

О МИГРАЦИЯХ АКТИВИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ ЭЛЕМЕНТОВ КОНТАКТНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Павленко Т.П., к.т.н., доц.

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"

Украина, 61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, НТУ "ХПИ", кафедра "Электрические машины"
тел (057) 707-68-44

У роботі розглядається активований стан системи у конфігураційному фазовому просторі. Аналіз результатів даної роботи дозволяє створити методику розрахунку для пояснення причин можливого переміщення опорних точок дуги по робочому поверхню контактів.

В данной работе рассматривается активированное состояние системы в конфигурационном фазовом пространстве. Анализ результатов данной работы позволяет создать методику расчета для объяснения причин возможного перемещения опорных точек дуги по рабочей поверхности контактов.

ВВЕДЕНИЕ

Рассмотренный механизм перемещения атомов внутри кристаллической решетки, показанный в работе [1], позволяет применять данную методику расчета к объяснению причин возможного перемещения опорных точек дуги по рабочей поверхности контактов. На самом деле в реальных кристаллах этот процесс довольно-таки сложный и, естественно, он связывает массу параметров, например, как фазовое состояние композиции, размер зерен, температуру и, давление паров газа и т.д. Кроме того, миграция атомов имеет очень сложный процесс, который включает движение многих атомов. Мигрирующий атом получает свою энергию за счет движения других атомов; к тому же, когда мигрирующий атом приближается к энергетическому барьеру, он взаимодействует с другими атомами, которые в результате этого взаимодействия тоже начинают двигаться.

Вычисление частоты скачков атомов по решетке можно применять, обобщив метод, изложенный ранее [2].

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Большую часть времени атомы колеблются около своих положений равновесия, поэтому потенциальную энергию кристалла в гармоническом приближении можно записать в следующем виде:

$$\varphi(q) = \varphi_0 + \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{3N} m \cdot \omega_i^2 \cdot q_i^2 \quad (1)$$

где ω_i - угловая частота i -ой нормальной моды колебаний; q_i - координата нормальной моды; m - масса атома; φ_0 - энергия системы в том случае, когда все атомы находятся в положении равновесия.

Время от времени соседний с вакансией атом получает порцию энергии, достаточную для перескока в вакантный узел. В процессе скачка атом должен пересечь энергетический барьер, разделяющий начальное и конечное положение. Вершина этого барьера определяет критическое положение атома, которое находится между начальным и конечным распределениями. Если атом попадает в критическую точку, имея отличную от нуля скорость, он будет двигаться дальше по направлению к вакантному узлу, оставляя свой прежний узел пустым, и скачок будет совершен.

Состояние, определяемое координатами всех атомов при попадании мигрирующего атома в критическую точку, называется активированным состоянием. Таких состояний множество, а целый ансамбль таких состояний отвечает большому количеству конфигураций. Этот ансамбль активированных состояний является частью полного ансамбля системы.

Можно ожидать, что активированные состояния находятся близко друг к другу в том же смысле, как и нормальные состояния. Активированное состояние

будет обладать самой низкой энергией если мигрирующий атом находится по середине между начальным и конечным положениями, а все другие атомы покоятся в своих положениях равновесия, хотя они очень отличаются от равновесия в нормальном состоянии, т.к. мигрирующий атом, находясь на вершине потенциального барьера, сильно взаимодействует с окружающими атомами и сталкивает их к новым положениям равновесия.

Процесс миграции можно описать в конфигурационном фазовом пространстве следующим образом: точка фазового пространства, представляющая состояние системы, большую часть времени колеблется около положения, в котором потенциальная энергия определяется выражением (1), т.е. точка движется по ансамблю нормальных состояний. Однако время от времени точка фазового пространства покидает $3N$ - мерную потенциальную яму, перепрыгивая в аналогичную соседнюю яму. При этом она пересекает область конфигурационного фазового пространства, представляющую подансамбль из активированных состояний. Среднее время, которое точка фазового пространства проводит в области активированных состояний, передвигаясь из одной потенциальной ямы в соседнюю равно:

$$\bar{\tau} = \delta / v_1, \quad (2)$$

где δ - протяженность, соединяющая начальное и конечное состояние областей конфигурации, соответствующих активированному состоянию.

Частота скачков вакансий по решетке равна:

$$\Gamma_v = \tau(\delta) / \bar{\tau} \cdot \tau, \quad (3)$$

где $\tau(\delta) / \bar{\tau}$ - число прохождений атомов через область активированных состояний; τ - полное время скачка.

Используя выражение (2), определим:

$$\Gamma_v = (\bar{v}_1 / \delta) \cdot \tau(\delta) / \tau. \quad (4)$$

Если заменить скорость \bar{v} на отношение \bar{p}_1 / m ,

где \bar{p}_1 - средний импульс движущегося атома вдоль направления миграции в области активированных состояний, то (1) приобретает вид:

$$\Gamma_v = (\bar{p}_1 / m \cdot \delta) \cdot \tau(\delta) / \tau. \quad (5)$$

Среднее значение импульса определится как:

$$\bar{p} = \frac{\int_0^{\infty} p_1 \cdot e^{-p_1^2 / 2m \cdot kT} \cdot dp_1 \cdot \int \exp\left(\sum_{i=2}^{3N} \frac{P_i^2}{2m \cdot kT}\right) \cdot dp_2 \dots dp_{3N}}{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3N/2}}$$

или после интегрирования:

$$\bar{p}_1 = m(kT / 2\pi m)^{1/2}. \quad (6)$$

Перепишем формулу (5) в виде:

$$\Gamma_v = \left(\frac{kT}{2\pi \cdot m} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\delta} \cdot \frac{\tau(\delta)}{\tau} \quad (7)$$

Для того, чтобы выразить конечные результаты через потенциал Гиббса и тем самым облегчить исследования влияния давления на диффузию необходимо разобраться с

$$\tau(\delta)/\tau = Z_p^+ / Z_p, \quad (8)$$

где Z^+ - статистическая сумма для изобарического канонического ансамбля в области активированных состояний; Z_p - статистическая сумма для изобарического канонического ансамбля в области нормальных состояний кристалла. Эти статистические суммы определяются следующими выражениями:

$$Z_p = e^{-G/kT} = \sum_{E,V} e^{-(E+PV)/kT}, \quad (9)$$

$$Z_p^+ = e^{-G^+/kT} = \sum_{E,V}^+ e^{-(E+PV)/kT}. \quad (10)$$

Суммирование в (9) идет по всем объектам и энергиям нормальных состояний в кристалле, а суммирование в (10) - только по активированным состояниям. Величина G - потенциал Гиббса нормальных состояний кристалла; G^+ - потенциал Гиббса активированных состояний в соответствии с (10). В выражениях для свободной энергии удобно выделить член с давлением:

$$G = A + PV; \quad (11)$$

$$G^+ = A^+ + PV^+, \quad (12)$$

где A, V, A^+, V^+ - свободные энергии и объемы для нормального и активированного состояний кристалла соответственно. Используя выражения (7)-(12), для частоты скачков вакансии получаем следующую формулу:

$$\Gamma_v = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\delta} \cdot e^{-PV_v^m/kT} \cdot \frac{e^{-A^+/kT}}{e^{-A/kT}}, \quad (13)$$

где $V_v^m \equiv V^+ - V$ есть объем миграции вакансии.

Используя теорию канонического ансамбля можно оценить экспоненты со свободными энергиями

$$e^{-A/kT} = \sum_i e^{-E_i/kT}; \quad (14)$$

$$e^{-A^+/kT} = \sum_i^+ e^{-E_i^+/kT}. \quad (15)$$

Сумма в (14) берется по всем нормальным состояниям кристалла, в то время как сумма в (15) - по всем активированным состояниям. В квазиклассическом приближении выражение (14) приобретает вид:

$$e^{-A/kT} = \left(2\pi \cdot m \cdot kT / h^2 \right)^{3N/2} \cdot \int e^{-\varphi(q)/kT} \cdot dq, \quad (16)$$

где интегрирование ведется по всем координатам. Если кристалл рассматривать в гармоническом приближении, то в интервал в формуле (16) можно поставить квадратный потенциал (1). Тогда получим:

$$\int e^{-\varphi(q)/kT} \cdot dq = e^{-\varphi_0/kT} \int \dots \int e^{-m\omega_1^2 q_1^2 / 2kT} \cdot e^{-m\omega_2^2 q_2^2 / 2kT} \dots dq_1 \cdot dq_2 \dots \quad (17)$$

Кратный интеграл в правой части (17) распадается на произведение $3N$ простых интегралов, каждый из которых имеет вид:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega^2 q^2 / kT} dq = \left(\frac{2\pi kT}{m\omega^2} \right)^{1/2}. \quad (18)$$

Таким образом:

$$\int e^{-\varphi(q)/kT} \cdot dq = \prod_{i=1}^{3N} \left(\frac{2\pi kT}{m\omega_i^2} \right)^{1/2} \cdot e^{-\varphi_0/kT}. \quad (19)$$

Подставляя выражение (19) в формулу (16), получаем

$$e^{-A/kT} = \left(\frac{2\pi kT}{h} \right)^{3N} \cdot \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{\omega_i} \cdot e^{-\varphi_0/kT}. \quad (20)$$

Аналогичным образом можно исследовать выражение (15). В результате в квазиклассическом приближении имеем:

$$e^{-A^+/kT} = \left(\frac{2\pi m \cdot kT}{h^2} \right)^{3N/2} \cdot \int^+ e^{-\varphi^+(q)/kT} \cdot dq, \quad (21)$$

где теперь интегрирование проводится по всем координатам активированных состояний, а $\varphi^+(q)$ потенциальная энергия системы в этой области. В явном виде интеграл (21) можно записать как:

$$\int^+ e^{-\varphi^+(q)/kT} \cdot dq = \int_{x_1-\delta/2}^{x_1+\delta/2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varphi^+(q_1, q_2, \dots, q_{3N})/kT} \times \quad (22)$$

$$\times dq_2 \cdot dq_3 \dots dq_{3N}$$

При записи потенциальной энергии как функции координат для области активированных состояний используем снова гармоническое приближение:

$$\varphi^+(x_1, q_2, \dots, q_{3N}) = \varphi_0^+ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-1} m \cdot \omega_i^{+2} \cdot q_i^2, \quad (23)$$

где φ_0^+ - потенциальная энергия состояния, когда мигрирующий атом находится в критической точке между начальным и конечным положениями, а все другие атомы находятся в равновесных положениях, отвечающих области активированных состояний. В выражении (23) ω_i^+ - частота i -ой нормальной моды активированного состояния. Подставляя выражение (23) в (22) и выполнив интегрирование, получим:

$$\int^+ e^{-\varphi^+(q)/kT} \cdot dq = \delta \cdot e^{-\varphi_0^+/kT} \prod_{i=1}^{3N-1} \left(\frac{2\pi \cdot kT}{m \cdot \omega_i^{+2}} \right)^{1/2}, \quad (24)$$

так что выражение (24) приобретает вид:

$$e^{-A^+/kT} = \delta \cdot e^{-\varphi_0^+/kT} \cdot \left(\frac{2\pi \cdot kT}{h} \right)^{3N} \times \quad (25)$$

$$\times \left(\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{1/2 \cdot 3N-1} \prod_{i=1}^{3N-1} \frac{1}{\omega_i^+}.$$

Объединим выражения (25), (20) и (12). В результате получим:

$$\Gamma_v = e^{-(E_v^m + PV_v^m)/kT} \cdot \prod_{i=1}^{3N} v_i / \prod_{i=1}^{3N-1} v_i^+, \quad (26)$$

$$E_v^m = \varphi_0^+ - \varphi_0 \quad (27)$$

- энергия миграции вакансии, а угловые частоты ω_i были заменены обычными частотами $\nu = \omega / 2\pi$.

Выражение (26) можно записать в другом виде,

если исходить из следующих тождеств:

$$\prod_{i=1}^{3N} v_i = (kT/h)^{3N} \cdot \exp\left(\frac{1}{k} \sum_{i=1}^{3N} k \ln \frac{h v_i}{kT}\right); \quad (28)$$

$$\prod_{i=1}^{3N-1} v_i^+ = (kT/h)^{3N-1} \cdot \exp\left(\frac{1}{k} \sum_{i=1}^{3N-1} k \ln \left(h v_i^+ / kT\right)\right). \quad (29)$$

Причиной перехода к такой форме записи является то, что высокотемпературное приближение для энтропии системы гармонических осцилляторов имеет вид:

$$S = -k \sum_i \ln \frac{h \cdot v_i}{kT} \quad (30)$$

Таким образом, используя тождества (28) и (29), получим:

$$\prod_{i=1}^{3N} v_i = \left(\frac{kT}{h}\right)^{3N} \cdot e^{-S/k}; \quad (31)$$

$$\prod_{i=1}^{3N-1} v_i^+ = \left(\frac{kT}{h}\right)^{3N-1} \cdot e^{-\frac{S^+}{k}}, \quad (32)$$

где S , S^+ - энтропии колебательных степеней свободы кристалла в нормальном и активированном состояниях соответственно. Следовательно, выражение (26) приобретает вид:

$$\Gamma_v = \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot e^{-(E_v^m + PV_v^m - TS_v^m)/kT}, \quad (33)$$

где $S_v^m \equiv S^+ - S$ (34)

- энтропия миграции вакансии. Термодинамический потенциал миграции вакансии определяется выражением:

$$G_v^m \equiv E_v^m + PV_v^m - TS_v^m, \quad (35)$$

так что альтернативная форма записи формулы, определяющей частоту скачков вакансии, имеет вид:

$$\Gamma_v = kT/h \cdot e^{-G_v^m/kT}. \quad (36)$$

Частота скачков междоузельного атома равна:

$$\Gamma_I = kT/h \cdot e^{-G_I^m/kT}, \quad (37)$$

где G_I^m - термодинамический потенциал миграции междоузельного атома, определенный в полной аналогии с потенциалом G_v^m .

Необходимо отметить, что термодинамические потенциалы, фигурирующие в выражениях (36) и (37), не представляют собой разность двух потенциалов [2]. Величина G есть термодинамический потенциал кристалла в обычном смысле. Однако потенциал G^+ определяется через усеченную статистическую сумму. К тому же он относится к системе, имеющей на одну степень свободы меньше, чем кристалл в нормальном состоянии. Эта отсутствующая степень свободы определяет появление множителя kT/h в формуле для частоты скачков.

Для определения частоты скачков удобнее использовать формулу (26) а не (36), поскольку величина G_v^m есть линейная функция температуры [3, 4]. Вид формулы (26) можно упростить. Если определить эффективную частоту v_i следующим образом:

$$\tilde{v}_v = \prod_{i=1}^{3N} v_i / \prod_{i=1}^{3N-1} v_i^+. \quad (38)$$

При этом выражение (38) принимает вид:

$$\Gamma_v = \tilde{v}_v \cdot e^{-(E_v^m + PV_v^m)/kT}. \quad (39)$$

Аналогично в случае диффузии по междоузлиям мы можем записать:

$$\Gamma_I = \tilde{v}_I \cdot e^{-(E_I^m + PV_I^m)/kT}, \quad (40)$$

где E_i^m , V_i^m - энергия и объем миграции внедренного атома.

Полученные выше результаты дают возможность для определения коэффициента диффузии в виде явной функции температуры и давления.

$$D_I = \frac{1}{6} \tilde{v}_I \cdot r_I^2 \cdot e^{-(E_I^m + PV_I^m)/kT}; \quad (41)$$

$$D_v = \frac{1}{6} \tilde{v}_v \cdot r_L^2 \cdot e^{-(E_v^m + PV_v^m)/kT}; \quad (42)$$

$$D_S = \frac{1}{6} \tilde{v}_v \cdot f \cdot r_L^2 \cdot e^{-(E_v^m + PV_v^m)/kT}. \quad (43)$$

Исходя из вышесказанного, атомная концентрация вакансий определяется:

$$C_v = e^{-(E_v^f + PV_v^f)/kT}. \quad (44)$$

Таким образом, выражения (41)-(43) для коэффициентов диффузии можно записать в следующем виде:

$$D = D_0 \cdot e^{-(Q^* + PV^*)/kT}, \quad (45)$$

где Q^* - теплота активации, V^* - активационный объем.

Диффузия по междоузлиям:

$$D_0 = \frac{1}{6} \tilde{v}_I \cdot r_I^2, \quad Q^* = E_I^m, \quad V^* = V_I^m. \quad (46)$$

Диффузия вакансий:

$$D_0 = \frac{1}{6} \tilde{v}_v \cdot r_L^2, \quad Q^* = E_v^m, \quad V^* = V_v^m. \quad (47)$$

Самодиффузия:

$$D_0 = \frac{1}{6} \tilde{v}_v \cdot f \cdot r_L^2, \quad Q^* = E_v^m + E_v^f, \quad V^* = V_v^m + V_v^f \quad (48)$$

Выражения (46)-(48) можно использовать для сравнения с экспериментальными данными для целого ряда систем.

Таким образом, активированное состояние представляет собой одно из состояний ансамбля, отвечающее полному равновесию кристалла; при вычислении частоты скачков была рассчитана частота, с которой система переходит из одного набора состояний в другой, которые оба принадлежат одному ансамблю.

Данная теория не касается фундаментальных вопросов, связанных с необратимыми процессами. Однако во многих случаях, особенно когда диффундирующее вещество присутствует в малых количествах и когда система находится вблизи равновесного состояния, то данную теорию возможно применить.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Павленко Т.П. Механизм перемещения заряженных частиц в кристаллической решетке //Электротехника-Электромеханика. Сб. науч. тр. НТУ "ХПИ", №5, Харьков, 2006.
- [2] Андерсон Дж. Э. Явления переноса в термодинамической плазме. - М.: Энергия, 1972. - 151 с.
- [3] Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976. - 664 с.
- [4] Дехтярь И.Я. - В кн.: Металлы, электроны, решетка. Киев: Наук. Думка, 1975. - С. 228-252.

Поступила 20.02.2006