, $m_0=0,5$. При $t < 1$: $D/l^2=1$, $k_1=0,1$, $k_2=0,1$, при $t > 1$: $D/l^2=10$, $k_1=0,5$, $k_2=0,5$. 1 — количество инертного газа, находящееся в подвижной фазе, 2 — количество инертного газа, находящееся в неподвижной фазе, 3 — поток газа из образца. Время в минутах.

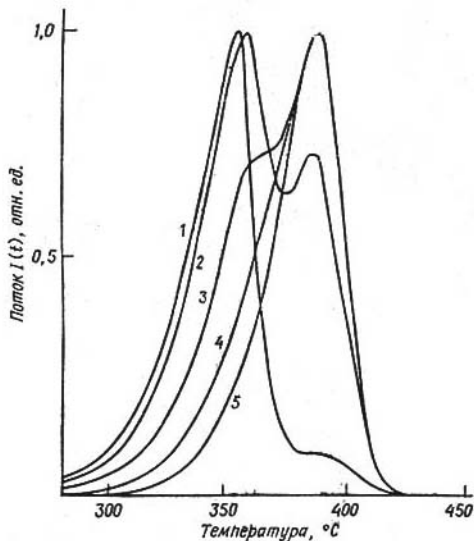


Рис. 11-11. Термостимулированная десорбция инертного газа из пластины в ходе линейного нагревания в зависимости от начальной заселенности ловушек (модель Херста—Гауса).

$K=1$, $k_1=k_2=D/l^2=10^{10}=k_0$, $E_D=20$ ккал/моль. 1 — $c_0=1,00$, $m_0=0,00$, 2 — $c_0=0,75$, $m_0=0,25$, 3 — $c_0=0,5$, $m_0=0,5$, 4 — $c_0=0,25$, $m_0=0,75$, 5 — $c_0=0,00$, $m_0=1,00$.

возможно достижение «псевдоравновесных» значений. При наличии локального равновесия кинетическая кривая имеет классическую форму, но характеризуется меньшим коэффициентом диффузии;

4) вклад процессов захвата в общий процесс переноса зависит от толщины образца. При малых размерах зерна вероятность встречи атома инертного газа с ловушкой мала, аномалии, связанные с захватом, исчезают и кинетика диффузии описывается параметром $D_{эфф} = D$; при очень больших толщинах кинетика диффузии описывается классическим уравнением, но с $D_{эфф} = D/(1 + K_x) < D$; при промежуточных толщинах локальное равновесие установиться не успевает и форма кривой зависит от параметров k_1^* и k_2^* .

5) на аррениусовской зависимости коэффициента диффузии $D_{эфф}$ и константы растворимости $\Gamma_{эфф}$ появляются изломы.

6) при ступенчатом нагревании возможно «запределывание» кривой газовой выделения: в ходе выдержки образца при постоянной температуре поток инертного газа из образца падает до нуля, несмотря на значительное его количество еще присутствующее в образце; при повышении температуры вновь начинается газовой выделение;

7) кривые газовой выделения при линейном нагревании могут иметь вид одиночного пика, параметры которого характеризуют свойства подвижной фазы (если $c_0 = 1$) или неподвижной фазы (при $m_0 = 1$). Однако в общем случае кривые характеризуются двумя максимумами: положение первого определяется энергией активации диффузии, положение второго — энергией выделения из ловушек.

8) при наличии в твердом теле ловушек различных типов спектры дегазации принимают весьма сложную форму. Очевидно, что из обработки экспериментальных данных можно найти только спектр заселенности дефектов. Для расчета параметров самого спектра дефектов необходимо перед началом экспериментов по ТДС добиться полного заполнения инертным газом всех дефектов.

11.2.2.2. Параметры взаимодействия инертного газа с дефектами

Остановимся на физическом смысле параметров модели диффузии с временным удержанием. Как известно, процесс междоузельной диффузии характеризуется коэффициентом диффузии D , который имеет смысл вероятности переноса в единицу времени диффундирующей частицы из состояния с минимальной потенциальной энергии через потенциальный барьер с повышенной энергией в соседнюю потенциальную яму. Для миграции

по идеальной решетке атом инертного газа должен обладать свободной энергией ΔG_D . Если существует термодинамическое равновесие между инертным газом на барьере и атомом в потенциальной яме, то коэффициент диффузии инертного газа в идеальной решетке описывается выражением:

$$D = \gamma_1 f v d^2 = \gamma_1 f d^2 v_{10} \exp(-\Delta G_D/kT) \quad (11.27)$$

где γ_1 — число путей, по которым инертный газ может покинуть потенциальную яму (γ_1 — зависит от типа элементарной ячейки кристалла: для простой кубической решетки $\gamma = 1/6$, для решетки алмазного типа $\gamma = 1/8$ и т. п.), f — корреляционный множитель, отражающий долю скачков, вносящих эффективный вклад в хаотическую диффузию (далее будем полагать $f=1$), d — длина скачка, за которую в первом приближении можно принять расстояние между двумя соседними потенциальными ямами в идеальной решетке. Учитывая известное выражение $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, где ΔH — энтальпия активации диффузии ($\Delta H = pV + E_D$), S — энтропия, p — давление, V — объем, получим:

$$D = \gamma_1 d^2 v_{10} \exp\left(\frac{\Delta \tilde{S}_D}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{kT}\right) \quad (11.28)$$

где $v_{10} = v_{10}^* \sqrt{\frac{M}{2M_A}}$ (M — масса атома, составляющего решетку твердого тела, M_A — масса атома инертного газа), $v_{10}^* = \frac{kT_D}{h}$ (k и h — постоянные Больцмана и Планка соответ-

ственно, T_D — температура Дебая). При входе в ловушку атом преодолевает барьер $\Delta G_1 = \Delta G_D + \Delta G_L$, где ΔG_L — дополнительная энергия, требуемая для входа в ловушку (она появляется в том случае, если кристаллическая решетка на границе дефекта сильно искажена). Свободная энергия выхода из ловушки равна $\Delta G_2 = \Delta G_1 + \Delta G_K = \Delta G_D + \Delta G_L + \Delta G_K$ (см. рис. 11-12, а). Введем константы скорости захвата и освобождения

$$k_1 = 1/\tau_1; \quad k_2 = 1/\tau_2 \quad (11.29a) \text{ и } (11.29b)$$

где τ_1 — среднее время миграции атома инертного газа между актами захвата, τ_2 — среднее время пребывания атома инертного газа в ловушке.

Из теории случайного блуждания можно определить квадрат среднего перемещения атома примеси между актами захвата:

$$\bar{R}_n^2 = 6D\tau_1 \quad (11.30a)$$

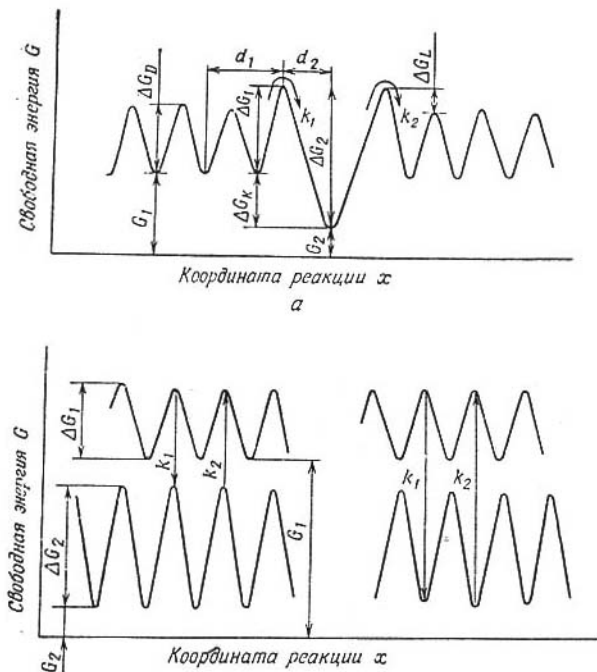


Рис. 11-12. Энергетическая диаграмма диффузионных путей и дефектов.
 а — диффузия при наличии «ловушки», б — диссоциативная диффузия.

В то же время из теории диффузии следует, что

$$\bar{R}_n^2 = 6L^2 \quad (11.306)$$

где L — диффузионная длина ловушки. Тогда $D = L^2/\tau_1 = L^2k_1$ и $k_1 = D/L^2$, т. е.

$$k_1^* = \frac{D\phi_2}{L^2} = D/L_x^2 \quad (11.31)$$

где $L_x^2 = L^2/\phi_2$.

Согласно обычной теории диффузии L_x^2 равен одной трети произведения среднего свободного пробега рассеяния на средний свободный пробег захвата. Если прыжки на расстояние d некоррелированы по направлению, то средний свободный пробег рассеяния равен d . Следовательно:

$$L^2 = (d_1/3) \text{ (средний свободный пробег захвата)}$$

Если ловушки представляют собой ненарушенные междоузлия или одиночные вакансии и одна ловушка приходится на n

стандартных местоположений, то средний свободный пробег захвата равен nd_2 , где d_2 — расстояние, разделяющее нормальное междоузлие и дефект. Тогда

$$L_x^2 = nd_1d_2/3 = d_1d_2/3\phi_2 \quad (11.32)$$

т. е. $k_1 = 3D/d_1d_2$ и $k_1^* = 3D\phi_2/d_1d_2$

В частном случае, когда $d_1 = d_2 = d$, $k_1 = 3D/d^2$ и

$$k_1^* = 3D\phi_2/d_2 \quad (11.33)$$

(если перейти к константе диффузии $k_D = 2D/d^2$ и измерять пространство в единицах d , то $L_x^2 = 1/(6\phi_2)$, т. е. диффузионная длина ловушки обратно пропорциональна плотности дефектов). Температурную зависимость k_1 можно представить в форме:

$$k_1 = \gamma_1 v_{10} (3/d_1d_2) \exp \{ -(\Delta G_D + \Delta G_L)/kT \} \quad (11.34)$$

Если $\Delta G_L = 0$, т. е. решетка на входе в ловушку не искажена, то

$$k_1 = k_{10} \exp(-\Delta G_D/kT) \quad (11.35)$$

т. е. температурная зависимость константы скорости захвата управляется энергией активации диффузии в идеальной решетке.

Если ловушка представляет собой пору сферической формы радиуса r_n , то поперечное сечение захвата инертного газа таким дефектом равно $\sigma = \pi r_n^2$, а общее сечение захвата на единицу объема образца $\Sigma = \sum_{i=1}^n \pi r_{n,i}^2$. Тогда диффузионная длина захвата

$$L_x^2 = d_1^2/(3 \Sigma) \quad (11.36)$$

Перейдем теперь к рассмотрению кинетики выделения атомов инертного газа из ловушки. Как уже упоминалось, использование теории абсолютных скоростей Эйринга позволяет рассчитать коэффициент диффузии. Распространив эти представления на ловушки, получим

$$k_2 = \gamma_2 \frac{\int \exp \left\{ -\frac{u(x, y, z, q)}{kT} \right\} dy dz dq}{\int \exp \left\{ -\frac{u(x, y, z, q)}{kT} \right\} dx dy dz dq} \sqrt{\frac{kT}{2\pi M_A}} \quad (11.37)$$

где γ_2 — число эквивалентных путей, по которым частица массой M способна покинуть потенциальную яму, x, y, z — координаты этой частицы (в нашем случае — атома инертного газа), q — координаты всех соседних атомов решетки, которые были

искажены в ходе перемещения атома инертного газа, u — потенциальная энергия системы.

Если конфигурация ямы может быть описана параболическим потенциалом, то $k_2 = \gamma_2 v_2 \exp \{-\Delta G_2/kT\}$, где ΔG_2 — глубина ловушки.

Если дефект представляет собой замкнутую пору радиуса r_n , то потенциал u в ловушке можно считать постоянным и частота колебаний атомов инертного газа в поре равна

$$v_n = (1/2r_n) \sqrt{kT/2\pi M_A} \quad (11.39)$$

$$k_2 = \gamma_2 r_n \sqrt{2\pi kT/M_A} \exp \{-\Delta G_2/kT\} \quad (11.40)$$

где ΔG_2 — теплота растворения инертного газа в твердом теле. Из уравнения (11.40) следует, что по мере увеличения объема поры k_2 также увеличивается, несмотря на уменьшение v_n . Константа равновесия реакции захвата равна

$$K = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \frac{v_{10}}{v_{20}} \frac{3d_1}{d_2} \exp \left\{ \frac{\Delta G_1}{kT} \right\} \exp \{\Delta G_K/kT\} = \frac{v_{10}}{v_{20}} \exp \{\Delta G_K/kT\} \quad (11.41)$$

$$K_x = \frac{N_2}{N_1} \frac{v_{10}}{v_{20}} \exp \{\Delta G_K/kT\} \quad (11.41a)$$

Обычно можно принять $v_{10} = v_{20}$ и $N_2/N_1 \approx N_2/N = \phi_2$

$$K_x = \phi_2 \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right) \exp \frac{\Delta H_K}{kT} = \phi_2 K_0 \exp \{\Delta H_K/kT\} \quad (11.41b)$$

Так как глубина ловушки превышает глубину обычной потенциальной ямы, то ΔH_K положительно и, если $\phi_2(T) = \text{const}$, то K с ростом температуры убывает. Именно поэтому ловушки играют заметную роль лишь при низких температурах.

11.2.2.3. Диффузия при наличии обратимой химической реакции 2-го порядка

Модель Макнабба и Фостера [10] учитывает ограниченную емкость ловушек и их исчерпание в ходе диффузии. Система дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_1^* \left(1 - \frac{m}{N_2}\right) c + k_2^* \left(1 - \frac{c}{N_1}\right) m \quad (11.42a)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = k_1^* \left(1 - \frac{m}{N_2}\right) c - k_2^* \left(1 - \frac{c}{N_1}\right) m \quad (11.42b)$$

(где $k_1^* = k_1 N_2$, $k_2^* = k_2 N_1$) или после суммирования

$$\frac{\partial (c + m)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11.43)$$

При локальном равновесии

$$k_1^* \left(1 - \frac{m}{N_2}\right) c = k_2^* \left(1 - \frac{c}{N_1}\right)$$

$$K = \frac{m(N_1 - c)}{c(N_2 - m)} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Theta_2(1 - \Theta_1)}{\Theta_1(1 - \Theta_2)}$$

форма кинетической кривой будет классической, но с эффективным коэффициентом диффузии, зависящим от концентрации

$$D_{\text{эфф}} = \frac{D\phi_1}{\phi_1 + \phi_2 \left(\frac{1 - \Theta_1}{1 - \Theta_2}\right)^2 K} = \frac{D}{1 + \frac{N_1 N_2 K}{[N_1 + (K - 1)c]^2}} \quad (11.44)$$

Эффективный коэффициент диффузии зависит как от концентрации инертного газа, так и от концентрации мест, доступных для диффузии, а поскольку обе эти величины меняются в ходе диффузионного эксперимента, то $D_{\text{эфф}}$ — функция времени.

Уравнение (11.44) объясняет причины часто наблюдаемой асимметрии кинетических кривых сорбции и десорбции в дефектных материалах. Действительно, при сорбции концентрации c и m в приповерхностном слое образца достигают значительных величин и $D_{\text{эфф}}^{\text{сорс}} = \frac{Dc}{(c + m - m\Theta_2)}$, а при десорбции

в поверхностном слое $\Theta_2 \rightarrow 0$ и $D_{\text{эфф}}^{\text{дес}} = Dc/c + m$, т. е. $D_{\text{эфф}}^{\text{сорс}} > D_{\text{эфф}}^{\text{дес}}$ и $J_{\text{дес}} < J_{\text{сорс}}$. Эффективная энергия активации диффузии также зависит от концентрации.

Рассмотрим теперь функцию распределения инертного газа между диффузионными путями и ловушками. С этой целью перепишем выражение для константы равновесия реакции захвата:

$$K = \frac{m(N\phi_1 - c)}{c(N\phi_2 - m)}$$

и, разрешив его относительно m , получим:

$$m = \frac{N}{2} \left\{ \phi_2 + \Theta - \frac{1}{1 - K} - \sqrt{\left(\phi_2 + \Theta - \frac{1}{1 - K}\right)^2 + \frac{4K\phi_2\Theta}{1 - K}} \right\} \quad (11.45)$$

где $\Theta = (c + m)/N$; $\phi_2 = N_2/N$

Таким образом, в кристалле конечного размера число атомов инертного газа, оккупирующих один из двух типов потенциальных ям при условии, что каждая яма способна вместить

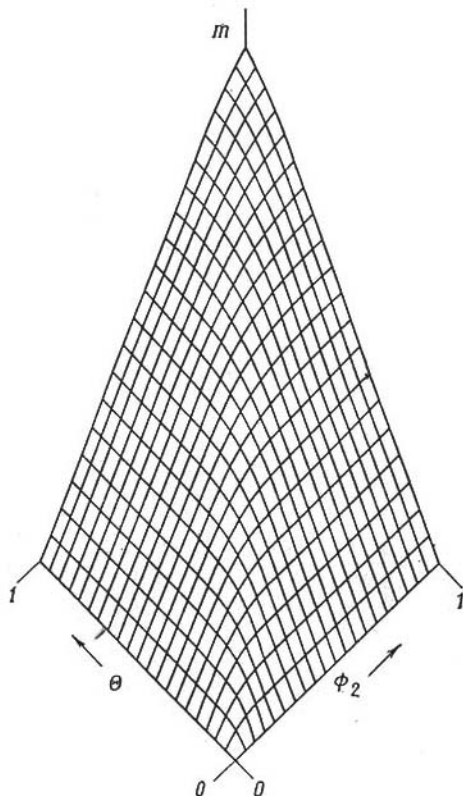


Рис. 11-13. Зависимость заселенности ловушек от общей концентрации диффузанта в твердом теле и плотности ловушек.

один атом, описывается распределением типа Ферми—Дирака (рис. 11-13). При высоких температурах это распределение переходит в известное распределение Больцмана. При $T \rightarrow 0$ и $N\phi_2 > c + m$, (все атомы диффузанта находятся в ловушках). Если $N\phi_2 < c + m$, то $m = N_2$, т. е. все ловушки оккупированы, а оставшиеся атомы инертного газа заселяют диффузионные пути. При высоких температурах $m^T = N\phi_2\Theta$ и $c = N\Theta(1 - \phi_2)$.

При низких концентрациях $\Theta < \phi_2$ и все атомы инертного газа сконденсированы на ловушках. При увеличении концентрации диффузанта (или температуры), как только достигается условие $\Theta \geq \phi_2$, начинается заполнение зоны проводимости и атомы начинают принимать участие в диффузии. Поэтому $D(c)$ — ступенчатая функция концентрации (рис. 11-14): при малых концентрациях $D_{эфф}$ имеет низкие значения и слабо за-

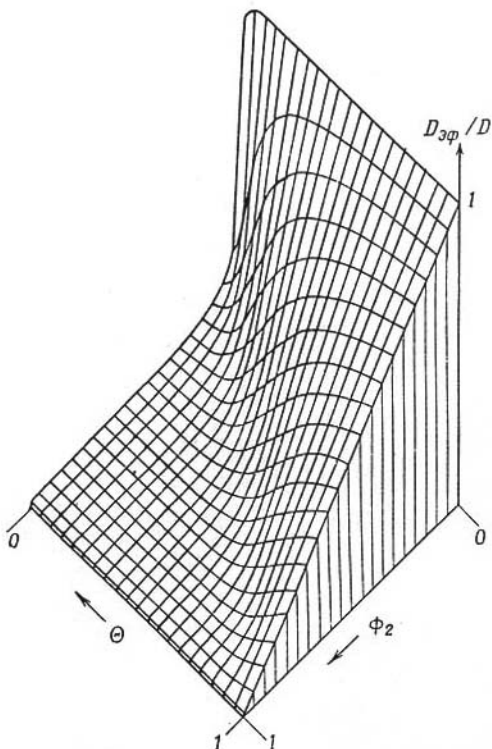


Рис. 11-14. Зависимость эффективного коэффициента диффузии в дефектной среде при ограниченной емкости ловушек от концентрации дефектов и общей концентрации инертного газа.

висит от концентрации; при концентрациях, сравнимых с числом ловушек, $D_{\text{эфф}}$ возрастает по мере роста концентрации и при высоких концентрациях $D_{\text{эфф}} = D$ и вновь не зависит от концентрации.

Для диффузии с обратимым захватом с ограниченной емкостью ловушек, формально описываемой кинетикой обратимой химической реакции 2-го порядка кроме критеральных признаков, характерных для модели Херста—Гауса, добавляются и некоторые другие:

- 1) эффективный коэффициент и энергия активации диффузии зависят от концентрации инертного газа;
- 2) кинетические кривые сорбции и десорбции не совпадают друг с другом;
- 3) могут наблюдаться выпуклые относительно оси координат профили концентрации.

11.2.3. Многоканальная диффузия с обратимым обменом

Экспериментальные исследования диффузии инертного газа в твердых телах показали возможность существования различных механизмов переноса, функционирующих одновременно. Взаимодействие между диффузионными потоками (обмен атомами инертного газа) может быть описано в рамках модели химической кинетики. Математическую модель, рассматривающую перенос по сети дефектов, пронизывающей идеальную решетку, обычно называют моделью диссоциативной диффузии [12, 13]. Для случая диффузии по двум каналам между которыми происходит обмен, описываемый обратимой химической реакцией 1-го порядка, системы дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - k_1^* c_1 + k_2^* c_2 \quad (11.46a)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + k_1^* c_1 - k_2^* c_2 \quad (11.46b)$$

где D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии инертного газа по междоузлиям и вакансиям (или по идеальной решетке и сети дефектов), k_1^* — константа скорости перехода атома инертного газа из канала 1 в канал 2, k_2^* — вероятность обратного перехода (рис. 11-12, б).

При наличии локального равновесия кинетические кривые имеют классическую форму и характеризуются эффективным коэффициентом диффузии

$$D_{\text{эфф}} = \frac{D_1 k_2^* + D_2 k_1^*}{k_1^* + k_2^*} = \frac{D_1 k_2 \phi_1 + D_2 k_1 \phi_2}{k_2 \phi_1 + k_1 \phi_2} \quad (11.47)$$

при $\phi_2 \ll 1$, $\phi_1 \approx 1$ и

$$D_{\text{эфф}} = \frac{D_1 + D_2 K \phi_2}{1 + K \phi_2} = \frac{D_1 + D_2 K_x}{1 + K_x} \quad (11.48)$$

где

$$K = \frac{k_1}{k_2}; \quad K_x = \frac{k_1^*}{k_2^*} = \frac{k_1 \phi_2}{k_2 \phi_1}$$

Очевидно, что в зависимости от отношения D_1/D_2 эффективный коэффициент диффузии может быть как меньше, так и больше коэффициента диффузии по идеальной решетке. Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии описывается формулой:

$$D_{\text{эфф}} = \frac{D_{10} \exp[-E_{D1}/RT] + K_0 D_{20} \exp\{-(E_{D2} - E_K)/RT\}}{1 + K_0 \exp[E_K/RT]} \quad (11.49)$$

В зависимости от энергий активации диффузии E_{D_1} и E_{D_2} и реакции обмена E_K возможно как уменьшение, так и увеличение эффективной энергии активации диффузии по мере роста температуры. На аррениусовской зависимости возможны изломы, причем в одних случаях тангенс угла наклона низкотемпературного участка ниже, чем тангенс угла наклона высокотемпературного участка (параллельная диффузия), а в других — тангенс угла наклона уменьшается с ростом температуры (диффузия при наличии обратимого захвата). Более того, на аррениусовской зависимости эффективного коэффициента диффузии возможно появление максимумов и минимумов (рис. 11-15).

Поток инертного газа из пластины в ходе десорбции определяется формулой [9]:

$$J_t = \frac{4IS}{\pi^2} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{n^2 A} \{ c_{10} (\alpha_1 - D_2 \omega_n^2 - k_1^* - k_2^*) + \\ + c_{20} (\alpha_1 - D_1 \omega_n^2 - k_1^* - k_2^*) e^{-\alpha_1 t} - \alpha_2 [c_{10} (\alpha_2 - D_2 \omega_n^2 - k_1^* - k_2^*) + \\ + c_{20} (\alpha_2 - D_1 \omega_n^2 - k_1^* - k_2^*)] e^{-\alpha_2 t} \} \quad (11.50)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} [(D_1 + D_2) \omega_n^2 + k_1^* + k_2^*] - A$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} [(D_1 + D_2) \omega_n^2 + k_1^* + k_2^*] + A$$

$$A = \frac{1}{2} \sqrt{(D_1 - D_2)^2 \omega_n^4 + 2(D_1 - D_2)(k_1^* - k_2^*) \omega_n^2 + (k_1^* + k_2^*) \omega_n^2}$$

$$\omega = \frac{n\pi}{H}, \quad n = 1, 3, 5, \dots$$

Отметим, что если $k_1 c_1 \neq k_2 c_2$, то кривые сорбции и десорбции не совпадают, что служит критериальным признаком отсутствия локального равновесия.

Кривые термостимулированного газовыделения из равномерно меченой пластины в режиме линейного нагревания приведены на рис. 11-16. Видно, что изменяя начальную заселенность фаз, можно перейти от спектра, характерного для D_1 , к спектру, характерному для D_2 . При большой разности коэффициентов диффузии, термодесорбционный спектр имеет бимодальную форму, а при малой — одномодальную. Обращает на себя внимание тот факт, что все кривые пересекаются в одной точке, температура которой не зависит от c_{10} и c_{20} , а определяется

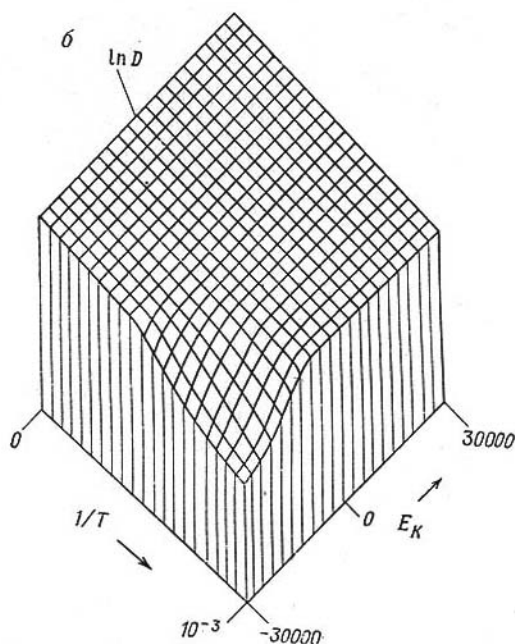
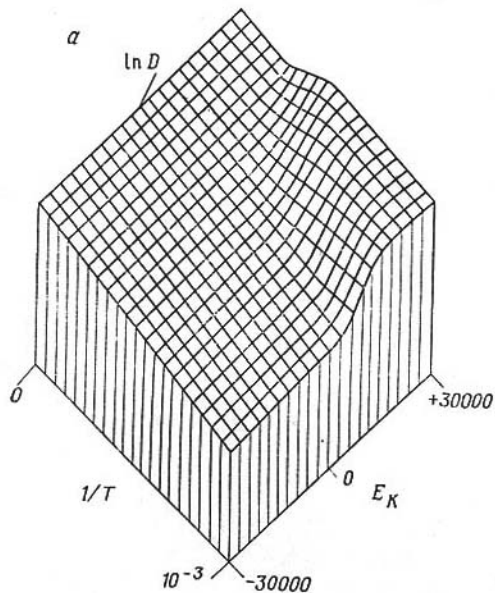


Рис. 11-15. Аррениусовская зависимость эффективного коэффициента диффузии в рамках модели диссоциативной диффузии при различных значениях энергии активации E_K обратимого перехода из одного канала диффузии в другой.

$$D_{\text{эфф}} = (D_1 + KD_2)/(1 + K), \quad D_1 = D_{10} \exp(-E_{D1}/RT), \quad D_2 = D_{20} \exp(-E_{D2}/RT), \quad K = K_0 \exp(E_K/RT),$$

$D_{10} = 10^{-3}$ см²/с, $E_{D1} = 10$ ккал/моль; $D_{20} = 0.5$ см²/с, $E_{D2} = 4$ ккал/моль, $a - K_0 = 10^{-7}$, $b - K_0 = 10^7$.

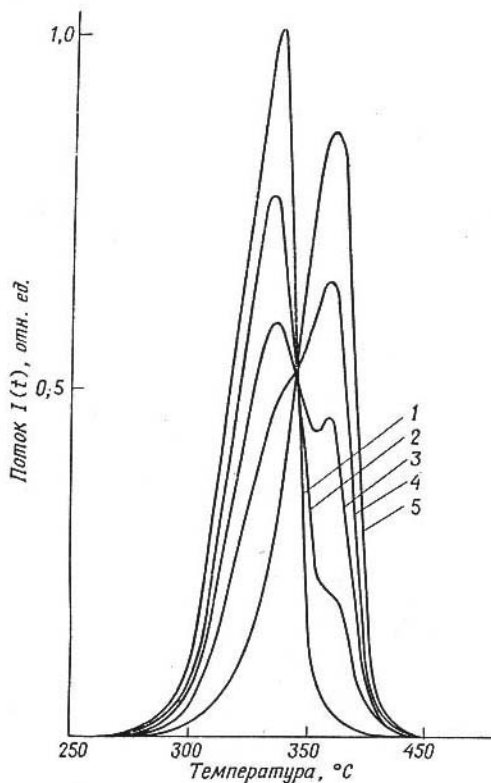


Рис. 11-16. Кривые термостимулированного выделения инертного газа из пластины (линейное нагревание), рассчитанные в рамках модели диссоциативной диффузии при различной начальной заселенности ловушек.

$D_{10}/l^2 = k_{10} = k_{20} = 10^{10}$, $D_{20}/l^2 = 10^{11}$, $E_{D1} = E_{D2} = E_{k1} = E_{k2} = 20$ ккал/моль, 1 — $c_{10} = 0$, $c_{20} = 1$, 2 — $c_{10} = 0,2$, $c_{20} = 0,75$, 3 — $c_{10} = 0,5$, $c_{20} = 0,5$, 4 — $c_{10} = 0,75$, $c_{20} = 0,25$, 5 — $c_{10} = 1,0$, $c_{20} = 0,00$.

только соотношением коэффициентов диффузии. Это обстоятельство может быть использовано для выделения модели диссоциативной диффузии из других моделей.