Б.С. Бокштенн, А.Б. Ярославцев

ДИФФУЗИЯ АТОМОВ И ИОНОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ



МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ XXI ВЕКА

К 75-летию

Московского Государственного института стали и сплавов (Технологического университета)

> Б.С. БОКШТЕЙН А.Б. ЯРОСЛАВЦЕВ

ДИФФУЗИЯ АТОМОВ И ИОНОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

МОСКВА • МИСИС • 2005 УДК 29.19.17+29.19.11 ББК 22.37 Б 78

Бокштейн Б.С., Ярославиев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах: — М.: • МИСИС • , 2005. — 362 с. ISBN 5-87623-130-4

В книге рассмотрены основные представления о диффузии атомов и ионов в металлах и ионных кристаллах, развитие этих представлений за последние годы. Изложены современные взгляды на процессы дефектообразования и механизмы диффузии в металлах и ионных кристаллах, а также в неупорядоченных системах. Представлены сведения о влиянии адсорбции на диффузию по межфазным границам, особенностях диффузии в наноматериалах, тонких металлических пленках, аморфных металлических сплавах, мембранных материалах. Сделана попытка в одной монографии обсудить представления о диффузии и ионной проводимости в твердых телах, которые обычно излагаются отдельно. Значительная часть монографии посвящена приложению законов диффузии к технологическим применениям, связанным с созданием новых и совершенствованием существующих процессов и материалов.

Книга рассчитана на специалистов в области физики и химии твердого тела. Может быть полезна студентам и аспирантам для углубленного понимания физических, химических, металлургических и материаловедческих дисциплин. Ил. 104. Табл. 34. Библиогр. список 1201 назв.

ББК 22.37

ISBN 5-87623-130-4

© Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б.

© • МИСИС • , 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	9
Tagen 1	Точечные дефакты в твердем теле
1,4404 1.	1. Основные типы точечных дефектов
1.1	Термопинамика образования точечных дефектов 18
010	Parameter nadar na
1	4 Способы образования дефектов
Библиогр	афический список
	Доффузов в твердых телах. Общие законы.
Thueu 2	Уравновия переноса
2001 2	1. Общие законы диффузии.
Sout No.	Неравновесная термодинамика
2	2. Механизмы диффузии в твердых телах
2	3. Микроскопическая теория диффузии
2	4. Направленная диффузия
2	5. Диффузия в материалах, претерпевающих
177	фазовые переходы, и в материалах, содержащих
	примеси
Библиог	офический список
Гарва	. Границы 2898н
2	1 Структура границ зерен. Тройные стыки
1200	.2. Термодинамика границ зерен
3	3. Статистическая теория адсорбции в границах зерен 95
1	a manufacture research is negotiately
E30:	исследования границ зерен
	.5. Миграция границ зерен. Рост зерен в поликристаллах 106
MAGE	.6. Границы зерен в неметаллах
	nadvinacy up conveys

Ілава 4	1. Межаристаялитная диффузаа
4.	.1. Методы, модели, результаты исслетования
	диффузии по границам зерен
4.	. Блияние различных факторов на лиффизиче
	по границам зерен
4.	з. механизм диффузии по границам зерен
	т. Бинание адсороции на границах зерен на пиффияти
***	э. диффузия по границам фаз
745	о. Компенсационный эффект
Библиогра	афический список
Глава 5.	Монная праводимость
5.1	1. Диффузия ионов в электрическом поле
5.2	2. Основные закономерности дагазими
5.3	2. Основные закономерности переноса ионов в кристаллах . 180
5.4	3. Ионная проводимость твердых растворов
Campaga	. Иониая проводимость мелкодисперсных и
5.5	гетерогенных систем
THE PARTY OF	. Некоторые примеры соединений с высокой ионной проводиместью
5.6	проводимостью
5.7	. Механизм перехода вещества в суперионное состояние 217
5.8	. Иоиная проводимость стекол и полимеров
Бибацияна	Особенности протонной проводимости и ее механизмы 225
-	фический список
THE U.	HOWWYSUR B HARBMATERUARAX
0,1,	Общие сведения о наноматериалах Размерила эффакти
6.2.	Диффузия в нанокристаллических металлах
6.3.	Транспортные свойства ионных наноматериалов
6.4.	Эффекты активации некоторых процессов в
	наноматериалах зернограничными диффузионными
	потоками
Библиограф	ыческий список
Tanen 7 I	Tanauaa a 2200
7.1	Первиос в мембранных и изнообменных материалах
2.44	Стросние ионоооменных и мембраниых материатов
1.2.	особенности процессов переноса в ионообматить
	меморанных материалах
1.3.	изменение электрохимического потенциала и
	лимитирующие стадии переноса в ионообмениям и
7.4	меморанных материалах
1.4.	эрависния переноса в мембранных и ионообменти
	жатериалах
1.0.	Модели переноса в структурно неоднородилу може

	7.6.	Методы исследования процессов переноса в мембранных и ионообменных материалах	314
Библио	грац	рический список	320
Глава	8.	Диффузия в тонкох попикристаллических пленках	333
1,,,,,,	8.1.	Методы исследования диффузии в тонких пленках.	
		Расчеты параметров диффузии	334
	8.2.	Результаты измерения параметров диффузии	338
	8.3	Лиффузия и термическая стабильность многослойных	
		тонких пленок	345
Библис	рера	фический список	346
		Диффузия в амарфных метаплических сплавах	
13,000	91	. Некоторые особенности экспериментов	350
	9.2		352
		Возможные механизмы диффузии в аморфных	
	3.3	металических сплавах	354
	9.4	. Диффузия в аморфных сплавах металл — металл	355
	9.5	Структурные изменения в аморфных металлических	
		сплавах под воздействием деформации	356
	9.6	Лиффузия переходных металлов в аморфных	
		полупроводниках	357
Библи	огра	фический список	359

А – поверхность.

 A_A — атом в узле решетки.

 A_i — атом в междоузлии.

 A_{S} — атом на поверхности кристалла.

a — длина прыжка.

 a_i — термодинамическая активность i-того компонента.

равновесный коэффициент адсорбции.

 c_i — концентрация i-того компонента (частиц, дефектов, ...).

D — коэффициент диффузии.

 $D_{\rm rs},\ D_{\rm rp}$ — коэффициент диффузии по границам зерен, по границам раздела фаз.

 D_n — коэффициент диффузии по границам нанозерен.

E — энергия активации диффузии.

 $E_{
m peut}$ — энергия кристаллической решетки.

 $\vec{E_n}$ — энергия активации диффузии по границам нанозерен.

 E_j — энергия активации прыжка

(с индексом "гз" - по границам зерен).

e — электрон в зоне проводимости.

F – энергия Гельмгольца (свободная энергия).

f – корреляционный фактор.

G — энергия Гиббса.

 ΔG_{Φ} — энергия Гиббса образования дефекта Френкеля.

 ΔG_{III} — энергия Гиббса образования дефекта Шоттки.

 ΔG_i — энергия Гиббса активации прыжка

(с индексом "гз" - по границам зерен).

 ΔH — энтальпия ($\Delta H_{
m g}$ — энтальпия активации диффузии,

 ΔH_a — энтальпия адсорбшии).

 ΔH_{Φ} — энтальпия образования дефекта Френкеля. $\Delta H_{\Phi M}$ — энтальпия образования дефекта Френкеля charges satisfaces to the wife - A в анионной подрешетке.

 $\Delta H_{\Phi K}$ — энтальпия образования дефекта Френкеля в катионной подрешетке.

 ΔH_{III} — энтальпия образования дефекта Шоттки.

 ΔH_i — энтальпия активации прыжка

(с индексом "гз" - по границам зерен).

h - дырка в валентной зоне.

J, - поток компонента i, моль/с или частиц/с.

 K_P , K_{III} , K_{db} , K_S , ... – константы равновесия различных

 L_{ik} — феноменологический коэффициент.

п_{III} — число дефектов Шоттки.

n_{th} – число дефектов Френкеля.

Р – тройное произведение ширины границы зерна на коэффициент зернограничной диффузии и на коэффициент адсорбции (в гл. 4).

р - давление.

д — заряд частицы (дефекта).

R — сопротивление.

r — радиус частины.

ΔS – изменение энтропии.

s – коэффициент обогащения (в гл. 4).

 ΔS_{III} — энтропия образования дефекта Шоттки.

 ΔS_{Φ} — энтропия образования дефекта Френкеля.

 ΔS_i — энтропия активации прыжка

(с индексом "гз" - по границам зерен).

Т – температура (в градусах Кельвина).

 T_{nn} — температура плавления.

t — число переноса.

U — внутренняя энергия.

 u_i — подвижность компонента i.

 $V_{A.i.S}$ — вакансия в узле, междоузлии, на поверхности.

W – работа.

 X_i — обобщенная сила (по Онзагеру).

Z = заряд иона i.

 Σ^{I} — объемная доля совпадающих узлов в границе.

поверхностное натяжение.

 μ_i — химический потенциал *i*-того компонента.

частота прыжков вакансий или междоузлий.

λ – толщина дебаевского слоя.

 δ — ширина границы зерна.

 ε — диэлектрическая проницаемость.

 σ — электропроводность.

ф — электрический потенциал.

η – объемная доля фазы (границ зерен, границ фаз).

TO SHOULD HAVE THE CONTRACT OF A SHOULD BE A STREET, SAN ASSESSMENT OF A STREET, ASSES

д – суммарное смещение атома (вакансии).

 Ω — аквивационный объем диффузии.

 θ — угол разориентировки соседних зерен.

Г — адсорбция.

THE REPORT OF THE PROPERTY OF

Control of the contro

THE WORLD SO UT IN SHIP A SECURITY SOUTH THE DESIGN OF Диффузионные процессы играют огромную, порой определяющую, роль в осуществлении значительного числа важнейших природных и производственных процессов. Поэтому их исследование имеет весьма долгую предысторию. В течение длительного времени основные достижения относились только к описанию диффузионных процессов в жидкостях и газах. В первую очередь это определяется низкой скоростью диффузии в большинстве твердых тел. Именно поэтому такие процессы не всегда легко заметить и наблюдение их сопряжено с определенными сложностями. Вместе с тем от этого они ни в коей мере не становятся менее значимыми. Так, диффузионными процессами в земной коре обусловлено протекание геологических процессов, определяющих изменение состава различных пород и, в конечном итоге, современный облик нашей планеты. Диффузией катионов и анионов определяется протекание ионного обмена и мембранных процессов, в том числе и биологических, за счет которых поддерживается жизнедеятельность человеческого организма. Диффузией объясняется целый ряд важнейших в практическом отношении процессов в твердых материалах, позволяющих придавать им пластические или упругие свойства, использовать их в качестве электронных или ионных проводников в сенсорных устройствах, в топливных элементах и т. д.

Подавляющее большинство химических реакций осуществляется в растворах. Трудно себе представить, какую экономию могло бы обеспечить исключение из традиционных производственных схем стадий растворения исходных веществ, испарения растворителя или фильтрации и сушки, обеспечивающих удаление ставшего уже не нужным растворителя. Кроме того, такие традиционные методы синтеза чаще всего приводят к существенному загрязнению окружающей среды за счет выбросов растворителя или производственных стоков, содержащих отходы химического производства. Избежать многих из этих осложнений удается с помощью твердофазного синтеза, ключ к которому лежит в глубоком понимании процессов диффузии в твердых телах.

Протеканием диффузионных процессов определяется и множество негативных явлений, приводящих к потере прочности металлоконструкций и их преждевременному разрушению. Только осознав смысл и основные движущие силы этих процессов, можно научиться управлять ими и, таким образом, получать принципиально новые материалы, необходимые для успешного внедрения технологий будущего. Знание основных закономерностей диффузионных процессов в твердом теле необходимо широкому кругу специалистов, работающих в области химии, физики, материаловедения и металлургии. Особенно важно понимание природы диффузии как физического явления, возможности управления транспортными процессами, изменения свойств создаваемых веществ и материалов для современного материаловедения, включая такие быстро развивающиеся области, как синтез и исследование мембранных и наноматериалов, оченования дел доминения выше воздания в

Все перечисленные соображения определяют актуальность, практическую и научную значимость данного направления. Во второй половине двадцатого столетия в мировой литературе появилась целая серия ярких монографий и учебных изданий, посвященных диффузии в твердых телах. Среди них можно отметить монографии В. Джоста "Диффузия в твердых телах, жидкостях и газах" (1960), П. Шьюмона "Диффузия в твердых телах" (1963), И. Адды и Ж. Филибера "Диффузия в твердых телах" (1966), Дж. Р. Маннинга "Кинетика диффузии атомов в кристаллах" (1971), С. Мровека "Дефекты и диффузия в твердых телах" (1980)... Некоторые из них были переведены на русский язык. В этом важнейшем направлении активно работали и российские ученые. Значительные заслуги в развитии учения о диффузии в твердых телах принадлежат Я. И. Френкелю, В. Н. Чеботину, С. З. Бокштейну, А. А. Жуховицкому, А. Е. Укше, Ю. Д.Третьякову, А. Г. Мержанову, В. В. Болдыреву

и ряду других отечественных ученых. В России были выпушены монографии: Б. И. Болтакс "Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках" (1972), Б. С. Бокштейн, С. З. Бокштейн, А. А. Жуховицкий "Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах" (1974), Б. С. Бокштейн "Диффузия в металлах" (1978), С. П. Габуда и А. Г. Лундин "Внутренняя подвижность в твердом теле" (1986). Некоторые аспекты диффузионных явлений освещены в книгах Ю. Д. Третьякова "Твердофазные реакции" (1978), Б. С. Бокштейна, Ч. В. Копецкого, Л. С. Швиндлермана "Термодинамика и кинетика границ зерен в кристаллах" (1986).

Однако почти все перечисленные издания вышли более 20 лет назад. Исключение составляют лишь некоторые монографии, такие, например, как И. Каура, Ю. Мишина, В. Густа "Основы диффузии по границам зерен и фаз" (1995), В.В. Болдырева "Реакционная способность твердых веществ" (1997), и первый том книги А. К. Иванова-Шица и И. В. Мурина "Ионика твердого тела" (2000). Следует отметить, что эти три книги охватывают лишь небольшую часть вопросов, связанных с явлениями диффузии. В то же время число работ, посвященных этой важнейшей проблематике, год от года растет в геометрической прогрессии. Для проведения исследований диффузии в твердых телах широко привлекаются новейшая экспериментальная техника, теоретические построения и различного рода методы численного анализа и компьютерного моделирования. Поэтому нам представляется полезным издание новой книги, охватывающей как широко известные, так и новейшие достижения в области диффузии в твердых телах, включая быстро развивающиеся области, связанные с подвижностью атомов и ионов на границах раздела, в мембранах и в наноматериалах.

Особенностью современной науки является то, что бурный рост знаний приводит к все более узкой специализации и большей обособленности ученых, работающих в конкретных областях науки. Даже если проблематика научных исследований сходна, то объекты разные, и исследователи могут работать в непересекающихся направлениях, более того, "говорить на разных языках", употребляя совершенно различную терминологию и слабо понимая друг друга. Ярким примером этого могут служить исследования диффузионных процессов в металлах, твердых электролитах и мембранных материалах. Для каждой из этих

областей знаний, сходных по своей природе, используется своя терминология. Узкая специализация определяется и чрезвычайной сложностью явлений, протекающих в ходе атомного, ионного и молекулярного транспорта. Процессы переноса могут сопровождаться адсорбцией и десорбцией веществ, протеканием реакций дефектообразования как внутри материала, так и на его поверхности, химическими реакциями, сопряженными с переносом, и т. д... Все это приводит к тому, что кинетические соотношения, успешно применяемые для описания транспорта в некоторых системах, возможно, могли бы использоваться в других областях, но в силу ряда причин никогда в них не применяются. Более того, даже терминология и укоренившиеся для обозначения тех или иных величин символы, применяемые для описания процессов переноса и дефектообразования в металлах и в ионных кристаллах, заметно различаются. Это было одним из самых главных препятствий, которые авторам пришлось преодолевать при работе над этой монографией. Нам пришлось выбирать ту или иную терминологию, которая, как нам кажется, будет наиболее близка и доступна большинству читателей однако некоторые наши коллеги столкнутся с не вполне привычными для них терминами при чтении отдельных разделов. Так, адсорбционные явления на границе зерен в металлических материалах исторически называются сегрегацией, а для ионных кристаллов этот термин абсолютно непривычен. По возможности мы избегали термина "сорбция" на поверхности, поскольку под сорбцией чаще понимают поглощение, и пользовались термином "адсорбция". Мы также избегали термина "металлоиды", привычного для металловедов, а пользовались термином "неметаллы" и т. д. Вместе с тем некоторые термины, например "допирование" и "легирование", которые, как нам представлялось, должны быть понятны всем, употреблялись в разных разделах.

Тем не менее, сказанное не исключает общности всех процессов переноса, протекающих в совершенно различных по своей природе и происхождению твердых системах, а обмен мнениями, несомненно, может только обогатить научное сообщество. Поэтому авторы, работающие в двух таких близких и в то же время далеких направлениях, как исследование диффузии в металлах и в ионных кристаллах, решили предпринять попытку подготовить книгу таким образом, чтобы сделать ее доступной для широкого круга специалистов, работающих в области материаловедения, физики, химии, биологии, обобщающей современные воззрения на природу процессов дефектообразования, атомного и ионного транспорта в твердых телах, включая гомогенные и гетерогенные системы, поверхности их раздела и т. д. Авторы также предполагают возможность использования монографии в учебном процессе. Насколько это удалось — судить читателю.

Авторы выражают благодарность Федеральной целевой программе "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки" и Московскому государственному институту стали и сплавов (технологическому университету) за финансовую поддержку при издании данной книги.

Авторы высоко ценят помощь своих коллег, работающих на кафедре физической химии Московского государственного института стали и сплавов и в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, дискуссии с которыми во многом способствовали становлению наших представлений о диффузии в твердых телах.

Глава 1 Точечные дефекты в твердом теле

Перемещение ионов в твердом теле возможно только посредством переноса различного рода структурных дефектов [1-4]. Скорость протекания транспортных процессов определяется произведением концентрации дефектов на их подвижность. Поэтому понимание процессов дефектообразования не менее важно для создания целостного представления о явлениях переноса, чем описание механизма перемещения атомов или ионов. Так, низкая проводимость полупроводников и жидкой воды объясняется низкой концентрацией в них дефектных центров. Добавление доноров или акцепторов электронов в полупроводники, сильных кислот или оснований к водным растворам ведет к существенному увеличению их проводимости за счет образования дефектов (e⁻, h⁺ или Н₃O⁺, ОН).

Под дефектами понимают любое отклонение кристалла от идеального, в котором атомы или ионы строго чередуются в узлах кристаллической решетки. Уже из постулата Больцмана можно сделать заключение, что идеальный кристалл может существовать лишь при 0 К. Его нагревание неизбежно приводит к колебательной подвижности частиц, в результате которой некоторые из них покидают присущие им узлы решетки, переходя в междоузлия или достраивая поверхность кристалла. Концентрация такого типа дефектных центров при обычных температурах может варьироваться в широких пределах. В совершенных кристаллах, таких как хлорид натрия, при комнатной температуре только одна из $10^{15} - 10^{16}$ позиций оказывается вакантной, а в оксидах двухвалентных железа и ниобия и ряде других нестехиометрических соединений это соотношение на 15 порядков меньше. Но даже в одном грамме NaCl общее число дефектов при комнатной температуре достигает 107, что вполне позволяет использовать для их описания термодинамические подходы. Кроме того, дефекты вполне закономерно можно рассматривать как химические частицы, способные вступать в определенного рода реакции и во многом определять совокупность физических и химических свойств твердых тел.

В реальных структурах существуют дефекты различных типов. Их можно разделить на точечные и протяженные. Протяженные дефекты, в свою очередь, подразделяются на линейные, двух- и трехмерные. Линейные дефекты или дислокации, а также планарные двухмерные лефекты (межкристаллитные поверхности раздела) формируются в процессе роста кристалла и во многом определяют его механические свойства. Точечные дефекты играют крайне важную роль в формировании химических и электрофизических свойств. К точечным дефектам можно отнести и различного рода дефекты в электронной структуре, такие как свободные электроны в запрещенной зоне и дырки (отсутствие части электронов) в зоне проводимости. Подобные дефекты определяют электропроводность большого числа сплавов, керамических материалов и ионных кристаллов. Наибольшее число работ, посвященных исследованию дефектов электронной структуры, выполнено для различного рода полупроводниковых материалов, в определении свойств которых электронные дефекты играют ключевую роль.

Для понимания проблем, связанных с диффузией атомов и ионов в твердых телах, наиболее важное значение имеют точечные и двумерные дефекты, которые будут рассмотрены нами более подробно в этой и следующей главах.

1.1. Основные типы точечных дефентов

Первая модель дефектообразования была предложена Френкелем. Согласно ей [5], атом или ион может перемещаться из своего основного положения в узле кристаллической решетки в некоторое промежуточное состояние (пустоту) (рис. 1.1, а), расположенное между другими атомами или ионами (междоузлие). Нетрудно заметить, что расстояния от атома, перешедшего в междоузлие, до ближайших соседей оказывается намного меньше, чем в регулярном кристалле. Поскольку силы межатомного отталкивания при этом возрастают намного сильнее, чем силы притяжения, переход атома в междоузлие, естественно, сопряжен со значительными затратами энергии. Общепринятая модель жестких сфер предполагает, что в кристаллах атомы касаются друг друга. Поэтому переход одного из них в октаэдрическую или тетраэдрическую пустоту, образованную эквивалентными атомами, осуществить весьма сложно. В соответствии с этим разупорядочение по Френкелю в металлах встречается крайне редко. Наиболее часто такой

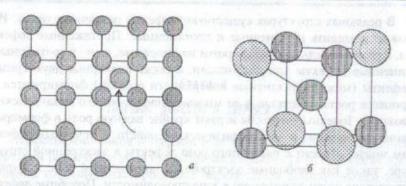


Рис. 1.1. Схема образования дефектов Френкеля в атомном кристалле (а) и размещения иона серебра в междоузлии структуры AgCl (б)

тип дефектообразования реализуется в ионных кристаллах, например, в галогенидах серебра [6, 7]. Катион, обладающий небольшим радиусом и высокой поляризуемостью, перемещается в тетраэдрическую пустоту, в окружение из четырех ионов галогена и четырех атомов серебра (рис. 1.1, б).

Наиболее распространенный случай - образование дефектов Шоттки [8]. Для атомных кристаллов простейшим механизмом их возникновения является перенос одного атома из объема на внешнюю или внутреннюю границу раздела (рис. 1.2, а). Френкель, описывая это явление, назвал его "внутренним испарением". При этом площадь и свойства поверхности изменяются пренебрежимо мало, а единственным результатом фактически является возникновение вакансии внутри кристалда. Для бинарного ионного кристалла под дефектами Шот-

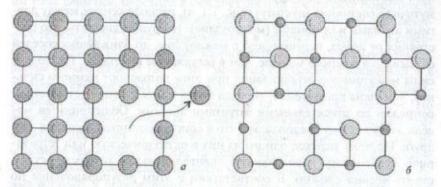


Рис. 1.2. Образование дефектов Шоттки в атомном (а) и ионном (б) кристаллах

тки подразумевается одновременное образование вакансий в анионной и катионной подрешетках (рис. 1.2, б).

Для описания процессов дефектообразования часто используют специальные "квазихимические" уравнения реакций. В отличие от обычных химических процессов в данных уравнениях кроме атомов и ионов фигурируют также и вакансии, междоузлия, свободные электроны и дырки. В соответствии с символикой Крегера и Винка [1, 9] они обозначаются символами V, i, e и h соответственно. Причем каждая частица привязывается к некоторой позиции в кристаллической решетке, которая обозначается подстрочным индексом. В соответствии с этим процессы образования дефектов Френкеля и Шоттки в атомном кристалле А могут быть представлены уравнениями:

$$A_A + V_i \Leftrightarrow A_i + V_A; \tag{1.1}$$

$$A_A + V_S \Leftrightarrow V_A + A_S. \tag{1.2}$$

$$A_A + V_S \Leftrightarrow V_A + A_S. \tag{1.2}$$

Подстрочные индексы указывают на то, что данная частица располагается в основном узле, в котором должны располагаться атомы А (A), в междоузлии (i) и на поверхности кристалла (S) соответственно. В ионных кристаллах дефекты часто оказываются заряженными. Надстрочные индексы "." и "'" символизируют соответственно положительный и отрицательный заряды частицы относительно стехиометрического для данной решетки. Так, при образовании дефектов Френкеля в хлориде серебра катион, переходя в не имевшее заряда междоузлие, оказывается положительно заряженным по отношению к данной позиции. Оставшаяся на его месте вакансия уже не может нести положительный заряд (поскольку пустота не может отдать электрон) и, следовательно, заряжается отрицательно по отношению к решетке. Это обеспечивает выполнение условия электронейтральности. Таким образом, суммарный процесс можно представить следующим образом:

$$Ag_{Ag} + V_i \Leftrightarrow Ag_i^{\bullet} + V_{Ag}^{\bullet}. \tag{1.3}$$

В качестве точечного дефекта следует рассматривать и локализацию постороннего атома (В) в узлах решетки некоторого соединения, принадлежащих атомам A (B_A). Чаще всего такое замещение наблюдается при формировании твердых растворов. Ионы В могут также являться одним из компонентов кристаллической решетки. Разупорядоченность такого типа характерна, в частности, для структуры шпинелей AB_2O_3 . В ионных кристаллах подобные дефекты часто бывают заряженными. Например, ионы двухвалентного кадмия, размещаясь в позициях одновалентного серебра, будут положительно заряжены относительно решетки (Cd_{Ag}^{\bullet}) .

1.2. Термединамика образования течечных дефектов

Попробуем оценить энергию образования дефекта Шоттки в кристалле некоторого вещества, построенном из одиночных атомов, образующих по 6 равноценных ковалентных связей с ближайшими соседями, энергия каждой из которых равна Е. Образующие кристалл атомы можно представить в виде кубиков, каждая грань которых потенциально может образовать связь при контакте с гранью другого куба (рис. 1.3). Тогда без учета пренебрежимо малого вклада поверхности суммарная энергия кристалла, содержащего N атомов, составит 6NE/2. Для того чтобы изъять один атом из центра кристалла, нужно разорвать шесть связей. После этого атом выходит на поверхность. Здесь принципиально возможен выбор места его локализации. Выход атома на гладкую поверхность (позиция

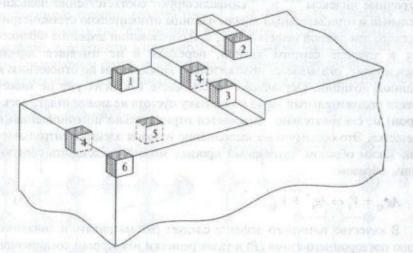


Рис. 1.3. Схема возможных позиций для размещения атома на поверхности одноатомного кристалла, каждый атом в котором может образовывать по 6 ковалентных связей (обозначения номеров атомов см. в тексте)

Т) или зарождение новой ступени роста (позиция 2) сопровождается образованием одной или двух связей соответственно. Однако, попадая в эти позиции, атом будет дрейфовать до тех пор, пока он не окажется на растущей ступени (позиция 3), сформировав три связи. Переход атома в позиции 4 и 5, представляющие собой вакансии на поверхности, с позиции термодинамики еще более выгоден, но маловероятен ввиду крайне низкой концентрации таких вакансий. Низка вероятность попадания атома и в вершины кристалла (позиция 6). Итак, образование одной вакансии, как правило, сопровождается разрывом шести и формированием трех новых связей, и затраты энергии на этот процесс составят 3E.

Из рассмотрения подобной простой модели можно заключить, что энтальпия образования дефектов Шоттки должна быть близка к энергии кристаллической решетки. Эти величины для ряда простых атомных и ионных кристаллов сопоставлены в табл. 1.1. Легко заметить, что реальные величины энтальпии образования дефектов оказываются заметно меньше.

Для того чтобы понять причину подобных расхождений, вновь обратимся к рис. 1.1 и 1.2. При переходе атома или иона в междоузлие силы отталкивания его с ближайшими соседями существенно возрас-

Taблица~1.1~Энергии кристаллической решетки (E_{pem}) [10—12] и энтальнии образования лефектов Шоттки (ΔH_{HI}) для некоторых металлов и нонных кристаллов

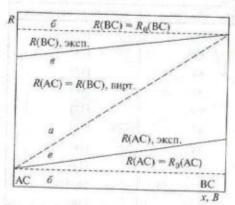
Вещество Ереш, кДж/мол		$\Delta H_{\rm III}$, кДж/моль	Библиогр. источник	
Ag	251	96	[13]	
Al	313	64	[14]	
Au	366	84	[15]	
Cd	112	39	[16]	
Cu	338	99	[17]	
Pb	196	48	[16]	
Pt	555	143	[18]	
AgBr	895	150	[19]	
NaCl	766	210-220	[3, 12]	
NaBr	712	200	[20]	
NaI	666	160	(3) - 10 (3)	
KCl	691	250	[21]	
MgO	3938	350-700	[3, 21]	

тают. Напротив, атомы, расположенные вокруг вакансии, характеризуются меньшей связанностью. Таким образом, оба типа дефектов создают вокруг себя поле упругих напряжений, существенно искажающее их окружение в кристалле. В результате само понятие о внедрении атома (иона) в междоузлие не всегда является строгим. Именно подобные искажения существенно понижают энергию образования дефектов. Они получили название эффектов релаксации. Подобные эффекты проявляются как на микро-, так и на макроуровне.

Так, одним из случаев образования дефектов является формирование твердых растворов замещения, в которых место атома (иона) А занимает атом (ион) В. Характерным их признаком является непрерывное изменение различных физических характеристик, в том числе и параметров кристаллической решетки, с изменением состава. После того, как в 1921 году Вегард сформулировал свое знаменитое правило о линейной зависимости параметра элементарной ячейки (а) от состава раствора, которое для бинарных кристаллов АС, содержащих примесь ВС, можно представить в виде:

$$a(B_x A_{1-x}C) = (1-x)a(AC) + xa(BC),$$
 (1.4)

в литературе длительное время господствовало представление о так называемом виртуальном кристалле. В нем все длины связей AB и AC



Рас. 1.4. Зависимость межатомных расстояний в твердом растворе состава $A_zB_{I-x}C$ от содержания компонента B для модели виртуального кристалла (a), постоянных межатомных расстояний (б) и для реального кристалла (в)

также должны были равняться среднему значению, определенному по соотношению, аналогичному (1.4), в котором a(AC) и a(BC) относились бы к длинам связи в индивидуальных кристаллах (рис. 1.4, a) [22].

Вместе с тем, поскольку силы отталкивания при сближении атомов или ионов, как известно, растут существенно быстрее, нежели силы притяжения, то более разумным представляется предположение о том, что межатомные

расстояния ВС при внедрении микроколичеств этого вещества в изоструктурный кристалл АС должны сохраняться на том же уровне, что и в индивидуальном веществе (рис. 1.4, б). Но при этом возрастут и межатомные расстояния АС, а сам кристалл должен существенно потерять в энергии. Поэтому вокруг крупного атома или иона В происходит релаксация межатомных расстояний, распространяющаяся на несколько связей. При малом содержании ВС это мало скажется на среднем расстоянии АС по кристаллу в целом. С другой стороны, даже существенное увеличение расстояний АС в ближайшем окружении В привело бы к потере энергии кристалла. Поэтому реализуется некоторая промежуточная ситуация, при которой расстояние ВС оказывается меньше такового для индивидуального соединения, а АС увеличивается. С ростом содержания В расстояние ВС постепенно увеличивается, приближаясь к таковому для индивидуального вещества (рис. 1.4, в). Подобные закономерности применимы и для более простых систем $(A_{1-x}B_x)$ и для существенно более сложных, состоящих из большого числа различных атомов.

Реальные системы, как правило, существенно отклоняются от правила Вегарда. Так, крупные ионы или атомы гораздо труднее сжать, нежели разместить маленькие в полости большего размера. Поэтому тангенс угла наклона зависимости параметра элементарной ячейки от состава может существенно меняться по мере изменения состава. Другим следствием этого является меньшая растворимость соединений, содержащих атомы или ионы большего размера, в соединениях с меньшим размером частиц, чем наоборот. Поэтому весьма часто встречаются случаи асимметрии взаимной растворимости.

Весьма наглядно асимметрия образования твердых растворов для частиц с различными размерами продемонстрирована в работе [23]. Авторы исследовали процесс интеркаляции смеси предельных спиртов $C_2H_5OH - C_7H_{15}OH$ в слоистый ванадилсульфат состава VOSO4. Во всех случаях происходило образование дисольватов. Однако в зависимости от состава исходной смеси меняются и продукты взаимодействия. Это иллюстрируется изменением межслоевого расстояния в полученных соединениях (рис. 1.5, а). По мере увеличения солержания более объемного компонента состав продуктов взаимодействия меняется от VOSO4 • 2C2H5OH к VOSO4 • C2H5OH • C2+xH5+2xOH и к VOSO4 • 2C2+xH5+2xOH. Однако в этом ряду соединений образуются твердые растворы, в которых часть одного спирта замещается на дру-

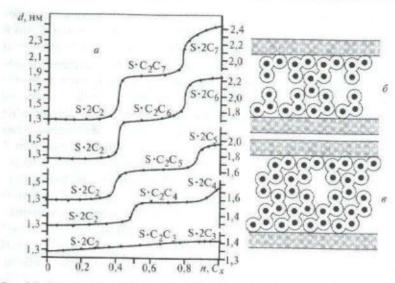


Рис. 1.5. Зависимость межслоевого расстоявия в продуктах интеркаляции смеси спиртов C_2H_5OH и $C_{2+x}H_{5+2x}OH$ от мольной доли тяжелого спирти в исходном растворе (а) и схема строения твердых растворов состава $VOSO_4\times(2-y)C_2H_5OH \bullet yC_4H_9OH$ (б) и $VOSO_4*(2-z)C_4H_9OH \bullet zC_2H_5OH$ (в)

гой, что в соответствии с правилом Вегарда приводит к изменению межслоевого расстояния в продуктах взаимодействия. Взаимную растворимость можно в первом приближении охарактеризовать изменением межслоевого расстояния в пределах данной фазы. Из приведенных данных следует, что соединения VOSO₄ • 2C₂H₅OH и VOSO₄ • 2C₃H₇OH образуют непрерывный ряд твердых растворов. Это обусловлено легкостью постепенно протекающей релаксации структуры при замещении одного спирта на другой. Во всех остальных случаях более существенные различия в размерах молекул спиртов приводят лишь к ограниченной взаимной растворимости. Причем спирты большего размера слабо внедряются в VOSO₄ • 2C₂H₅OH. Чем больше число атомов углерода, тем меньше растворимость. Напротив, этиловый спирт весьма хорошо растворяется в продуктах интеркаляции, содержащих аналоги большего размера. Эта ситуация наглядно иллюстрируется рисунками 1.5, б, в. Цепочки спиртов располагаются в структуре исследуемых соединений под углом 55° к плоскости VOSO₄. Внедрение даже одной крупной молекулы приводит к существенному раздвижению плоскостей и понижению межслоевого взаимодействия (рис. 1.5, δ). Релаксация структуры для обеспечения более прочного взаимодействия слоев в данном случае затруднена. Внедрение молекулы этилового спирта в VOSO₄ • 2C₄H₉OH приводит лишь к появлению одной небольшой полости и сопровождается существенно меньшей затратой энергии. Это объясняет различие во взаимной растворимости сольватов.

В ряде случаев за процессами релаксации структуры, содержащей лефекты, удается проследить и непосредственно с помощью структурных исследований. Уже достаточно давно при исследовании методом дифракции нейтронов кристаллов Fe_{1—8} О с высокой нестехиометрией было замечено, что часть атомов трехвалентного железа покидает окта-эдрические пустоты этого кристалла со структурой NaCl и переходит в тетраэдрические. В результате происходит формирование целых кластеров со структурой, близкой к Fe₃O₄ [24], которые получили название кластеров Коха—Коуэна. К значительной интенсификации исследований эффектов релаксации привело развитие методов, позволяющих исследовать локальную структуру фрагментов кристалла, в первую очередь, электронной микроскопии. Некоторые результаты работ, посвященных эффектам релаксации, можно найти в монографии Веста [12].

Так, в кристаллах платины в качестве междоузлий должны выступать октаэдрические пустоты, расположенные на ребрах кубической гранецентрированной ячейки (рис. 1.6). Однако данные электронной микроскопии свидетельствуют, что внедрение дополнительного атома

приводит к смещению соседнего из центра грани в направлении [100]. В том же направлении смещается и атом из междоузлия. В равновесном положении оба атома занимают эквивалентные положения, одинаково смещенные из регулярного узла [12]. Происходит расшепление дефектного центра и атомной позиции. Кроме того, эти атомы несколько меньше расталкивают ближайших соседей, расположенных на этой грани. Последние, смещаясь еще меньше, в

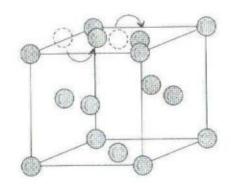


Рис. 1.6. Схема релаксации кристалла платины при размещении дополнительного атома в междоузлии

свою очередь "отталкивают" своих соседей и так далее. Таким образом, изменяется окружение вокруг любого типа точечных дефектов.

Подобная ситуация реализуется и в других кристаллах. Это побуждает исследователей присваивать им несколько отличные названия, позволяющие более наглядно описать то или иное искажение решетки, модель переноса и т. д. Например, образования, состоящие из дефектов и их ближайшего окружения (обычно несколько межатомных расстояний), внутри которых протекают процессы релаксации, часто называют краудионами. Подчеркнем, что это не новый тип дефекта, это дефект с ближайшим окружением.

Тем не менее, в ряду однотипных соединений, несомненно, существуют определенные корреляции между энергией кристаллической решетки и энтальпией образования дефектов Шоттки (см. табл. 1.1). Для большинства металлов и кристаллов A^+B^- энтальпия образования последних составляет 20-40% от энергии кристаллической решетки. Часто удается проследить еще более очевидную взаимосвязь с теплотой плавления. Так, для одноатомных металлов энтальпия образования дефектов Шоттки составляет около 10% от величины теплоты плавления [4].

Для одноатомных кристаллов различие в процессах образования дефектов Шоттки и Френкеля заключается в том, что атом переходит не на поверхность, а в междоузлие. В последнем случае он испытывает существенное отталкивание от ближайших соседей вследствие резкого уменьшения межатомных расстояний. Поэтому для одноатомных кристаллов должны преобладать дефекты Шоттки. Для бинарного ионного кристалла A^+B^- в случае разупорядоченности по Френкелю, в отличие от дефектообразования по Шоттки, выход катиона в междоузлие будет сопровождаться возникновением анионной вакансии, а не анионного междоузлия. Поскольку силы отталкивания электронных оболочек атомов и ионов очень быстро растут при уменьшении расстояния между ними, следует полагать, что энергия частицы, распложенной в междоузлии, намного превышает энергию образования вакансии. И в этом случае должно доминировать разупорядочение по Шоттки.

Энтальнии образования дефектов различного типа для кристаллов галогенидов натрия приведены в табл. 1.2, составленной по данным [3, 12, 20]. Эти данные в целом подтверждают сделанное предположение. Кроме того, можно отметить ряд полезных закономерностей. С уменьшением отношения радиуса катиона к радиусу аниона перескок последнего в междоузлие существенно затрудняется. Вместе с тем радиус тет-

раздрических пустот в шаровой упаковке анионов в этом ряду возрастает и образование вакансий Френкеля в катионной подрешетке, напротив, облегчается. При этом перенос пары ионов из объема на поверхность для кристаллов галогенидов натрия сопряжен с затратой энергии 25 — 30% от энергии кристаллической решетки.

Таблица 1.2 Энтальнии образования дефектов по Шоттки и по Френкелю (кДж/моль) в катнонной (к) и аннонной (а) подрешетках галогенидов

Соединение	$\Delta H_{\Phi a}$	$\Delta H_{\Phi e}$	ΔH_{III}	
NaF	340	330	240	
NaCl	440	270	220	
NaBr	460	250	200	
NaI	490	190	160	

Однако не для всех кристаллов образование дефектов Шоттки оказывается энергетически более выгодным. В галогенидах серебра и таллия (I) преобладают дефекты Френкеля. В иодиде T1I энтальпия разупорядочения по Френкелю в катионной подрешетке составляет лишь 20 кДж/моль и втрое меньше аналогичной величины для разупорядочения по Шоттки (62 кДж/моль) [3]. Решетки галогенидов серебра, за исключением иодида, относятся к структурному типу NaCl. Катионы в них имеют легко деформирующуюся d^{l0} электронную оболочку, и значительную роль в формировании решетки играет ковалентное взаимодействие. Известно, что для соединений серебра образование тетраэдрических комплексов с sp3 гибридизацией даже более характерно, чем октаэдрических sp^3d^2 с участием внешних d орбиталей с высокой энергией. Именно такой тетраэдрический комплекс и образуется при переходе в междоузлие атомов серебра в AgCl (см. рис. 1, б). Энтальпия образования дефектов Френкеля в галогенидах серебра и таллия понижается с увеличением радиуса галогена. Объясняется это не только ростом размера междоузлий, но и увеличением вклада ковалентного взаимодействия. Воннелль и Слифкин [25] разделили вклады вакансий и междоузлий в энтальпию образования дефектов Френкеля в кристаллах АдХ. Для хлорида серебра они составляют 13 и 130 кДж/моль, а для бромида - 29 и 83 кДж/моль соответственно. Таким образом, увеличение радиуса аниона приводит к резкому снижению энтальпии образования катионных междоузлий и более слабому падению энтальпии образования вакансий. В качестве следствия склонности серебра к существованию в тетраздрическом окружении можно рассматривать и тот факт, что для его иодида заполнение катионами октаэдрических пустот при обычных условиях оказывается невыгодным, а низкотемпературная модификация иолида серебра β-AgI имеет структуру вюрцита. Для ионов натрия такой тип дефектов существенно менее характерен именно ввиду меньшей деформируемости внешней электронной оболочки и склонности к ковалентному взаимодействию. Тем не менее в β-AgI переход серебра в октаэдрические междоузлия оказывается предпочтительным. Так, энтальпия образования дефектов Френкеля с переходом ионов серебра в октаэдрические и тетраэдрические междоузлия составляет 53 и 115 кДж/моль соответственно [26, 27]. Этот факт, однако, во многом обусловлен близостью тетраэдрических вакансий к основным позициям серебра, приводящей к их существенному отталкиванию [28].

Сравнительно легкое образование дефектов Френкеля возможно также и для соединений лития, имеющего аномально низкий радиус катиона и потому легко размещающегося в междоузлиях [29, 30], а также для анионной решетки соединений со структурой флюорита, имеющих в решетке значительное число октаэдрических пустот большого размера [12].

Образование точечных дефектов всегда сопровождается большими затратами энергии. С одной стороны, это должно обозначать, что таких дефектов сравнительно мало. Поскольку концентрация дефектов низка, они должны находиться на больших расстояниях друг от друга и сравнительно слабо взаимодействовать. Поэтому в первом приближении можно воспользоваться предположением о том, что энтальпия образования дефектов постоянна. Тогда изменение энтальпии некоторого кристалла, содержащего N атомов и n_{III} дефектов Шоттки, связанное с процессами дефектообразования, может быть представлено в виде:

$$\Delta H = n_{III} \, \Delta H_{III}, \tag{1.5}$$

где ΔH_{III} — энтальпия формирования дефектов, которая состоит из энергии их образования и члена, связанного с расширением кристалла при формировании вакансий $p\Delta V_{III}$, вкладом которого, как правило, можно пренебречь [31].

С другой стороны, образование дефектов приводит к росту энтропии системы. Такую энтропию принято называть конфигурационной. Ее можно выразить известным соотношением

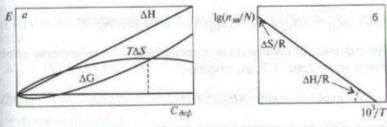
$$\Delta S = k \ln W, \tag{1.6}$$

где k — константа Больцмана, а W — число возможных микросостояний кристалла или число способов размещения вакансий и атомов в узлах решетки.

Для идеального кристалла, не содержащего дефектов, все эти микросостояния неразличимы. Поэтому для него существует единственный способ размещения атомов и конфигурационная энтропия равна нулю. Появление первого дефекта приводит к возрастанию числа узлов на единицу. Вакансия может быть расположена в любом из них и энтропия кристалла возрастет до $k \ln(N+1)$. Поскольку число атомов в кристалле велико, то выигрыш энтропии оказывается весьма существенным и чаще всего с лихвой перекрывает даже значительные потери энергии. Следующая вакансия также может разместиться в любой позиции, кроме той, в которой находится предыдущая. Однако, поскольку они неразличимы, от перемены их местами состояние системы не меняется. Поэтому изменение термодинамической вероятности системы при появлении вакансии будет вдвое меньше, и выигрыш в энтропии также несколько понизится. В общем случае конфигурационную энтропию для кристалла, содержащего n_S вакансий, можно выразить в виде:

$$W = (N + n_m)!/(N! n_m!). (1.7)$$

Легко убедиться, что конфигурационная энтропия, резко возрастая при малой концентрации дефектов, существенно замедляет прирост уже при небольшом ее увеличении (рис. 1.7, a). График изменения свободной энергии при некоторой концентрации дефектов проходит через минимум, что соответствует их равновесной концентрации ($C_{\text{деф}}$). Для большинства реальных кристаллов равновесная концентрации дефектов очень мала и составляет порядка $10^{-6}-10^{-1}$ %.



Pac. 1.7. Изменение термодинамических параметров при увеличении концентрации дефектов Шоттки (a) и зависимость концентрации дефектов от температуры (6)

Энтропия кристалла с дефектами не ограничивается только конфигурационной составляющей. Возникновение вакансии приводит к увеличению амплитуды колебаний окружающих ее атомов. За счет этого возникает еще одна составляющая энтропии дефектообразования — колебательная:

$$\Delta S = k C \ln(v'/v), \tag{1.8}$$

где v'/v — отношение частот колебаний атомов вблизи вакансии и регулярного узла решетки; C — множитель, равный числу изменившихся колебательных мод для атомов, окружающих вакансию. В большинстве случаев частота колебаний изменяется на 10-30%, а область разумных значений C составляет 6-20.

Таким образом, энергию Гиббса дефектного кристалла можно представить в виде:

$$\Delta G = n_{\rm III} \Delta H_{\rm III} - kT \ln[(N + n_{\rm III})!/(N! \ n_{\rm III}!)] - n_{\rm III} \ C \ kT \ln(v'/v). \ (1.9)$$

Для получения аналитического решения воспользуемся формулой Стирлинга:

$$\ln x! \approx x \ln x - x,\tag{1.10}$$

которая справедлива для больших х.

Тогда

$$\Delta G = n_{\mathrm{III}} \Delta H_{\mathrm{III}} - kT[(N + n_{\mathrm{III}})\ln(N + n_{\mathrm{III}}) - N\ln N - n_{\mathrm{III}}\ln n_{\mathrm{III}}] - n_{\mathrm{III}} C kT \ln(v'/v).$$
(1.11)

Продифференцировав (1.11) по $n_{\rm III}$, получим:

$$d(\Delta G)/dn_{\mathrm{III}} = \Delta H_{\mathrm{III}} + kT \ln(n_{\mathrm{III}}/N) - C kT \ln(v'/v). \tag{1.12}$$

При равновесии производная энергии Гиббса по количеству дефектов равна нулю (рис. 1.7, a), откуда:

$$n_{\rm III}/N = \exp C(v'/v) \exp(-\Delta H_{\rm III}/kT). \tag{1.13}$$

Таким образом, концентрация дефектов должна экспоненциально зависеть от обратной температуры и спрямляться в координатах $\ln(n_{\rm III}/N) - 1/T$ (рис. 1.7, 6). Предэкспоненциальный множитель учитывает колебательную энтропию и для атомных кристаллов составляет 1-20 [13 -18, 31 -34].

К тому же результату можно прийти и с использованием квазихимических реакций. Образование дефектов Шоттки в одноатомном кристалле A описывается уравнением (1.2). Формально можно считать, что над каждым атомом на поверхности расположена поверхностная вакансия. Поэтому, если пренебречь малым вкладом граней, вершин и ступеней роста, можно полагать, что число вакансий над поверхностью кристалла равно числу атомов на поверхности ($[A_S] = [V_S]$). Тогда константу равновесия реакции (1.2) можно представить в виде:

$$K_{\text{III}} = [V_{\text{A}}]/[A_{\text{A}}] = n_{\text{III}}/N.$$
 (1.14)

Из термодинамики известно, что константу равновесия любого процесса можно выразить через энергию Гиббса:

$$K_{\text{III}} = n_{\text{III}}/N = \exp(-\Delta G_{\text{III}}^{\circ}/RT) =$$

$$= \exp(\Delta S_{\text{III}}/R) \times \exp(-\Delta H_{\text{III}}/RT) = A \exp(-\Delta H_{\text{III}}/RT), \qquad (1.15)$$

где $\Delta S_{\rm III}$ — как и ранее — вклад колебательной составляющей энтропии для атомных кристаллов, составляющий, как правило, несколько единиц; $A = \exp C(v'/v)$. Итак, мы пришли к тому же результату с помощью достаточно простого подхода, основанного на использовании квазихимических реакций.

Для бинарного ионного кристалла A^+B^- образование дефектов Шоттки может быть представлено в виде:

$$A_A + B_B + V_{As} + V_{Bs} \Leftrightarrow V_A' + V_B^* + A_{As} + B_{BS}$$
 (1.16)

По тем же причинам, что и ранее, $[V_{As}] = [V_{Bs}] = [A_{As}] = [B_{Bs}],$ откуда:

$$K_{\text{III}} = [V_A'][V_B^*]/[A_A][B_B] = (n_{\text{III}}/N)^2;$$
 (1.17)

$$n_{\rm III}/N = K_{\rm III}^{1/2} = \exp(\Delta S_{\rm III}/2R) \exp(-\Delta H_{\rm III}/2RT) =$$

$$= A \exp(-\Delta H_{\rm III}/2RT). \tag{1.18}$$

Таким образом, при переходе к ионному кристаллу в показатель

экспоненты выражения, определяющего концентрацию дефектов Шоттки, входит уже не $-\Delta H_{\rm III}/RT$, а $-\Delta H_{\rm III}/2RT$.

Аналогичное соотношение можно получить и для дефектов Френкеля (уравнение (1.1)). В этом случае число вакантных междоузлий пропорционально количеству узлов кристаллической решетки ($[V_I] = P \ [A_A]$), где P — некоторое число, как правило, целое или простая дробь. В общем величина коэффициента P однозначно определяется типом кристаллической решетки. Например, для структуры NaCl междоузельные ионы могут размещаться в тетраэдрических пустотах, количество которых вдвое больше числа анионов и октаэдрических пустот, в которых размешаются катионы (P = 2). Таким образом,

$$K_{\Phi} = [A_i^*][V_A']/[A_A][V_i] = n_{\Phi}^2/PN^2$$
 (1.19)

Откуда

$$n_{\Phi}/N = P^{1/2} K_{\Phi}^{1/2} = P^{1/2} \exp(\Delta S_{\Phi}/2R) \exp(-\Delta H_{\Phi}/2RT) =$$

$$= A \exp(-\Delta H_{\Phi}/2RT). \tag{1.20}$$

Принципиальное отличие уравнений (1.18) и (1.20) от (1.15), приводящее к тому, что под знаком экспоненты находится величина $-\Delta H/2RT$, а не $-\Delta H/RT$, определяется тем, что в ходе процессов дефектообразования по уравнениям (1.1) и (1.16) одновременно образуются два типа точечных дефектов (V_A' и V_B^* или V_A' и A_i^*), в то время как для дефектообразования по Шоттки в одноатомном кристалле (уравнение (1.2)) возникает лишь один дефект.

1.3. Взаимодействие дефектов

Важным фактором, влияющим на реальную структуру и свойства кристаллов, является взаимодействие дефектов. Рассмотрим термодинамические аспекты их взаимодействия. С одной стороны, контакт двух дефектов сопряжен с понижением энтропии. С другой, подобное взаимодействие может привести к значительному изменению энтальпии. Для одноатомного кристалла, каждый атом в котором образует по шесть ковалентных связей, формирование двух вакансий приводит к разрыву 12 связей, а одной бивакансии — 10. Кроме того, при этом большее значение могут играть эффекты ре-

лаксации структуры. Таким образом, образование бивакансии для подобного соединения должно снижать энтальнию формирования лефектов на 15 — 20%.

В ионных кристаллах возможны различные схемы взаимодействия. Согласно классической теории Бьерума [35], в подобных системах также возможно образование различного рода ассоциатов за счет электростатического и специфического химического взаимодействия с ближайшими соседями. Анионная вакансия в них несет положительный, а катионная — отрицательный заряд. Естественно, что одночменно заряженные дефекты (например, две анионные вакансии в кристаллах Fe₁₋₈O) в этом случае будут отталкиваться. Если их концентрация достаточно высока, то подобные вакансии будут стремиться располагаться в определенном порядке, как можно дальше друг от друга. Это приводит к формированию сверхструктур. Разноименно заряженные дефекты будут взаимно притягиваться, образуя пары. Подобная пара аналогична ионной паре в растворе [36]. Энергию взаимодейтвия между двумя заряженными дефектами можно в первом приближении найти по закону Кулона [35]:

$$E = q^2/\varepsilon R,\tag{1.21}$$

где R — расстояние между дефектами, которое можно оценить, исходя из ионных радиусов взаимодействующих дефектов; q — заряд дефектов; ϵ — диэлектрическая проницаемость кристалла.

Пусть, например, в кристалле A^+B^- существуют заряженные катионные (V_A^*) и анионные (V_g^*) вакансии, которые способны объединяться в ионные пары. Если подобное взаимодействие происходит вдали от поверхности, то в объеме кристалла образуется бивакансия:

$$V_A^* + V_B^* \Leftrightarrow (V_A V_B).$$
 (1.22)

Константу равновесия подобного процесса можно выразить соот-

$$K_{\mathbf{p}} = [(V_A V_B)]/[V_A'][V_B^*].$$
 (1.23)

Ее также можно выразить через термодинамические функции:

$$K_{\rm p} = Z \exp(-\Delta G_{\rm p}/RT), \tag{1.24}$$

где Z — число возможных ориентаций диполя в кристалле; $\Delta G_{\rm P}$ — энергия Гиббса данного процесса [37, 38].

Для описания подобных взаимодействий в системах с низкой концентрацией дефектов может быть использована классическая теория Дебая—Хюккеля [39, 40]. При более высоких концентрациях дефектов она становится неприменимой и более приемлемые результаты дает квази—Маделунговский подход [41].

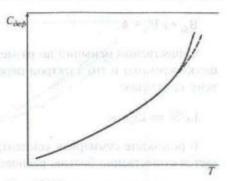
Энтальния взаимодействия дефектов для различных систем может заметно различаться и изменяется, как правило, от 10 до 200 кДж/моль. Так, по данным, приведенным в монографии Крегера [1], энтальния формирования ассоциатов типа ($\mathrm{Cd_{Ag}}V_{Ag}$) в галогенидах серебра составляет 10-20 кДж/моль, а ($V_{Ag}V_{Cl}$) — около 40 кДж/моль. В галогенидах щелочных металлов ассоциация катионной вакансии с двухвалентным катионом в позиции металла сопровождается выигрышем в энергии от 20 до 70 кДж/моль. Во фториде кальция энтальния формирования ассоциата типа ($\mathrm{Na_{Ca}}V_{F}$) составляет всего 7 кДж/моль, а для ($\mathrm{F_i}V_{Ca}$) достигает 140 кДж/моль [1].

Образующиеся ионные пары представляют собой диполи, которые также могут взаимодействовать с образованием более сложных ассоциатов или кластеров, которые в отдельных случаях формально могут рассматриваться как новые фазы [42, 43]. Подобные ассоциаты образуются, например, в галогенидах щелочных металлов, когда пары вакансий, формирующих дефекты Шоттки, занимают соседние позиции в кристаллической решетке. Наличие подобных пар было убедительно продемонстрировано в ходе экспериментов по исследованию самодиффузии [42].

По аналогии с теорией электролитической диссоциации легко заключить, что взаимодействие дефектов начинает играть заметную роль в том случае, когда их концентрация по тем или иным причинам становится достаточно высокой. Так, экстраполируя зависимость концентрации дефектов Френкеля в бромиде серебра, полученную при сравнительно низких температурах, до температуры плавления, можно заключить, что равновесная концентрация дефектов вблизи точки плавления должна достигать около 0,5%. При этом взаимодействие дефектов друг с другом становится весьма существенным. Действительно, вокруг кажлого иона серебра в междоузлии располагаются еще 4 катиона, удаленные от него всего на 0,87 равновесного расстояния Ад — Вг. Естественно, что переход одного из них в междоузлие будет происходить с меньшей затратой энергии. Это явление можно трактовать как снижение

энтальпии образования дефектов за счет их взаимного притяжения. Его влияние приводит к отклонению от линейности графика зависимости концентрации дефектов от температуры (рис. 1.8) вблизи точки плавления.

Еще большее значение приобретает ассоциация дефектов при гетеровалентном допировании ионных кристаллов, например, при введении примесей хлорида кальция в хлорид натрия или хлорида кадмия в хлорид серебра [37, 38]. Двухзарядные ионы в этих соединениях



Рас. 1.8. Типичная зависимость концентрации дефектов в ноном кристалле от температуры. Пунктиром обозначена зависимость, теоретически рассчитанная по уравнению (1.13)

занимают позиции одновалентных катионов с одновременным формированием катионных позиций:

$$CdCl_2/AgCl \Leftrightarrow Cd'_{Ag} + V'_{Ag} + 2Cl_{Cl}$$
 (1.25)

Далее пары дефектов могут образовывать ассоциаты:

$$\operatorname{Cd}_{Ag}^{\bullet} + V_{Ag}' \Leftrightarrow (\operatorname{Cd}_{Ag}^{\bullet} V_{Ag}').$$
 (1.26)

Степень ассоциации дефектов (β) существенно зависит от концентрации допирующего агента (N_D) [44] и может быть рассчитана по формуле:

$$\beta/(1-\beta)^2 = N_D Z \exp(-\Delta G_S/RT). \tag{1.27}$$

В отдельных случаях взаимодействие между парой дефектов различного рода может осуществляться опосредовано — через электронную систему кристалла. Рассмотрим влияние примеси бора на растворимость лития в кремнии [45]. Ионы бора внедряются в позиции кремния, поскольку близки к нему по размеру и химическим свойствам. Стремясь завершить формирование четырех ковалентных связей и устойчивой восьмиэлектронной оболочки, бор захватывает электрон с параллельным образованием дырки:

$$B_{Si} \Leftrightarrow B'_{Si} + h$$
. (1.28)

Существенно меньший по размеру литий входит в междоузлия решетки кремния и его электрон переходит в общую электронную систему кристалла:

$$\text{Li/Si} \Leftrightarrow \text{Li}_{i}^{\bullet} + e.$$
 (1.29)

В результате суммарная концентрация электронов и дырок оказывается существенно больше равновесной и они аннигилируют:

$$h + e \Leftrightarrow 0; K_i = [h][e]. \tag{1.30}$$

В соответствии с правилом Ле-Шателье положение равновесия реакции (1.29) при этом смещается вправо и растворимость лития должна увеличиваться. Полагая активность лития, находящегося в контакте с данной системой, постоянной, можно записать:

$$[Li_i^*][e] = K_{Li}.$$
 (1.31)

Объединяя это уравнение с соотношением (1.30) и условием электронейтральности:

$$[B'_{si}] + [e] = [Li^*_i] + [h],$$
 (1.32)

можно получить:

$$[Li_i^*] = \{ [B_{Si}']/2 + ([B_{Si}']^2/4 + (K_{Li} + K_i))^2 \} / (1 + K_i/K_{Li}).$$
 (1.33)

Величину постоянной K_i легко найти, например, используя значение растворимости лития в чистом кремнии. Таким образом, можно описать растворимость лития в кремнии при различных концентрациях бора. На рис. 1.9 подобные зависимости сопоставлены с экспериментальными данными, полученными при трех различных температурах [45]. Пока концентрация бора ниже растворимости лития, она мало влияет на последнюю, однако при более высоких концентрациях эта зависимость становится практически линейной и хорошо согласуется с экспериментом.

В подобных системах также было зафиксировано образование ионных пар. Например, исследование эффекта Холла в кремнии, содержащем эквивалентные количества лития и галлия [45], позволяет определить под-

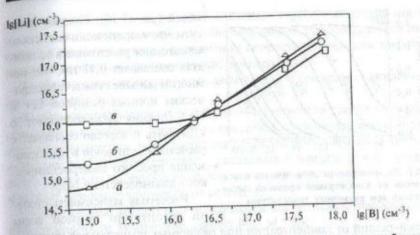


Рис. 1.9. Зависимость растворимости лития в кремнии от содержания в нем бора при 523 (а), 583 (б) и 678 К (в). Точки — эксперимент, линии — расчетные данные

вижность электронов в данной системе. Подвижность носителей в образце, содержащем ионизированные примеси, понижается за счет рассеивания электронов и дырок на заряженных дефектах, приводящего к снижению величины их свободного пробега. В то же время ассоциированные в нейтральные пары примеси практически не меняют подвижность. Поэтому, сопоставляя подвижность электронов в образце, содержащем эквивалентные количества лития и галлия, с их подвижностью в кремнии, содержащем такую же концентрацию лития, можно определить кон-

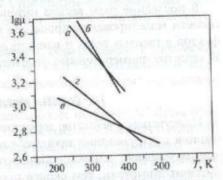


Рис. 1.10. Зависимость подвижности носителей электричества (µ, см²/(В·с)) от температуры в кремнин, содержащем примеси лития и галлия:

 $a - [Li] = [Ga] = 9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-1};$ $6 - [Li] = 9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-1};$ $6 - [Li] = [Ga] = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-1};$ $c - [Li] = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-1}$

центрацию ионных пар. Резкое охлаждение отожженных при некоторой температуре образцов приводит к фиксации равновесия, установившего-

ся при высокой температуре. Таким образом, удается оценить степень ассоциации носителей при различных температурах и концентрациях при-

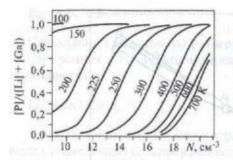


Рис.1.11. Зависимость доли новных пар в кремнии от концентрации примесей лития и галлия при различных температурах

месей (рис. 1.10). Следует заметить, что теоретически оцененное межатомное расстояние в ассоциатах составляет 0,17 нм, что немногим меньше суммы тетраэдрических ионных радиусов Li+ и Ga⁻. Энергия связи составляет 36 кДж/моль и хорошо совпадает с расчетной величиной в предположении простого электростатического взаимодействия [45].

Расчетная зависимость степени ассоциации ионной пары

литий-галлий от концентрации при различных температурах приведена на рис. 1.11 [44]. К росту ассоциации структурных дефектов приводит как понижение температуры, так и повышение их концентрации.

В последние годы весьма интенсивно проводятся исследования в области моделирования процессов взаимодействия и ассоциации дефектов в твердых телах и влияния на них различного рода факторов. В качестве примера можно отметить работы [41, 46, 47].

1.4. Способы образования дефентав

Присутствие в веществе дефектов играет ключевую роль и для протекания диффузионных процессов в твердых веществах. При прочих равных условиях чем выше концентрация дефектов, тем выше коэффициент диффузии, тем скорее протекают транспортные процессы. Например, высокая концентрация дефектных центров является одной из важнейших особенностей так называемых суперионных проводников [46 – 50]. В ряде практически важных случаев необходимо понизить скорость протекания диффузионных процессов, приводящих к разрушению различных деталей, деградации материалов и т. д. [2 – 4, 51, 52]. В связи с этим при создании новых материалов с заданными свойствами крайне важно понять основные способы формирования дефектных центров и уметь контролировать их концентрацию и природу. Существует множество механизмов образования дефектов в твердых телах [53]. Среди них можно выделить следующие:

а) равновесное дефектообразование за счет собственной термичес-

кой разупорядоченности, которое протекает строго в соответствии с термодинамическими законами. Формирование полобных дефектов является одной из причин повышения скорости протекания диффузионных процессов при увеличении температуры;

б) образование неравновесных дефектов при быстром охлаждении (закалке) веществ;

в) образование внедренных (примесных) дефектов при химической обработке соединений. Типичным способом их формирования является легирование ионных кристаллов соединениями элементов другой валентности. При этом процессы, связанные с компенсацией заряда, могут приводить к образованию дефектов различного типа в зависимости от природы допирующего реагента;

г) образование дефектов на поверхности частиц вследствие нескомпенсированности химических связей [40, 54, 55];

д) образование дефектов на границах раздела двух твердых тел или твердого тела и жилкости. Например, контакт с инертной высокодисперсной фазой может приводить к существенному увеличению ионной проводимости систем, содержащих вещества с низкой концентрацией собственных дефектов [55 – 58];

е) отдельно следует отметить дефекты, образующиеся в ходе механического воздействия на вещество [59 — 61]. Этот механизм оказывается наиболее важным для осуществления широкого ряда механохимических процессов [52, 62].

Рассмотрим перечисленные способы более подробно. Собственное дефектообразование, протекающее вследствие термической разупорялоченности (а), несомненно, является самой распространенной причиной образования дефектов. Зависимость концентрации дефектных центров от температуры в этом случае определяется соотношениями типа (1.15), (1.18), (1.21) и для ионных материалов — требованием электронейтральности кристалла в целом. Так, для чистого хлорида натрия, в котором доминирует разупорядоченность по Шоттки, относительная концентрация основных типов дефектов с высокой точностью может быть найдена из соотношения:

$$[V'_{Na}] = [V^*_{CI}] = K_S^{1/2} = A \exp(-\Delta H_{III}/2RT).$$
 (1.34)

Механизм процессов образования и исчезновения дефектов по схеме (а) является диффузионным. В обычном кристалле, находящемся в условиях термодинамического равновесия, основное число дефектов достаточно удалено друг от друга и от поверхности. Поэтому их аннигиляция, безусловно, требует довольно большого времени. Если процесс охлаждения проводится достаточно быстро (как в условиях закалки), скорость протекания диффузионных процессов резко понижается и дефекты попросту не успевают достичь поверхности, являющейся местом их стока. Поэтому в полученных материалах концентрация дефектов в течение длительного времени может заметно превышать равновесные значения (схема (б)) [3, 4].

Образование дефектов по схеме (в) может протекать различным образом: за счет внедрения примесей, способных растворяться в данном веществе, или при взаимодействии с каким-либо компонентом газовой фазы, входящим в состав кристалла. Так, кристалл A^+X^- может находиться в атмосфере, содержащей некоторое избыточное давление компонентов A или B. Увеличение парциального давления одного из компонентов должно привести к некоторому (чаще всего к очень малому) увеличению его содержания в веществе.

Разберем подробнее протекающие процессы на примере бромида серебра, находящегося в атмосфере, содержащей входящие в его состав компоненты. Достаточно контролировать парциальное давление лишь одного компонента — обычно проще это сделать для электроотрицательного элемента (Вг₂). При этом давление (активность) второго компонента может быть найдено простым пересчетом из соотношения:

$$a_{Ag} a_{Bt_2}^{1/2} = \exp(-\Delta G_{AgBr}/RT),$$
 (1.35)

где G_{AgBr} — энергия Гиббса реакции образования бромида серебра из газовой фазы.

При избыточном давлении брома AgBr будет сорбировать некоторое его дополнительное количество. Однако размещение объемных анионов в междоузлиях оказывается затруднено. Поэтому избыточный бром будет сорбироваться на поверхности кристаллов, достраивая регулярную решетку брома. Соответствующие позиции серебра останутся вакантными. Поскольку вакансии в отличие от атомов серебра не могут отдать электрон, то они будут нести отрицательный заряд относительно занимаемой ими позиции, и параллельно в кристалле будут формироваться дырки. Суммарный процесс можно представить следующим квазихимическим уравнением:

$$1/2Br_2/AgBr \Leftrightarrow V'_{Ag} + Br_{Br} + h. \tag{1.36}$$

Реально для данной структуры дырки представляют собой атомы брома с нулевым зарядом (Br_{Br}^{\bullet}), которые могут образовывать валентную связь с ближайшим анионом, формируя так называемые V-центры в структуре твердого тела (ионы Br_2^-). Присутствие подобного рода центров в структуре дефектных галогенидов придает им специфическую окраску и может приводить к возникновению электронной проводимости [12].

При пониженном парциальном давлении брома (избыток серебра) избыточные ионы серебра будут внедряться в междоузлия с одновременным появлением в системе электронов проводимости, локализованных преимущественно на атомах серебра (Ag'_{Ag}):

анных преимущественно на атомах сереора (
$$Ag_{Ag}$$
).

Ag/AgBr \Leftrightarrow Ag^{*} + e. (1.37)

Кроме того, в данной системе дефекты могут формироваться и за счет собственной разупорядоченности, согласно следующим реакциям:

$$Ag_{Ag} + V_i \Leftrightarrow Ag_i^* + V_{Ag}^*;$$
 (1.37, a)

$$0 \Leftrightarrow V'_{Ag} + V^*_{Br} + Ag_{Ag,S} + Br_{Br,S}; \tag{1.38}$$

$$0 \Leftrightarrow e + h, \tag{1.39}$$

где 0 - идеальный кристалл.

Термодинамические параметры перечисленных процессов и вычисленные с их помощью константы равновесия при комнатной температуре и вблизи температуры плавления AgBr приведены в табл. 1.3.

Из приведенных данных следует, что чистый бромид серебра является ярко выраженным ионным проводником с очень низким вкладом электронной составляющей (низкой концентрацией свободных элект-

Таблица 1.3. Энтальпии, энтропии образования дефектов в кристаллах AgBr [19] и константы их равновесия при температурах 298 и 695 К

Реакция	Δ <i>H</i> °, кДж/моль	∆5°, Дж/(моль·К)	(298 K)	(695 K)
$1/2Br_2/AgBr \Leftrightarrow V'_{Ag} + Br_{Br} + h$	106	20	2,9 • 10 - 18	1,2-10-7
$Ag_{Ag} + V_i \Leftrightarrow Ag'_i + V'_{Ag}$	122	107	1,6-10-16	2,6 • 10-4
$0 \Leftrightarrow V'_{A_4} + V^{\bullet}_{Br} + Ag_{Ag,S} + Br_{Br,S}$	150	-56	5,8+10-30	
$0 \Leftrightarrow e + h$	326	105	2,1 • 10 - 52	9,4-10-2

ронов и дырок). Во всем интервале температур доминирует разупорядоченность по Френкелю, и концентрация вакансий в анионной подрешетке стехиометрического кристалла на 11-14 порядков ниже, чем в катионной. Для стехиометрического кристалла, исходя из принципа электронейтральности, можно полагать $[Ag_i^*] = [V'_{Ag}] = K_F^{1/2}$. Концентрации дефектов других типов пренебрежимо малы. Однако при избыточном давлении брома или серебра равновесие нарушается, и в системе появляются три новых типа дефектов $-V^*_{Br}$, e и h.

В обоих рассмотренных случаях состав соединения отклоняется от стехиометрического и может быть представлен формулой $Ag_{1-\delta}Br$. Однако величина δ очень мала, и обычными методами зафиксировать отклонение от стехиометрии в данном веществе достаточно сложно. Так, согласно Вагнеру [63], вблизи 0 К при давлении брома, равном $\sim 100~\rm k\Pi a$, величина δ достигает 10^{-7} , а при единичной активности серебра она составляет $\sim 10^{-12}$.

В нестехиометрическом кристалле (равновесном с избыточным давлением одного из компонентов) в общем случае существует 5 переменных концентраций дефектов, которые связаны между собой и с давлением брома четырьмя константами равновесия (табл. 1.3) и условием электронейтральности кристалла, исходя из которого:

$$[V'_{Ag}] + [e] = [V^*_{Br}] + [Ag^*_{i}] + [h].$$
 (1.40)

Пусть, например, в силу ряда причин в системе создано повышенное давление брома. Тогда доминируют процессы дефектообразования, протекающие согласно реакциям (1.3) и (1.35), характеризующимся константами равновесия $K_{\rm F}$ и K_{36} соответственно:

$$K_{\rm F} = [V'_{\rm Ag}][Ag'_{\rm t}],$$
 (1.41)

$$K_{36} = [V'_{Ag}][h]/[Br_2]^{1/2}.$$
 (1.42)

Условие электронейтральности можно представить в виде:

$$[V'_{Ag}] = [Ag_i^*] + [h].$$
 (1.43)

Решение данной системы относительно концентрации любого из трех неизвестных легко получается в виде корня квадратного уравнения. Концентрации остальных дефектов ($V_{\rm Br}^{\bullet}$ и e) находятся с использованием констант равновесий реакций (1.38), (1.39).

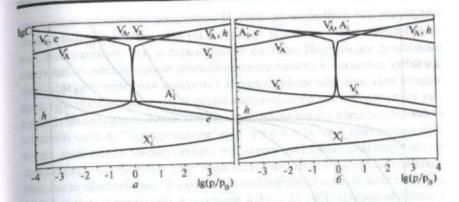


Рис. 1.12. Схема зависимости концентрации дефектов различного тива в ионном кристалле A^+B^- от давления паров компонента X в случае доминирующей разупорядоченности по Шоттки (a) и катионной разупорядоченности по Френкелю (b)

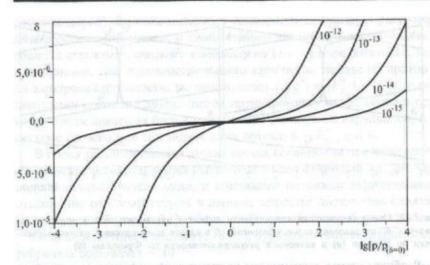
В общем случае зависимости концентраций дефектов для ионного кристалла A^+X^- от давления паров X могут быть представлены графиками, приведенными на рис. 1.12. В некотором диапазоне давлений при $p\approx p_0$ концентрация всех типов дефектов, за исключением электронов и дырок, меняется сравнительно слабо, и доминирует собственная разупорядоченность кристалла, приводящая к преимущественному образованию двух основных типов дефектов. При больших отклонениях от стехиометрии доминирует один тип ионных дефектов, концентрация которых приближается к концентрации электронов или дырок.

Представляет интерес рассмотреть зависимость отклонения состава кристалла от стехиометрического, которое легко найти из концентрации основных типов дефектов. Так, для кристаллов состава $A_{1-\delta}X$ величину δ можно определить из соотношения:

$$\delta = [V_{\lambda}^*] + [X_i'] - [V_{\lambda}'] - [A_i^*]. \tag{1.44}$$

В качестве одного из первых удачных решений подобной задачи можно отметить работу Андерсона [64]. Ее решение можно найти также в [38, 65, 66]. Типичные зависимости величины δ от парциального давления компонентов приведены на рис. 1.13. Отклонение от стехиометрии определяется в основном константой равновесия реакции (1.36) и существенным образом зависит от температуры.

Полученный результат весьма важен также для оценки максимально возможной концентрации дефектов и отклонения от стехиометрии



Puc.1.13. Расчетные зависимости отклонения от стехнометрии состава кристалла $A_{1.5}X$ от парциального давления компонента X при различных значениях констант реакций дефектообразования ($K_{(36)}$)

в твердых телах. Как правило, эта величина достаточно низкая. Френкель, например, полагал процесс дефектообразования, близким к испарению. На основе этого он сделал предположение, что около температуры плавления концентрация дефектов может достигать величин, близких к концентрации насыщенных паров при температуре испарения - порядка одного процента [67]. Реальная же ее величина еще ниже $(10^{-6}-10^{-3})$, хотя она может весьма сильно различаться даже для простых веществ [10]. Таким образом, даже при безусловном преобладании одного типа дефектов отклонение от стехиометрии должно быть достаточно низким и его весьма сложно зафиксировать обычными методами химического анализа. Именно поэтому спор о постоянстве состава химических соединений, происходивший между Клодом Луи Бертолле и Жозефом Луи Пру в самом начале 19 века, закончился в пользу последнего. Этот результат, несомненно, сыграл свою положительную роль, способствуя скорейшему развитию атомистической теории и химии вообще.

Однако в свете рассмотренного выше идея непрерывности составов, предложенная Бертолле, также оказалась не лишенной смысла и во многом более общей. Развитию исследований в этом важном направлении способствовали труды Н. С. Курнакова [68]. Методами физико-химического анализа он показал, что существуют соединения как постоянного, так и переменного состава. Первым на диаграмме состояния соответствуют нонвариантные точки, и свойства системы при переходе через нее меняются кардинальным образом. Для вторых же в некоторой окрестности стехиометрического состава свойства меняются непрерывно. Курнаков предложил называть соединения переменного состава "бертоллидами" [69]. Уже к середине двадцатого столетия появились убедительные экспериментальные подтверждения отклонения от стехиометрии даже для простейших оксидных систем. Так, было обнаружено, что оксид двухвалентного железа имеет состав, отличный от идеального и близкий к Fe_{0,95}O [70]. Широкая область гомогенности была найдена и для аналогичного соединения титана [71]. Более того, даже для стехиометрического соединения ТіО пикнометрическая плотность оказалась на 15% ниже расчетной величины. Подобные свойства проявляет и монооксид ванадия [72]. Возможность значительного отклонения от стехиометрии была обнаружена и для диоксида титана. При этом соединение с пониженным содержанием кислорода проявляло высокую электропроводность [73]. Несколько позже было обнаружено, что для монооксида ниобия, напротив, область гомогенности сравнительно узка, но 25% позиций, присущих атомам данного соединения, вакантны [74].

Повышенный интерес исследователей к соединениям подобного рода, заметно усилившийся с развитием ренттеноструктурного анализа, обусловлен их широкой распространенностью и важными в практическом отношении свойствами. Уже на рубеже 60-х и 70-х годов 20 века был опубликован ряд сборников обзорных статей ведущих ученых, посвященных проблемам нестехиометрии, см., например, [31, 75, 76]. В них активно обсуждались проблемы синтеза, исследования, строения, термодинамики и свойств подобных соединений. Поток работ, выполненных в этом направлении, постоянно растет. В конце 20 века новым стимулом к исследованию нестехиометрических составов послужило бурное развитие работ в области высокотемпературной сверхпроводимости соединений, содержащих катионы различной валентности [77, 78]. В то же время выяснение причин их образования до сих пор остается одной из актуальных задач современной химии и материаловедения.

Большинство соединений переменного состава содержат катионы переходных металлов, способных проявлять различную валентность.

Таким образом, в состав оксида железа Fe₁₋₈O входят как двух-, так и трехвалентные ионы. И его можно представить в виде Fe2+38Fe38. Это объясняет способ компенсации заряда, но не причину крайне высокой концентрации дефектов в подобных материалах - отсутствия достаточно большого числа ионов в регулярных узлах структуры таких соединений. Тем более остаются непонятными причины высокой концентрации дефектов в TiO и NbO, отклонение от стехиометрического состава для которых невелико. Основной из них, видимо, является взаимодействие дефектов, существенно снижающее энтальпию их образования. Действительно, выше отмечалось, что для образования связанной пары дефектов затрачивается гораздо меньшая энергия, чем для двух изолированных. Дальнейшее взаимодействие может привести к образованию ассоциатов с еще более низкой энергией. Так, в монооксиде железа катионные вакансии эффективно взаимодействуют с ионами трехвалентного железа. Как показано в [24], полобное взаимодействие не ограничивается парой дефектов, а приволит к образованию в матрице Fe₁₋₈O объемных кластеров, строение которых повторяет структуру Fe₃O₄. В оксиде ниобия вакансии в катионной и анионной подрешетках, количество которых достигает 25%, распределяются не беспорядочно, а во вполне определенных позициях, что приводит к формированию из решетки типа NaCl новой структуры, характеризующейся плоскоквадратной координацией каждого атома металла (рис. 1.14) [74].

В монооксиде титана реализуется сверхструктура, приводящая к упорядоченному расположению в искаженной структуре типа NaCl

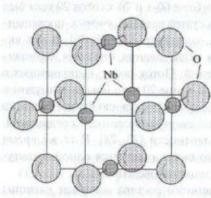


Рис. 1.14. Фрагмент структуры NbO

пар катионных и анионных дефектов [79]. Детальное исследование нестехиометрических соединений показало наличие в них различного рода "сверхструктур" — упорядоченного расположения дефектов [31, 75, 76, 79, 80], приводящего фактически к образованию новых соединений со своим специфическим строением и энергетикой взаимодействия формирующих структуру частиц.

Однако высокой концентрации дефектов удается достичь далеко не во всех соединениях. Чаще всего для ее повышения в матрицах, обладающих достаточно высокой ионной подвижностью, используют гетеровалентное легирование. Примером такового может служить легирование хлорида натрия хлоридами двухвалентных металлов, в частности магния:

$$MgCl_2/NaCl \Leftrightarrow Mg_{Na}^* + V_{Na}' + 2Cl_{Cl}.$$
 (1.45)

Гетеровалентное легирование часто используется для повышения проводимости соединений со структурой НАСИКОН [29, 81-85]:

$$(x/2)\operatorname{Li}_{3}\operatorname{Sc}_{2}(\operatorname{PO}_{4})_{3} + (1 - x/2)\operatorname{Li}Zr_{2}(\operatorname{PO}_{4})_{3} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \operatorname{Li}_{1+x}\operatorname{Sc}_{x}Zr_{2-x}(\operatorname{PO}_{4})_{3}. \tag{1.46}$$

При этом трехвалентные ионы скандия размещаются в позициях циркония, а дополнительные катионы лития переходят в междоузлия, обеспечивая резкий рост проводимости материала.

Аналогичный подход используется для стабилизации высокодефектной кубической модификации оксида циркония, содержащей высокую концентрацию анионных дефектов [86]:

$$(\delta/2)Y_2O_3 + (1 - \delta)ZrO_2 \Leftrightarrow Zr_{1-\delta}Y_\delta O_{2-\delta/2}. \tag{1.47}$$

При малых степенях гетеровалентного легирования и низком уровне собственной разупорядоченности можно полагать, что концентрация дефектов прямо пропорциональна количеству введенной примеси и разности валентности входящих в ее состав и в состав легируемого соединения ионов. Однако при увеличении их концентрации ланная зависимость заметно отклоняется от линейной, что обусловлено, в основном, взаимодействием дефектов.

Так, в хлориде натрия, легированном ионами двухвалентных металлов, дефекты могут объединяться в пары:

$$\operatorname{Mg}_{\operatorname{Na}}^{\bullet} + V_{\operatorname{Na}}' \Leftrightarrow (\operatorname{Mg}_{\operatorname{Na}}' V_{\operatorname{Na}}').$$
 (1.48)

Степень ассоциации дефектов может быть рассчитана по соотношению (1.27) и существенно растет с увеличением концентрации легирующего агента. При дальнейшем увеличении концентрации дефектов они могут образовывать более крупные ассоциаты. При легирова-

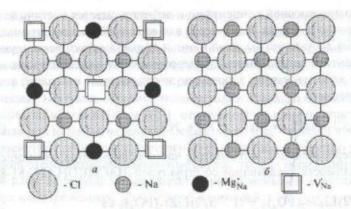


Рис. 1.15. Чередующиеся слов в фазах Сузуки (MgCl₂·6NaCl) — слой сверхструктуры (a) и слой структуры NaCl (δ)

нии хлорида натрия двухвалентными катионами в решетке образуются упорядоченные кластеры — фазы Сузуки (MgCl₂·6NaCl). Структура последних (рис. 1.15) топологически совместима со структурой исходной решетки NaCl и получается из нее чередованием слоев NaCl (рис. 1.15, δ) со слоями, в которых катионные вакансии чередуются с ионами двухвалентных металлов (рис. 1.15, a), располагаясь в их второй координационной сфере [79].

Взаимодействие дефектов заметно меняет свойства подобного рода систем. Их изучение в последние годы проводится с привлечением структурных методов исследования, включая EXAFS [87, 88], и с помощью математического моделирования [89, 90]. В структуре таких материалов обнаружено образование ассоциатов типа ($M(III)_{Zr}^{\prime}$, V_{0}^{\prime}). Показано, что в соединениях с трехвалентными катионами малого размера кислородные вакансии располагаются в их первой координационной сфере, а для более объемных катионов — во второй. Далее подобные ассоциаты, объединяясь, могут формировать так называемые кластеры Бевана [79]. Ассоциация дефектов, протекающая с формированием кластеров и сверхструктур в материалах, полученных с помощью гетеровалентного легирования, подчеркивает их сходство с описанными выше соединениями, проявляющими собственную нестехиометрию и содержащими высокую концентрацию дефектов различного рода. Это показывает, что при некоторой, достаточно высокой концентрации дефектов

тов в любой структуре неизбежно должна протекать их ассоциация.

На поверхности вещества условия для локализации катионов и анионов чаще всего не являются эквивалентными. За счет этого на ней происходит преимущественная сорбция катионных вакансий или междоузлий, а дефекты противоположного знака концентрируются в узком слое вблизи поверхности (механизм "г"). При этом на ней возникает так называемый "поверхностный" заряд, сходящий на нет в объеме кристалла [55, 57, 91]. Для интерпретации наблюдаемого эффекта Майер [57] предложил разбить реакцию (1.1) на процессы образования вакансий (1.49) и междоузлий (1.50) в объеме, сопровождающиеся появлением и аннигиляцией ионов металла на поверхности:

$$M_M + V_S = M_S^* + V_M', (1.49)$$

$$M_{S}^{*} + V_{i} = M_{i}^{*} + V_{S}. \tag{1.50}$$

Пусть эти реакции характеризуются энергиями Гиббса ΔG_v и ΔG_i . Если $\Delta G_v < \Delta G_i$, поверхность обогащается катионами и концентрация вакансий вблизи нее будет увеличиваться по отношению к объему и наоборот, если $\Delta G_v > \Delta G_i$. Кливер [91] с помощью теоретических расчетов описал концентрационный профиль внутри кристалла. Основное число дефектов локализуется внутри так называемого дебаевского слоя. Для большинства практически полезных случаев толщина этого слоя (λ) мала по отношению к размеру кристалла в направлении "x" (рис. 1.16) и может быть рассчитана с помощью уравнения

$$\lambda = (\varepsilon \varepsilon_0 k T / 2e^2 C_\infty)^{1/2},\tag{1.51}$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость материала; ε_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость; e — заряд электрона; $C_\infty = N_{_{\!Y\!\infty}} = N_{_{\!I\!\infty}}$ — плотность дефектов в объеме кристалла.

Концентрационный профиль дефектов может быть описан соотно-

$$N_{\rm v} = N_{\rm voo} \exp[Z],\tag{1.52}$$

$$N_i = N_{loc} \exp[-Z], \tag{1.53}$$

rne
$$Z = 4 \tanh^{-1}(\exp[-x/\lambda] \tanh[Z_0/4]);$$
 (1.54)

$$Z_0 = Z(x = 0) = -(\Delta G_v - \Delta G_i)/(CRT).$$
 (1.55)

Непосредственно на поверхности (х = 0) концентрации вакансий и междоузлий задаются соотношениями: THE REAL OF STREET AND ASSESSMENT OF STREET, SEE STREE

$$N_{\rm v0} = \exp[-\Delta G_{\rm v}/(2RT)]; \tag{1.56}$$

$$N_{v0} = \exp[-\Delta G_v/(2RT)];$$
 (1.56)
 $N_{i0} = \exp[-\Delta G_i/(2kT)].$ (1.57)

Для достаточно больших величин λ за N_{θ} может быть принята концентрация дефектов в первом слое - непосредственно у поверхности. В пределах дебаевского слоя концентрация дефектов меняется от $C_{\rm v0}$ до $1,7C_{v\infty}$. Именно такой подход позволил Вонеллю и Слифкину [25] рассчитать термодинамические параметры процессов образования катионных вакансий и междоузлий в кристаллах хлорида и бромида серебра.

Разность электрического потенциала между объемом ($x = \infty$) и поверхностью (x = 0) может быть выражена как

$$\phi - \phi_0 = (\Delta G_{\rm v} + \Delta G_i)/(2e). \tag{1.58}$$

Для достаточно большого по отношению к длине дебаевского слоя размера кристаллов эта величина является постоянной и аналогична потенциалу двойного электрического слоя. Для кристаллов хлорида и бромида серебра при нагревании от 298 до 550 К величина поверхностного потенциала меняется от -0,1 до -0,25 эВ [25, 92]. Расчеты показывают, что при комнатной температуре концентрация катионных междоузлий в этих соединениях должна быть выше, чем в объеме кристалла на три порядка [25]. Наряду с меньшей связанностью атомов на поверхности ее высокая дефектность приводит к увеличению трансляционной подвижности ионов и интенсификации процессов переноса на поверхности кристаллов [93 - 95].

Для наночастиц линейный размер может оказаться сопоставимым с длинной дебаевского слоя. В этом случае фактически весь объем частицы характеризуется повышенной концентрацией дефектов [96]. Именно поэтому механизм "г" чаше всего рассматривается применительно к высокодисперсным системам.

При добавлении к ионным кристаллам второй фазы, образующей с ними общие поверхности раздела (механизм "д"), адсорбционные процессы протекают намного интенсивнее. Предположим, что добавляемая химически инертная фаза В обладает свойствами основания, не образует твердых растворов и не вступает в химическое взаимодействие с кристаллом М+X-. Известно, что условием равновесия двух фаз является равенство химических потенциалов всех образующих их компонентов (в том числе и ионов) в каждой из фаз. Поэтому на поверхности B может протекать адсорбция ионов M^+ и X^- до тех пор, пока их активность на ней не уравняется с таковой в объеме M^+X^- . Например, в системе AgI -Al₂O₃ подвижны только ионы серебра, которые не способны проникнуть внутрь частиц оксида алюминия, но, как известно, могут активно адсорбироваться на границе раздела. Вследствие этого в придегающем слое твердого электролита концентрируются катионные вакансии, сообщая ему отрицательный заряд. По аналогии с ситуацией, реализующейся при контакте твердого вещества с раствором электролита [97, 98], на поверхности раздела AgI/Al₂O₃ формируется двойной электрический слой, имеющий размеры порядка 1 мкм. Теория этого явления подробно описана в трудах Майера [40, 56, 57, 99 - 112].

Для большинства твердых тел именно низкая концентрация дефектов препятствует проявлению высокой ионной подвижности. Однако за счет формирования подобного двойного электрического слоя концентрация дефектов в приповерхностном слое резко возрастает. Согласно Майеру [57], процессы дефектообразования могут быть описаны следующими уравнениями:

$$M_M + V_B = M_B^* + V_M^{'},$$
 (1.59)
 $M_B^* + V_i = M_i^* + V_B,$ (1.60)

$$M_B^* + V_i = M_I^* + V_B, \tag{1.60}$$

где индекс B обозначает сорбционный центр на поверхности раздела,

Для термодинамического описания протекающих процессов вводятся функции ΔG_{vB} и ΔG_{iB} . Разница этих параметров по сравнению с таковыми для поверхности чистого кристалла соответствует энергии Гиббса реакции перехода иона металла из МХ на поверхность В. Таким образом, если $\Delta G_{vB} < \Delta G_{iB}$, часть ионов выходит из объема на поверхность раздела за счет протекания сорбционных процессов. При этом концентрация вакансий в пределах дебаевского слоя резко увеличивается. Распределение концентрации катионов вдоль направления "х" оказывается аналогичным приведенному на рис. 1.16. Если основные свойства инертной фазы выражены слабо, то она не должна проявлять склонности к адсорбции катионов. В этой ситуации поверхность может "отторгать" катионы (адсорбировать анионы), что приводит к росту концентрации междоузлий в приповерхностном слое. В обоих рассмот-

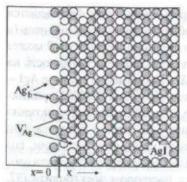


Рис. 1.16. Схема формирования двойного электрического слоя на поверхности кристалла AgI

ренных случаях при достаточно сильном взаимодействии происходит увеличение концентрации дефектов того или иного типа, что отражается на физических и химических свойствах композиционных систем.

Следует заметить, что подобного рода межфазное взаимодействие ни в коем случае нельзя рассматривать в качестве экстраординарного события. Ранее уже была отмечена аналогия этого явления с формированием двойного электрического слоя у поверхности твердых тел, погруженных в растворы

электролитов. Подобные процессы протекают и при контакте двух проводников с различным уровнем Ферми. На поверхности их раздела образуются электронные дефекты, концентрация которых резко убывает при продвижении в глубь кристалла [113]. Аналогично адсорбция атомов кислорода на поверхности ряда оксидов приводит к образованию катионных вакансий в приповерхностном слое [109]. В литературе описаны различные случаи взаимодействия на поверхности раздела твердых тел, приводящие к существенно различным результатам (рис. 1.17) [105, 114]. Так, в системах, состоящих из оксида алюминия и иодида лития, хлорида серебра или фторида двухвалентного металла на поверхности раздела адсорбируются мобильные одновалентные ионы (Li+, Ag+, F-). В результате в пределах дебаевского слоя резко возрастает концентрация вакансий (рис. 1.17, а, б) [57, 108, 115]. Взаимодействие поверхности хлорида серебра с парами аммиака приводит к росту концентрации катионных вакансий за счет сорбции молекул NH, на поверхности раздела с образованием сравнительно прочных катионных комплексов (рис. 1.17, в) [105]. Напротив, взаимодействие хлорида серебра или фторида кальция с основаниями Льюиса (BF3 или AsF4) приводит к образованию на поверхности прочных анионных комплексов. При этом в пределах дебаевского слоя резко возрастает концентрация ионов серебра в междоузлиях или вакансий в позициях ионов фтора (рис. 1.17, г) [105, 107, 109]. Взаимодействие β-модификации иодила серебра с его бромидом или хлоридом, содержащим одноименные катионы, также приводит к существенному увеличению проводимости [116 - 118]. Последнее достигает-

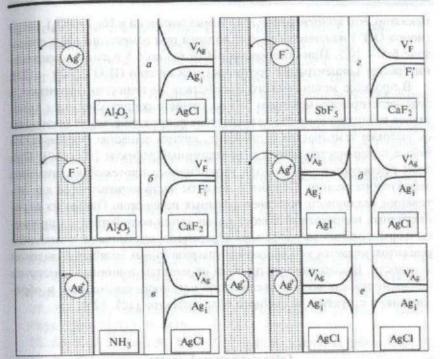


Рис. І. 17. Схемы образования дефектов и изменение их концентрации по длине образив для поверхностей раздела $AgCl/Al_2O_3$ (a), CaF_2/Al_2O_3 (b), $AgCl/NH_3$ (e), CaF_2/SbF_e (c), AgL/AgCl (d), AgCl/AgCl (e)

ся за счет формирования гетерогенных контактов (AgI/AgCl), сопровождающегося увеличением концентрации катионных вакансий и междоузлий вблизи поверхности раздела (рис. 1.17, ∂ , e).

Максимального увеличения концентрации дефектов в ионных соединениях можно добиться при увеличении сорбционной способности находящейся в контакте с ними фазы по отношению к какому-либо из содержащихся в них ионов и обеспечении максимальной площади контакта поверхности раздела фаз. Так, существенной интенсификации процессов дефектообразования можно ожидать при взаимодействии ионных веществ с раствором соединений, проявляющих значительное сродство к одному из входящих в их состав ионов. В случае протонсодержащих соединений в таком качестве могут выступать растворы кислот и щелочей. Так, при исследовании кинетики ионного обмена в системе Zr(HPO₄)₂ H₂O — NaCl — NaOH [119 — 124] было

показано, что концентрация протонных вакансий в $Na_2Zr(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (ионов OH^-) изменяется на три порядка при изменении pH в диапазоне 6,5 — 10,5. При понижении pH от 6,5 до 5,5 в данном соединении растет концентрация протонных междоузлий (H_3O^+) [120 — 122].

В процессе механического воздействия на вещество (например, в ходе перетирания, механизм "е") на границе соприкосновения кристаллов возникает высокое механическое напряжение, могут развиваться высокие температура и давление, внутри вещества формируются новые поверхности раздела и протяженные дефекты [60 — 62]. При этом реализуются условия для интенсивного протекания процессов дефектообразования. Подобные подходы часто используются для активации различного рода твердофазных процессов. Одним из перспективных направлений поиска новых путей воздействия на процессы формирования твердофазных материалов, связанных с активацией реагентов, является использование ультразвуковых колебаний высокой мощности. Воздействие ультразвука на металлы и ионные кристаллы приводит прежде всего к увеличению плотности дислокаций и образованию в структуре различного рода дефектов [125, 126].

Библиографический списек

- 1. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир. 1969. 654 с.
- 2. Rise S. A. Diffusion-Limited Reactions. Elsevier. 1985. 351 p.
 - 3. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978.
 - 4. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия. 1978. 249 с.
 - 5. Frenkel Ya. I. // Z. Phys. 1926. V. 35. P. 652.
 - 6. Lakatos E., Lieser K. H. // Z. Phys. Chem. N.F. 1966. V. 48. P. 228.
- 7. Shahi K., Wagner J. B. // J. Electrochem. Soc. 1981 V. 128. P. 6.
- 8. Shottky W. // Z. Phys. Chem (Leipzig). 1935. B 29. P. 335.
 - 9. Kroger F. A., Vink H. I. // Solid State Physics. 1956. V. 3. P. 307.
- 10. Ормонт Б. Ф. // ДАН СССР. 1963. Т. 166. С. 1115.
- 11. Анорганикум. Т. 1. / Под ред. Л. Кольдица. М.: Мир. 1984. 672 с.
- 12. West A. R. Basic Solid State Chemistry: Ed. J.Willey & Sons. 1988. 415 p.
- 13. Seeger A. e. a. // Phys. Stat. Sol. 1970. V. 39. P. 647.
- 14. Seeger A. e. a. // Phys. Stat. Sol. 1971. V. 38b. P. 481.
- 15. Seeger A. e. a. // Phys. Stat. Sol. 1968. V. 29. P. 231.

- 16. Seeger A. e. a. // J. Phys. F. Met. Phys. 1973. V. 3. P. 248.
- 17. Seeger A. e. a. // Phys. Stat. Sol. 1969. V. 35. P. 313.
- 18. Seeger A. e. a. // Phys. Stat. Sol. 1968. V. 25. P. 359.
- 19. Kroger F. A. // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. P. 901.
- 20. *Бутягин П. Ю.* Химическая физика твердого вещества. Кристаллы и стекла. М.: Изд. МФТИ. 1989. 156 с.
- Chadwick A. V., Corish J. Defects and matter transport in solid materials. // New trends in Materials Chemistry / Ed. C.R.A. Catlow, A. Cheetham. — Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 1997, P. 285.
- 22. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС. 1997. 500 с.
- 23. Votinsky J., Benes L., Kalousova J., Klikorka J. // Inorganica Chimica Acta. 1987. V. 126. P. 19-23.
- 24. Roth W. L. // Acta Cryst. 1960. V. 13. P. 140.
- 25. Wonnell S. K., Slifkin L. M. // Solid State Ionics. 1995. V. 75. P.101.
- 26. Zimmer F., Ballone P., Maier J., Parrinello M. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1997. Bd 101. S. 1333.
- 27. Zimmer F., Ballone P., Maier J., Parrinello M. // Ber. J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 6416.
- Lee J.-S., Adams S., Maier J. // J. Phys. Chem. of Solids. 2000. V.
 P. 1607.
- 29. Вашман А. А., Петров К. И. Функциональные неорганические соединения лития. М.: Энергоатомиздат. 1996. 208 с.
- 30. Robertson A. D., West A. R., Ritchie A. G. // Solid State Ionics. 1997. V. 104. P.1.
- 31. Соединения переменного состава / Под. ред. Б.Ф. Ормонта. -
- Л.: Химия. 1969. 520 с.
- 32. Bradshaw F. I., Pearson S. // Phil. Mag. 1957. V. 2. P. 570.
- 33. Iongenburger P. // Phys. Rev. 1957. V. 106. P. 66.
- 34. *Мотт Н., Генри Г.* Электронные процессы в ионных кристаллах. М.: ИЛ. 1950. 430 с.
- 35. Bjerrum N., Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd. 1926. V. 7. P. 3.
- 36. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия. 2001. 624 с.
- 37. Chadwick A. V., Corish J. Defects and matter transport in solid materials. // New Trands in Materials Chemistry / Ed. C.R.A. Catlow and A. Cheetham Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 1997. P. 285.

- 38. Schmalzried H. Solid State Reactions. Verlag Chemie. 1981. 255 S.
- 39. Debye P., Huckel E. // Physik, 1923, V. 24. P. 185.
- 40. Maier J. // Solid State Ionics. 2000. V. 131. P. 13.
- 41. Hainovsky N., Maier J. // Phys. Rev. 1995. B 51. P. 15789.
- 42. Bendall P. J., Catlow C. R. A., Corish J., Jacobs P. W. M. // J. Solid State Chem. 1984. V. 51. P. 159.
- 43. Bannon N. M., Corish J., Jacobs P. W. M., // Phyl. Mag. 1995. V. A 52. P. 61.
- Lidiard A. B. // Flugge S. Handbuch der Physik. Berlin: Springer-Verlag. 1957. V. XX.
- Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир. 1971. 223 с.
- 46. Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука. Физматлит. 1997. 352 с.
- 47. Zimmer F., Ballone P., Maier J., Parrinello M. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1997. Bd 101. S. 1333.
- 48. *Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В.* Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та. 2000. 616 с.
- Гуревич Ю. Я. Твердые электролиты. М.: Наука. 1986. 176 с.
- 50. Ярославцев А. Б. // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 429.
- 51. Tretyakov Yu. D., Oleynikov N. N., Shlyakhtin O. A. // Cryochemical Technology of Advanced Materials. London, Weinheim, N.Y., Tokyo, Melbourne, Madras: Chapman & Hall. 1997. 323 p.
- 52. Boldirev V. V. // Solid State Ionics. 1993. V. 63 65. P. 537.
- 53. Ярославцев А. Б., Котов В. Ю. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2000. С. 515.
- Uvarov N. F., Hairetdinov E. F. // Solid State Ionics. 1997. V. 96.
 P. 219.
- Yaroslavtsev A. B. // Rus. J. Inorganic Chem. Suppl. 3. 2001. V. 46.
 249.
- 56. Jamnik J., Maier J., Solid State Ionics. 1997. V. 94. P. 189.
- 57. Maier J. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. P. 309.
- 58. Jamnik J., Maier J. // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 191.
- 59. Heinicke G. Tribochemistry. Berlin: Akad. Vlg. 1984. 494 S.
- Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических веществ. — Новосибирск: Наука. 1986. 297 с.
- 61. Болдырев В. В. Реакционная способность твердых веществ. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 1997. 303 с.
- 62. Бутягин П. Ю. // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 1031.

- 63. Wagner C. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1959. Bd 63. S. 1027.
- 64. Anderson I. S. // Proc. Roy. Soc. (London). 1946. A 185. P. 69.
- 65. Greenwood N.N. Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry. London: Butter-worths. 1968. P. 131.
- 66. Schmalzried H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. Bd 82. S. 277.
- 67. *Френкель Я. И.* Статистическая физика. М.: Изд-во АН СССР. 1948. 465 с.
- 68. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. М.: Изд-во АН СССР. 1940.
- 69. Kurnakov N. S. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1914. Bd 88. S. 109.
- 70. Jette E. R., Foote F. // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 29.
- 71. Ehrlich P. // Z. Elektrochem. 1939. Bd. 45. S. 362.
- 72. Klemm W., Grimm L. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1942. Bd 250. S. 42.
- 73. Johnson G., Weyl M.A. // J. Am. Ceram. Soc. 1949. V. 32. P. 398.
- 74. Reiss H. Progress in Solid State Chemistry. V.II. N. Y. 1965.
- 75. Нестехиометрические соединения / Под ред. Л. Манделькорна. – М.: Химия. 1971, 607 с.
- 76. Проблемы нестехиометрии / Под ред. А. Рабенау. М.: Металлургия. 1975. 304 с.
- 77. *Гудилин Е. А.*, *Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 3. 78. *Putilin S. N.*, *Antipov E. V.*, *Chmaissem O.*, *Marezio M.* // Nature. 1993. V. 362(6417). P. 226.
- 79. Рао Ч. Н. Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов. Новосибирск.: Наука. СО. 1990. 519 с.
- 80. Уэлас Л. Структурная неорганическая химия. Т. 2.: Пер. с англ. М.: Мир. 1987. 694 с.
- 81. Losilla E. R., Bruque S., Aranda M. A. G., Moreno-Real L., Morin E., Quarton M. // Solid State Ionics. 1998. V. 112. P. 53 62.
- 82. Mijajima Y., Miyoshi T., Tamaki J., Matsuoka M., Yamamoto Y., Masquelier C., Tabuchi M., Saito Y., Kegeyama H. // Solid State Ionics. 1999. V. 124. P. 201-211.
- Best A. S., Forsyth M., MacFarlane D. R. // Solid State Ionics.
 V. 136-137. P. 339-344.
- 84. Losilla E. R., Aranda M. A. G., Bruque S., Sanz J., Paris M. A., Campo J., West A. R. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2134-2142.
- Стенина И. А., Антипов Е. В., Ребров А. И., Шпанченко Р. В.,
 Ярославцев А. Б. // Доклады РАН. Химия. 2002. Т. 382. С. 790.

- 86. Wagner C. // Naturwissenschaften. 1943. Bd 31. S. 265.
- 87. Catlow C. R. A., Chadwick A. V., Greaves G. N., Moroney L. M. // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. P. 272.
- 88. Cole M., Catlow C. R. A., Dragun J. P. // J. Phys. Chem. Solids. 1990. V. 51. P. 507.
- 89. Dwivedi A., Cormack A. N. // Phil. Mag. 1990. A 61. P. 1.
- 90. Zacate M. O., Minervini L., Bradfield D. J., Grimes R. W., Sickafus K. E. // Solid State Ionics. 2000. V. 128. P. 243.
- 91. Kliewer K. L. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 705.
- 92. Wonnell S. K., Slifkin L. M. // Phys. Rev. 1993. B. 48. P. 78.
- 93. Tan Y. // J. Appl. Phys. 1975, V. 46. P. 469.
- 94. Christmann S. Introduction to Surface Physical Chemistry. Darmstadt, Steinkopff. N.Y.: Springer. 1991. 274 p.
- 95. Ярославцев А. Б., Миракьян А. Л., Чуваев В. Ф., Соколова Л. Н. // Ж. неорган. химии. 1997. Т. 42. С. 900.
- Maier J., Prill S., Reichert B. // Solid State Ionics. 1988. V. 28-30.
 P. 28.
- 97. Levine S., Bell G. M. // Disscass. Faraday Soc. 1966. V. 42. P. 69.
- 98. Petrii O. A. // Electrochemica Acta, 1996. V. 41. P. 2307.
- 99. Maier J. // Ber. Bunsen-Gesellshaft-Phys. Chem., Chem. Phys. 1989. V. 93. P. 1468.
- 100. Maier J. // Ber. Bunsen-Gesellshaft-Phys. Chem., Chem. Phys. 1989. V. 93. P. 1474.
- 101. Maier J. // Solid State Ionics. 1994. V. 70. P. 43.
- Jamnik J., Habermeier H. U., Maier J. // Physica B. 1995. V. 204.
 P. 57.
- 103. Jannik J., Maier J., Pejovnik S. // Solid State Ionics. 1995. V. 75. P. 19. 104. Jannik J., Maier J., Pejovnik S. // Solid State Ionics. 1995. V. 75. P. 51.
- 105. Maier J. // Solid State Ionics. 1995. V. 75. P. 139.
- 106. Maier J. // Proc. Solid State Chem. 1995. V. 23. P. 171.
- 107. Saito Y., Maier J. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 3078.
- Hariharan K., Maier J. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 3469.
- 109. Saito Y., Maier J. // Solid State Ionics. 1996. V. 86-88. P. 581.
- 110. Jamnik J., Maier J. // Ber. Bunsen-Gesellshaft-Phys. Chem., Chem. Phys. 1997. V. 101. P. 23.
- 111. Jamnik J., Maier J. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 1762.

- 112. Jamnik J., Maier J. // J. Phys. Chem. Solids. 1998. V. 59. P. 1555.
- Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука.
 1978. 686 с.
- 114. Superionic Solid and Solid Electrolites, Resent Trends / Ed. A. L. Laskar, S. Chandra. N. Y.: Academic Press. 1989.
- 115. Kumar A., Shahi K. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 1257.
- Shahi K., Wagner J. B. // Solid State Ionics. 1981. V. 3/4. P. 295.
 Lauer U., Maier J. // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1992. Bd 96.
 J. 111.
- 9 118. Lauer U., Maier J. // Solid State Ionics. 1992. V. 51. P. 209.
- 119. Котов В. Ю., Стенина И. А., Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии. 1998. Т. 43. С. 1786.
- 120. Kotov V. Yu., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. // Solid State Ionics.
 1999. V. 125. P. 55.
- 121. Kotov V. Yu., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. // Mendeleev Commun. 1999. P. 50.
- 122. Ярославцев А. Б., Стенина И. А. // Ж. неорган. химии. 1999. Т. 44. С. 701.
- 123. Стенина И. А., Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии. 2001. Т.
 46. С. 215.
- 124. Стенина И. А., Котов В. Ю., Ребров А. И., Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии. 1999. Т. 44. С. 1886.
- 125. Абрамов О. В. Кристаллизация металлов в ультразвуковом поле. М.: Металлургия. 1972. 256 с.
 - 126. Островский И. В., Лысенко В. Н. // Физ. тв. тела. 1984. Т. 26. С. 531.

[ABBB 2

AMBOYSHA B TREPASIX TERAX. OSMINE SAKONSI. YPARNERNA REPERSCA

В общем случае под диффузией обычно понимают перемешение мельчайших частиц вещества (атомов, молекул или коллоидных частиц), находящегося в любом агрегатном состоянии, относительно своих ближайших соседей. К протеканию диффузионных процессов приводит лишь перемещение частиц на большие расстояния, существенно превышающие межатомные. Диффузионную природу имеет множество явлений, включающих самопроизвольное перемешивание жидкости или газа и взаимное проникновение молекул, атомов или ионов твердых тел. Если все частицы одинаковы, то обнаружить их перемещение можно лишь при введении специальных меток, например радиоактивных. Точно так же мы не можем видеть последствий диффузии в чистой воде, но можем легко заметить их, капнув в воду чернил. В большинстве практически важных случаев диффузия сопровождается формированием направленных потоков вещества, вызванных теми или иными силами, чаще всего - градиентом концентращии, химического или электрохимического потенциала.

Исследование диффузионных процессов имеет довольно длительную историю. Однако в первую очередь это относится к диффузии в газах и жидкостях. Диффузионные процессы в твердых телах изучаются чуть больше века. Это имеет достаточно простое объяснение. Первое важное обстоятельство, которое обращает на себя внимание, заключается в том, что в отличие от газов и жидкостей в твердых телах основным механизмом теплового движения частиц являются малые колебания около положения равновесия, которые не приводят к перемешиванию. Поэтому диффузия в твердых телах — априорно медленный процесс [1 — 3]. Во-вторых, твердые тела слабо деформируются даже под воздействием значительных нагрузок. Это способствовало развитию представлений о строгом порядке атомов в них, который трудно нарушить даже под воздействием внешних сил. От-

сюда следовал вывод о невозможности искажения длин связей, валентных углов и об отсутствии взаимного перемещения атомов.

В то же время существует целый ряд экспериментальных фактов, противоречащих утверждению о неподвижности атомов в кристаллах. В середине 19-го века было обнаружено обратимое выделение солей кальция при обработке образцов почв растворами солей аммония [4]. В 1896 году английский металлург Робертс Остин заметил, что при нагревании до 200 °C плотно прижатых друг к другу брусков золота и свинца через две недели составляющие их атомы проникают друг в пруга с образованием твердого раствора, в котором они статистически замещают друг друга. Фактически это было первым доказательством лиффузии в твердом теле. Незадолго до первой мировой войны было открыто удивительное по тем временам явление. При нагревании типичного кристаллического соединения AgI до температуры около 420 К оно приобретало высокую ионную проводимость, наблюдавшуюся до тех пор только для ионных растворов или расплавов [5]. В некоторых случаях подобные явления удается наблюдать и при комнатной температуре. Так, при обеспечении контакта между кристаллами высоководной вольфрамофосфорной кислоты и ее медной соли уже через несколько часов можно заметить появление голубого окрашивания до того бесцветного кристаллика кислоты [6]. Диффузией катионов и анионов определяется протекание ионного обмена и мембранных процессов [7, 8]. При высоких температурах с заметной скоростью протекают твердофазные реакции даже между весьма устойчивыми, на первый взгляд, оксидными фазами [9], твердофазные процессы в тонких пленках [10] и полупроводниках [11].

Все эти факты, бесспорно, доказывают, что подвижность в твердых телах является вполне реальным явлением. Основная проблема заключается в том, что в большинстве из них диффузионные процессы протекают крайне медленно. Несомненно, Остину, Турбандту и Лоренцу повезло в том, что диффузия в исследованных ими объектах протекала с заметной скоростью уже при сравнительно низких температурах. Таких примеров совсем немного. Однако это ни в коей мере не снижает их значимость. Действительно, хорошо известно, что скорость различного рода сложных процессов определяется наиболее медленной (лимитирующей) стадией. Поэтому диффузия в твердых телах контролирует скорость большого числа важнейших процессов. Например, в результате крайне медленных геохимических процессов меняются состав

и структура земной коры [12]. Существенным образом ускорить ионную и молекулярную подвижность позволяет повышение температуры.

2.1. Общае законы даффузия. Вераополеская термодивамика

Рассмотрим процесс диффузии в общем виде. Выберем некоторую систему, находящуюся в тепловом равновесии и состоящую из двух частей, разделенных непроницаемой перегородкой. Пусть в каждой из них присутствует один и тот же компонент, концентрация которого и химический потенциал различаются и составляют C_1 , μ_1 и C_2 , μ_2 соответственно. Пусть $C_1 > C_2$ и $\mu_1 > \mu_2$ (рис. 2.1). После удаления перегородки из первого отсека во второй устремляется поток вещества. Для конденсированных сред изменение энтальпии в ходе таких процессов очень мало: $dU + pdV \approx 0$. Основной вклад в изменение энергии Гиббас определяется изменением энтропии. Ее изменение за счет протекания диффузионных процессов составит:

$$dS = (dU + pdV)/T + (\mu_1 - \mu_2)dN/T \approx (\mu_1 - \mu_2)dN/T,$$
 (2.1)

где dN — число частиц данного компонента, перешедших из первой камеры во вторую.

Из уравнения (2.1) можно заключить, что движущей силой диффузии является разность (градиент) химического потенциала данного компонента, отнесенная к температуре. В соответствии со вторым законом термодинамики изменение энтропии для такой системы, которую можно считать изолированной, должно быть положительным. В состоянии равновесия химические потенциалы данного компонента в обеих частях должны выравняться. Поэтому диффузия должна протекать из области с высокой концентрацией частиц в сторону ее понижения. Важно подчеркнуть, что в общем случае в условиях рав-

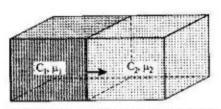


Рис.2.1. Схема диффузии в системе с разной концентрацией вещества

новесия должны выравниваться именно химические потенциалы. Так, концентрация бария в его сульфате намного больше, чем в находящемся в равновесии с ним водном растворе.

В соответствии с эмпирически выведенными общими принципами линейной неравновесной термодинамики [13, 14] вблизи положения равновесия поток прямо пропорционален вызывающей его силе:

$$J_k = \sum_i L_{ik} X_i, \tag{2.2}$$

гле X_i — обобщенная сила; L_{ik} — феноменологические коэффициенты.

В общем случае диффузионный поток может быть связан с различными факторами, такими как градиенты давления и температур, граменты химических потенциалов других компонентов. Каждый из них может оказывать определенное влияние на поток данного компонента (в общем случае $L_{ik} \neq 0$). Однако, если вкладом всех остальных факторов пренебречь, то поток компонента k, вызываемый диффузией, при наличии лишь градиента химического потенциала этого компонента $(\partial \mu_k / \partial x)$ можно выразить в виде:

$$J_{k} = -L_{kk} / T (\partial \mu_{k} / \partial x). \tag{2.3}$$

Химический потенциал связан с активностью компонента соотношением:

$$\mu_k = \mu_k^\circ + RT \ln a_k. \tag{2.4}$$

Для разбавленных растворов

$$\mu_{k} = \approx \mu_{k}^{\circ} + RT \ln C_{k}. \tag{2.5}$$

Подстановкой этого соотношения в (2.3) с учетом того, что градиент химического потенциала, а следовательно, и концентрации — величны малые, получаем:

$$\mathbf{J}_{\mathbf{k}} = -L_{kk}R\left(\partial \ln C_{k}/\partial x\right) = -L_{kk}R/C_{k}\left(\partial C_{k}/\partial x\right). \tag{2.6}$$

Полученное соотношение показывает, что вблизи положения равновсия, то есть при малом градиенте концентрации, диффузионный поток некоторого компонента пропорционален градиенту его концентрации. Эта закономерность, эмпирически найденная в середине 19-го вска, получила название первого закона Фика. Коэффициент пропорциональности между величинами потока и градиентом концентрации был назван коэффициентом диффузии (D_k) :

$$J_k = -D_k \left(\partial C_k / \partial x \right). \tag{2.7}$$

Из сопоставления уравнений (2.6) и (2.7) можно убедиться, что феноменологический коэффициент связан с коэффициентом диффузии простым соотношением:

$$L_{kk} = -D_k C_k / R. \tag{2.8}$$

В общем случае диффузия может протекать под воздействием градиента не только химического, но и электрического потенциала или разницы давлений. Если система является многокомпонентной, то диффузия различных веществ и ионов протекает одновременно и оказывается взаимосвязанной. Таким образом, поток компонента к может быть представлен в виде:

$$J_k = -\sum_i L_{ik} \left(\partial \mu_k / \partial x \right) / T, \tag{2.9}$$

где суммирование проводится по всем компонентам (i) данной системы. При этом в соответствии с принципом взаимности Онзагера [13] должно соблюдаться соотношение:

$$L_{ik} = L_{ki}. \tag{2.10}$$

Можно показать [13], что для двухкомпонентной системы величина феноменологического коэффициента связана с коэффициентом диффузии. Примеры таких соотношений приведены в [13, 15].

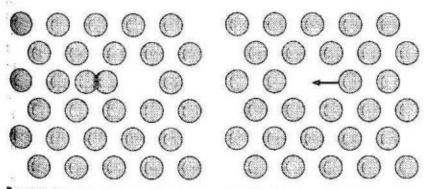
2.2. Мехапизмы диффузии в твордых топах

При выводе уравнений переноса с использованием термодинамики неравновесных процессов система рассматривалась как некоторая абстракция, "черный ящик", никакая информация о термодинамических, структурных и кинетических параметрах которого изначально не известна. Это позволяет получить общие универсальные соотношения для явлений переноса, но не дает их взаимосвязи со свойствами конкретных составляющих его частиц и компонентов. Для выявления этих корреляций необходимо рассмотреть явление диффузии на микроуровне, включающем в себя механизмы переноса конкретных молекул, атомов или ионов.

Попытка поменять положениями два соседних атома в идеальной плотноупакованной структуре или переместить их друг относительно пруга некоторым иным способом привела бы к значительным затратам энергии, связанным с промежуточным нахождением двух атомов в одном узле кристаллической решетки (рис. 2.2). Легко убедиться, что протекание такого процесса маловероятно. Однако ситуация кардинально меняется при возможности образования структурных дефектов различного рода. Собственно сам по себе процесс образования дефектов уже связан с проявлением подвижности в кристалле. Для образования дефекта Шоттки, например, необходимо, чтобы частица (атом, ион или молекула) покинула регулярный узел и вышла на поверхность. При этом для частип, находящихся в ее ближайшем окружении, появляется возможность перемещения в возникающую вакантную позицию (рис. 2.3). Далее во вновь образовавшуюся вакансию может переместиться любая из окружающих ее частиц, оставляя на своем месте новую вакансию и так далее. Такой процесс носит название диффузии по вакансионному механизму и протекает существенно легче, чем обмен местами пары атомов.

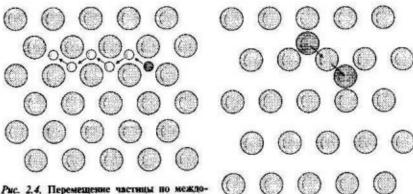
При междоузельном механизме атомы получают возможность, единожды сместившись из регулярного узла в междоузлие в силу тех или иных причин, и далее последовательно перемещаться по цепочке подобных позиций (рис. 2.4).

Перемещение частиц по любому из этих двух механизмов в конечном итоге приводит к переносу вещества, имеющему, однако, разные формы. Если уподобить перемещение частицы по междоузлиям паде-



Рас. 2.2. Схема активированного состоя- Рис. 2.3. Перемещение атомов по ваканвка при обмене атомов местами

сионному механизму



Рыс. 2.4. Перемещение частицы по междоузлиям. Для наглядности этомы, перешедшие в междоузане и последующие позиции, в которые они перемещаются, обозначены Рис. 2.5. Перемещение частицы по эстадругой штриховкой и размером

фетному механизму

нию капли воды в переворачиваемом почти опустошенном сосуде (хотя в реальных системах междоузлия перемещаются в столь же плотном окружении), то диффузия по вакансиям представляет собой перемещение пузырька воздуха в сосуде, заполненном до краев. Произведенный эффект в любом случае сводится к перемещению некоторого объема жидкости вниз, однако эти процессы происходят с разной скоростью в связи с различной вязкостью среды, в которой осуществляется перемещение.

Подагают, что в некоторых соединениях реализуется не прямое перемещение частин между дефектами различного типа, а вытеснение

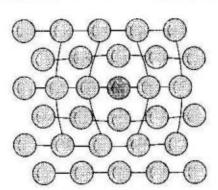


Рис. 2.6. Схема крауднонного искажения в одноатомном кристалле

междоузельным атомом или ионом другого из ближайшего регулярного узла. При этом входящий в узел атом выталкивает прежде находившийся там в следующее междоузие, как бы передавая ему эстафету перемещения (рис. 2.5). Этот механизм движения получил название эстафетного. Такими явлениями сопровождается, в частности, перенос катиона в некоторых соединениях серебра [16].

-- Для одноатомных кристаллов внедрение одного из атомов в межвоузлие, как было показано ранее, может приводить к искажениям структуры, простирающимся на сравнительно большие расстояния ем. раздел 1.2). При этом внедряющийся атом раздвигает соседние, е. в свою очередь, следующие и т. д. При этом заметно смещаться могут до 8 — 10 атомов. Приведенные на рис. 2.6 образования называются краудионами (от слова crowd - толпа). Такой механизм переноса получил название краудионного. Однако реально он отличается от обычного междоузельного механизма переноса лишь тем, что постулируется искажение кристаллической решетки вокруг междоузлия.

2.8. Мипроскомическия теория диффузии

Основные положения статистической теории диффузии были рассмотрены Альбертом Энштейном в 1905 году в статье "О движении взвешенных в жидкости частиц, требуемом молекулярной теорией теплоты" в журнале "Анналы физики" [17]. Рассмотрим с этой точки зрения процесс диффузии в кристалле на примере вакансионного механизма. Элементарным актом этого процесса является прыжок атома из регулярного узла в ближайшее вакантное положение (см. рис. 2.3). При этом вакантной становится позиция, прежде занимаемая этим атомом. Теоретически в нее может переместиться частица из любого соседнего узла, в том числе и только что покинувший эту позицию атом. При дальнейшем продвижении в этом процессе будут принимать участие все новые и новые атомы. Однако результирующий процесс будет сводиться к перемещению одной вакансии. Поэтому диффузию по вакансионному механизму целесообразно рассматривать как миграцию вакансий по узлам решетки. Для ячейки с кубической симметрией прыжок в любом направлении имеет одну и ту же алину (а). При отсутствии каких-либо внешних воздействий диффузия носит случайный хаотический характер. Поэтому суммарное смещение вакансии (Δ) за некоторое время (I) нельзя представить в качестве простого арифметического сложения длин и элементарных прыжков. Статистическое рассмотрение полобного процесса с позиции теории случайных блужданий показывает, что суммарное смещение вакансии можно выразить в виде квадратного корня из суммы квадратов ее смещений в результате отдельных прыжков:

$$\Delta^2 = a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_n^2 = na^2. \tag{2.11}$$

Поскольку для кубической ячейки все шесть направлений эквивалентны, к смещению в некотором определенном направлении (i) можно отнести лишь одну шестую из этой величины:

$$\Delta^2 = na^2/6. {(2.12)}$$

Можно полагать, что за некоторый достаточно большой промежуток времени, намного превыщающий характерное время прыжка, в системе совершается приблизительно одинаковое число прыжков. Поэтому квалрат смещения вакансии в заданном направлении является линейной функцией от времени. Коэффициентом пропорциональности между этими величинами служит коэффициент диффузии:

$$\Delta^2 = Dt. \tag{2.13}$$

Таким образом, для рассмотренного кубического кристалла можно получить следующее соотношение:

$$D = (n/t) a^2/6. (2.14)$$

Поскольку среднестатистическое число прыжков за единицу времени — есть не что иное, как их частота (v), то последнее выражение можно переписать в виде:

$$D = va^2/6. (2.15)$$

Частота прыжков зависит от целого ряда причин. Для того чтобы попасть из одной позиции в другую, частице необходимо пройти через треугольную или прямоугольную грань полиздра, образованного ближай-

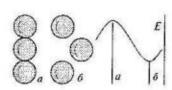


Рис. 2.7. Схема расположення частиц в возбужденном (а) и основном (б) состояниях и энергетический профиль для процесса переноса частицы

шими атомами. Такое наиболее узкое место на пути переноса в англоязычной литературе обычно называется "bottleneck" (горлышко бутылки). В этом положении межатомные расстояния оказываются существенно меньще равновесных (рис. 2.7). При уменьшении межатомного расстояния силы межатомного отталкивания возрастают гораздо быстрее, чем силы притяжения, поэтому энергия системы в этом положении оказывается весьма высокой и, правило, на десятки-сотни кДж/моль превышает энергию основного стояния (рис. 2.7) [18]. Вероятность нахождения частицы в таком возденном, или активированном состоянии при комнатной температукак правило, оказывается в 10¹⁰—10⁶⁰ раз меньше, чем в основном, в исимости от температуры плавления системы. С позиции вероятностю означает, что практически в любой момент времени атом локалими вблизи одного из равновесных положений и перемещение между и можно представить в виде мгновенного прыжка. Именно поэтому то отмечают, что перенос частиц в твердом теле протекает по прыжкому механизму.

Разность энергий этого активированного комплекса и основного сетояния составляет энергию активации данного прыжка (ΔH_j). При том лишь некоторая часть атомов при заданной температуре обладательнергией, необходимой для его осуществления. Доля таких атомов практеризуется распределением Больцмана. Естественно, что частота прыжков вакансии пропорциональна вероятности ее нахождения в блажайшем окружении атома, обладающего достаточной энергией:

$$v = Zv_0 \exp(-\Delta G_j/RT) = Zv_0 \exp(\Delta S_j/R) \exp(-\Delta H_j/RT), \qquad (2.16)$$

где Z — координационное число; \mathbf{v}_0 — предэкспоненциальный множитель, имеющий смысл частоты попыток осуществления прыжка атомом в единицу времени; ΔG_j и ΔS_j — энергия Гиббса и энтропия активации прыжка соответственно.

Можно показать, что v_0 равен частоте собственных колебаний атома в узле элементарной ячейки, имеющей порядок $10^{12} - 10^{13}$ с⁻¹.

Рассмотрение диффузии вакансий оказывается полезным лишь в качестве некоторого промежуточного шага. Поэтому на следующем этапе необходимо перейти к рассмотрению прыжков конкретных атомов или ионов. Их перемещение может произойти только в том случес, если в одном из ближайших узлов находится вакансия. Из этого следует, что вероятность прыжка для атома в n/N раз меньше, чем для вакансии (где n — число вакансий, а N — число атомов в решетке данного соединения). Как следует из материала предыдущей главы, в случее разупорядоченности по Шоттки в кристалле, состоящем из атомов одного сорта, эта величина также зависит от температуры и может быть представлена в виде:

$$n/N = \exp(\Delta S_{III}/R) \exp(-\Delta H_{III}/RT), \qquad (1.15 a)$$

гле ΔS_{III} и ΔH_{III} — энтропия и энтальпия образования вакансии соответственно.

Кроме того, в итоговое выражение необходимо ввести дополнительный корреляционный фактор (f), смысл которого сводится к учету следующего явления. Сразу после прыжка атома из некоторого узда на место вакансии вероятность возвращения его обратно несколько превышает вероятность прыжка на это место другого атома. При этом перемещение атома туда и обратно не вносит никакого вклада в перенос. Таким образом, при f = 0 все прыжки строго скоррелированы и диффузия отсутствует, при f = 1 движение атомов беспорядочно. Величина корреляционного фактора определяется особенностями строения вещества и изменяется с ростом координационного числа. Типичные его значения для диффузии радиоактивного индикатора по вакансиям составляют: 0,5 для решетки алмаза, 0,653 для примитивной кубической решетки, 0,721 для объемноцентрированной кубической решетки и 0,78 для кубической и гексагональной плотной шаровой упаковки [19]. При диффузии примесных атомов или при диффузии в сильно разупорядоченной системе f может стремиться к нулю.

Таким образом, полное выражение для коэффициента диффузии можно представить в виде:

$$D = f Z a^2 v_0 \exp[(\Delta S_{III} + \Delta S_j)/R] \exp[-(\Delta H_j + \Delta H_{III})/RT]. \quad (2.17)$$

В ионном кристалле состава $A_K X_L$ одновременно образуется M = L + K дефектов, и выражение для коэффициента диффузии выглядит несколько иначе:

$$D = f Z a^2 v_0 \exp[(\Delta S_{III}/M + \Delta S_j)/R] \exp[-(\Delta H_{III}/M + \Delta H_j)/RT]. (2.18)$$

Полученное выражение выглядит достаточно громоздким, и коэффициент диффузии в нем является функцией целого ряда величин, определить значения которых зачастую существенно сложнее, чем найти сам коэффициент диффузии. Поэтому на практике чаще всего пользуются упрощенной формой представления этого соотношения:

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT), \tag{2.19}$$

где $E_a = \Delta H_{III}/M + \Delta H_j$ — энергия активации диффузии, а $D_0 = 1/6 \, f \, Z \, a^2 \, v_0 \times \exp \left[(\Delta S_{III}/M + \Delta S_j)/R \right]$ — предэкспоненциальный множитель.

нля диффузии атомов или ионов по междоузлиям также необхое, чтобы рассматриваемая частица перешла из регулярного узла в торузлие. Лишь после этого становится возможным ее перемещеиз одного междоузлия в другое. Вероятность первого события сопорциональна концентрации междоузельных атомов и может быть ожисана уравнением, подобным (1.15). Для второго же можно испольфать соотношение (2.17). Таким образом, итоговые уравнения для •молиффузии по междоузлиям и вакансиям должны быть строго экмалентными. Однако у процесса диффузии по междоузлиям есть особенности, заключающиеся в том, что единожды попав в межполие, данный атом может длительное время перемещаться в кристале, не попадая в узлы. Переход его в оседлое положение может воизойти при столкновении с вакансиями (концентрация которых вично низка) либо в результате эстафетной передачи своего движе-🙀 другому атому, находившемуся до тех пор в междоузлии. Другой можностью является выход междоузлия на поверхность.

2.4. Направленная диффузия

Пусть в силу некоторых причин в кристалле с кубической симметрый создается градиент концентрации, например удалена часть атоыз в одной (1) из соседних плоскостей площадью А, отстоящих одна

при этом, как оговорено ранее, частота обмена местами некоторой вакансии с пробым из окружающих ее атомов одинакова и равна v. Поток вакансий из одной плоскости в другую пропорционален разности в них числа вакансий (пу и п₂). При этом поток вакансий от плоскости 1 к плоскости 2 составит:

$$J = -v (n_1 - n_2)/6.$$
(2.20)

Энак минус обозначает, что концентрация вакансий возрастает в той поскости, где их меньше. На каждую

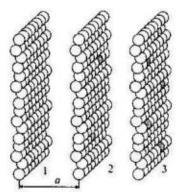


Рис. 2.8. Схема диффузии атомов между плоскостями (для наглядности следующие за вакансиями в том же ряду атомы закрашены серым пветом)

из выделенных плоскостей в кристалле приходится слой объем Aa. Число вакансий в каждом из слоев можно выразить через их объемную концентрацию (c) в рассматриваемых слоях: $n_1 = c_1 Aa$ и $n_2 = c_2 Aa$. Подставляя эти величины в (2.19) и учитывая, что градиент концентраций вакансий $\partial c/\partial x = (c_1 - c_2)/a$, получаем

$$J = -v(c_1 A a - c_2 A a)/6 = -(v A a^2/6) \partial c/\partial x.$$
 (2.21)

Таким образом, поток вакансий через единичную поверхность может быть представлен в виде:

$$J = J/A = -(va^2/6)\partial c/\partial x = -D\partial c/\partial x. \tag{2.22}$$

Поскольку градиент концентрации вакансий равен градиенту концентрации частиц (атомов или ионов) с обратным знаком, то результирующее выражение пригодно и для описания их потока. Это соотношение эквивалентно выведенному ранее с помощью неравновесной термодинамики первому закону Фика (2.7).

Рассмотренный процесс должен приводить к обогащению вакансиями плоскости 2. В свою очередь, при наличии непрерывного градиента концентраций она будет передавать часть вакансий следующей плоскости 3 и т. д. Важно заметить, что если градиент концентраций в кристалле строго одинаков, то число вакансий, оседающих в плоскости 2, будет равно нулю, так как поток их от плоскости 1 к 2 будет равен потоку от плоскости 2 к 3 (см. уравнение (2.22)). Это эквивалентно условию стационарности потока. С другой стороны, если концентрация вакансий меняется нелинейно, то изменение градиента концентрации можно выразить через вторую производную, и поток вакансий от плоскости 2 к 3 можно представить в виде:

$$J = -D[\partial c/\partial x + (\partial^2 c/\partial x^2)a]. \tag{2.23}$$

Концентрацию вакансий или частиц, оседающих в плоскости 2 в единицу, можно найти как:

$$\frac{\partial c_S}{\partial t} = J_{23} - J_{12} = -D[\partial c/\partial x + (\partial^2 c/\partial x^2)a - \partial c/\partial x] =$$

$$= -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2 a}$$
(2.24)

или в общем случае для слоя толщиной дх:

 $\int d\mathbf{r} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r} = -D \, \partial^2 \mathbf{c} / \partial \mathbf{x}^2 \, d\mathbf{x}. \tag{2.25}$

э. Для объемной концентрации

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c} / \partial t = -D \, \partial^2 c / \partial x^2. \tag{2.26}$$

Соотношение (2.26) называется вторым законом Фика и описывает язменение концентрации вакансий в некотором выбранном объеме во времени. Оно используется для описания нестационарных потоков. Заметим, что второй закон Фика является следствием закона сохранения вещества и может быть получен из закона сохранения в форме уравнения непрерывности.

При выводе соотношений (2.21) и (2.25) коэффициент диффузии был принят одинаковым в направлении всех кристаллографических осей, что типично для кубической симметрии кристаллов. Однако для всех кристаллов, сингония которых ниже кубической, он характеризуста существенной анизотропией. Очевидно, что коэффициент диффузии будет зависеть от размера грани координационного полиэдра, которую необходимо преодолеть атому или иону (энергии активации), и длины элементарного скачка. Кроме того, частоты колебаний атомов в различных направлениях также могут отличаться друг от друга. Чаще всего в анизотропных кристаллах можно выделить одно или два (в зависимости от симметрии и особенностей строения) направления, в которых диффузия протекает с наименьшей энергией активации. Тогла, например, можно полагать $D_x >> D_y$, D_z (или D_y , $D_x >> D_z$). Диффузию в таких кристаллах можно рассматривать как одно- или двумерную.

Из уравнения Онзагера (2.2) следует, что градиент химического потенциала (концентрации) может являться не единственной из движущих сил, вызывающих протекание диффузионных процессов. В качестве таковых могут выступать и другие внешние воздействия, простейшими из которых являются механическое напряжение или градиент температур. Так, на участках с разной температурой достигается различная концентрация дефектов, меняется частота прыжков атомов. Более горячая часть кристалла будет обогащаться дефектами, создавая условия для их перемещения в холодную. Аналогичным образом направленное перемещение дефектов может протекать при воздействии на отдельные участки кристалла некоторого химического агента, природящем к возникновению разности в них химического потенциала. Сходного эффекта для ионных кристаллов можно добиться за счет воздействия разности электрического потенциала. В любом случае подобное перемещение сопровождается и изменением химического потенциала ионов. В соответствии с этим последние два воздействия иногда объединяют под названием электрохимического потенциала. Процессы ионного переноса в кристаллах будут более подробно рассмотрены в гл. 5.

Полученные выше соотношения являются уравнениями в частных производных и поэтому существенным образом зависят от начальных и граничных условий. Кроме того, решение этих уравнений будет совершенно разным для тел различной геометрической формы, составных тел и т. д. Совокупность этих решений можно найти в различных монографиях и справочных изданиях [20 — 22]. Название справочника [16] не должно удивлять, поскольку уравнения диффузии и теплопроводности математически совершенно эквивалентны, если заменить концентрацию на температуру и коэффициент диффузии на коэффициент теплопроводности.

Ниже приведено несколько примеров наиболее часто встречающихся решений уравнения одномерной диффузии (2.26). Предварим их простейшей классификацией решений в зависимости от геометрии тела, в котором происходит диффузия, и источника (диффундирующего вещества). Разделим тела на два типа: "бесконечные" (полубесконечные) и образцы конечных размеров (пластины). В первом случае размер образца много больше пути диффузии, диффундирующая частица не имеет возможности за время диффузионного эксперимента дойти до края образца. Во втором — путь диффузии сравним или больше размера образца, т. е. за время диффузионного эксперимента частица может пройти через образец насквозь. Поскольку диффузионный путь в твердых телах мал (оценки показывают, что при 0,7 температуры плавления путь диффузии за 100 ч в большинстве твердых тел составляет около 10 мкм), "бесконечный" образец может быть в действительности очень тонким.

Три наиболее часто встречающихся (соответствующие наиболее часто встречающимся условиям диффузионного эксперимента) решения следующие.

Очень тонкий слой диффундирующего вещества (т. е. мгновенный или исчерпываемый источник) на поверхности полубесконечного образца или между двух полубесконечных образцов, составляющих

сонечный образец (сэндвич). Начальное условие $c(x, 0) = q \delta(x)$, количество нанесенного вещества, а $\delta(x)$ — дельта-функция, обощая следующими свойствами: она равна нулю во всех точках, $\mathbf{e}(x) = 0$, а $\delta(x) dx = 1$.

раничное условие $c(\pm \infty, t) = 0$, т. е. вещество никогда не доходит до образца. Решение для полубесконечного образца имеет вид:

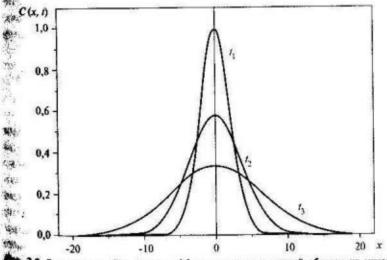
$$G(x, t) = [q/(\pi Dt)^{0.5}] \exp(-x^2/4Dt).$$
 (2.27)

для бесконечного образца

$$\ddot{C}(x, t) = [q/2(\pi Dt)^{0.5}] \exp(-x^2/4Dt).$$
 (2.28)

Это — так называемое *гауссово* решение, оно имеет форму колоко **трис.** 2.9). С течением времени максимальная концентрация (в **тке** x = 0) уменьшается как $t^{-1/2}$, крылья колоколообразной кривой **тимваются**, а площадь остается постоянной и численно равной **то** оначально нанесенному количеству вещества.

Постоянный источник на поверхности (полубесконечный образец).
 источник может быть создан различными способами, но наиболее



2.9. Зависимость C(x, t) для диффузии в неограниченный образец из мгновенного $(t_1 < t_2 < t_3)$

часто используются два из них. Первый, когда на поверхность образца наносят толстый слой диффундирующего вещества, так что оно остается на поверхности после диффузионного эксперимента, а в образец уходит лишь малая его часть. Второй, когда конщентрация диффундирующего вещества на поверхности образца восстанавливается по мере ухода его внутрь образца и поддерживается, например, за счет химической реакции. Так, углерод может диффундировать в железо, но его концентрация на поверхности поддерживается за счет химической реакции разложения метана в газовой фазе (СН₄ = C + 2H₂), равновесие которой смещается вправо, что приводит к конденсации углерода на поверхность образца.

Начальное условие: $c(x, 0) = c_0$. Граничные условия: $c(0, t) = c_S$, $c(\infty, t) = 0$. При $c_S > c_0$ решение выражается через функцию ошибок:

$$C(x, t) = c_s + (c_0 - c_S) \operatorname{erf} [x/2(Dt)^{0.5}],$$
 (2.29)

где функция ошибок erf $z=(2/\pi^{0.5})\int_{0}^{5} \exp(-\alpha^2)d\alpha$ является несобственным интегралом от верхнего предела. Если z стремится к нулю, то erf z также стремится к нулю. Если z стремится к бесконечности, то erf z стремится к 1. Графическое отображение такого решения приведено на рис. 2.10.

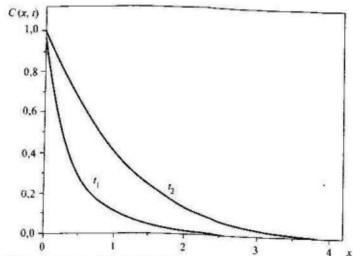


Рис. 2.10. Зависимость $C(x,\ t)$ для диффузии в полуограниченный образец с постоянной концентрацией диффундирующего вещества $(c_S=1)$ на поверхности $(t_I < t_2)$

В отличие от предыдущего случая концентрация на поверхности ностоянна, а плошадь под кривой, имеющая смысл количества вещества, перешелшего с поверхности внутрь образца, растет со временем:

$$q = 2(c_0 - c_S) (Dt)^{0.5} / \pi^{0.5}, \tag{2.30}$$

где q рассчитано на единицу поверхности образца.

3. Случай пластины, в которую входит вещество из постоянного источника на обеих поверхностях (x=0) и x=l, причем вначале в пластине вещества не было. Иначе говоря, начальное условие c(x,0)=0, а граничные: $c(0,t)=c(l,t)=c_S$.

Решение задачи выражается через бесконечный ряд Фурье и достаточно сложно для использования. Можно, однако, показать, что если $t \ge 0.05 l^2/D$, то с точностью до одной сотой количество вещества, вошедшего за время t внутрь образца через поверхность S, равно:

$$q/c_S IS = 1 - 8 \exp(-\pi^2 Dt/l^2)/\pi^2.$$
 (2.31)

Приведенные, равно как и не приведенные, решения позволяют по экспериментально найденной зависимости c(x, t) определить коэффициент диффузии либо по известному коэффициенту диффузии определить концентрацию диффундирующего вещества в заданной точке, его количество в образце (или ушелшее из образца) после лиффузионного эксперимента.

2.5. Диффузия в материалах, претерпевающих фазовые переходы, и в материалах, содержащих примеси

Из соотношений (2.19) и (2.20) следует, что изменение коэффициента диффузии в координатах $\lg D - 1/T$ должно описываться прямой линией (рис. 2.11, a). При этом тангенс угла наклона оказывается пропорциональным энергии активации диффузии. Однако в реальных кристаллах это далеко не всегда так. Протекание фазовых переходов первого рода при нагревании всегда связано с повышением энтропии. При этом вещество, как правило, переходит в модификацию, обладающую более высокой разупорядоченностью атомов или жонов. В таком случае протекание фазового перехода приводит к скач-кообразному повышению величины коэффициента диффузии и понижению энергии активации диффузии (рис. 2.11, б).

Фазовые переходы второго рода вообще чаще всего сопряжены с приобретением отдельными атомами, ионами или молекулами, входящими в состав соединения, дополнительной степени свободы и переходом из упорядоченного состояния в разупорядоченное (фазовые переходы порядок — беспорядок) [23]. Однако в этом случае переход вещества в новое качество происходит с ростом температуры постепенно, и основные термодинамические функции меняются непрерывно. Разрывы наблюдаются лишь на зависимостях их производных от температуры. В этом случае на графике зависимости проводимости от температуры отсутствуют скачки, но в точке перехода энергия активации диффузии также меняется в сторону понижения (рис. 2.11, в).

В то же время во многих реальных материалах зависимость $\lg D - 1/T$ меняется не вполне обычным образом (рис. 2.11 ϵ , d). На пред-

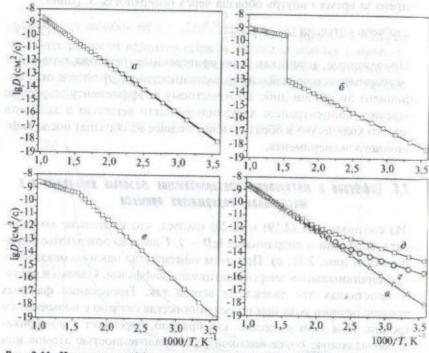


Рис. 2,11. Измененне коэффициента диффузии в кристалле некоторого чистого вещества в отсутствие фазовых переходов (а), в веществах, претерпевающих фазовые переходы первого (б) я второго (в) рода, в материалах с концентрацией дефектов, различающейся в 10 раз (для случая d она в 10 раз выше, чем для z)

ставленных зависимостях также отсутствуют резкие скачки, но при некоторой температуре, вопреки ожиданию, энергия активации диффузии повышается. При этом наличие излома в этой точке оказывается связанным отнюдь не с фазовыми превращениями. До сих пор рассматривались процессы диффузии в беспримесном кристалле, в котором концентрация дефектов в существенной мере зависит от температуры. Предположим теперь, что в исследуемое вещество, например в клорид натрия, вводят некоторую гетеровалентную примесь (CaCl₂), образующую с ним твердый раствор замещения. Этот процесс может быть описан квазихимической реакцией:

$$CaCl_2/NaCl = 2Cl_{Cl} + Ca_{Na}^* + V_{Na}^*$$
 (2.32)

Таким образом, мольная доля катионных вакансий оказывается равной мольной доле введенной примеси ($X_{\rm Ca}$). Так как доля последней обычно очень мала, ее содержание не меняет параметры решетки, локальное окружение дефектов, а следовательно, и частоту переноса вакансий. Однако, заменяя концентрацию вакансий в уравнении (2.18) на $X_{\rm Ca}$, можно получить:

$$D = f Z X_{\text{Ca}} a^2 v_0 \exp(\Delta S_j / R) \exp(-\Delta H_j / R T) / 6.$$
 (2.33)

Введение гетеровалентной примеси приводит к увеличению предэкспоненциального множителя, но существенно (на $\Delta H_{III}/2$) снижает энергию активации диффузии. Поскольку концентрация примеси достаточно мала, при некоторой температуре будет выполняться равенство:

$$\exp(\Delta S_{III}/2R) \exp(-\Delta H_{III}/2RT) = X_{Ca}. \tag{2.34}$$

Выше этой температуры концентрация дефектов будет определяться собственной разупорядоченностью кристаллов:

$$[V'_{Na}][V'_{Cl}] = K_{III} = \exp(\Delta S_{III}/R) \exp(-\Delta H_{III}/RT).$$
 (2.35)

При этом величина коэффициента диффузии снова будет определяться соотношением (2.18).

Введение в тот же кристалл оксида натрия приводит к образованию дефектов в анионной подрешетке:

$$Na_2O/NaCl = 2Na_{Na} + O'_{Cl} + V'_{Cl}$$
 (2.36)

Концентрация вакансий в позициях хлора при низкой температу. ре будет равна мольной доле оксида. Это, в свою очередь, приводит к понижению концентрации катионных вакансий:

$$[V'_{Na}] = K_{III}/[V'_{CI}].$$
 (2.37)

В этом случае величина коэффициента диффузии будет определяться соотношением:

$$D = (1/6) f C a^2 v_0 \exp \left[(\Delta S_{III} + \Delta S_j) / R \right] \times$$

$$\times \exp \left[-(\Delta H_{III} + \Delta H_j) / RT \right] / X_0. \tag{2.38}$$

Энергия активации диффузии при этом возрастет на $\Delta H_{III}/2$.

Величина коэффициента диффузии может также зависеть и от внешних факторов. Так, при выдерживании кристалла AX в парах X_{3} в нем образуются катионные вакансии:

$$X_2 \Leftrightarrow 2X_X + 2V_A' + 2h$$
. (2.39)

Концентрация последних определяется уравнением

$$[V_A'] = (K_{\bar{X}})^{1/4} P_{X_2}^{1/4}, \tag{2.40}$$

где $K_X = \exp(\Delta S_X/R) \exp(-\Delta H_X/RT)$ — константа равновесия квазихимической реакции (2.39); P_{X_2} — давление паров X_2 Величина коэффициента диффузии будет равна:

$$D = f C P_{X_2}^{1/4} a^2 v_0 \exp \left[(\Delta S_X / 4 + \Delta S_j) R \right] \times \exp \left[-(\Delta H_j + \Delta H_X / 4) / RT \right] / 6.$$
 (2.41)

Таким образом, коэффициент "несобственной" диффузии в рассматриваемом случае будет зависеть от давления паров X_2

Из уравнений (2.17), (2.18) следует, что величина предэсклоненциального множителя для собственной диффузии всех веществ имеет близкие значения, чаще всего лежащие в интервале $10^{-1} - 10^{-5}$ см²/с. Поэтому значение коэффициента диффузии в первую очередь определяется энергией ее активации. Из предыдущего раздела следует, что размещение атомов или ионов в междоузлиях является достаточно энергоемким процессом. Поэтому чаше всего диффузия по вакансиям более предпочтительна. Такой механизм реализуется, например, в криеталлах α -железа ($E_a = 260$ кДж/моль [1]) и германия ($E_a = 300$ кДж/моль (241); в кристаллах свинца с легкодеформируемой оболочкой и низкой температурой плавления энергия активации диффузии существенно инже (≈ 100 кДж/моль [24]). С другой стороны, несобственная диффузия по междоузельному механизму лития в серебре, золоте, цинке (E.≈50 кДж/моль [24]) и углерода в железе (E_a ≈103 кДж/моль [1]) осупествляется с меньшими энергетическими затратами [20]. Это обусловлено тем, что малые атомы легче проходят через узкие сечения, разледяющие соседние междоузлия. Поскольку они не склонны к переходу в регулярные узлы, концентрация движущихся частиц равна концентрации примеси и не зависит от температуры. Таким образом, энергия активации диффузии в таких системах, определяемая только энергией активации перескока, существенно ниже, чем для собственной диффузии в тех же веществах.

Лиффузию, при которой концентрация вакансий или междоузлий, обеспечивающих перенос, определяется концентрацией примеси, часто называют несобственной диффузией. Это определение отражает тот факт, что коэффициент диффузии в таких кристаллах выше, а энергия ее активации - ниже, чем в чистом кристалле. Однако это название не всегда является абсолютно строгим. Действительно, скорость диффузии по вакансионному механизму определяется скоростью дрейфа вакансий, которые обмениваются позициями с одним из окружающих их ионов. Поскольку концентрация примеси намного меньше концентрации ионов основного вещества, диффузия происходит практически лишь в результате перемещений доминирующих нонов. Причем энергия активации их перескоков такая же, как и в кристалле-хозяине.

Библиографической спосок

- 1. Adda Y., Philibert J. La diffusion dans les solids. T. 1, 2. Paris: Presses Universitaires de France, 1966.
- Shewmon P. G. Diffusion in solids. N. Y.: McGraw-Hill Book Co. 1964.
- 3. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия. 1966.
- 4. Thompson H. S. // J. Roy. Agr. Soc., Engl. 1850. V. 11. P. 68.

- 5. Tubant C., Lorenz E. // Z. Phys. Chem. 1914, 87, S. 513.
- 6. Ярославцев А. Б., Ярославцева Е. М., Чуваев В. Ф. // Ж. неорган. химии. 1994. Т. 39. С. 951.
- 7. Amphlett C. B. Inorganic Ion Exchangers. Elsevier Publ.Comp. –
 Amsterdam London New York. 1964.
- 8. Ярославцев А. Б., Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. // Успехн химии. 2003. Т. 72. С. 438.
- Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978.
 Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Майера: Пер. с англ. М.: Мир. 1982.
- 11. Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. — Л.: Наука. 1972.
- 12. Урусов В. С., Таусон В. Л., Акимов В. В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС. 1997.
 - 13. Onsager L. // Phys. Rev. 1931. V. 37. P. 405; 1932. V. 38. P. 2265.
- Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. — М.: Мир. 2002
- (D. Kondepudi, I. Prigogine. Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures.: John Willey & Sons. 1999).
- 15. Kirkaldy J. S. // Adv. Mater. Res. 1970. V. 4. P. 55.
- 16. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир. 1969.
- 17. Enstein A. // Ann. D. Phys. 1905. V. 17. P. 5494; 1906. V. 19. P. 371.
- 18. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ. 1948.
- 19. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир. 1971.
 - 20. Barrer R. M. Diffusion in and through Solids. Cambridge press. 1941.
 - Cranc J. Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press. 1976.
- 22. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука. 1964.
- 23. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. 1978.
- 24. Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорыева, Е.З. Мейлихова — М.: Энергоатомиздат. 1991.

Глава З

3.1. Структура границ зерен. Тройные стыки

Помимо точечных дефектов, о которых шла речь в гл. 1, в кристаллах имеются двухмерные дефекты поверхности раздела. Схематически различные типы поверхностей раздела изображены на рис. 3.1: поверхности раздела (границы) между твердым телом и газом (а) или жидкостью (б), обычно именуемые внешними, а также внутренние

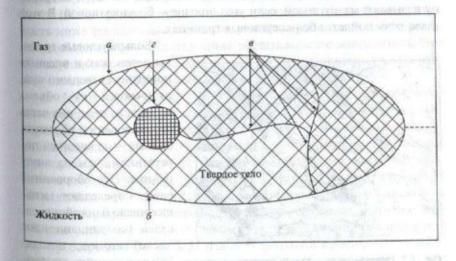


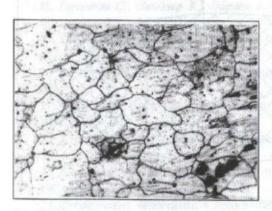
Рис. З.1. Схема различных типов поверхностей раздела в твердых телах

поверхности раздела (межкристаллитные границы): границы зерен (в) и межфазные границы (г) — границы между двумя твердыми фазами, например между твердым раствором углерода в железе и карбидом Fe₃C или твердым раствором алюминия в никеле и интерметаллидом Ni₃AI и т. д.

Внутренние поверхности раздела играют большую роль в перемещении атомов и ионов в твердых телах (см. гл. 4).

В процессе кристаллизации внутри жидкой фазы образуются случайным образом ориентированные кристаллические зародыши. Эти зародыши растут, пока не встречаются с растушими соседями, как правило, другой ориентировки. Граница двух соседних кристаллов образует поверхность, на которой правильное расположение атомов в каждом из соседних кристаллов (зерен) нарушено. Три такие границы показаны на рис. 3.1. Если поверхность твердого тела отполировать и подвергнуть травлению, то границы зерен можно наблюдать с помощью оптического микроскопа (рис. 3.2).

Обычно твердое тело состоит из большого числа зерен со средним размером от 10 до 100 мкм (хотя можно получать структуры с размером зерна от 0,01 до 10^4 мкм), т. е. представляет собой поликристалл. Решетки смежных зерен, как уже было сказано, развернуты на некоторый угол. Если этот угол мал (обычно это менее $10-15^\circ$), то границу называют малоугловой, если угол больше — большеугловой. В этой главе речь пойдет о большеугловых границах.



Рас. 3.2. Границы зерен в кристаллическом твердом теле. Оптическая микрофотография. × 50

Большеугловые границы зерен, как и внешняя поверхность твердого тела, отличаются от объема зерна тем, что в них часть атомных связей оборвана: больше — на внешней поверхности, чем на внутренних. Эти оборванные связи определяют меньшее число ближайших соседей (координационное число) атомов, находящихся в границе, следовательно, большую "рых-

лость" упаковки или меньшую плотность, избыточную энергию и т. д. Границы зерен в кристаллах являются, как правило, "слабыми" местами, разрушение чаще всего происходит по границам зерен. Другие физические и химические свойства также изменяются и существенным образом зависят от структуры границы зерна.

В истории развития представлений о структуре большеугловых грании зерен в кристаллах четко просматриваются два периода. Первый карактерен представлением о большеугловой границе зерен как о бесструктурной аморфной области. Этот взгляд держался более полувека — от теории аморфного слоя (Розенгайн, Билби, Осмонд), переохлажденной жидкости (Ке) до вакансионной модели Джифкинса и елившихся ядер дислокаций в модели Ли [1]. Сюда же следует отнести и островковые модели Мотта [2] и Смолуховского [3]. Несомненное достоинство этих теорий — физическая простота и возможность простых физико-химических оценок свойств границ — энергии, адсорбщи, концентрации вакансий и т. д.

В модели, где границы представляют собой переохлажденную жидкость, энергия границы определяется как теплота плавления при соответствующей температуре плюс две энергии раздела твердое тело жидкость. Для слоя в три атомных диаметра эта энергия оказывается равной 0,5 Дж/м², что представляется разумным. Для нормальных веществ (объем которых при плавлении увеличивается) сохранить жидкость ниже температуры плавления можно, приложив к ней "отрицательное" давление — всесторонние растягивающие напряжения. Это согласуется с представлениями о наличии в поверхностных слоях растягивающих напряжений и "рыхлости" границы зерен.

По Мотту структура большеугловой границы — это островки хорошего сопряжения решеток зерен, которые "плавают" в "море" разориентированного материала. Модель Мотта была создана для описания миграции границ зерен и зернограничного проскальзывания. Кинетика этих процессов определяется плавлением островков хорошего сопряжения на стороне границы, прилегающей к зерну с большей энергией, и кристаллизацией их на противоположной стороне. Такая детализация позволяет сразу найти энергию и энтропию процесса — это соответственно энергия и энтропия плавления, а единственный параметр размер островков. Модель Мотта дает широкий простор для уточнений. Так, Джифкинс [4] представлял разупорядоченную область как концентрированный раствор вакансий в кристалле. В этом случае энергия границы должна определяться энергией избыточных вакансий и упругих деформаций, которые сопровождают островки хорошего сопряжения. Оценки дают для размера островков 5-10 атомов.

По Смолуховскому малоугловые, чисто дислокационные границы плавно переходят в границы большеугловые путем объединения дислокаций, пока вся граница не будет представлять собой область плохого сопряжения. Количественно идеи Смолуховского развил Ли, распространив дислокационную модель границы на большие углы. Ли показал, что, начиная с некоторого угла разориентировки, ядра дислокаций перекрываются и образуют аморфную границу, свойства которой не меняются в широком интервале углов разориентировки. Таким образом, "аморфные" теории рассматривали большеугловую границу как постоянный по свойствам объект.

В 1929 году появилась работа Харгривса и Хилла, предполагавшая наличие у границ зерен структуры, обусловленной ориентацией образующих границу зерен. Однако, в общем, она, скорее, носит характер общефилософских предсказаний, чем количественной физической теории. Авторы этой и подобных теорий не могли даже представить, до какой степени решетка и ориентация зерен определяют свойства границы.

В основе всех современных представлений о структуре границ лежит так называемая модель решеток совпадающих узлов (РСУ), которая восходит к классической работе Кронберга и Уилсона [5]. В этой работе впервые было указано на то, что при определенных (особых или специальных) параметрах разориентировки одного кристалла относительного другого часть узлов кристаллической решетки одного из них может совпадать с положениями узлов кристаллической решетки другого. При этом принимается, что граница, проведенная между такими кристаллами, по плоскости, содержащей совпадающие узлы, будет обладать упорядоченной структурой, период которой отличается от периода решетки составляющих границу кристаллов. Такая граница должна обладать особыми, как мутант, свойствами, резко отличающими ее от границ, не отвечающих специальной ориентации. В дальнейшем все современные способы описания структуры границ раздела были построены на основе этой, сравнительно простой концепции, в продоже выходым том вталий апагови, апаговического пре

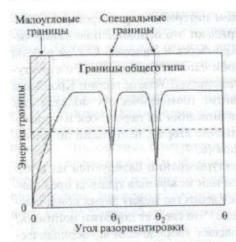
Эксперименты, ныне уже весьма разнообразные и многочисленные, проведенные на одиночных, строго заданных кристаллографичес-

ки границах в достаточно широком интервале параметров разориентировки зерен, прекрасно подтверждают это основное положение чисто геометрической концепции Кронберга и Уилсона. С этой работы начинается второй период в истории наших представлений о структуре внутренних границ раздела в кристаллах. Успехи теории Кронберга и Уилсона вызвали бурное развитие геометрических моделей как структуры границ, так и способов описания их перестроек и процессов с их участием. Поэтому естественно второй, настоящий по времени, период назвать геометрическим [6, 7].

Все современные модели структуры границ базируются на представлении о том, что граница зерен или межфазная граница представляет собой не аморфную прослойку вещества между двумя кристаллами, а "кристаллическое" образование. Что следует под этим понимать? Прежде всего то, что граница обладает упорядоченной, периодической структурой, которая полностью определяется кристаллографическими параметрами образующих ее кристаллов, но ее периодичность и плотность упаковки атомов на границе отличаются от соответствующих характеристик кристаллов, лежащих по обе стороны от границы.

Сложность предсказания свойств границ связана с большим разнообразием их структур. У плоской границы зерна не менее 5 степеней свободы: три задают угол поворота решетки одного зерна относительно другого и две — ориентировку нормали к плоскости границы относительно одной из решеток. Если ось поворота перпендикулярна плоскости границы, то это — граница кручения, а если лежит в плоскости границы, то это — граница наклона. Было предложено несколько способов геометрического описания границ зерен с учетом этих 5 параметров: решетка совпадающих узлов, полная решетка наложений, рещетка зернограничных сдвигов и др. Остановимся более подробно на первом из них.

Пусть бикристалл, содержащий границу зерен, образован двумя кристаллическими решетками L_I и L_2 , развернутыми одна относительно другой на угол θ , а плоскость границы в бикристалле определяется нормалью n. Тогда при определенных значениях угла разворота θ , как уже отмечалось выше, часть узлов решеток L_I и L_2 будет совпадать. Такие углы θ и соответствующие границы зерен называют специальными. Объемную долю совпадающих узлов принято обозначать Σ^{-1} . Чем меньше Σ , тем короче период повторяемости в плоскости границы и, следовательно, выше ее упорядоченность. Разориентировки, отвечаю-



Рис, 3.3. Схематическое изображение зависимости энергви границы от угла разориентировки соседних зерен

щие низким Σ, называют специальными потому, что свойства соответствующих границ сильно отличаются от свойств так называемых границ общего типа с углами разориентировки, далекими от специальных. Специальные границы обладают более низким поверхностным натяжением (рис. 3.3) [20], низкими активационными параметрами (энергия активации, энтропия активации и активационный объем) миграции и высокими активационными параметрами пограничной диффузии [8, 9] (см. также гл. 4).

С геометрических позиций

специальными можно считать границы с как угодно большими (но определенными) значениями Σ . Однако физически специальными можно считать лишь границы, свойства которых реально отличаются от свойств границ общего типа. Очевидно, что при достаточно больших Σ периодичность границы будет уже очень слабо влиять на ее свойства. О разумной величине верхней границы Σ нет единого мнения. По-видимому, она зависит от температуры проводимого эксперимента, характеристик исследуемого вещества и ряда других параметров.

Способ аналитического построения РСУ был предложен Гриммером [10]. Перечень специальных углов разориентировки для кубических решеток с Σ ≤ 50 приведен в табл. 3.1.

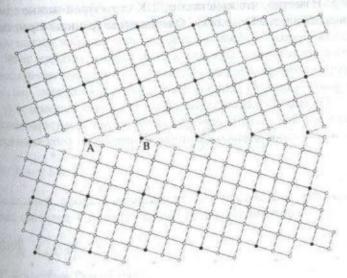
На рис. 3.4 приведена схема 37-градусной (специальной) границы наклона с осью наклона <100> между двумя ГЦК кристаллами. Узлы решетки совпадений выделены черными кружками.

Построение матриц РСУ для ГЦК и ОЦК кристаллов описано в работе [11], для гексагональных кристаллов с рациональным отношением осей c/a — в работе [6], для других решеток — в работах [12 — 15]. В работах [12, 13] дана обобщенная модель РСУ как для грании зерен, так и для межфазных границ, таких как ГЦК — ГПУ в кобальте, между ГПУ титаном и гидридом титана с ГЦК решеткой и др.

таблица 3.1. Специальные углы разориентировки (E < 50) для кубических решеток

	hkl	θο, град.	Σ	hkI	θ_0 , град.	Σ	hki	θ_0 , град.	Σ	hkl	θ_0 , град
	111	60.00	21	211	44,41	33	110	58,99	43	210	27,91
	100	36,86	23	311	40,45	35	211	34,05	43	322	60,77
	111	38,21	25	100	16,26	35	331	43,23	45	311	28,62
	110	38,94	25	331	51,68	37	100	18,92	45	211	36,87
	110	50,47	27	110	31,59	37	310	43,14	45	221	53,13
	100	22,61	27	210	35,43	37	111	50,57	47	331	37,0
3	1111	27,79	29	100	43,60	39	111	32,20	47	320	43,6
5	220	Market Land	29	221	46,40	39	321	30,13	49	111	43,5
7	100	THE STREET	31	111	17,90	41	100	12,68	49	511	43,5
9	110	GET COUNTY	31	320	54,50	41	210	40,89	49	322	49,2
9	111	and the same of	33	110	20,05	41	110	55,88	1	odro	Sept. Sept.
21	111		33	311	33,56	43	111	15,18	NI I	12 9	d necen

Примечание. Во второй колонке указаны индексы миллера оси поворота-



Рас. 3.4. Схематическое взображение специальной границы наклона (36,87°, ГЦК кристаллы). Черными кружками показаны узлы решетки совпадений

С помощью модели РСУ можно классифицировать специальные границы. Уже были названы границы наклона и кручения. Симметричными называются специальные границы, проходящие по плоскости симметрии РСУ. Границы, содержащие кроме совпадающих также несовпадающие узлы решеток соседних зерен, называются несимметричными.

В заключение выделим еще одну модель, описывающую структуру межфазных границ и границ зерен, — модель полиэдров [16, 17]. В рамках этой модели предполагается, что граница построена из многогранников, так называемых полиэдров Бернала, с помощью которых обычно описывают структуру жидкостей. Используя полиэдры определенного типа (их всего восемь), в вершинах которых расположены сферы одинакового радиуса, можно заполнить пространство при любом случайном расположении таких сфер. Все грани полиэдров представляют собой равносторонние треугольники, ребра которых равны удвоенным радиусам сфер, так что сферы касаются друг друга. Такие полиэдры плотно заполняют пространство, и с их помощью можно описать структуру границы, рассматривая полиэдры как ее структурные элементы. Наиболее простыми среди восьми типов полиэдров являются тетраэлр и октаэдр. Известно, что кристалл с ГЦК структурой можно представить в виде их плотной упаковки. Специальные границы зерен состоят

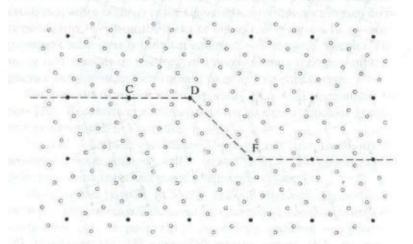


Рис. 3.5. Фасеточная структура асимметричной границы. Каждая фасетка (CD, DE...) характериа для симметричной границы. Симметрия резко меняется при переходе от одной фасетки к другой

из определенным образом чередующихся многогранников нескольких типов. Чем меньше Σ , тем проще структура границы, составленная из многогранников. Так, границу наклона <100> в ГЦК решетке с $\Sigma=5$ составляют чередующиеся четырнадцати- и десятигранники.

Специальные границы могут иметь фасеточное строение, т.е. состоять из плоских участков (фасеток), образующих резкие изломы границы (рис. 3.5).

Различают микрофасетки, видимые с помощью светового микроскопа (размером от 10 мкм до 1 мм), и нанофасетки, размер которых может достигать лишь нескольких сотен нанометров. Для наблюдения последних необходимо использовать электронную, полевую ионную или атомносиловую микроскопию. Фасетирование, связанное с увеличением поверхности, возможно, если энергия границы меняется с изменением ее кристаллографической ориентировки [18, 7].

3.2. Термодинамина границ зерен

Основы термодинамического описания поверхностей раздела были сформулированы Гиббсом в его работе "Влияние поверхностей раздела на равновесие гетерогенных масс" [19]. Согласно Гиббсу, с поверхностью связан избыток (или недостаток) любого экстенсивного свойства. Этот избыток, отнесенный к единице поверхности, называется поверхностным сгущением свойства. Два главных поверхностных сгущения — это поверхностное сгущение энергии (поверхностное натяжение, у) и поверхностное сгушение вещества (адсорбция, Г).

Поверхностным натяжением принято считать работу обратимого изотермического образования единицы поверхности:

$$\delta W = -\gamma \delta A. \tag{3.1}$$

Если этот процесс происходит при постоянных температуре T, объеме системы V и числе частиц всех компонентов n_p , то

$$(\delta W)_{T, V, n_i} = \delta F, \tag{3.2}$$

где F — энергия Гельмгольца.

В общем случае в системе, содержащей поверхность,

$$dF = -SdT - pdV - \sum_{i} \mu_{i} dn_{i} + \gamma dA, \qquad (3.3)$$

гле p — давление; S — энтропия; n_i — число молей i-того компонента; A — поверхность системы.

Интегрируя уравнение (3.3) при постоянных T, V и n_p получим, что поверхностный избыток

$$P^{4} = \gamma A$$
, (3.4)

если, конечно, γ = const вдоль поверхности. Из (3.4) следует, что

$$\gamma = F^A/A \left[\Pi \pi/M^2 \right], \tag{3.5}$$

т. е. поверхностное натяжение равно поверхностному стущению энергии Гельмгольца.

Если определить поверхностное натяжение как работу обратимого изотермического образования единицы поверхности при постоянных T, p и числах молей всех компонентов n_i , то рассуждения, аналогичные предыдущим, покажут, что $\gamma = G^A/A$, т. е. поверхностное натяжение равно поверхностному сгущению энергии Гиббса.

Заметим, что в методе Гиббса избыточный объем поверхности раздела равен нулю, т. е. объем системы складывается из объемов фаз (зерен), а поверхность имеет нулевую толщину. В модели Гуггенгейма [21] этот недостаток устраняется, и поверхность вводится как тонкая однородная пластина, толщина которой δ много меньше размера фаз, которые она разделяет, но все-таки она не равна нулю.

Второе главное поверхностное сгущение — это адсорбция (I), или поверхностное сгущение вещества, которое определяется как поверхностный избыток числа молей i-того сорта (n_i), отнесенный к единице поверхности:

$$\Gamma_i = n_i^A / A \left[\text{МОЛЬ/M}^2 \right]. \tag{3.6}$$

Избытки и сгущения других термодинамических функций можно выразить через γ и Γ .

В методе Гутгенгейма нет поверхностных избытков и сгущений, но появляются объемные характеристики поверхностной фазы, такие как концентрации i-того компонента c_i^A , т. е. число частиц в единице объема или число молей: n_i^A/V^A , и p^A — давление в поверхностной фазе. Связь между поверхностными сгущениями (по Гиббсу) и объемными характеристиками поверхностной фазы дается следующими уравнениями:

$$\Gamma_i = \frac{A}{\delta}(c_i^A - c_i); \tag{3.7}$$

$$a = -\delta(p^A - p)$$
. The continuous states $\delta = (\tau_D \cdot \gamma_D)$ results (3.8)

Заметим еще, что поверхностные сгущения зависят от положения поверхности раздела, которое точно неизвестно и выбор которого достаточно произволен. Чтобы выбрать положение поверхности раздела, нало знать хотя бы один поверхностный избыток или высказать предположение, чему он равен. Что касается адсорбции чистого твердого вещества на собственной поверхности, то естественно предположить, что она равна нулю: $\Gamma_1 = 0$. Для адсорбции растворенного вещества из бинарного твердого раствора, особенно если это — твердый раствор замещения, предполагают, что $\Gamma_1 + \Gamma_2 = 0$, т. е. атомы растворенного вещества замещают атомы растворителя, адсорбируясь на поверхности раздела. В отношении же границ зерен важно подчеркнуть, что поверхностные сгущения в них не зависят от положения границы, так как объемные плотности экстенсивных свойств в соседних зернах одинаковы в состоянии равновесия [8].

Поверхностное натяжение и адсорбция связаны между собой адсорционным уравнением Гиббса:

$$-d\gamma = \frac{S^A}{A}dT + \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \qquad (3.9)$$

где S^4/A — поверхностное сгущение энтропии.

Для бинарной системы при постоянной температуре

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2. \tag{3.10}$$

Наконец, для разбавленного раствора, в котором $\mathrm{d}\mu_{i}=RT\ln c_{i}$, независимо от выбора поверхности раздела [22]

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2}.$$
 (3.11)

Таким образом, примеси, понижающие поверхностное натяжение раствора (dy/dc₂ < 0), положительно адсорбируются и называются поверхностно-активными, а повышающие, — адсорбируются отрицательно, т. е. десорбируются и называются поверхностно-инактивными. Применительно к адсорбции на границах зерен в металлах металловеды обычно пользуются терминами: горофильные и горофобные примеси.

При выводе уравнения (3.11) предполагается, что p = const. B про. тивном случае в уравнении, кроме производной $(d\gamma/dc)_p$, появилась бы производная $(d\gamma/dp)_c$. В однокомпонентных системах, где производная $(d\gamma/dp)_c = 0$, при переменном р должно наблюдаться явление "автоадсорбции". Действительно, если T = const u i = 1, то уравнение (3.9) имеет вид

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 = \Gamma_1 V_1 dp \tag{3.12}$$

NUMBER OF STREET

$$\Gamma_{l} = -\frac{1}{V_{l}} \frac{d\gamma}{dp},\tag{3.13}$$

где V_1 — мольный объем компонента. Очевидно, что автоадсорбция описывает изменение плотности вещества в поверхностной (зернограничной) фазе, которая является более рыхлой, чем объемная.

Изотермы адсорбции и поверхностного натяжения в бинарных системах описывают зависимость обеих величин от объемной концентрации при постоянных T и p.

Наиболее известная изотерма адсорбции была выведена в 1918 году Лангмюром [22] для адсорбции газа на поверхности твердого тела:

$$\Theta = \frac{V}{V_{\text{max}}} = \frac{bp}{1 + bp},\tag{3.14}$$

где V — объем адсорбированного газа; $V_{\rm max}$ — максимально возможная величина адсорбированного объема, соответствующая заполнению монослоя; Θ — доля заполненных мест; b — коэффициент обогащения или равновесный коэффициент адсорбции, имеющий смысл константы адсорбционного равновесия.

Действительно, если компонент i переходит из газа на поверхность, то скорость адсорбции $v_{\rm age}=k_{\rm lp}(1-\Theta)$, а скорость десорбции $v_{\rm nec}=k_2\Theta$. Приравнивая обе скорости и обозначая $k_1/k_2=K_{\rm pass}=b$, получим уравнение (3.14). Таким образом, $b=\exp(-G_{\rm a}/RT)=\exp(-H_{\rm a}/RT)$, гле $G_{\rm a}$ и $H_{\rm a}-$ энергия Гиббса и энтальпия адсорбции. Заметим, что при такой записи $H_{\rm a}<0$.

Уравнение (3.14) почти сразу начали применять для описания адсорбщии из растворов, заменяя при этом $\Theta = V/V_{\text{max}}$ на $\Theta = I/I_{\text{max}}$ и

давление p на концентрацию растворенного вещества в объеме (в зерне). По смыслу замены Γ_{\max} — адсорбционная емкость поверхности (границы зерна). Тогда

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}} = \frac{bc}{1 + bc}.$$
(3.15)

При выводе изотермы Лангмюра предполагалось, что все места на поверхности одинаковы, частицы адсорбата не взаимодействуют межлу собой, а общее число мест ограничено: $\Gamma \leq \Gamma_{\max}$. Позднее были выведены изотермы адсорбции для неоднородной поверхности и для взаимодействующих частиц адсорбата. В рамках модели Гуггенгейма из условия равновесия поверхностного и объемного бинарных растворов [23] было получено уравнение:

$$\frac{a_2^{r_1}}{a_1^{r_2}} = b \frac{a_2}{a_1}$$
 (3.16)

где a_i и $a_i^{\rm F3}$ — термодинамические активности i-того компонента раствора в зерне и в границе; $b=\exp[(\gamma_1-\gamma_2)/(\Gamma_{\rm max}RT)]; \gamma_1$ и γ_2 — поверхностные натяжения чистых компонентов.

В предположении, что оба раствора — совершенные, следовательно, $a_i = X_i$ (мольной доле), получим $X_2^{r_3}/X_1^{r_3} = bX_2/X_1$ или, так как $X_1 + X_2 = 1$ и в зерне, и в границе,

$$X_2^n = \frac{bX_2}{1 - X_2 + bX_2}. (3.17)$$

Уравнение (3.17) для разбавленного раствора превращается в (3.15), если $\Theta = X_2^{\text{rs}} - X_2 \approx X_2^{\text{rs}}$, т. е. если b >> 1.

Наиболее принципиальным развитием изотермы Лангмюра был переход к полимолекулярной адсорбции (изотерма БЭТ), в которой может быть $\Gamma > \Gamma_{\rm max}$:

$$\Theta = \frac{V}{V_{\text{max}}} = \frac{bp}{(1 - p/p_0)(1 - p/p_0 + bp)}.$$
(3.18)

При $p \to p_0$ — давлению насыщенного пара, $V \to \infty$.

Уравнение (3.19) также было выведено для адсорбции газов. Однако, в отличие от мономолекулярной адсорбции, переход к адсорбции из раствора не кажется таким очевидным. Действительно, если при адсорбции газа на поверхности твердого тела $V \to \infty$ означает конденсацию, то, что означает $\Gamma \to \infty$ при адсорбции из твердого раствора в границу зерна при $c \to c_0$ (растворимости), — отнюдь неясно. По-видимому, следует иметь в виду возможность роста фазы из зародыща, образующегося в границе зерна. В этом случае можно представить, что $\Gamma > \Gamma_{\max}$, и общее число "адсорбированных" (или образовавших в границе фазу, подобную объемной [25]) атомов превышает число их в одном монослое и может достигнуть нескольких монослоев. Однако при этом возникает вопрос о распределении атомов растворенного вещества в этих монослоях и атомных конфигурациях, которые они образуют.

Учет того обстоятельства, что в границе зерна не все места (узлы, междоузлия) доступны для адсорбции, привел к выводу о том, что в уравнении (3.17) не хватает множителя X_0^{T3} — максимально доступной доли мест в границе зерна [26, 27]. С этим множителем уравнение (3.17) имеет вид:

$$\frac{X_2^{rs}}{X_0^{rs}} = \frac{bX_2}{1 - X_2 + bX_2} \tag{3.19}$$

или для разбавленного раствора в зерне

$$\frac{X_2^{rs}}{X_0^{rs}} = \frac{bX_2}{1 + bX_2} {3.20}$$

Ниже будет приведен вывод уравнения (3.20) по [26].

Аналогом изотермы Лангмюра для концентрационной зависимости поверхностного натяжения в разбавленном растворе является изотерма Шишковского:

$$\gamma = \gamma_1 - I_{\text{max}} RT \ln(1 + bc), \tag{3.21}$$

где γ — поверхностное натяжение раствора с концентрацией растворенного вещества, равной c; γ_1 — поверхностное натяжение чистого растворителя; остальные величины имеют тот же смысл, что и раньше.

аналогом изотермы (3.17) является изотерма Жуховицкого [23]:

$$\gamma = \gamma_1 - I_{\text{max}} RT \ln(1 - X_2 + bX_2).$$
 (3.22)

3.3. Статистическая теория адсорбциии в границах зерен

Последовательный статистический анализ изотерм адсорбции по границам зерен дан в работе [28].

Рассмотрим равновесие в системе объемный раствор — поверхностный раствор (внутренняя поверхность; конкретно — граница зерен). Ограничимся бинарными растворами.

Применим статистическую схему расчета энергии Гиббса G, использующую каноническое распределение Гиббса:

$$G = -kT \ln Z. \tag{3.23}$$

Так как Z (системы) = Z (объемного раствора) · Z (поверхностного раствора), то

$$Z = WZ_1^{n_1} Z_2^{n_2} W_x (Z_x')^{n_x'} (Z_x'')^{n_x'} \exp(-n_x' U_1 / kT) \exp(-n_x'' U_2 / kT).$$
 (3.24)

Здесь Z — статистическая сумма состояний системы; Z_1 и Z_2 — статистические суммы для одного атома первого и второго компонентов объемного раствора; Z_x' и Z_x'' — то же для поверхностного раствора; n_1 и n_2 , n_x' и n_x'' — число атомов первого и второго сорта соответственно в объемном и поверхностном расторах; W и W_x — соответствующие перестановочные (конфигурационные) вероятности; U_1 и U_2 — теплоты переноса атомов первого и второго сорта из объемного раствора в поверхностный.

Равновесному распределению атомов растворенного вещества между объемным и поверхностным растворами соответствует минимум энергии Гиббса системы, т. е. равенство нулю соответствующей частной производной или равенство химических потенциалов атомов второго компонента в обоих растворах. Этот минимум находят при условии постоянства числа атомов первого сорта ("растворителя") или числа мест.

Из изложенного выше следует, что при статистическом выводе изотерм адсорбции теоретику предоставляется довольно большая свобода выбора.

Во-первых, она связана с выбором постоянных величин при определении химического потенциала. Обсудим возможные альтернативы более подробно.

Пусть g_1 и g_2 — число мест для атомов первого и второго сорта в объемном растворе. Если атомы образуют неупорядоченный твердый раствор замещения, то g_1 и g_2 неотличимы; в таком растворе общее число мест $g=g_1+g_2$, именно оно фигурирует в статистических расчетах для атомов как первого, так и второго сорта. Однако, если атомы образуют твердый раствор внедрения (или упорядоченный твердый раствор замещения), то g_1 и g_2 входят раздельно. Оговорим сразу, что мы не будем рассматривать упорядоченные твердые растворы замещения.

Пусть g_X' и g_X'' — число мест для атомов первого и второго сорта в поверхностном растворе. По-прежнему для неупорядоченных твердых растворов замещения в расчетах фигурирует только $g_X = g_X' + g_X''$.

Примем как первый постулат, что число мест в поверхностном растворе всегда постоянно, т. е. $g_X' + g_X'' = \text{const.}$

Заметим, что для объемного раствора это не обязательно. Например, если в зерне (объеме) компоненты образуют раствор замещения, а в границе зерна (поверхностном растворе) — раствор внедрения, то возможен нескомпенсированный переход атомов примеси из зерна в границу. Тогда в объемном растворе должны появиться пустые узлы. Примем, однако, как второй постулат, что в объеме имеется равновесная концентрация вакансий, тогда лишние узлы исчезнут и g ≠ const.

Если пренебречь испарением и другими эффектами, приводящими к несохранению вещества в растворе, то можно принять как третий постулат, что всегда соблюдаются условия:

$$n_1 + n_X' = \text{const};$$
 (3.25)

$$n_2 + n_X'' = \text{const.}$$
 (3.26)

С учетом принятых постулатов данная ситуация целиком определяется аттестацией объемного и поверхностного растворов: замещения или внедрения.

Если в зерне и в границе возникают неупорядоченные твердые растворы замещения, то справедливы условия: $n_1 + n_2 = n = \text{const } \mathbb{R}$ $n_X' + n_X'' = n_X = \text{const}$, т. е. нескомпенсированного перехода из объем-

ного раствора в поверхностный нет (если атомы примеси переходят в границу, то на их место в зерно приходят атомы растворителя).

Отметим также, что в этом случае $g=n_1+n_2+n_B$, где n_B — коншентрация вакансий. Подчеркнем, что нет условий $n_1=$ const или $n_X'=$ const, обычно принимаемых при определении химического потенциала в растворах.

Если и в границе, и в объеме возникает твердый раствор замещения, а поверхностный раствор является твердым раствором внедрения, то возможен, как отмечалось выше, нескомпенсированный переход атомов примеси и справедливы условия: $n_1 = \text{const}$ и $n_X' = \text{const}$, т. е. атомы первого сорта занимают все узлы соответствующих решеток и могут только меняться местами между собой.

Наконец, если оба раствора представляют собой растворы внедрения, то постоянным является только число мест: g_1, g_2, g_X, g_X'

Таким образом, можно рассмотреть следующие четыре ситуации. 1. Как объемный, так и поверхностный растворы являются неупорядоченными твердыми растворами замещения: g = const. $g_\chi = \text{const.}$ Кроме того, $n_1 + n_2 = n = \text{const.}$ и $n_\chi' + n_\chi'' = n_\chi = \text{const.}$

2. В зерне — твердый раствор замещения, в границе - внедрения: $n_1 = \text{const}, \ n_X' = \text{const}.$ Кроме того, $g_X' = \text{const}, \ g_X'' = \text{const}.$

3. Оба раствора являются твердыми растворами внедрения: $g_1 = \text{const}, g_2 = \text{const}, g_X' = \text{const}.$

 В зерне примесь образует твердый раствор внедрения, а в границе – замещения.

Ограничимся рассмотрением, как наиболее вероятных, первых двух ситуаций, но даже при таком ограничении разнообразие возможностей намного превосходит то, которое возникает при адсорбции на поверхности раздела твердое тело — газ.

Вернемся к обсуждаемому вопросу о вариациях статистических моделей, используемых при выводе изотерм адсорбции.

Свобода выбора связана также с перестановочной вероятностью. В принципе для каждой из рассматриваемых подсистем (объемный раствор, поверхностный раствор) возможны три ситуации. Первая, когла число частиц примеси намного меньше числа мест, т. е. n << g, следовательно, либо $C = n_2/g << 1$ (объемный раствор разбавленный), либо $\theta = n_X/g_X << 1$ (поверхностный раствор разбавленный). Тогда перестановочную вероятность можно записать по аналогии с тем, как ее записывают в распределении Больцмана:

$$W = g^n/n!$$
. (3.27)

Для раствора произвольной концентрации возможны еще два варианта. Второй, когда в каждое место в объемном и поверхностном растворах может попасть не более чем одна частица второго сорта $(n \le g)$ — это аналог распределения Ферми — Дирака; в этом случае $C, \theta \le 1$ и

$$W = g!/n!(g-n)!$$
 (3.28)

Наконец, третий вариант, когда в каждое место может попасть неограниченное число частиц; это аналог распределения Бозе — Эйнштейна:

$$W = (g + n)/g!n!. (3.29)$$

Поскольку все три варианта могут в принципе существовать как для объемного, так и для поверхностного растворов, разнообразие ситуаций намного больше, чем при адсорбции на поверхности раздела твердое тело — газ даже при ограничении числа адсорбционных мест $(g=\mathrm{const})$, без учета неоднородности поверхности $(H_2=\mathrm{const})$ и вза-имодействия атомов примеси между собой.

Перестановочная вероятность учитывает общее число состояний в данной фазе (объемный раствор, поверхностный раствор). Если в фазе имеются различные типы мест, кроме различных сортов атомов (ситуация — типичная для упорядоченных растворов), то это необходимо учитывать дополнительно. Например, при наличии различимых мест типа α и β следует вводить число атомов первого сорта на местах сорта $\alpha - n_1^{\alpha}$ и т. д. и писать перестановочную вероятность в виде

$$\frac{(n_1^{\alpha} + n_2^{\alpha})!}{n_1^{\alpha}! n_2^{\alpha}!} \frac{(n_1^{\beta} + n_2^{\beta})!}{n_1^{\beta}! n_2^{\beta}!}$$
(3.30)

вместо $(n_1 + n_2)!/n_1!n_2!$

В качестве примера выведем изотерму адсорбщии для случая, когда оба раствора являются разбавленными неупорядоченными твердыми растворами замещения. Примем, что $H_1=0$, а $H_2=H_a$. Тогда H_a равняется энергии адсорбции и

$$Z = \frac{g^{n_2}}{n_2!} (Z_1)^{n_1} (Z_2)^{n_2} \frac{g_X^{n_X''}}{n_X''!} (Z_X'')^{n_X''} (Z_X''')^{n_X''} \exp\left(\frac{n_X'' H_a}{kT}\right).$$
 (3.31)

Поскольку $n_2+n_2''={\rm const},\ n_1+n_X'={\rm const}\ {\rm u}\ n_1+n_2=n={\rm const},$ по $\partial/\partial n_2=-\partial/\partial n_X''=-\partial/\partial n_1=\partial/\partial n_X'$. С учетом формулы Стирлинга $(\partial \ln Z/\partial n_2)_{g,g_Y={\rm const}}={\rm ln}g-{\rm ln}n_2-{\rm ln}Z_1+{\rm ln}Z_2-{\rm ln}g_x+{\rm ln}n_1''+{\rm ln}Z_X'-{\rm ln}Z_X''-H_1/kT=0.$ Введем $C=n_2/g,\ \theta=n_X''/g_X,\ b=Z_1Z_X''\exp(H_3/kT)/(Z_2Z_X')$ и найдем

$$\theta = bC. \tag{3.32}$$

Мы получили изотерму Генри. Аналогичный вид имеет изотерма, если предположить, что на поверхности образуется разбавленный твердый раствор внедрения, для которого $\theta = n_X''/g_X''$.

В этом случае $\theta = b'C$, где $b' = Z_X'' \exp(H_a/kT)/Z_2 = b_0' \exp(H_a/kT)$. Вторая группа изотерм получается, если отказаться от требования разбавленности и принять, что в поверхностном растворе каждое место может занять не более чем одна частица. В этом случае изотерма имеет вид

$$\theta = bC/(1 - C + bC) \tag{3.33}$$

или, если объемный раствор разбавленный,

$$\theta = bC/(1 + bC). \tag{3.34}$$

Эти изотермы совпадает с изотермой Лангмюра. При C << 1 и bC << 1 оба уравнения переходят в закон Генри.

Коэффициент b, пропорциональный $\exp(U/kT)$, фактически содержит растворимость, точнее отношение растворимостей примеси в границе и в зерне (C_0'/C_0) . Действительно, теплота адсорбции или теплота перевода атома примеси из объема на границу H_a равна разности теплот его растворения в объеме q и в границе q_X , если за ноль отсчета принять энергию (энтальпию) атома примеси в той фазе, с которой оба раствора находятся в равновесии (например, в газовой фазе). Таким образом, $C_0'/C_0 \sim \exp[(q-q_X)/kT] \sim \exp(H_a/kT) - b$.

Фактически тот же результат получен Мак Лином при условии, что $H_a = E - e$, где E - энергия растворения в первоначально неискаженных узлах (т. е. в объеме), а e - в первоначально искаженных, которые сосредоточены в границах зерен.

Введем, согласно Мак Лину, в границе и в зерне: число атомов растворенного вещества $N_2^{\rm r3}$ и N_2 , число мест $g^{\rm r3}$ и g, число доступных мест z и Z. Соответственно концентрации составляют $X_2^{\rm r3} = N_2^{\rm r3}/g^{\rm r3}$ и $X_2 = n_2/g$, а доли доступных мест $X_0^{\rm r3} = z/g^{\rm r3}$ и Z/g. Если в зерне все места доступны, то Z = g и Z/g = 1. Примем, что T и $V = {\rm const}$ и ${\rm 3a}$ -пишем свободную энергию системы:

$$A = N_2^{\rm rs} e + N_2 E - kT \, lnw, \tag{3.35}$$

где
$$w = g^{r_3} !g!/(g! - N_2^{r_3})!N_2^{r_3} !(g - N_2)!N_2!.$$
 (3.36)

Найдем теперь минимум A, т. е. $(\partial A/\partial N_2^{13})_{g,\ g^{13}}=0$. Учитывая, что $N_2+N_2^{13}=$ const и, следовательно, $\partial/\partial N_2^{13}=-\partial/\partial N_2$, а также, что не все места в границе доступны, т. е. $Z < g^{13}$, получим

$$rac{X_2^{rs}}{X_0^{rs} - X_2} = b rac{X_2}{1 - X_2}$$
 или $rac{X_2^{rs}}{X_0^{rs}} = rac{b X_2}{1 - X_2 + b X_2}$.

Это уравнение точно совпадает с (3.20); $b = \exp[(E - e)/kT]$.

В работе [28] рассмотрены также ситуации, когда число частиц, попадающих в каждое адсорбционное место в границе, не ограничено, причем различаются состояния, когда частица находится в 1-м, 2-м, 3-м и т. д. слоях, когда граница неоднородна, когда частицы алсорбата в границе взаимодействуют между собой и др.

3.4. Экспериментальные метады и результаты исследования границ зерен

Как показали результаты экспериментов по изучению равновесной адсорбции в границах зерен, адсорбированные атомы, как правило, локализованы в нескольких, не более 10 — 15, атомных плоскостях. Заметим, что ширина границы, т. е. размер области перехода от зерна с одной к зерну с другой ориентировкой, составляет 2 — 4 межатомных расстояния. Таким образом, необходимы методы с высоким пространственным (и, желательно, локальным — для изучения отдельных границ) разрешением, соизмеримым с межатомным расстояниям. Кроме того, желательно, чтобы используемые методы давали информацию не только о химическом составе, но и о химических связях атомов внутри границы, а в идеале, и о строении границ зерен, конфигурации атомов внутри нее. Идеалы, к сожалению, недостижимы,

однако сегодня имеется достаточно большое число методов, отвечающих, по крайней мере, на первый или на первых два вопроса. Эти методы можно разделить на прямые и косвенные. Ограничимся здесь перечислением косвенных методов и критическим обсуждением достоинств и недостатков некоторых прямых, отсылая читателей к специальным монографиям и статьям [9, 20, 29 — 41].

К косвенным методам относятся измерение микротвердости, электросопротивления, электрохимические измерения, рентгеновская дифрактометрия, измерения внутреннего трения и др. К прямым, с относительно низким пространственным разрешением, — химическое и электролитическое травление, авторадиография, рентгеновский микроанализ, световая микроскопия и др., а к высокоразрешающим — просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия энергетических потерь электронов, Оже-электронная спектроскопия, полевая электронная микроскопия, рентгеновская электронная спектроскопия, масс-спектроскопия вторичных ионов, полевая ионная микроскопия, атомная силовая микроскопия, рентгеновская, синхротронная микротомография.

Общие требования ко всем прямым методам заключаются в необходимости проведения анализов в высоком вакууме (не хуже 10-8 Па) и либо на тонких фольгах, либо на свежеприготовленных изломах по границам зерен, чтобы избежать адсорбции посторонних примесей из газовой атмосферы, окисления и других побочных химических реакший. Электронно-микроскопические методы требуют использования больших ускоряющих напряжений (от 100 до 400 кэВ), чтобы сфокусировать на анализируемой поверхности электронный пучок диаметром около одного нанометра.

С помощью Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) получено, пожалуй, наибольшее количество данных о химическом составе грании зерен. Разрешение ОЭС по глубине колеблется между 0,5 и 2 нм (длина свободного пробега электронов с энергией меньше 2 кэВ), т. е. составляет несколько атомных слоев. Первичный электронный пучок можно сфокусировать на поверхности в пятно диаметром менее 20 нм. Многие материалы, испытывающие хрупкий излом при низких температурах, пригодны для Оже-исследования. Как правило, образны охлаждаются до 77 К и разрушаются внутри спектрометра с помощью специального ударника. Даже если разрушение не является полностью хрупким, площадь образующихся фасеток достаточна для анализа. С

помощью ОЭС была измерена адсорбция P, S, B, O, Sn и Sb в границах зерен Fe, ферритных и нержавеющих сталей, Ni и жаропрочных никелевых сплавов, а также Mo, W и многих других металлов и сплавов.

Несмотря на то что ОЭС имеет хорошее глубинное и локальное (на поверхности) разрешение и позволяет количественно определить присутствие многих элементов, она не может дать информацию о химических связях атомов в границах зерна. Такую информацию можно получить с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В этом методе фотоны с энергией 1 - 2 кэВ направляются на поверхность и ионизируют атомы в поверхностном слое, в результате чего происходит эмиссия фотоэлектронов. Средняя длина свободного пробега электронов с энергией ниже 1 кэВ меньше 1 нм. Таким образом анализируется объем глубиной примерно в 3 атомных слоя. Основной недостаток метода - плохое локальное разрешение. Анализируемая область на поверхности обычно имеет диаметр в несколько миллиметров, что не разрешает исследовать границы отдельных зерен. Однако последние достижения в этой области позволяют довести разрешение до нескольких десятков микрометров, т. е. получать спектры от области около 1000 мкм² [42] и изучать химические связи атомов в отдельной границе.

Если нижний предел обнаружения в методах ОЭС и РФЭС обычно не лучше 0,1 ат.%, то масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) позволяет определять очень малые количества примеси, до 10^{-4} ат.%. В этом методе граница зерна (поверхность скола) бомбардируется ионами (обычно Ar^+ , O_2^+ и др.) с энергией 0,1-10 МэВ (соответственно разрешение по глубине 1-10 нм) и определяются массы выбиваемых ионов, молекул, радикалов и т. д. В неоднозначности интерпретации масс-спектров заключается первый недостаток метода, в неважном локальном разрешении (несколько десятков микрометров) — второй.

Сведения о других методах можно найти в литературе, приведенной в начале раздела. Добавим еще ссылки на современные способы использования полевой ионной микроскопии [43], впервые предложенной Мюллером [44], особенно для исследования структуры и состава границ [45, 46], а также на все более расширяющееся применение рентгеновской томографии с использованием синхротронного излучения для тех же целей [29, 30].

Поверхностное натяжение грании зерен чаще всего определяется с помощью измерения угла в вершине канавки термического травления, образующейся при нагреве в вакууме до высоких температур, близких к температуре плавления, в месте выхода границ зерен на по-

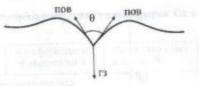


Рис. 3.6. Профиль канавки термического травления

верхность (рис. 3.6). Согласно Маллинсу [47, 48], в вершине канавки существует механическое равновесие и $\cos(\theta/2) = \gamma_{r3}/2\gamma$, где γ — поверхностное натяжение свободной поверхности, которое наиболее точно определяется методом нуль-ползучести [49]. Более подробно об этом см. в монографии [50].

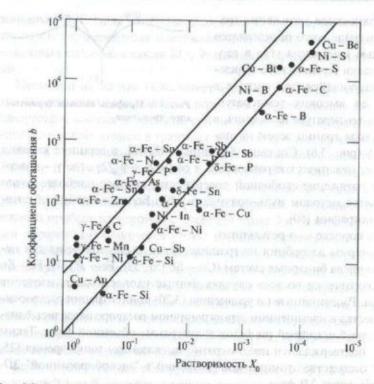
Очень коротко - о результатах.

1. Изотермы адсорбщии на границах зерен были получены для небольшого числа бинарных систем (Cu — Sb [51, 52], Fe — P [27], Fe — Sn [53]). Практически во всех случаях данные удовлетворяют изотерме Лангмюра. Рассчитанные по уравнению (3.20) концентрации растворенного вещества в насыщенном зернограничном растворе оказались близки к составу ближайшей по фазовой диаграмме объемной фазы. Таким образом, подтверждается неоднократно высказанная точка зрения [25, 54 — 59] о сходстве атомных конфигураций в "адсорбированной" 2D-фазе и объемной 3D-фазе.

2. Единственным, по-видимому, исключением являются экспериментальные данные (несколько точек), приведенные в обзоре [27], об адсорбщи Те и Se в Fe, которые больше похожи на изотерму Фаулера, учитывающую взаимодействие атомов адсорбата и железа, образующих в границе зерна раствор с положительными отклонениями от идеальности.

3. Значительно больше данных о коэффициентах обогащения (*b* в формулах раздела 3.2). Они были (при различных объемных концентрациях и температурах) определены в нескольких десятках систем [20, 27, 60 — 62]. Они очень сильно различаются по величине: от единиц до десятков тысяч; также отличаются теплоты адсорбции: от единиц до сотни кДж/моль. Данные для многих систем приведены на рис. 3.7. Все они удовлетворительно описываются корреляционной зависимостью, предложенной Хондросом и Си [27]:

$$b = k/X_0, \tag{3.37}$$



 $\it Puc.~3.7.~$ Корреляция Хондроса и Zn между измеренным коэффициентом обогащения $\it b$ и объемной растворимостью $\it X_0$

где X_0 — объемная растворимость, мольные доли; k — постоянный для данной системы коэффициент, значения которого для разбавленных бинарных систем составляют 1,8+10,8.

Этот коэффициент слабо зависит от температуры и состава, уменьшаясь с увеличением температуры и концентрации растворенного вещества [63] вследствие отклонений от идеальности и изменения активности, связанного со взаимодействием между адсорбированными атомами и их стремлением занимать самые энергетически выгодные места в границе.

К наиболее поверхностно-активным примесям относится сера. Некоторые экспериментальные данные об адсорбции серы на границах зерен Си и ее сплавов приведены в табл. 3.2.

Габляци 3.2. Экспериментальные данные об адсорбщии серы на границах зерен Си и с сътавов [61]

Медь и ее сплавы	Объемная концентрация серы, ppm	Коэффициент обогащения b	Доля занятых мест 0, %
TOP TO STATE OF THE STATE OF TH	Границы зерен в по	оликристаллах <u> </u>	
Cu	50	11 500	E 37 3,3
Cu - 0,1 ar. % Fe	50	51 000	14,5
Cu - 0,2 at. % Fe	50	72 000	20,5
NAME OF PERSONS	Границы наклона в	бикристаллах	REPLANTED
Cu	70 June 20	< 2000	900 Z E 37
Cu - 0,1 at. % Fe	restand 1170 octobrist	5100	AND HENTLESS OF
	Границы зерен в п	оликристаллах	AND STATE OF THE PARTY OF
Cu - 0,5 ar. % Ni	74.	8100	3,3
Cu - 1,1 at. % Ni	78	5100	2,2

4. Как уже было сказано, адсорбция в границах зерен может сильно влиять на механические свойства. Прежде всего она приводит к охрупчиванию. Более 100 лет это известно для Ві в Си [64], где концентрация Ві в границах зернен достигает 30 ат. % и он локализован в нескольких атомных плоскостях [65], а также для Р в сталях (явление отпускной хрупкости [66]), S — во многих металлах (Си, Fe, Ni и т. д.) [61].

Наиболее радикальным способом борьбы с охрупчивающим действием "вредных" примесей является конкурентная адсорбция, когда "полезные" примеси, укрепляющие границы зерен, вытесняют вредные, если они сильнее адсорбируются. Так ведет себя "полезный" углерод по отношению к "вредному" фосфору в сталях [66], бор и редкоземельные элементы — в никелевых жаропрочных сплавах и сталях [67, 69] и др.

 Поверхностное натяжение границ зерен составляет около 30 % от поверхностного натяжения свободной поверхности [49].

Поверхностное натяжение сильно зависит от взаимной ориентации соседних зерен, уменьшаясь в несколько раз для специальных границ по сравнению с границами общего типа [62].

Поверхностное натяжение всегда уменьшается в бинарных растворах по сравнению с растворителем, причем в соответствии с уравнением Шишковского это уменьшение, во-первых, особенно заметно при самых

малых концентрациях примеси, а затем замедляется, и во-вторых, — $д_{RR}$ примесей с малой растворимостью [50, 68]. Например, поверхностное натяжение меди, никеля и железа падает очень сильно (вдвое) при введении сотен ppm S [61, 62, 69] и очень слабо — при добавлении золота

3.5. Миграция границ зарен. Раст зерен в наликрастаплах

Свойство границ зерен перемещаться (мигрировать) [8, 70] лежит в основе одного из важнейших технологических процессов — вторичной рекристаллизации [71]. Миграция границ зерен — это движение границ по нормали к поверхности зерна, приводящее к росту одного зерна за счет другого (или других) в результате перестройки решетки. Это движение является консервативным, т. е. происходит с сохранением вещества. Движущая сила действует по нормали к границе, в направлении ее движения.

Обычно принимают линейную зависимость скорости движения границ зерен (V) от движущей силы (ΔF). Поскольку подвижность (u) — это скорость движения границ под действием единичной движущей силы, то

$$V = u\Delta F$$
. (3.38)

По размерности (энергия единичного объема) и по физическому смыслу термодинамическая движущаяся сила ΔF , т. е. величина, на которую уменьшается свободная энергия системы, когда граница при своем движении пройдет единичный объем, представляет собой давление — силу, действующую на единичную площадь границы. Движущие силы могут быть самыми различными.

Выделим среди них связанные с

— энергией самой границы (γ) или с разницей капиллярных давлений по обе стороны искривленной границы: $\Delta F = \gamma k$, где k — кривизна; в случае сферической поверхности k = 2/R, где R — радиус сферы;

— разной плотностью дислокаций в соседних зернах: $\Delta F = \rho G b^2/2$, где ρ — плотность дислокаций, G — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса; предполагается, что границы поглощают решеточные дислокации из пройденного объема и уничтожают их бесследно;

— неравновесной концентрацией вакансий: $\Delta F = X_{\nu}G/4$, где X_{ν} — мольная доля вакансий;

— упругой энергией: $\Delta F = G \varepsilon^2 / 2$, где ε — упругая деформация;

- химической движущей силой, приводящей к гомогенизации раствора выигрыщу свободной энергии смещения. Если принять, что раствор - совершенный, то $\Delta F = T \Delta S/b^3$. Так как $\Delta S = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$ на один моль раствора (X_1 — мольные доли компонентов), то при $X_1 = X_2 = 1/2$ движуния сила $\Delta F \approx RT \ln 2/b^3$.

По порядку величины наибольшей является химическая сила ($\Delta F/G=10^{-2}$), затем силы, связанные с неравновесными вакансиями и дислокациями (= 10^{-4}), с энергией самой границы (= 10^{-6} при размере зерна около 30 мкм) и упругой энергией (= 10^{-8}). В экспериментах чаше всего используют в качестве движущей силы энергию самой границы, поскольку она обладает целым рядом достоинств: возможностью регулирования в определенных пределах величины движущей силы, стабильностью, хорошей воспроизводимостью и т. д.

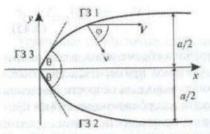
Среди результатов исследования миграции границ выделим аррениусовскую зависимость подвижности от температуры, ориентационную зависимость (специальные границы движугся быстрее, чем границы общего типа) и примесный эффект торможения границ зерен. Если примесь понижает подвижность границ до нуля, то рост зерен прекращается. Остановимся на примесном эффекте торможения более подробно.

Независимо от того, какая движущая сила действует, общепринято, что зерна в поликристалле растут, потому что с уменьшением их поверхности уменьшается их поверхностная энергия. В конечном счете, если кватит терпения дождаться, поликристалл обязан превратиться в монокристалл. Это, безусловно, справедливо для чистых металлов, но до недавнего времени было принято, что также обстоит дело и для двухкомпонентных материалов. Однако в работе [72] была высказана точка эрения, что рост зерен может прекращаться не только из-за примесного торможения, но и потому, что движущая сила обращается в нуль вследствие адсорбщии второго компонента в границах зерен, когда поверхность зерен, уменьшаясь, достигает определенного "равновесного значения".

Действительно, на первый взгляд, кажется, что, согласно уравнению (3.21), $\partial \gamma/\partial c < 0$, поверхностное натяжение раствора уменьшается с увеличением концентрации примеси в зерне и становится равным нулю, если

$$\gamma_1 = \Gamma_{\text{max}} RT \ln(1 + bc). \tag{3.39}$$

Заметим, что $b = \exp(-H_a/RT)$, где H_a — энтальпия адсорбции, и если bc >> 1, то уравнение (3.39) можно переписать в форме:



Puc. 3.8. Конфигурация границ в тройном стыке зерен при стационарном движении

дом компьютерного моделирования [77, 78].

Сравнительно недавно была впервые поставлена задача определить влияние тройных стыков на стационарное движение границ зерен, в которую собственная подвижность стыка входит как параметр [79]. Простейшая из возможных геометрических конфигураций системы с тройным стыком

показана на рис. 3.8. Тройной стык направлен по нормали к плоскости рисунка. Вдали от стыка все три границы являются плоскими, эти плоскости параллельны друг другу и также направлены по нормали к плоскости рисунка. Задача, таким образом, становится квазидвухмерной. Если предположить, что миграция в этой системе происходит под действием поверхностного натяжения границ зерен, что все поверхностные натяжения границ и их подвижности (иг) одинаковы и не зависят от ориентации границ относительно кристаллографических осей зерна, то

$$V = u_{rs} \gamma k, \tag{3.50}$$

где k — кривизна перемещающегося элемента границы.

Поскольку на тройной стык со стороны границ действует движущая сила, равная $\gamma(2\cos\theta-1)$, то, вводя подвижность тройного стыка (u_m) , можно выразить скорость движения стыка

$$V_{\rm rc} = u_{\rm rc} \gamma (2\cos\theta - 1). \tag{3.51}$$

Заметим, что отношение $u_{\rm ry}/u_{\rm rc}$ имеет размерность длины.

Авторы [79] показали, что в системе устанавливается стационарное движение со скоростью

$$V = 2\theta \gamma u_{r3} |a|, \qquad (3.52)$$

где a — расстояние между границами зерен на рис. 3.8, а стационарное значение угла находится из уравнения

$$\frac{2\theta}{2\cos\theta - 1} = \frac{u_{\rm re}}{u_{\rm rs}} a = \lambda. \tag{3.53}$$

Безразмерный параметр λ характеризует тормозящее влияние тройных стыков на миграцию. При малых λ угол $\theta \to 0$; при больших λ стык не тормозит миграцию, и угол θ стремится к равновесному значению $\pi/3$ (рис. 3.9). При $\lambda >> 1$ скорость движения определяется лишь свойствами границ зерен и

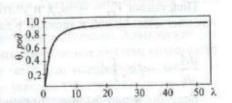


Рис. 3.9. График зависимости угла θ от параметра λ

$$V = \frac{2\pi}{3a} \gamma u_{rs}. \tag{3.54}$$

Если λ<< 1, скорость определяется подвижностью стыка

$$V = \gamma u_{rc}. \tag{3.55}$$

Таким образом, тормозящее влияние тройного стыка будет сильнее ощущаться при малых размерах зерен, например, в нанокристаллах. Весьма вероятно, что кинетика рекристаллизации в них будет контролироваться не миграцией границ, а движением тройных стыков.

В рамках модели одинаковых границ еще в 1956 году Маллинс [80]

получил важный результат, касающийся кинетики роста двухмерного зерна. Если рассмотреть зерно с плошадью A (рис. 3.10), то за время d_f каждая точка границы сдвинется по нормали на величину $V_{r3}d_f$, так что скорость изменения площали

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = -\oint V \, dl \,, \, (3.56)$$

где d/ — элемент длины границы.

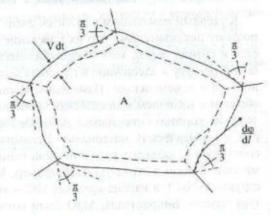


Рис. 3.10. Схема, показывающая изменение площади зерна со временем

Подставляя $V_{r_3} = -\gamma u_{r_3} k$ и учитывая, что $k = \mathrm{d}\phi/\mathrm{d}l$, где $\phi = \mathrm{yr}_{0,1}$ наклона касательной к границе в данной точке, получим

$$\frac{dA}{dt} = -\gamma u_{rs} \oint d\varphi. \tag{3.57}$$

dt Если бы зерно было ограничено гладкой линией, то $\oint d\phi = 2\pi$. Но при каждом переходе через тройной стык из интеграла вырезается угол $\pi/3$ так что

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = -\gamma u_{rs} \left(2\pi - \frac{\pi}{3} n \right) = \frac{\pi}{3} \gamma u_{rs} (n-6), \tag{3.58}$$

где n — число принадлежащих зерну тройных стыков или номер топологического класса двухмерного зерна.

Уравнение (3.58) известно как уравнение фон Ноймана — Маллинса, Таким образом, в модели одинаковых границ, если скорость изменения площади зерен контролируется движением границ, эта скорость зависит от номера топологического класса. Полное описание модели роста зерен в терминах "площадь — топологический класс" и сопоставление с экспериментальными данными по росту зерен в тонких пленках было дано в работе [81].

3.6. Границы зерен в неметаплах

К твердым неметаллам относится очень широкий круг материалов, поэтому неудивительно, что их поведение очень различно. Это касается и границ зерен, хотя общие физические принципы, описывающие структуру и адсорбцию в границах металлических материалов относятся и к неметаллам. Изменения и дополнения связаны главным образом с наличием в неметаллах заряженных дефектов. В этом разделе мы коротко остановимся на особенностях описания границ зерен в керамических материалах. Керамические материалы могут, в свою очередь, обладать разными свойствами, обусловленными разными типом связи и структурой. Например, MgO имеет ионные связи и структуру NaCl, а карбид кремния SiC — ковалентные связи и структуру алмаза. Бикристаллы MgO были одними из первых, в которых была обнаружена адсорбция примесей в границах зерен. Керамические материалы обычно являются нестехиометрическими соединения-

ми: оксидами, карбидами и нитридами. Поэтому они содержат много точечных дефектов, комплексов и кластеров дефектов. Влияние нестемометричности на свойства может быть решающим. Химические режими с участием дефектов обязаны подчиняться законам сохранения вещества и заряда, но в границах зерен это условие осложняется по нескольким причинам. Во-первых, условие электронейтральности может соблюдаться за счет компенсации заряда в границе зарядом в прилегающем к границе слое. Во-вторых, концентрация дефектов в границе и приграничном слое больше, чем в объеме зерна, и зависит от расстояния от границы. Наконец, надо учитывать адсорбцию, а коэффициент обогащения, например для Si в ZrO₂, может достигать несколько порядков величины [82].

В равновесии избыточный заряд приводит к возникновению диполей, играющих роль стока вакансий, если есть разница в энергиях образования катионных и анионных вакансий. Для компенсации избыточного заряда используется переменный заряд вакансий противоположного знака, распространяющийся на расстояния 2 — 10 нм от границы зерна [84]. К сожалению, разница энергий образования дефектов и энергия связи примесного атома с вакансией являются параметрами модели и их надо задавать. Это — главная трудность моделирования почти всех керамических оксилов.

Иногда удается использовать представления, развитые для металлов. Например, равновесная адсорбция Са, Y, Ni в границах зерен Al₂O₃ описывается изотермой Лангмюра — Мак Лина. В этом случае энергия адсорбши вычисляется как энергия деформации, связанная с разницей размеров ионов примеси и маленького иона Al³⁺ (0,05 нм) (табл. 3.3) [85].

Аналогичный эффект обогащения кальцием был обнаружен в границах зерен MgO с помощью Оже-электронной спектроскопии. На

Таблица 3.3. Разница размеров и энергия сегрегации в Al₂O₃(оценка)

Примесь	Ионный радиус, нм	Разница диаметров	ΔG _s , кДж/моль (измеренное значение)
Ca2+	0,099	+0,098	117
Y3+	0,093	+0,086	92
Ni2+	0,072	+0,044	23
Mg2+	0,065	+0,030	que O-7 II se mage
Si4+	0,041	-0,018	nuon buda son ann

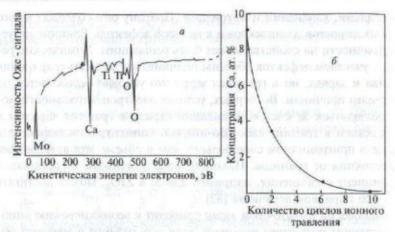


Рис. 3.11. Состав границ зерен в горячепрессованном MgO: a — Оже-спектр с поверхности излома; δ — концентрационный профиль Са после ионного травления

рис. 3.11, a показана типичная спектрограмма границы зерна горячепрессованного MgO, содержащего 150 ат. ppm Ca, а на рис. 3.11, δ – распределение Ca по нескольким слоям в окрестности границы, полученное с использованием ионного распыления [83].

Было также обнаружено обогащение границ MgO титаном, кремнием, железом (II), лантаном, натрием, фтором; полуширина профиля при этом достигала 20 нм. Оксид никеля, NiO, часто используют как катализатор. Кроме того он удобен как "модельный" оксид, поскольку для него хорошо изучено влияние давления кислорода на равновесие и природу дефектов. Это позволило рассчитать распределение заряда вблизи границ зерен как для допированного (Ст₂О₃), так и чистого NiO оксидов [86]. Для сравнения допированный NiO (монокристалл) был изучен также экспериментально с помощью МСВИ. При этом было обнаружено значительное обогащение границ зерен хромом [87].

Как показано на рис. 3.12, при 723 К концентрация Сг в границе (в первом слое) соответствует примерно 17 ат. % Cr^{3+} по сравнению с 0,56 ат. % в зерне. В чистом NiO поверхность отрицательно заряжена избыточными катионными вакансиями; этот заряд компенсирован положительным пространственным зарядом электронных дырок. После легирования Cr_2O_3 упругая энергия не может служить причиной адсорбции, поскольку ионные радиусы Cr^{3+} и Ni^{2+} очень близки. Однако

наблюдается адсорбция катионов Сг3+ и катионных вакансий. Когпа катионы Cr3+ находятся в избытке на поверхности, она заряжается положительно; в случае катионных вакансий - отрицательно [88]. Таким образом, условие электроотрицательности выполняется, но коалсорбция Cr3+ и катионных вакансий приводит к возможности образования различных комплексов. Этот эффект похож на явление коалсорбщии в металлах. Заметим также, что адсорбция зависит от парциального давления кислорода, низкое давление которого способствует адсорбции хрома [89].

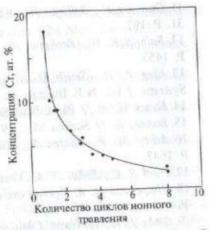


Рис. 3.12. Концентрационный профиль Cr (масс-спектрометрия вторичных понов совместно с ионным травлением) в NiO, допированном Cr₂O₃

Баблиографический список

- 1. Li J. C. M. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 525.
- 2. Mott N. F. // Proc. Roy. Soc. 1948. V. 60. P. 391.
- 3. Smoluchowsky R. // Phys. Rev. 1951. V. 83. P. 69.
- 4. Gifkins R. S. // Mat. Sci. and Engng. 1967. V. 2. P. 181.
- 5. Kronberg M. L., Wilson F. H. // Trans. AIME. 1949. V. 185. P. 501.
- Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В. Границы зерен в металлах. М.: Металлургия. 1980. 156 с.
- 7. Копецкий Ч.В., Орлов А.Н., Фионова Л.К. Границы зерен в чистых металлах. М.: Наука. 1987. 158 с.
- 8. Бокштейн Б. С., Копецкий Ч. В., Швиндлерман Л. С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. — М.: Металлургия. 1986, 224 с.
- 9. Gleiter H., Chalmers B. High-Angle Grain Boundaries. Oxford: Pergamon Press. 1972 (Большеугловые границы зерен. М.: Мир. 1975, 375 с.).
- 10. Grimmer H. // Acta Cryst. 1974. A30. P. 197.

- 11. Grimmer H., Bollman W., Warrington D. T. // Acta Cryst. 1974. A. 31. P. 197.
- 12. Balluffi R. W., Brokman A., King A. H. // Acta Met. 1982. V. 30. P. 1453.
- 13. King A. H., Smith D. A. // Dislocation Modelling of Physical Systems. / Ed. N.F. Bullagh, C. S. Harley, J. P. Hirth. 1981. 544 p.
- 14. Fortes M. A. // Phys. Stat. Sol. 1977. B 82. P. 377.
- 15. Bonnes R. // Scripta Met. 1976. V. 10. P. 801.
- Ashby M. F., Spafen F., Williams S. // Acta Met. 1978. V. 26.
 P. 1647.
- 17. Pond R. C., Smith D. A., Vitec V. // Acta Met. 1979. V. 27. P. 235. 18. Штремель М. А. Прочность сплавов. Ч. І. М.: МИСИС, 1999. 384 с.
- 19. Gibbs J. W. // Trans. Connecticut Acad. III. 1876. P. 108; также 1878. P. 343.
- 20. Flewitt P.E.J., Wild R.K. Grain Boundaries. Their Microstructure and Chemistry. Chichester: John Wiley & Song. 2001. 326 p.
- 21. Fowler R. H., Guggenheim E. A. Statistical Thermodynamics. Cambridge: Univ. Press, 1939, 429 p.
- 22. Langmuir I. // J. Amer. Chem. Soc. 1916. V. 38. P. 2221; 1918. V. 40. P. 1361.
- 23. Жуховицкий А. А. // Ж. физ. Химии. 1944. Т. 18. С. 214.
- 24. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 1983. P. 309.
- 25. Guttman M. // Met. Trans. 1977. 8A. P. 1383.
- 26. McLean D. Grain Boundaries in Metals. Oxford: Clarendon Press. 1957 (Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургиздат. 1960.).
- 27. Hondros E. D., Seah M. P. // Met. Trans. 1977. 8A. P. 1363; Interfacial and Surface Microchemistry // Phys. Metallurgy / Ed. R.W. Cahn, P. Haasen. Amsterdam: North-Holland. Ch. 3. P. 855.
- 28. Бокштейн Б. С., Швиндлерман Л. С. Научные основы материаловедения / Под ред. Б.С. Бокштейна. М.: Наука. 1981. С. 117.
- 29. Ludwig W., Ph. D. // Thesis. Munich Univ. (Germany).

 Development and Applications of Synchrotron Radiation

 Microtomography. 2001.
 - 30. Baruchel J., Baffiere J. Y., Maire E., Merle P., Peix G. X-ray Tomography in Materials Science. Paris: Hermes. 2000.

- 31. Collet S. A., Brown L. M., Jacobs M. H. Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution. London: The Met. Soc. 1981.
- 32. Williams D. B. // Anal. Electron Micr. / Ed. G.W. Lorimer. London: Inst. of Metals. 1988. P. 1.
- 33. Wilsendanger R. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Cambridge: Univ. Press. 1994.
- 34. Westbrook J. H. Interfaces / Ed. R. Gifkins. Butterworths. 1970. P. 283.
- 35. Hiviere J. C. Surface Anal. Techniques. Oxford: Claderdon Press. 1990.
- 36. Joshi A. Interfacial Segregation / Ed. W.C. Johnson, J.M. Blakely, Met. Park, OH; ASME. 1978. P. 39.
- 37. Briggs D., Seah M. P. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photo Electron Spectroscopy. Chichester: John Wiley & Sons. 1990. 38. Benninghoven A., Rudenauer F. G., Werner H. W. Secondary Ion
- Mass Spectrometry. N. Y.: John Wiley & Sons. 1987.
- 39. Analysis of High-Temperature Metals / Ed. O. Van Der Biest. London: Appl. Sci. 1983.
- 40. Гимельфарб Ф. А., Шварцман С. Л. Современные методы контроля композиционных материалов. М.: Металлургия, 1979. 280 с.
- 41. Черепин В. И., Васильев М. А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Киев: Наукова Думка. 1982. 400 с.
- 42. Hallam K., Wild R. K. // Surface Interface Analysis. 1995. V. 23. P. 133.
- 43. Blavette D., Deconihout B., Bostel A., Sarrau J. M., Bouet M., Menand A. // Rev. Sci. Instr. 1993. V. 64. P. 2911.
- 44. Muller E. W. // Physics. 1951. V. 131. P. 136.
- 45. Muller E. W. // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V. 18. P. 1.
- 46. Letellier L., Guttmann M., Blavette D. // Phil. Mag. Lett. 1994. V. 70. P. 189.
- 47. Mullins W. W. // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. P. 333; 1959. V. 30. P. 77.
- 48. Mullins W. W. // Met. Mat. Trans. 1995. 26A. P. 1917.
- 49. Udin H., Shaler A. J., Wulff J. // Trans. AIME. 1949. V. 185. P. 186.
- 50. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах: Пер. с англ. М.: Металлургия. 1978. 176 с.
- 51. Бокштейн Б. С., Никольский Г. С., Смирнов А. Н. // Физ. мет. мат. 1991. Т. 8. С. 140.
- 52. Бокштейн Б. С., Смирнов А. Н. // Материаловедение. 2003. Т. 11. С. 21; Mat. Letters. 2003. V. 57. P. 4501.

- 53. Erhart H., Grabke H. J. // Metal Science. 1981. V. 15. P. 401.
 - 54. H. Hashimoto M, Ishida Y., Yamamoto R., Doyama M., Fujiwara T. // Acta Met. 1984. V. 32. P. 13.
 - 55. Бокштейн Б. С., Гельцер И., Гликман Е. Э., Никольский Г. С. // Труды Воронежск. политехн. ин-та. 1988. № 10. С. 4.

56. Briant C. // Met. Trans. 1990. A21. P. 2339.

- 57. Treglia G., Legrand B., Eugene J., Aufray B., Cabane F. 1991. B. 44. P. 5842
- 58. Bernandini J., Gas P. // Def. And Dif. Forum. 1993. V. 95-98. P. 393.
- 59. Mishin Y., Herzig Chr. // Mat. Sci. and Engng. 1990. A.260. P. 55.
- 60. Seah M. P., Hondros E. D. // Inter. Metals Rev. 1977. V. 222. P. 262.
- 61. Cabane J., Cabane F. Equilibrium Segregation in Interfaces. //
 Interface Segregation and Related Processes in Materials / Ed.
 J. Noworthy. Switzerland: Trans. Tech. Publ. 1991.
- 62. Lejcek P., Hoffmann S. // Crit. Rev. Sol. St. Mater. Sci. 1995. V. 20. P. 1.
- 63. Hoffmann S. // J. Chem. Phys. 1987. V. 84. P. 141.
- 64. Hampe W., Berg Z. // Hutten Salinenwesen. 1874. Bd. 22. P. 93.

65. Joshi A., Stein D. F. // J. Inst. Met. 1991. V. 99. P. 178.

- 66. Утевский Л. М., Гликман Е. Э., Карк Г. С. Обратимая отпускная хрупкость стали и сплавов железа. М.: Металлургия. 1987. 222 с.
- 67. Авторадиография поверхностей раздела и структурная стабильность сплавов / С. 3. Бокштейн, С. С. Гинзбург, С. Т. Кишкин, И. М. Разумовский, Г. Б. Строганов. М.: Металлургия. 1987. 272 с.
- 68. Поверхностная энергия твердых металлических фаз / Д. М. Скоров, А. И. Дашевский, В. Н. Маскалец и др. М.: Атомиздат. 1973. 172 с.
- 69. Saindrenan G., Le Gall R., Christien F. Endommagement interfacial des metaux. Paris. Ellipses Ed.: 2002. 256 p.
- 70. Gottstein G., Shvindlerman L. S. Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications. CRC Press. 1999.
- 71. *Горелик С. С.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1978, 565 с.
- 72. Kirchheim R. // Acta Mat. 2002. V. 50. P. 413.
- 73. Lucke K., Detert K. // Acta Met. 1957. V. 5. P. 628.
- 74. Люкке К., Штове Х. П. Возврат и рекристаллизация металлов. М.: Металлургия. 1966. 157 с. (Recovery and Recrystallisation of Metals / Ed. L. Himmel. Interse. Publ. 1963. 171, p.).

- 75. Lucke K., Stuwe H. P. // Acta Met. 1971. V. 19. P. 1037.
- 76. Cahn J. W. // Acta Met. 1962. V. 10. P. 789.
- 77. Srolovitc D. J., Upmanyu M. // Ceramics Trans. 2000. V. 118. P. 89.
- 78. Srolovitz D. J., Mendelev M. I., Upmanyu M., Gottstein G., Molodov D. A., Shvindlerman L. S. // Proc. 12 th Int. Symp. on Mat. Sci.: Recrystallization Fundamental Aspects and Relations to Deformation Microstructure / Ed. N. Hanser, X. Huang, D. Juul Jensen, E.M. Laaridsen, T. Leffers, W. Pantleon, T.J. Sabin, J.A. Wert. Denmark: Riso Nat. Lab., Roskilde. 2000. P. 157.
- 79. Галина А. В., Фрадков В. Е., Швиндлерман Л. С. // Физ. мет. и металловед. 1987. Т. 63. С. 1220.
- 80. Mullins W. W. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. P. 900.
- 81. Фрадков В. Е., Удлер Д. Г. Нормальный рост зерен в 2D-поликристаллах: Препринт. — Черноголовка. 1979.
- 82. Higles A. E. // Thesis Royal Melbourne Inst. of Technology. 1991.
- 83. Jonson W. C. // Met. Trans. 1977. 8A. P. 1413.
- 84. Lehovec K. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1123.
- 85. Tau Y. T. // Proc. Sol. State Chem. 1975. V. 10, P. 193.
- 86. Duffy D. M., Tasker P. W. // Phil. Mag. 1984. 50A. P. 143.
- 87. Hirshwald W., Loechel B., Nowotny J., Oblakovwski J., Sikola T., Stolze F. // Bull. Acad. Pol. Sci., Sec. Chem. 1981. V. 15. P. 169.
- 88. Nowotny J., Wagner J. B. // Oxid. Metals. 1981. V. 15. P. 169.
- Hirshwald W., Sikora J., Stolze F. // Surf. Interface Analysis. 1985.
 7. P. 155.

Глава 4 МЕЖКРИСТАПЛИТНАЯ ДИФФУЗИЯ

Современные материалы являются, как правило, гетерофазными и поликристаллическими, т. е. состоят из нескольких фаз и большого числа зерен. Соответственно они содержат межкристаллитные границы (границы фаз и границы зерен). По тем и другим диффузия происходит быстрее, нежели в объеме. Поскольку скорость диффузионного переноса атомов и ионов чаще всего определяет скорость протекания процессов, ответственных за фазовый состав и структуру инженерных материалов; ползучесть [1], спекание [2], миграция границ зерен, рекристаллизация и рост зерен [3] и т. д., то наличие путей ускоренной диффузии существенно сказывается на свойствах материалов и их стабильности.

В качестве примера можно указать на огромную роль диффузии по границам зерен в жаропрочных сплавах при высоких температурах. Лопатки газовой турбины, например, как правило, разрушаются в процессе эксплуатации по границам зерен. Если замедлить диффузию по границам зерен с помощью микролегирования, введя в границы соответствующие "полезные" примеси, то можно заметно увеличить рабочую температуру, время до разрушения и, следовательно, мощность и ресурс двигателя [4].

Диффузия по межкристаллитным границам может играть существенную роль и при низких температурах. Типичным примером служат тонкие металлические пленки. Нарушение структуры пленок при комнатной температуре вследствие ускоренной диффузии или электромиграции "вредных" примесей по межкристаллитным границам приводит к деградации пленок и нарушению их функций в устройствах микроэлектроники [5, 6].

Интерес к закономерностям диффузии по границам зерен особенно вырос за последние годы в связи с созданием нового класса материалов с ультрамелкозернистой структурой — нанокристаллических материалов, обладающих большой протяженностью границ зерен [7, 8].

Диффузия по межкристаллитным границам представляет большой фундаментальный интерес. Движение атомов по ним можно трактовать как коррелированные перескоки атомов в периодической квазидвухмерной структуре [9, 10]. Диффузия по границам чувствительна к структуре и химическому составу границ и поэтому может быть полезным средством их изучения.

Диффузии по межкристаллитным границам посвящено множество конференций, а с начала 60-х годов 20-го века издается специальный курнал — "Diffusion and Defect Data".

Основные представления о диффузии по границам зерен можно вайти в монографиях [11-13, 39], обзорах [14, 15], а полное собрание экспериментальных данных по состоянию на конец 80-х — начало 90-х годов 20-го века — в справочниках [16, 17].

4.1. Метеды, мадели, результаты асспедования диффузии по гранидам зерви

История исследований диффузии по межкристаллитным границам насчитывает более 80 лет. Первые опыты были проведены в 1922 году, когда Фон-Хевеши — основоположник метода "меченых атомов" — обнаружил с помощью радиоактивного изотопа свинца, что в свинцовой фольге с малой величиной зерна скорость диффузии значительно больше, чем в крупнозернистой свинцовой отливке. Аналогичный результат был получен Клозингом [18], показавшим, что скорость диффузии тория в вольфраме растет по мере уменьшения размера зерен. Лангмюр [19] впервые объяснил этот результат вкладом диффузии по границам зерен. Он же, исходя из опытов Клозинга, оценил величину энергии активации диффузии тория по границам зерен вольфрама: 376 кДж/моль против 502 кДж/моль в объеме зерна.

Систематические исследования Бугакова и сотрудников в конце 30-х годов 20-го века, проведенные с помощью оптической микроскопии, показали, что при изменении коэффициента диффузии D цинка в поликристаллической меди с достаточно мелким зерном (порядка 10-1000 мкм) в широком интервале температур нарушается линейная зависимость $\ln D$ от обратной температуры T^{-1} , следующая из уравнения Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-E/RT\right),\tag{4.1}$$

 D_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации лиффузии.

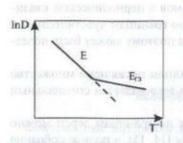


Рис. 4.1. Зависимость коэффициента диффузии *D* в поликристалле от обратной температуры. Штриховая линия соответствует экстраполяции высокотемпературных данных

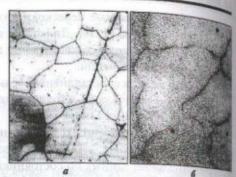


Рис. 4.2. Диффузия: а — углерода в железе при 700 °C, авторадиограмма, × 50; б — углерода в железе при 1370 °C, авторадиограмма, × 100 [23]

При температурах, меньших (0,6-0,7) температуры плавления меди, экспериментальные точки отклоняются от прямой (рис. 4.1).

Такое отклонение связано с вкладом диффузии по границам зерен в общий диффузионный поток, поскольку коэффициент зернограничной диффузии $D_{\rm r3}$ больше объемного D, а энергия активации меньше: $E_{\rm p} < E$. Это заключение было подтверждено с использованием метода радиоактивных изотопов [20 - 22]. Но особенно отчетливо ускорение диффузии по границам зерен было показано с помощью авторадиографии

Метод авторадиографии основан на фотографическом действии радиоактивного излучения [23]. Если образец металла, содержащий радиоактивный изотоп, наложить на фотогластинку, чувствительную к радиоактивному излучению, то на ней после проявления возники картина распределения радиоактивного элемента в образце (авторадиограмма). Чем больше потемнение участка авторадиограммы, тем больше содержание изотопа в нем. Рис. 4.2 и 4.3 представляют сревь образцов на некотором расстоянии от поверхности, куда был нанесен радиоактивный изотоп. Границы зерен — темные, по ним радиоактивный изотоп уже дошел до плоскости среза. Объем зерна — светлый, изотопа там нет или, во всяком случае, гораздо меньше.

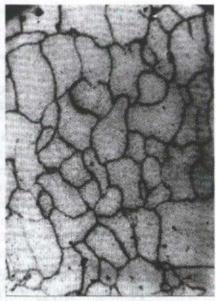
На рис. 4.2 показана ускоренная диффузия углерода по границам зерен, а на рис. 4.3 — ускоренная диффузия никеля по границам зерен железа. Оба рисунка получены с помощью метода авторадиографии, который благодаря своей наглядности сыграл выдающуюся роль в изучеторый благодаря своей наглядности сыграл выдающуюся роль в изучеторый благодаря своей наглядности сыграл выдающуюся роль в изучеторый благодаря своей наглядности сыграл выдающуюся роль в изучеторы в наглядности сыграл выдающуюся роль в изучеторы в наглядности сыграл выдающуюся роль в изучеторы в предоставления в предоставл

41 МЕТОЛЫ, МОДЕЛИ, РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

или диффузии по границам зе-

по мере выяснения влияния опредыных факторов на качество авторалнограммы, разработки новых методик получения и нанесения тонких эмульсионных слоев, разработки особо мелкозернистых эмульсий и т. д. разрешающая способность авторадиограмм увеличивалась. Наилучшее разрешение (порядка десятых долей микрометра) было достигнуто в методе электронно-микроскопической авторадиографии [24].

Первые авторадиографические исследования были сделаны в начале 50-х годов 20-го века [25, 26]. В дальнейшем применение этого метода позволило не только наглядно видеть ускоре-



Рас. 4.3. Диффузия викеля в железе при 700 °C, авторадиограмма, ×50 [23]

ние диффузии по границам в сравнении с объемом зерен, но и установить вдияние типа кристаллической решетки, анизотропии диффузии (разная диффузионная подвижность вдоль и поперек границы жрна), фазовых превращений, напряжений и деформации и (особенно) микролегирования на диффузию [27 — 29].

Дальнейшие успехи в количественном описании диффузии по границам зерен и в определении параметров зернограничной диффузии связаны, главным образом, с появлением модели Фишера, количественно описывающей диффузию по границам зерен, с развитием методов профилирования, т. е. последовательного снятия с образца тонких слосв, парадлельных поверхности, на которую был нанесен радиоактивный изотоп, с измерением радиоактивности слоев, а также методов пригоправения бикристаллов с одиночной границей зерна, определенной в присталлографическом и, желательно, химическом отношении.

Общепризнанная на настоящее время физическая модель диффуранице с одновременным уходом (оттоком) атомов с границы в

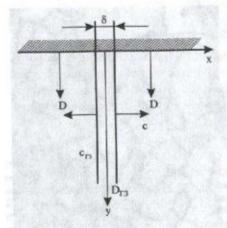


Рис. 4.4. Модель границы зерна по Фишеру. Заштрихована поверхность образца

объем, была предложена Фишером в 1951 году [30]. Граница в молели Фишера - это однородная, тонкая (шириной δ), изотропная пластина, расположенная по нормали к внешней поверхности между ДВУМЯ полубесконечными зернами (рис. 4.4). Фишер не рассматривал взаимодействия ансамбля границ. Предполагается, что коэффициент диффузии по границам много больше, чем в объеме зерен $(D_{rs} >> D)$, соответственно концентрация в границе также больше, чем в объеме на одном

и том же расстоянии y от поверхности ($c_{r_3} > c$).

Оба коэффициента диффузии (D_{13} и D) не зависят от концентрации диффундирующего вещества.

В диффузионном опыте на поверхность образца каким-либо способом наносят слой атомов диффундирующего вещества (в случае самодиффузии — атомов изотопа), после чего образец отжигают при постоянной температуре в течение некоторого времени. В процессе отжига атомы с поверхности под воздействием градиента концентрации вдоль оси у движутся внутрь образца: непосредственно в объем зерен и — гораздо быстрее — по границам зерен. Благодаря этому возникает градиент концентрации вдоль оси х (атомов в границе больше, чем в прилегающем объеме), который вызывает поток атомов с границы в объем — диффузионный "отток" атомов с границы. Атом гораздо быстрее попадет в точку, расположенную достаточно далеко от поверхности и рядом с границей, двигаясь сначала по границе, а потом по нормали к ней, чем с поверхности через объем. Всю эту совокупность процессов Фишер описал математически двумя уравнениями:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right), \text{ rge } |x| > \delta/2; \tag{4.2}$$

$$\frac{\partial c_{rs}}{\partial t} = D_{rs} \frac{\partial^2 c_{rs}}{\partial y^2} + \frac{2D}{\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x = \pm \delta/2}.$$
 (4.3)

Первое из двух уравнений описывает диффузию в зерне, а второе по границе зерна. Здесь c(x, y, t) — концентрация диффундирующих зтомов в объеме, а $c_{rs}(y, t)$ — в границе. Второе слагаемое в правой части уравнения (4.3) описывает диффузионный отток атомов с границы в объем.

В качестве начального условия Фишер выбрал c(x, y, 0) = 0 и $c_{-}(y, 0) = 0$, что соответствует отсутствию диффундирующего вещества в образце до отжига, а в качестве граничного - постоянную концентрацию диффундирующего вещества на поверхности $c(x, 0, t) = c_0 = \text{const.}$ Такое условие может быть реализовано, если на поверхность наносят достаточно "толстый" слой вещества, такой, что его толшина $h >> (Dt)^{1/2}$ — пути объемной диффузии, либо при диффузии из газовой фазы. В большинстве опытов предпочитают наносить тонкий слой ($h << (Dt)^{1/2}$), так называемый исчерпываемый или мгновенный источник. За время диффузионного опыта такой слой целиком уходит внутрь образца и на поверхности диффундирующего вещества не остается. Предпочтение объясняется тем, что очень тонкие слои радиоизотопа не нарушают структуру и химический состав границ в ходе опыта, хотя и налагают жесткие требования на чувствительность детекторов излучения. Граничное условие для исчерпываемого источника имеет вид: $c(x, y, 0) = q\delta(y)$, где q – количество вещества, нанесенного на единицу площади поверхности, и б(у) - дельта-функция Дирака. Решение задачи Фишера для этого граничного условия было дано в работах [31, 32].

В модели Фишера адсорбция на границе зерна определяет условие, связывающее концентрации диффундирующего вещества в объеме зерна и на границе, т. е. c (x, y, t) и $c_{rs}(y$, t). Это условие существенно зависит от того, изучаем мы самодиффузию или диффузию примеси (гетеродиффузию), и от того, происходит ли диффузия в чистом металле или твердом растворе. В случае самодиффузии радиоизотопа в чистом металле условие связи есть условие непрерывного изменения концентрации при переходе из границ в зерно:

$$c_{rs}(y, t) = c(\pm \delta/2, y, t).$$
 (4.4)

Именно в этом приближении задача была решена самим Фишером.

Для диффузии примеси в чистом металле:

$$c_{r_3}(y, t) = Sc(\pm \delta/2, y, t),$$
 (4.5)

где S — коэффициент адсорбции, не зависящий ни от y, ни от t, а зависящий только от температуры. О необходимости учета влияния адсорбции на диффузию впервые было указано в работах [33, 34], а коэффициент S в модель Фишера был введен в работе [35].

Уравнение (4.5) справедливо при условии, что равновесие между границей зерна и объемом установилось на любой глубине. Тогда коэффициент S имеет смысл константы адсорбционного равновесия. Уравнение (4.5), предполагающее линейную связь между концентрациями в границе и в объеме зерна, представляет собой изотерму адсорбции Генри, справедливую только для бесконечно разбавленных растворов, в которых термодинамическая активность равна концентрации. При диффузии примесей, как в чистых металлах, так и тем более в неидеальных растворах [36, 37], это совсем не обязательно так.

Большая часть диффузионных измерений выполняется с помощью радиоизотопов ("меченых атомов") и профилирования [38]. Профилирование означает, что после нанесения изотопа на поверхность и диффузионного отжига с образца снимают различными способами (от механических до ионного травления) тонкие слои, парадлельные поверхности, и измеряют радиоактивность каждого слоя с помощью тех или иных детекторов. Измеренная таким образом величина представляет собой среднюю по снятому слою концентрацию \overline{c} (слоевую активность). Зависимость $\overline{c}(y)$ называют концентрационным профилем. Из него с помощью математической обработки на основе точного аналитического решения уравнений (4.2) и (4.3) [40] извлекают значения параметров диффузии по границам зерен. Оказалось [41, 42], что зависимость $\ln \overline{c}$ от $y^{6/5}$ представляет собой почти прямую линию. Угол наклона прямолинейной части этой зависимости $-\partial \ln \overline{c}/\partial \omega^{6/5} = 0,78$, где ω — безразмерная глубина:

$$\omega = \frac{y}{\left(S\delta D_{rs}\right)^{1/2}} \left(\frac{4D}{t}\right)^{1/4}.$$
(4.6)

Таким образом, зная это, легко найти так называемое тройное произведение:

$$S\delta D_{\rm m} = 1,322 \left(D/t\right)^{1/2} \left(-\partial \ln \overline{c}/\partial y^{6/3}\right)^{-5/3}$$
 (4.7)

Коэффициент объемной диффузии D предполагается известным из $_{\rm независимых}$ измерений.

Уравнение (4.7) справедливо для постоянного источника на поверхности при условии, что параметр $\beta = S\delta D_{rs}/2D(Dt)^{1/2}$, введенный в [42], достаточно велик ($\beta > 10$), а параметр $\alpha = S\delta/2D(Dt)^{1/2}$, напротив, мал ($\alpha < 0,1$).

В случае диффузии из исчерпываемого источника было показано, $qro - \partial \ln \overline{c} / \partial \omega^{6/5} \approx 0,775$ и

$$S\delta D_{rs} = 1,308 (D/t)^{1/2} (-\hat{o} \ln c/\hat{o}y^{6/5})^{-5/3}$$
 (4.8)

при условии, что $\alpha < 0.1$ и $\beta > 10^4$. Если $\beta < 10^4$, то численный множитель в уравнении (4.8) несколько меняется [15].

Физический смысл параметров α и β остается неясным. Видно голько, что α представляет собой отношение эффективной ширины границы $S\delta$ к пути объемной диффузии (Dt) $^{1/2}$, а параметр β равен α , умноженному на отношение коэффициентов диффузии по границам зерен и в объеме ($D_{\Gamma 3}/D$). Таким образом, оба параметра зависят от температуры, так как S падает с ростом температуры, а $D_{\Gamma 3}$ и D растут, причем D — сильнее.

Заметим, что реальный концентрационный профиль содержит, как минимум, две части (рис. 4.5): прилегающую к поверхности, где преоб-

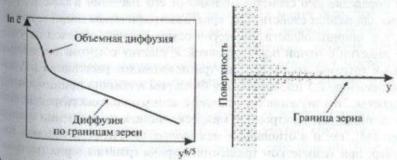


Рис. 4.5. Схематическое изображение типичного концентрационного профиля диффузия по гранидам зерен. "Хвост" кривой представляет собой прямую в координатах п.с.—у⁴⁵. Область проникновения диффундирующего вещества в правой части рисунка (затемнена) имеет форму "диффузионного клина"

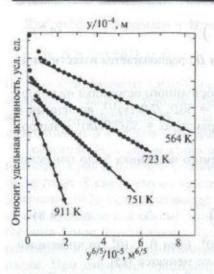


Рис. 4.6. Типичные концентрационные профили самодиффузии в поликристаллическом серебре [43]. Точки на "хвосте" хорошо ложатся на прямую в координатах $\ln \overline{c} - y^{8/5}$

ладает прямая объемная диффузия, и отдаленный от поверхности, длинный по сравнению с первой частью "хвост", обязанный своим возникновением быстрой диффузии по границе с оттоком в объем зерна. Именно этот "хвост" дает прямую линию в координатах $\ln \bar{c} - y^{6/5}$, что и является главным доказательством доминирующей роли в проникновении опережающей диффузии по границам зерен (рис. 4.6).

Заметим, что вышеописанные измерения позволяют определить не сам коэффициент диффузии по границам зерен $D_{\rm rs}$, а только тройное произведение $P = S\delta D_{\rm rs}$. Таким образом, возникает вопрос о раздельном определении всех трех сомножителей. Как правило, константа адсорбции S > 1 или даже

S >> 1. Величина S = 1 только при самодиффузии в чистых металлах. К определению S мы вернемся ниже. Сейчас же обсудим вопрос об определении (скорее, оценке) δ .

Ширина границы зерна как области, в которой численное значение определяемого свойства отлично от его значения в объеме, различна для разных свойств. Так, кристаллографическая ширина границы, т. е. ширина области, в которой осуществляется переход от участка решетки с одной ориентировкой к участку с другой (от одного зерна к другому), составляет два-три межатомных расстояния и близка к значению 0,5 нм, принятому Фишером и обычно принимаемому в расчетах. Это значение б совпадает с данными высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии как в отношении границ зерен [44], так и в отношении межфазных границ [45]. Однако, на пример, при химическом травлении ширина границы зерна (вытравливаемой области) возрастает до сотен микрометров.

В работах [46, 47] была сделана попытка определить значения δ по хвостам концентрационных профилей, т. е. не привлекая никаких

занных, кроме диффузионных. При достаточно низких температурах диффузии авторы аппроксимировали экспериментальный профиль полиномом второй степени, что позволило разделить δ и D_{rs} , и получили значение δ , на порядок превышающее 0,5 нм. Однако предложенное приближенное решение оказалось неустойчивым, а большая ошибка в измерении концентрации на хвостах профилей не позволита считать полученный результат надежным.

Разумно считать диффузионной шириной границы зерна линейный размер области, в которой наблюдается ускоренный (по сравневию с объемом) перенос вещества. Методом электронно-микроскопической авторадиографии [24] было показано, что при самодиффузии в никеле диффузионная ширина границ зерен составляет 4 - 5 мкм, не зависит от температуры и слабо зависит от расстояния от поверхности образца. Подчеркнем также неоднородный характер распределения диффундирующего вещества в окрестности границы, где оно образует скопления. Аналогичные выводы (о ширине границы и неоднородности) были сделаны при анализе мессбауэровских спектров поглощения ядрами железа-57 на границах зерен никеля и ванадия, полученных одним из авторов этой книги. Различные элементы поразному влияют на диффузионную ширину: олово, свинец, кадмий, висмут увеличивают ее в никеле (до 8 - 10 мкм), при этом возрастает неоднородность диффузионной проницаемости пограничной области. Вольфрам, напротив, уменьшает ее до 3 - 4 мкм и делает более однородной.

Заметим, что большая ширина области преимущественного проникновения вещества при диффузии по границам отнюдь не предполагает большой ширины самой границы, а может быть просто следствием "диффузионного оттока" вещества с границы в объем в соответствии с моделью Фишера. Действительно, глубина объемной лиффузии имеет значение порядка (Dt)^{1/2}, что при температуре порядка 0,6 от температуры плавления матрицы составляет несколько микрометров.

Таким образом, в процессе пограничной диффузии можно обнаружить диффундирующее вещество в достаточно широкой области в окрестности границы зерна, но сама по себе ширина этой области ничего не говорит о ее происхождении, в частности, не может служить критерием справедливости модели "оттока", осуществляемого со скоростью объемной диффузии.

В работе [48] был предложен другой механизм ухода вещества с границы, связанный с возможностью возникновения при диффузии примеси в приграничной зоне дислокаций, которые транспортируют атомы примеси. Появление дислокаций в приграничной зоне наблюдали и обсуждали многие экспериментаторы.

В предложенной модели граница зерна рассматривается как фаза со своими термодинамическими свойствами, отделенная от объема "стенкой" — поверхностью, на которой скачком меняется подвижность атомов примеси и растворителя. Распределение примеси между границей и объемом не является термодинамически равновесным. Из-за большой разницы подвижностей примесь не успевает уходить с границы в объем. В результате на "стенку" действует давление, аналогичное осмотическому давлению в растворе. Оно зависит от растворимости в объеме и на границе, соотношения коэффициентов диффузии, времени и стремится к нулю, если коэффициент распределения примеси между зерном и границей стремится к равновесному значению.

Простые оценки показывают, что даже при небольших отклонениях от равновесного распределения (порядка 1%) давление может достигать десятков мегапаскалей. Этого достаточно, чтобы у "стенки" возникали дислокации и разбегались внутрь кристалла; соответственно в области, прилегающей к границе, создается повышенная плотность перемещающихся дислокаций. Оценки показывают, что диффузионная ширина границы зерна составит при этом от десятых долей до десятков микрометров.

Таким образом, до самого последнего времени вопрос о численном значении δ в модели Фишера оставался открытым. Однако недавние измерения самодиффузии в серебре, выполненные в B и C режимах (см. следующий раздел), по-видимому, показали, что значение $\delta = 0,5$ нм действительно является разумной оценкой ширины границы для определения параметров диффузии по границам зерен в модели Фишера.

Диффузия по границам зерен — сложный процесс, включающий в себя, помимо собственно диффузии по границам, прямую объемную диффузию с поверхности, диффузионный отток с границы в объем, диффузию в объеме, прилегающем к границе. В дисперсном (нанокристаллическом) материале надо учитывать массообмен между границами. В зависимости от температуры и времени отжига, размера зерна и других условий тот или иной процесс может превалировать и определять суммарную скорость общего процесса. Знание контроли-

рующего процесса существенно для правильного определения параметров диффузии.

Наиболее широко применяемая классификация кинетических режимов диффузии по границам зерен была предложена Харрисоном [49], который ввел 3 режима А, В и С (рис. 4.7). Другие классификации обсужваются в [13].

Режим А. Этот режим наблюдается при высоких температурах (обычно больше $0.7-0.8\ T_{\rm пл}$ — температуры плавления матрицы), и/или длительных отжигах, и/или маленьких зернах. При таких условиях путь объемной диффузии $(Dt)^{1/2}$ много больше размера зерна d, так что диффузионные потоки от соседних грамера

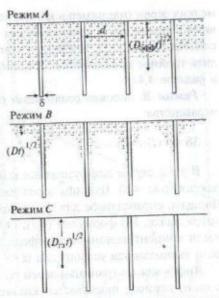


Рис. 4.7. Схематическая иллюстрация кинетических режимов А, В и С [49]

ниц встречаются. Условие реализации режима А имеет вид:

$$(Dt)^{1/2} >> d.$$
 (4.9)

Если оно выполняется, то за время отжига диффундирующий атом может побывать во многих зернах и на многих границах. С макроскопической позиции должен выполняться закон Фика, но с эффективным коэффициентом диффузии $D_{9 ф \phi}$, который, согласно Харту [50], равен: $D_{9 ф \phi} = \eta_{19} D_{13} + (1 - \eta_{13}) D$. Здесь η_{13} — объемная доля границ зерен в поликристалле, $\eta_{13} = g \delta/d$; g — численный множитель, зависящий от формы зерен. Для параллельных границ g=1.

Как было отмечено в [34], адсорбция диффундирующей примеси приводит к замене δ на эффективную ширину границы $S\delta$, так что для диффузии примеси $\eta_{\Gamma 3}=gS\delta/d$.

Концентрационный профиль, измеренный в режиме A, имеет вид функции Гаусса для исчерпываемого источника или функции ошибок для постоянного источника и позволяет определить $D_{9\varphi\varphi}$. Для очень

мелких зерен (например в нанокристаллах), где величина η_{r_3} сопоставима с единицей, в уравнении для $D_{3\varphi\varphi}$ первый член преобладает и, следовательно, $D_{3\varphi\varphi}\approx \gamma S\delta D_{r_3}/d$. Тогда, зная $D_{3\varphi\varphi}$ и d, можно вычислить тройное произведение $P=S\delta D_{r_3}$ (не путать с давлением P, далее в разделе 4.4).

Pежим B. Условие реализации режима B можно выразить в виде неравенства:

$$5\delta << (Dt)^{1/2} << d.$$
 (4.10)

В этом случае диффузионные потоки от соседних границ не встречаются (рис. 4.8). Границы зерен изолированы друг от друга. Решение Фишера, справедливое для отдельной границы, справедливо и для поликристалла. По формулам (4.7), (4.8) можно рассчитать из линейной части концентрационного профиля тройное произведение $P = S\delta D_{\rm FS}$, если выполняются условия для $\alpha <<1$ и $\beta >>1$.

Диффузия по границам зерен по истечении некоторого инкубационного периода оказывается квазистационарной: $(\partial c_{r3}/\partial t)_y = 0$. Это значит, что диффузионный отток с границы зерна компенсирует разницу приходящего и уходящего по границе потоков в любой точке границы. Следовательно, начиная с этого момента, c_{r3} зависит от глубины, но не зависит от времени.

Режим B реализуется при более низких температурах, чем режим A, и/или более коротких диффузионных отжигах, и/или более крупных зернах. Для разумных (порядка десятков, до ста часов) времен и размеров зерен (1 — 10 мкм) режим B охватывает наиболее широкий и часто встречающийся интервал температур: от 0,4 до 0,7 T_{nn} .

Режим C. Если понижать температуру по сравнению с режимом B (обычно ниже $0,4\ T_{\Pi\Pi}$) и/или сокращать время отжига, то объемная диффузия будет "заморожена" и диффузионным оттоком с границы в объем можно пренебречь (рис. 4.8). Диффузия идет только по границе зерна. Условие реализации режима C определяется соотношением:

$$(Dt)^{1/2} << S\delta.$$
 (4.11)

В этом случае $\alpha >> 1$. На практике обычно достаточно выполнения условия $\alpha >> 10$. Концентрационный профиль должен иметь вид функции Гаусса для исчерпываемого источника или функции ошибок для постоянного источника на поверхности с коэффициентом диффузии по

праницам зерен $D_{\rm FS}$. Если этот профиль удастся измерить, то из него можно вычислить $D_{\rm FS}$ без использования S и δ . Однако это исключительно трудно, поскольку количество диффундирующих атомов радиоизотопа очень мало.

На рис. 4.8 показан типичный концентрационный профиль самодиффузии Ag по границам зерен поликристаллического серебра в режиме $C(\alpha = 17)$ [43]. Для того чтобы проводить измерения в широком интервале малых концентраций, был использован свободный от носителя изотоп 105 Ag, активность которого была измерена германиевым γлетектором с высокой чувствительностью и низким уровнем

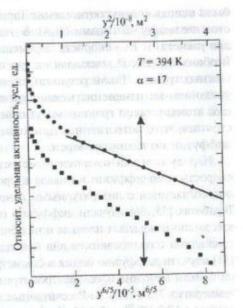


Рис. 4.8. Типичный концентрационный профиль самодиффузнии Ag по границам зерен поликристаллического серебра в режиме С

фона. Хвост слегка выпуклый в координатах $\ln \overline{c} - y^{6/5}$ (режим B, нижняя шкала на рис. 4.8), но хорошо "спрямляется" в координатах $\ln \overline{c} - y^2$ (режим C, верхняя шкала). Заметим, что T = 394 K составляет $0.32T_{\rm n,i}$ серебра.

Скорость процесса диффузии, в том числе диффузии по границам зерен, в кристалле, находящемся в неравновесном состоянии, может существенно отличаться от таковой для равновесного кристалла [51].

В работе [52] рассмотрено цинкование ОЦК железа в процессе рекристаллизации и показано, что скорость диффузии возрастает на 4 порядка по сравнению с диффузией цинка в железе с неподвижными границами. В работе [53] исследовали никелевый сплав типа нимоник, состоявший из γ-раствора на основе никеля и интерметаллида $Ni_3Al - \gamma$ -фазы. Мигрировала граница, отделяющая рекристаллизованное зерно от деформированной матрицы, а перемещение фронта рекристаллизации контролировалось потоком атомов алюминия по границе зерна. Для расчета коэффициента диффузии по границам

было использовано соотношение Тэрнбалла: $D_{\rm F3}' = (d^2/\delta)V$, где $d-{\rm pac}$ стояние между частипами ${\rm Ni}_3{\rm Al}$; $\delta-{\rm ширина}$ границы зерна $(0,5~{\rm Hm}-{\rm для}$ расчета) и $V-{\rm скорость}$ перемещения фронта рекристаллизации. В обоих случаях $D_{\rm F3}$ оказался на три порядка больше, чем для неподвижных границ. Такой результат, по мнению авторов, может служить указанием на изменение механизма диффузии в движущихся границах: атомы в такой границе могут совершать прыжки на большие расстояния, что, естественно, приводит к увеличению коэффициента диффузии по границам зерен.

Наряду с этими имеются иные результаты. Авторы [54] измеряли скорость самодиффузии в никеле в процессе роста зерен и нашли, что она согласуется с литературными данными для неподвижных границ. В работах [55, 56] изучали диффузию по движущимся границам в тонких медно-никелевых пленках и не обнаружили увеличения скорости по сравнению с ожидавшимся для неподвижных границ. Густ и соавторы [57] изучали диффузию индия в симметричной 45° (100) границе наклона в меди методом масс-спектрометрии вторичных ионов в интервале температур 773 — 973 К. Рассчитанные значения $S\delta D_{13}$ находились в интервале от $8,3\cdot10^{-20}$ до $8,8\cdot10^{-18}$ м³/с и подчинялись уравнению Аррениуса с параметрами: $S_0D_{13}^{\circ}\delta=0,49\cdot10^{-6}$ м³/с и $E_{13}=(203\pm7)$ кДж/моль. Сравнение со значениями параметров диффузии в движущихся границах (при образовании прерывистых выделений) показало, что параметры имеют одинаковый порядок.

Другой аспект проблемы связан с объектом сравнения: в работах [52, 53] скорости диффузии в движущихся границах не сравнивали со скоростями диффузии в неподвижных границах того же типа, в сплаве того же состава и при том же методе измерения коэффициента диффузии. Между тем, параметры диффузии по границам зерен весьма чувствительны ко всему этому. Так, в другой работе Густа с соавторами [58] была отмечена очень большая подвижность индия в некоторых неподвижных границах в никеле. Методом масс-спектрометрии вторичных ионов была исследована 30° [011] граница в интервале температур 967-1081 К. Оказалось, что $S\delta D_{\rm rs}=5,4\cdot10^{-11}{\rm exp}(-161)$ (кДж·моль $^{-1}$)/RT) м 3 с. При значениях $\delta\approx0,5$ нм и $S\approx1$ численное значение $D_{\rm rs}$ гораздо больше, чем по литературным данным для диффузии индия по границам зерен в поликристаллическом никеле. Возможно, что в образцах, использованных в работах [52, 53], присутствовали границы, по которым диффузия шла быстро независимо от их

движения. Густ считает, что практически отсутствуют случаи, когда можно было бы сравнить (по литературным данным) диффузию в неподвижной и движущейся границе для одной и той же системы и границ одного типа, а в тех немногих случаях, когда это возможно, различие диффузионных подвижностей находится в пределах порядка.

Поскольку методы определения параметров зернограничной диффузии развиты лишь для неподвижных границ, их применение к движущимся границам может приводить к значительным ошибкам.

Решение задачи корректного определения параметров зернограничной диффузии в общем виде представляет значительные трудности [59 – 63]. Между тем задача актуальна, поскольку во многих металлах высокой чистоты (например, в Nb, Zr, Hf) полностью стабилизировать рост зерна и добиться, чтобы границы были неподвижными в холе диффузионного эксперимента, невозможно. Обзор современното состояния исследований в данной области можно найти в [64].

Согласно модели, развитой в работах [65 – 67], при наличии и стационарных, и движущихся границ концентрационный профиль можно разбить на три части, следующие одна за другой по глубине: 1) околоповерхностную часть, связанную с прямой объемной диффузией с поверхности, 2) промежуточную часть, связанную с диффузией вдоль движущихся границ и 3) далекую от поверхности часть, которая характеризуется малым углом наклона к оси абсписс и связана с диффузией вдоль стационарных границ зерен. Вторая и третья части аппроксимируются функцией

$$\ln \overline{c} \approx \ln[q_1 \exp(-q_2 y^{6/5}) + q_3 \exp(-q_4 y)].$$
 (4.12)

Первое и второе слагаемые в квадратных скобках характеризуют лиффузию вдоль стационарных и движущихся границ и позволяют рассчитать тройное произведение

$$P = 1,308(D/t)^{1/2}q_2^{-5/3},$$
(4.13)

где $q_2 = -\partial \ln \overline{c} \ \partial y^{6/5}$, и среднюю скорость движения границ:

$$V = q_4^2 P.$$
 (4.14)

Уравнения (4.13) и (4.14) можно использовать при условиях, что $\alpha = S\delta/2(Dt)^{1/2} << 1$, $\beta = P/2D(Dt)^{1/2} >> 1$, $\gamma = Vt/(Dt)^{1/2} >> 1$ (практи-

чески достаточно, чтобы выполнялись условия $\alpha < 0.1$; $\beta > 10$ и $\gamma > 6$) и смещение границы L = Vt меньше среднего размера зерна d. Наконец, долю η' движущихся границ можно оценить по уравнению:

$$\eta' = [1 + 0.3205(q_1/q_3)\gamma^{3/2}]^{-1}$$
 (4.15)

Таким образом были определены параметры диффузии в системах с движущимися и неподвижными границами и скорость движения границ: для Со в Nb [66], Ni в Nb [68] и самодиффузии в α-Hf [65].

Кратко перечислим основные результаты исследований диффузии по границам зерен в поликристаллах. Как и для объемной диффузии, температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии следует уравнению Аррениуса:

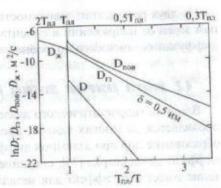
$$D_{r3} = D_{r3}^{0} \exp(-E_{r3}/RT), \tag{4.16}$$

где $E_{\rm rs}$ — энергия активации диффузии по границам зерен ($E_{\rm rs} > 0$), $D_{\rm rs}^{\rm o}$ — предэкспоненциальный множитель.

Заметим, что для диффузии атомов примеси по границам зерен, как следует из сказанного выше, в большинстве случаев можно найти не $D_{\rm rs}^{\rm o}$, а тройное произведение $P=S\delta D_{\rm rs}$. Так как коэффициент адсорбции также экспоненциально зависит от температуры: $S=S_0\times\exp(-E_{\rm a}/RT)$, где $E_{\rm a}$ — энергия адсорбции $(E_{\rm a}<0)$, то из температурной зависимости тройного произведения $P=P_0\exp(-E_{\rm эфф}/RT)$ или $S\delta D_{\rm rs}=S_0\delta \ D_{\rm rs}^{\rm o} \exp[-(E_{\rm rs}+|E_{\rm a}|)/RT]$ можно определить только эффективную энергию активации, равную сумме истинной энергии активации диффузии по границам зерен и модуля энергии адсорбции. Очевидно, что $E_{\rm эфф}>E_{\rm rs}$. Таким образом, помимо δ , необходимо знать коэффициент адсорбции и его зависимость от температуры. Этому будет посвящен следующий раздел. Здесь же мы ограничимся рассмотрением параметров самодиффузии по границам зерен, для которой S=1.

Для металлов отношение энергий активации самодиффузии по границам зерен и в объеме $E_{\rm rs}/E \approx 0.35...0.7$, причем для металлов с ГЦК решеткой это отношение несколько ниже (0.35-0.55), чем с ОЦК решеткой (0.55-0.7). Предэкспоненциальные множители различаются слабо [69]. Поэтому коэффициент самодиффузии по границам зерен в металлах на несколько порядков больше, чем коэффициент самодиффузии в объеме, если принять $\delta = 0.5$ нм. Это отношение

палает с повышением темперагуры (рис. 4.9). Большая разнина в коэффициентах самодиффучии по границам и в объеме связана в основном с различием энергий активации. Для всех металлов вблизи температуры плавления $D_{r3} = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{c}$, что все еще на 2 - 3 порядка больпе, чем коэффициент объемной самодиффузии, который вблизи $T_{\rm eff}$ равен $10^{-11} - 10^{-12}$ м²/с. Таким образом, даже вблизи температуры плавления $D_{rs} >> D$ и приближается к коэффициенту самодиффузии в жидком металле: D_{*} ≈ 10⁻⁹ м²/с. Авторадиот-



Рас. 4.9. Типичные Аррениусовские зависвмости для самодиффузии ГЦК металлов в объеме (D) [70], по гранипам зерен [71], по поверхности [72] и в жидкой фазе [72]

рафические исследования также подтверждают, что преимущественная самодиффузия по границам зерен сохраняется до очень высоких температур: по крайней мере до 1370 °C для никеля, т. е. до 0,95 $T_{\rm nn}$.

В табл. 4.1 приведены эмпирические корреляции между параметрами диффузии по границам зерен и температурой плавления ($T_{\rm пл}$) для трех классов металлов (ГЦК, ОЦК и ГПУ), полученные Брауном и Эшби [70] и Густом с соавторами [71]. Физическое обоснование этих корреляционных соотношений отсутствует, равно как и связи на атомном уровне между диффузией и плавлением. Однако они хорошо выполняются и чрезвычайно полезны для предсказаний и оценок. Напомним, что для объемной самодиффузии аналогичная корреляция имеет вид $D_{\rm o} = 10^{-5}~{\rm m}^2/{\rm c}$ и $E \approx 150~T_{\rm пл}$ Дж/моль.

Таблица 4.1. Эмпирические корреляции между параметрами самодиффузии и температурой плавления для металлов с различной решеткой

Решетка	Браун и Эшб	и [70]	Густ и соавторы [71]		
MINT.	δD _m , м ³ /c	E_{rs} , Дж/моль	δD _n , м ³ /c	E_{rs} , Дж/моль	
гцк	9,44+10-15	83,0 · T _{ma}	9,7 • 10-15	75,4•T _{na}	
ОЦК	3,35 • 10 - 13	97,6•T _{B3}	9,2 • 10-15	86,7 · T _{ma}	
ГПУ	2.74 • 10 - 14	89,8•T _{na}	1,5 • 10-14	85,4 · T _{m3}	

На двух результатах: зависимости параметров диффузии по границам зерен от напряжений и ориентационной зависимости параметров диффузии остановимся подробнее.

4.2. Влияние разлочных факторов на диффузию по границам зерен

Влияние гидростатического давления и механических напряжений проявляется во многих важных процессах, таких как ползучесть [1], образование пор при взаимной диффузии [73, 74], их растворение при диффузионной сварке [75], спекание [2] и др. Особенно большое значение имеет этот эффект для металлических тонких пленок, в которых механические напряжения могут превышать 1 ГПа [76, 77], в связи с чем возникают большие градиенты напряжений, создающие движущую силу диффузии по границам зерен [78], и имеется большая плотность границ зерен. Диффузия по границам зерен в тонких металлических пленках будет рассмотрена в гл. 8.

Проблемы связи между напряжением и диффузией были рассмотрены на двух недавних международных конференциях [79, 80]. Причем на второй наибольшее внимание было уделено взаимосвязи между напряжением и диффузией по границам зерен.

Механические напряжения могут влиять как на коэффициент диффузии (и объемной, и по границам зерен), так и на движущую силу, связанную с градиентом химического потенциала [81].

Общее выражение для коэффициента диффузии, как в объеме так и по границам зерен, в рамках теории переходного состояния [82] имеет вид [69]:

$$D = \frac{1}{6} \eta a^2 v \exp(\Delta S_j / R) \exp[-(\Delta E_j + P\Omega) / RT], \qquad (4.17)$$

гле ΔS_j — энтропия и ΔE_j — энергия активации диффузии; P — давление; Ω — активационный объем; f — фактор корреляции, a — длина прыжка и v — частота колебаний.

Как следует из (4.17), активационный объем равен:

$$\Omega = -RT \left(\partial \ln D / \partial P \right)_{T}. \tag{4.18}$$

Химический потенциал k-того компонента в неидеальном растворе (μ_k) [83]:

где a_k — термодинамическая активность чистого k-того компонента в растворе; а V_k — парциальный объем. Поскольку напряжение $\sigma=-3P$, лиффузионный поток k-того компонента $j_k=-L_k\nabla\mu_k$, где L_k — кинетический коэффициент ($L_k=D_kc_k/RT$), то, полагая активность, равной концентрации, получим:

$$j_k = -D_k \left(\nabla c_k - \frac{c_k V_k}{3RT} \nabla \sigma \right). \tag{4.20}$$

Таким образом, механическое напряжение влияет, как это было сказано выше, на диффузионный поток двояко: и на коэффициент лиффузии, и на движущую силу.

К сожалению, данных о влиянии гидростатического давления на диффузию по границам зерен чрезвычайно мало. В обзоре Баллуффи [84] содержится ссылка на единственную работу Мартена и соавторов [85], относящуюся к самодиффузии по большеугловой границе общего типа в серебре. За прошедшее время число данных выросло незначительно. Почти все они приведены в табл. 4.2.

Таким образом, в трех из пяти исследованных системах активационный объем диффузии по границам зерен близок к атомному объему матрицы, что говорит в пользу вакансионного механизма диффузии. Дело в том, что активационный объем означает увеличение объема системы в процессе прыжка в активированном состоянии. При вакансионном механизме диффузии, когда в активированном состоянии атом фактически окружают две вакансии, это увеличение близко к атомному объему, если не учитывать

Таблица 4.2. Активационные объемы диффузии по границам зерен

Диффундирующее вещество	Матрица	Ω	Библиогр. источник
Ag	Ад (бикристалл)	(1,1±0,2)V _{Ag}	[85]
Zn	Аl (поликристалл)	(1,0±0,2)VAI	[86]
	То же	(0,8±0,1)V _{Al}	[87]
Co	α-Zr (поликристалл)	(0,15±0,14)V _{α-Zr}	[88]
ln	Си (бикристалл)	-(0,81±0,31)V _{Cu}	[89]

релаксацию. Заметим для сравнения, что в жидком металле активацион. ный объем составляет несколько сотых долей объемного. В недавней работе [90] авторы получили для диффузии Zn в бикристалле Al с границей наклона (001) и углом разориентировки около 36,90 (специальная гранина $\Sigma = 5$, см. гл. 3), что $\Omega = (0.26 - 0.39)V_{\rm Al}$ с небольшим максимумом при 36,90. Авторы никак не объяснили отличие своего результата от данных [86, 87]. Однако не следует забывать, что исследуется зависимость от давления не $D_{\Gamma 3}$, а $S\delta D_{\Gamma 3}$ и, таким образом, измеренный активационный объем является суммой адсорбционного и диффузионного: $\Omega_{_{\rm HIM}} = \Omega_{_{\rm B}} + \Omega_{_{\rm FS}}$. Если принять, что на специальной границе адсорбщионный объем мал, то значения $(0,26-0,39)V_{\rm Al}$ относятся к $\Omega_{\rm 13}$, а значения $(0,8-1,0)V_{\rm Al}$ включают в себя $\Omega_{\rm a}$. Этот эффект еще сильнее проявляется при диффузии In по границам зерен в Сu, где, как показано в [91], адсорбщионный объем $\Omega = -0.8 V_{\rm Cu}$, следовательно, $\Omega_{\rm rs} \approx 0$. Такое значение близко к $\Omega_{\rm rs}$ при диффузии по границам зерен по междоузельному механизму: (0,1-0,2)V матрицы, согласно [91]. Данные табл. 4.2 о диффузии Со в α - Zr, где междоузельный механизм считается наиболее вероятным, подтверждают это предположение.

Измерения параметров диффузии по границам зерен в поликристаллах дают величины, усредненные по ансамблю границ, отличающихся
плоскостью, направлением и углом разориентировки соседних зерен.
Поэтому измерения диффузии по индивидуальным границам значительно более информативны. Здесь, однако, возникают две экспериментальные проблемы, с большим трудом поддающиеся решению. Первая –
проблема выращивания чистых границ наклона или кручения с точно
известным (еще лучше заданным заранее) углом разориентировки. Вторая — проблема измерения, поскольку концентрация диффундирующего
вещества (или радиоизотопа) на одной границе очень мала.

Первые измерения анизотропии диффузии по границам зерен были выполнены Гофманом [92]: самодиффузия Ag вдоль плоскости [001]. Для малоугловых границ (угол разориентировки менее 10 — 15°) диффузия вдоль оси наклона была примерно в 15 раз быстрее, чем перпендикулярно к ней, что соответствовало дислокационной модели малоугловых границ. Однако двукратное различие сохранялось и для границ с углом разориентировки в 45°. Это убедительно показало, что большеугловые границы не аморфны, а обладают высокоупорядоченной структурой. Для того времени такой результат был чрезвычайно важным. Напомним, что модель решетки совпадающих узлов была опубликована двумя годами

полнее. Впоследствии такие результаты были педтверждены для многих металлических систем [15]. Одно из последних измерений [93] было следно гораздо более точно для тех же [001] симметричных большеугловых границ наклона в Ag и показало, например, что для самодиффузии при T=771 К анизотропия сохраняется в соответствии с современными представлениями о структуре большеугловых границ зерен [44].

Второй и, по-видимому, более важный или, во всяком случае, более тесно связанный со структурой границ аспект проблемы — это собственно ориентационная зависимость параметров диффузии по границам зерен. Если коэффициент диффузии по границам $D_{\rm F3}$ (или, как правило, тройное произведение $S\delta D_{\rm F3}$) измеряется для определенной границы в определенном направлении, то, как он будет зависеть от угла разориентировки соседних зерен — монотонно или на этой зависимости будут проявляться максимумы и минимумы, соответствующие специальным ориентациям, — вопрос. Теоретически специальным ориентациям должны соответствовать высокоупорядоченные структуры и минимумы $D_{\rm F3}$. Если исходить из модели решетки совпалающих узлов (РСУ, см. гл. 3), то это должны быть очень узкие минимумы, так как уже малые отклонения от специальных ориентаций разрушают порядок. Модель структурных единиц диктует небольшие провалы в широком интервале углов [94, 95].

Такие работы начались в 50-е годы 20-го века [96, 97, см. обзор в 12]. Их главный недостаток заключался в том, что точки на ориентационной зависимости ставились через 5 - 10°, что зачастую не позволяло судить о наличии минимумов и максимумов. По этой же причине монотонные зависимости наблюдались и в более поздних работах [98]. Но по мере того как искусство выращивания бикристаллов совершенствовалось, экспериментальные данные становились менее противоречивыми, а выводы - более надежными. Для самодиффузии по границам зерен долго не находили минимумов, и только в недавней работе [99], те были аккуратно проведены измерения на медных бикристаллах с симметричной границей наклона [001] вблизи $\Sigma = 5$, авторы обнаружили очень узкий (± 1°) минимум для самодиффузии меди. Для диф-Фузии примесей и взаимной диффузии были найдены хорошо выраженные минимумы, соответствующие специальным ориентациям [14, 15, 90]. Наиболее полно вопрос этот был изучен Бокштейном и соавто-Рами [12, 100] для диффузии Zn по границам наклона и кручения [001], [011] и [111] алюминия в интервале температур 225 — 340 °C. Интервал

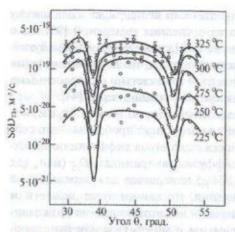


Рис. 4.10. Ориентационная зависимость $S\delta D_{rs}$ цинка по границам наклона [110] в адюминии

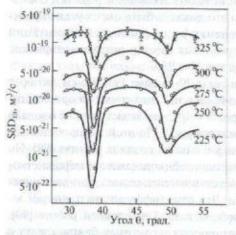


Рис. 4.11. Ориентационная зависимость $S\delta D_{r_2}$ цинка по границам кручения [110] в алюминии

исследованных углов разориентировки вокруг направления [001] составлял $10 - 45^{\circ}$, направления [011] — $30 - 60^{\circ}$, а [111] — $10 - 60^{\circ}$ (для границ кручения $30 - 60^{\circ}$). Отклонение поверхности от заданной плоскости, а оси наклона и кручения от заданного направления не превышало 2° . Точность в определении угла разориентировки составляла $\pm 1^{\circ}$.

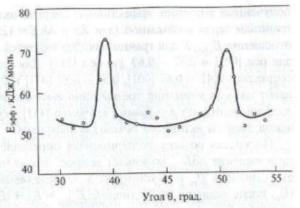
Типичные ориентационные зависимости $S\delta D_{r_3}$ для системы [011] и границ наклона приведены на рис. 4.10, границ кручения — на рис. 4.11, эффективной энергии активации для границ наклона и кручения — на рис. 4.12 и 4.13.

Все зависимости, как для границ наклона так и для границ кручения, немонотонны: при определенных углах, не зависящих от температуры диффузионного отжига, наблюдаются минимумы значений $S\delta D_{ry}$ В пределах одной системы границ углы, при которых наблюдаются минимумы, практически совпадают для границ наклона и границ кручения и не совпадают для разных систем, как это и следует из модели решетки со-

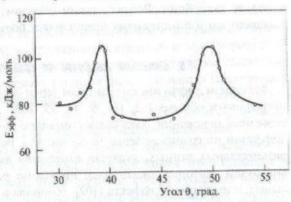
впалающих узлов [101]. При более низких температурах немонотонность зависимости $S\delta D_{13}$ от угла разориентировки выражена сильнее. Так, при 250 °C отношение максимального значения параметра $S\delta D_{13}$ к минимальному для границ наклона [111] достигает 10, а для границ кручения

_ 50. В то же время при 340 °C это отношение не превышает 4.

Значения SSD пазличаются между собой, как в пределах одной системы в зависимости от типа гоаницы, так и в зависимости от оси пазворота для границ одного типа. И праницы наклона, и границы кручения с осью разворота [001] имеют большие знапараметра SδD, по сравнению с такими же границами с осью [111], причем эта разница наблюдается при всех температурах диффузионного отжига. В пределах одной системы границы наклона имеют большие значения SoD, чем



Puc.4.12. Ориентационная зависимость $E_{s \varphi \varphi}$ диффузии цинка по границам наклона [110] в алюминии



Puc. 4.13. Ориентационная зависимость $E_{\phi \varphi}$ диффузии цинка по границам кручения [110] в алюмини

границы кручения. Таким образом, максимальные значения параметра $S8D_{13}$ имеют границы наклона с осью [001], а минимальные — границы кручения с осью [111].

Как и ориентационнные зависимости параметра $S\delta D_{rs}$, зависимости $E_{s\varphi\varphi}(\theta)$ от угла разориентировки соседних зерен немонотонны. Максимумы значений эффективной энергии активации диффузии по границам зерен наблюдаются при тех же углах, что и минимумы значений тройного произведения. Границы [100] в среднем характеризуются меньшими значениями E_{sph} по сравнению с границами кручения. Если сравнивать

полученные значения эффективной энергии активации диффузии n_0 границам зерен с объемной (для Zn в Al E=128.7 кДж/моль [17]), r_0 отношение $E_{\rm эфф}/E$ для границ наклона меняется в пределах 0.29-0.43 для оси [001] и 0.37-0.62 для оси [111]. Для границ кручения $E_{\rm эфф}/E$ составляет: 0.41-0.67 [001], 0.54-0.82 [011] и 0.67-0.97 [111]. Обращают на себя внимание чрезвычайно высокие значения эффективных энергий активации для границ кручения [111], почти достигающие значения энергии активации объемной диффузии.

Поскольку во всех экспериментах определяется не $D_{\rm rs}$, а тройное произведение $S\delta D_{\rm rs}$, возникает вопрос, что за минимум мы наблюдаем: минимум $D_{\rm rs}$ или минимум S. Определяемая энергия адсорбции $(E_{\rm a})$ также является эффективной: $E_{\rm 3}$ фф $= E_{\rm rs} + |E_{\rm a}|$, поскольку включает в себя $E_{\rm rs}$ — энергию активации зернограниной дифузии. Тот факт, что при самодиффузии экстремумов не наблюдается, говорит вроде бы в пользу адсорбции. Вопрос, таким образом, остается не до конца выясненным и по-прежнему представляет большой интерес.

4.3. Механозм доффузоо по границам зерен

Механизм диффузии по границам зерен обсуждался во многих монографиях и обзорах [12, 15, 39, 44, 95, 102]. До недавнего времени серьезных оснований подвергать сомнению вакансионный механизм диффузии по границам зерен не возникало. Вся совокупность экспериментальных данных, включая измерения активационного объема диффузии, который оказывался примерно равным атомному (см. выше), и изотопного эффекта [102], говорила в пользу вакансионного механизма. Изотопный эффект возникает, как следствие разных скоростей диффузионного перемещения двух изотопов одного и того же элемента (α и β).

Для каждого из коэффициентов диффузии (например, для D_0) можно написать:

$$D_a = \frac{1}{6}a^2 f \omega X_{\nu}, \tag{4.21}$$

где a — длина скачка; f — фактор корреляции; ω — частота скачков вакансии; X_{ν} — равновесная атомная доля вакансий.

Так как частоты прыжков и фактор корреляции для обоих изотопов различны, то

$$D_{\alpha} \neq D_{\beta}$$
 и $\frac{(D_{\alpha} - D_{\beta})}{D_{\beta}} = \frac{D_{\alpha}}{D_{\beta}} - 1 \neq 0$.

Экспериментальное значение параметра $(D_{\alpha} - D_{\beta})/D_{\beta}$ [102] для паллалия (ГЦК решетка) равно 0.032 ± 0.002 и точно совпадает с расцетом для вакансионного механизма. Для натрия (ОЦК решетка) экспериментальное значение находится между расчетными для вакансионного и междоузельного механизмов, однако в более открытой решетке натрия может происходить весьма значительная релаксация, так как в прыжок вовлекаются ближайшие соседи. При расчете же величины изотопного эффекта исходят из того, что в прыжке участвует один атом, и частота его колебаний обратно пропорциональна

aro Macce:
$$\frac{V_a}{V_b} = \left(\frac{m_b}{m_a}\right)^{1/2}$$
.

Недавние измерения активационного объема, показавшие, что он может быть маленьким по сравнению с атомным и даже отрицательным, скорее выступают против вакансионного механизма, поскольку, с одной стороны, усиливают позиции междоузельного механизма, с другой, акцентируют внимание на роли адсорбционного множителя в тройном произведении $S\delta D_{13}$, которое измеряется вместо D_{13} , и адсорбщионного слагаемого — в эффективной энергии активации.

Дополнительные надежды на понимание механизма диффузии по границам зерен можно связывать с интерпретацией этого процесса на этомном уровне. Естественный ход событий, который наблюдается практически во всех областях фундаментальной науки, равно как трудности экспериментального исследования диффузии по границам зерен и недостаток экспериментальных данных, необходимых для надежной интерпретации атомных перескоков в границах, усилили интерес к компьютерному моделированию границ зерен и диффузии по ним. Хотя пока что речь больше идет о развитии моделей и методов компьютерного моделирования (методы молекулярной динамики, методы молекулярной статики в сочетании с кинетическим методом Монте-Карло и др.), все же первые результаты дают пищу для размышления. Первые атомные модели были опубликованы в 1975 г. [103]. Они позволили обосновать представления об образовании упорядоченных структур на границах зерен, о процессах эмиссии и поглошения вакансий, которые двигаются

вдоль ядра границы, обмениваясь местами с атомами. Более поздние расчеты подтвердили большую роль междоузлий и показали, что в диффузии вдоль оси наклона в чистых металлах этот механизм может доминировать [104 — 106]. Эти выводы основаны на анализе коррелящионных эффектов. Обнаруженная в этих расчетах тенденция к существованию сильных и температурнозависящих корреляций была найдена в совсем недавнем моделировании самодиффузии в $\Sigma = 5$ (плоскость (210), ось [001]) границе зерна в упорядоченном B_2 соединении NiAl [107]. Однако в отличие от чистых металлов результаты моделирования оказались не противоречащими предположению о том, что атомы диффундируют, обмениваясь в ядре границы местами с вакансиями, либо путем прыжков во вторую координационную сферу.

В отличие от этого в недавней работе [108] по моделированию точечных дефектов и диффузии по границам зерен в Си было показано, что энергии образования вакансий и междоузельных атомов близки. Вакансии могут двигаться как с помощью простого обмена с соседом, так и длинными "кооперативными перескоками", в которые вовлекаются несколько атомов. Аналогично междоузельные атомы могут двигаться с помощью как простых, так и "кооперативных" прыжков из одного междоузлия в другое. Какой механизм преобладает, зависит от структуры границы. В соответствии с идеей Борисова [109] E_{13} уменьщается с уменьшением энергии самой границы зерен.

В целом результаты численного моделирования, наиболее полный обзор которых можно найти в [110], скорее затуманивают картину, нежели проясняют ее. Они показывают, что диффузия по границам зерен — сложный процесс, включающий в себя реакции с участием различных точечных дефектов, допускающий "кооперативные" прыжки двух-трех атомов одновременно и т. д., причем на разных границах вклад этих процессов различен. Моделирование показало, во всяком случае пока, что мы находимся дальше от истинного понимания механизма процесса, чем казалось и что роль корреляции прыжков значительно больше, чем казалось.

4.4. Вяняние адсорбции на границах зерен на диффузию

THE REPORT OF THE PROPERTY AND ASSESSED TO THE PARTY OF T

Взаимосвязь адсорбции и диффузии по границам зерен представляет особый интерес ввиду сильного влияния адсорбции на механические свойства материалов, приводящего порой к тяжелым последствиям. Более чем

сто лет назад один из основоположников современного металловедения, английский металлург сэр Робертс-Остин [123] заметил: "Достаточно одной тысячной доли сурьмы, чтобы превратить первоклассную медь в наихудший металл, который только можно себе представить". Впоследствии это явление было названо зернограничным охрупчиванием и связано с адсорбилей на границах зерен. Если несколько миллионных долей Sb или рь продиффундируют по границам зерен Си или Рt, это приведет к катаетрофическому межзеренному разрушению. Изменение поверхностного натяжения под влиянием примесей приводит к ослаблению зернограничных связей и различным видам разрушения, а также к изменению скорости миграции границ зерен [111], рекристаллизации и роста зерен [3, 112] и т. д. Адсорбция на границах зерен может оказывать и положительное влияние на свойства материалов: Тh в W препятствует зернограничному проскальзыванию и потере электропроводности; малые количества У2О3, добавленные к Al₂O₃, способствуют спеканию; бор, адсорбируясь на границах зерен, повышает пластичность никелевых жаропрочных сплавов. Имеются сотни примеров влияния микропримесей как на диффузию по границам зерен в тонких пленках, так и на стабильность свойств материалов микроэлектроники. Диффузия по границам зерен, их структура, адсорбция примесей (микрохимия), поля напряжений тесно связаны между собой [124]. В этом разделе мы рассмотрим влияние адсорбции на диффузию по границам зерен [15, 80, 113, 114].

Как было указано в разделе 4.3, исследования диффузии по границам зерен проводятся, как правило, в режиме B. Из прямолинейного участка концентрационного профиля (в координатах: $\ln \overline{c} - y^{6/5}$) определяют тройное произведение $P = S\delta D_{rs}$, где D_{rs} — коэффициент диффузии по границе зерна, S — коэффициент обогашения и δ — ширина границы. Приняв δ = 0,5 нм, найдем только произведение двух величин SD_{rs} , каждая из которых экспоненциально зависит от температуры [см. уравнение (4.8)], и ничего не будем знать о каждой из них, пока не найдем их раздельно. Эта же проблема, естественно, возникает при анализе эффективной энергии активации, включающей в себя энергию активации лиффузии по границам зерен и энергию адсорбции, а также при анализе активационного объема и т. д.

Разделить S и $D_{\rm F3}$ можно с помощью измерений диффузии по гранишам зерен в широком интервале температур, включающем B и C-режимы. В первом случае находим тройное произведение $P=S\delta D_{\rm F3}$, а во втором — $D_{\rm F3}$. Приняв $\delta=0.5$ нм и разделив P на $\delta D_{\rm F3}$, получим S. Так как

 $P = (S\delta D_{r_3})_0 \exp(-E_{sph}/RT), D_{r_3} = D_{r_3}^0 \exp(-E_{r_3}/RT),$ где E_{r_3} — энергия активащии диффузии по границам зерен, и $S=S_0$ exp $(-E_a/RT)$, где $E_{\rm a}$ —энергия адсорбции ($E_{\rm a}$ < 0), то $E_{
m 3dp}$ = $E_{\rm rs}$ + $E_{\rm a}$. Такая возможность чрезвычайно привлекательна, однако измерения в С-режиме чрезвычайно трудны. Сильная сегрегация сдвигает границу С-режима к более высоким температурам, увеличивая отношение $S\delta/(Dt)^{1/2}$. Тем не менее, в связи с большими экспериментальными трудностями (только радиоизотопный метод с изотопом, свободным от носителя; анализ очень тонких слоев, полученных, как правило, с помощью ионного травления, высокочувствительными детекторами) удалось провести такие измерения лишь несколько лет назад. Это, в основном, работы профессора Херцига (Германия). До настоящего времени такие измерения проведены на системах: Ад - Те [115], Se, Ni [116]; Cu_{5N} - Au [117], Cu_{5N8} - Ag [118], Se [119]; Fe+2,2 ar.% Si - P [120], а также Nb - C [121] (растворитель везде указан первым).

Очень коротко обсудим результаты, полученные для двух систем -Ag - Те (сильная адсорбция) и Cu - Au (слабая адсорбция) (рис. 4.14, 4.15). Диффузия Те по границам зерен в Ад была изучена в интервале температур 378 — 970 К (0,3 — 0,78 $T_{\rm mi}$). Ниже 500 К превалировал С-режим, а выше 600 К - В-режим. Измерения в В-режиме дали $S\delta D_{\text{F3}} = 2,24 \cdot 10^{-15} \text{ exp}(-47,47 \text{ (кДж·моль}^{-1})/RT) \text{ м}^3/\text{с}, а в С-режиме$

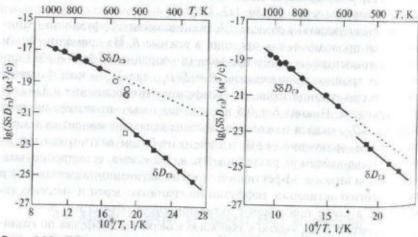


Рис. 4.14. Температурная зависимость Рис. 4.15. Температурная зависимость $S\delta D_{rs} = (кружочки)$ и δD_{rs} (квадратики) $S\delta D_{rs}$ (кружочки) и δD_{rs} (квадратики) (δ (б = 0,5 нм) для диффузии Те по грани- = 0,5 нм) для диффузии Ан по границам цам зерен Ад

 $\rho_{\rm m} = 1,01\cdot 10^{-4} \exp(-86,75 \ (кДж·моль⁻¹)/RT) м²/с. Полагая <math>\delta = 0,5 \ {\rm HM},$ получим S = 0.05 exp (43,3 (кДж-моль⁻¹)/RT). Абсолютные значения Sсоставляют около 10^3-10^4 . Для диффузии Au по границам зерен Cu **8**-режим превалировал при температуре выше 600 K, а C-режим — ниже 540 К. Результаты: $S\delta D_{rs} = 2,11 \cdot 10^{-15} \exp(-81,24 \ кДж \cdot моль^{-1}/RT) \ м^3/с \ н$ $S = 0.9 \exp(9.7 \text{ кДж*моль}^{-1}/RT)$. Абсолютные значения S порядка 10. энергия адсорбщии Ан на границах зерен меди (9,7 кДж/моль) много меньше, чем Те в Ag (43,3 кДж/моль).

На рис 4.16 приведена температурная зависимость коэффициента алсорбшии S для этих двух, а также некоторых других систем; коэффипиент адсорбщии меняется в исследованном интервале температур от нескольких единиц до величин порядка 10⁴. Сильная адсорбция была обнаружена также для C в Nb (примесь внедрения, междоузельный механизм как для диффузии в зерне, так и по границам зерен: $S = 4.7 \times$ $\times \exp(49.9 \text{ (кДж-моль}^{-1})/RT)$. Абсолютные значения S при температуре около 0,3 Тпп ниобия порядка $10^3 - 10^4$.

До настоящего времени нет не только законченной количественной теории, но даже ясного представления о механизмах диффузионно-адсорбционного взаимодействия. Наиболее принятая точка зрения [15] заключается в том, что оно определяется конкуренцией двух факторов:

1) быстрые (или медленные) диффундирующие атомы объеме остаются такими же в границе зерна;

2) сильная зернограничная адсорбция уменьшает скорость диффузии по границам зерен. Чем сильнее адсорбция, тем больше эффект замедления.

Оба фактора можно понять в рамках теории переходного

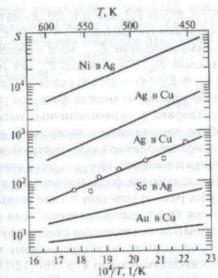


Рис. 4.16. Температурная зависимость коэффициента адсорбции S различных элементов на границах зерен в Си и Ад (кружочки для системы Ац/Си приведены для оценки точности измерений)

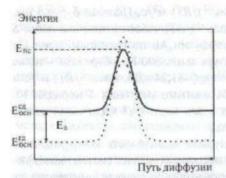


Рис. 4.17. Схема эпергетического барьера для диффузионного перескока по границе зерен: $E_{\rm осн}$ — эпергия основного, а $E_{\rm пс}$ — переходного состояния; гд — гетеродиффузия; сд — самодиффузия. Пунктиром показаны возможные изменения $E_{\rm осн}$ (вследствие адсорбнии примеси при гетеродиффузии) и $E_{\rm пс}$ (вследствие причин, обсуждаемых в тексте)

состояния [82]. На рис. 4.17 [122, 129] схематически показан энергетический барьев при диффузионном перескоке атома в границе зерна. Для самодиффузии (сд) по границам зерен энергия активации $E_{\rm ca}^{\rm ca}$ равна разности между энергиями переходного $E_{\rm nc}^{\rm ca}$ и основного $E_{\text{осн}}^{\text{сл}}$ состояний. Когда атомы диффундирующей примеси движутся по границе зерна, они занимают наиболее энергетически выгодные места [37], поэтому энергия активации зернограничной гетеродиффузии (гд)

 $E_{rs}^{rn} \le E_{rs}^{rn}$. В E_{rs}^{rn} , как и в E_{rs}^{rn} , входит разность энергий переходного и основного состояний: $E_{\rm rs} = E_{\rm nc} - E_{\rm och}$. Поэтому важно учитывать не только изменение $E_{\rm och}$, но и изменение $E_{\rm nc}$. Можно ожидать, что изменение $E_{\rm nc}$, т. е. разница $E_{\rm nc}$ для гетеродиффузии и самодиффузии, $\Delta E_{\rm nc} = E_{\rm rsc}^{\rm rs}(B) - E_{\rm rs}^{\rm ch}(A)$ (здесь B – атом примеси, A – атом растворителя) зависит от многих факторов (температур плавления примеси и растворителя, зернограничных натяжений γ_B и γ_A , взаимодействия обоих компонентов с вакансиями в границе зерна, коэффициентов термодинамической активности обоих компонентов или энергий парного взаимодействия ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{AB} , способности к образованию двухмерных зародышей фаз в границе зерна и т. д.) и, следовательно, может иметь разную величину и даже разный знак. Очевидно, что эти изменения будут максимальными, если механизм гетеродиффузии будет отличаться от механизма самодиффузии: например, если самодиффузия происходит по вакансионному механизму, а гетеродиффузия по междоузлиям (случай С в Nb) [121]). В этом случае $\Delta E_{\rm pc}$ превышает по абсолютной величине $\Delta E_{\rm och}$, и первый фактор, из двух указанных выше, преобладает над вторым.

Среди факторов, названных выше, по-видимому, наиболее важными являются соотношение поверхностных натяжений примеси и растворителя, т. е. влияние энергии границы зерна на скорость диффу-

зни по ней [109, 124, 125, 126]. Что касается собственно адсорбщии, то ее следует рассматривать в двух аспектах. Первый, уменьшение знергии основного состояния ($\Delta E_{\rm och} < 0$), образование "адсорбщионных ловушек" действительно приводит к уменьшению частоты скачков и диффузионной подвижности, различному для атомов примеси и растворителя. Второй аспект связан с тем, что S > 1 и, следовательно, на границе больше атомов примеси. Это приводит к увеличению диффузионного потока, но не к увеличению $D_{\rm rs}$, который остается постоянным.

Равновесный коэффициент адсорбции (b) был введен Лангмюром [127]. Изотерма адсорбции Лангмюра, модифицированная Мак-Ливом [128] применительно к адсорбции на границах зерен, имеет вид

$$\frac{X_{r_1}}{X_{r_2}^0 - X_{r_2}} = b \frac{X}{1 - X}. (4.22)$$

Здесь X_{r_3} — атомная доля мест, занятых адсорбированными атомами, от общего числа мест на границе; $X_{r_3}^0$ — максимальная доля занятых мест, когда заняты все доступные для адсорбции места ($X_{r_3}^0$ соответствует насыщению); X — атомная доля примеси в объеме. Согласно Лангмюру, $X_{r_3}^0 = 1$. Принципиальное отличие изотермы Мак-Лина в том, что $X_{r_3}^0 \le 1$. В предельном случае разбавленного раствора (X << 1, $X_{r_3} << X_{r_3}^0$) уравнение (4.22) превращается в

$$X_{r_3}/X_{r_3}^0 = bX$$
 или $b = X_{r_3}/(X_{r_3}^0 X)$. (4.23)

Заметим, что X_{13}^0 — геометрический фактор, зависящий от природы компонентов и структуры границы и не зависящий от температуры.

Как X_{rs} , так и X_{rs}^0 могут быть выражены в долях монослоя. В модели Фишера коэффициент адсорбции S (уравнение (4.5)) был введен следующим образом:

$$S = \frac{c_{rs}}{c(0)} = \frac{X_{rs}}{X(0)},\tag{4.24}$$

т. е. путем замены концентрации на мольную долю. Сравнение (4.23) в (4.24) показывает, что b = S, только если $X_{13}^0 = 1$. В противном случае ($X_{13}^0 < 1$) b > S, т. е. равновесный коэффициент адсорбции больше, чем коэффициент адсорбции, введенный в модели Фишера и определяемый в диффузионных экспериментах, которые проводятся в B- и C-режимах [122].

Заметим также, что, согласно (4.23), коэффициент b введен для разбавленного раствора. Если концентрация примеси в объеме возрастает, то в соответствии с уравнением Мак-Лина (4.22) X_{r3} растет медленнее, чем X (эффект насыщения). Поэтому равновесный коэффициент адсорбции убывает и в насыщенном растворе $b_{\rm нас} < b$ и, следовательно, ближе к S.

Величины X_{r3} и X_{r3}^0 были измерены в очень ограниченном числе исследований с помощью прямых спектроскопических методов, таких как Оже-спектроскопия и некоторых других. Обзор результатов можно найти в [44, 130, 131]. Метод Оже-спектроскопии пригоден только для хрупких материалов, которые могут быть разрушены по границам зерен in situ: S [132], Bi [133], Sb [134] в Cu; S в Ag [135]; Sn в Ni [136]; Sn [137], Sb [138] и S [139] в Fe. Во всех случаях оказалось, что b > 1 и меняется в широких пределах: от приблизительно 10 (Sb в Cu) до 10^4 (Bi и S в Cu).

Величина X_{13}^0 была определена лишь в нескольких работах, и типичное значение составляло несколько десятых монослоя. Например, для Sb в Cu [134] X_{13}^0 была около 0,2 от монослоя; для Bi в Cu [133] был обнаружен спектр границ зерен с X_{13}^0 от 0,05 до 2, но в большинстве случаев — меньше 0,2.

Для пластичных материалов, которые не удается сломать после адсорбции, прямые измерения адсорбции на границах зерен практически невозможны. Единственные известные экспериментальные данные относятся к адсорбции Ag на границах зерен Cu [140, 141]. Для этой же системы имеются результаты компьютерного моделирования [142, 143]. Измерение величины коэффициента адсорбции в диффузионном эксперименте (B- и C-режимы) показали, что $S \approx b$ и изменяется в пределах от ~ 60 при 550 K до ~ 600 при 450 K. Энергия адсорбции составила около 40 кДж/моль в хорошем соответствии с результатами прямых измерений и компьютерного моделирования. Вместе с тем следует отметить, что более поздний анализ [156] показал, что $X_b^0 \approx 0.01$ (в атомных долях), т. е. доля мест на границах зерен Cu, доступная для адсорбции атомов Ag, невелика.

Завершая сравнение равновесного коэффициента адсорбими b и коэффициента S, введенного в модели Фишера, отметим еще два обстоятельства. В [37] было подчеркнуто, что диффузия по границам зерен определяется наиболее подвижными атомами примеси. Если эти атомы сильно адсорбируются, занимают наиболее энергетически "выгодные" места, попадают в адсорбционные "ловушки", то они не принимают участия в диффузионном процессе. Однако Оже-электронная спектроскопия их обнаружит. Это значит, что b > S, и различие растет с понижением температуры и увеличением склонности к адсорбции.

Во-вторых, в отличие от b, значение S зависит от обоих коэффициентов диффузии, как по границам зерен, так и объемного. В качестве обоснования рассмотрим ситуацию при C-режиме, когда в пределе диффузионный отток в зерно отсутствует, следовательно, $C_{c}(0) = X \rightarrow 0$ и S возрастает с уменьшением D. Более подробно эта связь рассмотрена в

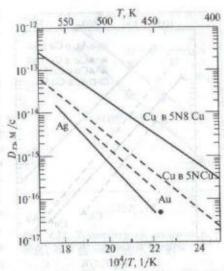


Рис. 4.18. Коэффициент гетеродиффузии Ag и Au, а также самодиффузии Cu по границам зерен меди различной чистоты (5N и 5N8 — штриховая и сплошная линии соответственно). Измерения — в условиях С-режима

[122] на основе экспериментальных данных.

Таким образом, утверждение, что коэффициенты адсорбции, вхолящие в равновесные изотермы и в модель Фишера, совпадают, считавшееся на протяжении многих лет само собой разумеющимся, нуждается в дальнейшем анализе и экспериментальной проверке.

На рис. 4.18 приведены значения коэффициента гетеродиффузии Ag и Au [117] и коэффициента самодиффузии [144] по границам зерен в Cu различной чистоты (99,999 и 99,9998). Измерения были проведены в C-режиме, поэтому по оси ординат отложен $D_{\rm rs}$, а не тройное произведение. Видно, что коэффициент самодиффузии увеличивается с увеличением чистоты материала почти на порядок и оказывается тем больше, чем ниже температура. Скорее всего, это связано с наличием в Cu 5N 1 — 2 ppm S, что было показано методом Оже-спектроскопии [145]. Сера, вероятнее всего, химически взаимодействует с атомами Cu. Так или иначе, $E_{\rm rs}$ увеличивается в Cu 5N по сравнению с Cu 5N8 с 72,5 до 84,8 кДж/моль. Гетеродиффузия как Au, так и Ag происходит медленнее, чем самодиффузия, однако для сильно адсорбирующегося

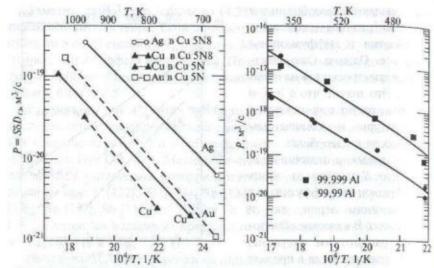


Рис. 4.19. Тройное произведение (S&D) для гетеродиффузии Ag и Au, а также самодиффузии Cu по границам зерен меди различной чистоты (99,999 и 99,9998 - пунктир и сплощная ливия). Измерения — в условиях В-режима

Рис. 4.20. Температурная зависимость $P = S\delta D_{rs}$ Sn в Al различной чистоты

серебра эффект больше: $D_{\rm PS}$ Аg уменьшается больше чем на порядок при 550 K и более чем на 2 порядка при 450 K по сравнению с коэффициентом самодиффузии; для Au эти изменения во всем температурном интервале составляют менее порядка.

На рис. 4.19 приведены результаты измерений, проводившихся при более высоких температурах (> 700 K) в B-режиме, т. е. по оси ординат отложено тройное произведение $S\delta D_{rs}$ для тех же процессов: самодиффузии Сu и гетеродиффузии Ag и Au по границам зерен Сu различной чистоты. Что касается самодиффузии, эффект, естественно, сохранился, так как S=1. Гетеродиффузия Ag и Au теперь идет быстрее, чем самодиффузия за счет S>1, причем для Ag эффект, опять же естественно, значительно сильнее.

Аналогичный по смыслу эффект был получен в работе [146] при исследовании гетеродиффузии Sn в Al различной чистоты (рис. 4.20).

Видно, что тройное произведение в Al (99,999) больше, чем в Al (99,999). Так бывает почти всегда: примеси уменьшают тройное произ-

ведение, по-видимому, за счет эффекта коадсорбции, перекрывая диффундирующим атомам пути наиболее легкой диффузии. В работе [147], однако, при исследовании гетеродиффузии Fe в Al (рис. 4.21) было показано, что тройное произведение $P = S\delta D_{13}$ в Al (99,999) меньше, чем в Al, который содержал 100 ррт Cu. Таким образом, Cu ускоряла диффузию Fe в Al.

Объяснения эффекта не было предложено. С помощью мессбауэровской спектроскопии было показано [148], что медь вытесняет железо с границ зерен. Это противоречит известному эмпирическому правилу Хондроса и Сиха [149], согласно которому коэффициент адсорбции тем больше, чем меньше растворимость. Следовательно, медь, растворимость которой в алюминии много больше, чем у железа, не должна была бы вытеснять его с границ зерен. Повидимому, это указывает на ограниченность применимости правила Хондроса и Сиха.

В более концентрированных твердых растворах меди тройное произведение $P = S\delta D_{13}$ для гетеродиффузии Ag в чистой Cu, как и в большинстве предылущих случаев, меньше, чем в растворе, исходно содержавшем 0,091 ат.% Ag (рис. 4.22) [150].

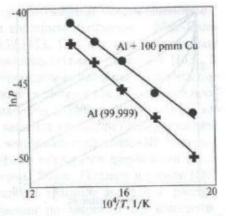


Рис. 4.21. Температурная зависимость $P = S\delta D_{rs}$ Fe в Al различной чистоты

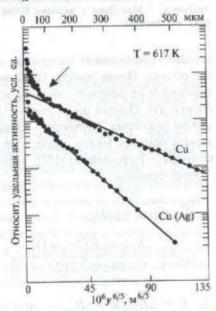


Рис. 4.22. Концентрационный профиль гетеродиффузии Ag по границам зерен Си и Си, содержавшей 0,091 ат. % Ag, при 617 К (В-режим). Стрелхой показава выпуклость, связанная с эффектом насышения

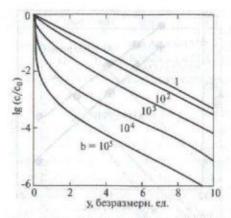


Рис. 4.23. Типичные копцентрационные профили диффузии по границам зерен, рассчитанные с помощью изотермы адсорбции Лангмюра — Мак-Лина с разными b (эффект насыщения)

Нельзя, однако, исключить, что искривленный диффузионный профиль рис. 4.23 на объясняется нелинейными эффектами адсорбции.

При анализе модели Фищера было впервые указано [34], что в экспериментах по зернограничной гетеродиффузии ширину границы δ следует заменить на $S\delta$, где S — коэффициент адсорбции. Это было впервые сделано Гиббсом [35], который использовал изотерму алсорбции Генри: $c_{rs} = bc$, справедливую для очень разбавленных растворов как в объеме, так и на границе зерна; b — равно-

весный коэффициент адсорбции, c_{rs} и c — концентрации на границе и в объеме. Иначе говоря, Гиббс использовал линейную изотерму адсорбции и не получил никакого изменения концентрационного профиля $c_{rs}(y)$. Однако он не учел нелинейных эффектов: эффекта насыщения (изотерма Лангмюра — Мак-Лина) и эффектов взаимодействия атомов примеси между собой, а не только с границей зерна (изотерма Фаулера — Гуггенгейма) [151], которые могут быть написаны в форме (соответственно):

$$c_{rs} = \frac{bc}{(1-c+bc)}; \tag{4.25}$$

$$c_{rs} = \frac{bc \exp[E(2c_{rs} - 1)]}{1 - C + bc \exp[E(2c_{rs} - 1)]},$$
(4.26)

где $E = \Delta H_{\rm cm}/RT$, $\Delta H_{\rm cm}$ — энтальпия смешения в границе зерна. В (4.25) и (4.24) величина c выражена в мольных долях.

Введение в модель Фишера эффектов насыщения и взаимодействия, т. е. уравнений (4.25) и (4.26) вместо $c_{r_3} = bc$, требует использования для решения уравнений Фишера (4.2), (4.3) численных мето-

ов. Это было сделано с теми же упрощающими предположениями, ото и у самого Фишера, с учетом изотермы Лангмюра – Мак-Лина (оффект насыщения) в работах [152, 153, 154] и с учетом изотермы фаулера — Гуттенгейма (эффект взаимодействия) — в работе [153]. В обоих случаях полученные концентрационные профили оказались невинейными в фишеровских координатах $\ln \overline{c} - y$, где y - глубина провикновения по нормали к поверхности. Кривые были вогнутыми вблизи поверхности, их кривизна зависела от энергии адсорбции или коэффициента в (рис. 4.23) и от энтальпии смешения. На больших глубинах проникновения все профили становятся линейными с тем же наклоном, что и в случае изотермы Генри. Позднее в работе [155] была учтена возможная неоднородность границы зерна, т. е. распределение адсорбционных мест в границе по энергиям или изменение энергии сегрегации от одного места к другому, но не в дискретном атомном, а в непрерывном термодинамическом приближении. Авторы выразили связь между с, и с в форме:

$$c_{\wp} = \int_{0}^{\infty} \left[\frac{bc}{1 - c + bc} \right] \omega(b) db . \tag{4.27}$$

Член в квадратных скобках соответствует изотерме Лангмюра—Маклина для адсорбционных мест i-того типа (с энергией адсорбции E_a^i) в границе зерна, а $\omega(b) \mathrm{d} b$ описывает распределение этих мест по разным энергиям: $b_i = b_0 \exp(-E_a^i/RT)$. Кривизна профиля зависит от максимального (E_a^{max}) и минимального (E_a^{min}) значений энергии адсорбции, но неоднородность всегда увеличивает адсорбцию (и, следовательно, замедляет диффузию) по сравнению с однородной границей.

Эффект нелинейной адсорбции остается одним из наименее выясненных вопросов в проблеме взаимодействия адсорбции и диффузии по границам зерен, однако количественный анализ концентрационных профилей гетеродиффузии Ag в Cu [156] показывает, что исследование диффузии по границам зерен является одним из наиболее эффективных источников информации о химии границ зерен.

4.5. Доффузая оо границам фаз

Наряду с границами зерен важнейшим элементом структуры, определяющим гетерогенный характер диффузионных потоков в много-

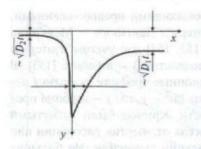


Рис. 4.24. Асимметрия диффузионного клина при диффузии по границе фаз

фазных материалах, являются границы фаз. В обзоре [157] и монографии [4] подчеркнуто, что спектр состояний межфазных границ значительно разнообразней, чем границ зерен уже хотя бы потому, что границы зерен разделяют кристаллы одной и той жефазы, а границы фаз — различных по составу и (часто) по кристаллической структуре фаз. Следует также иметь в виду, что генезис межфазных границ значительно более разнообразен. Гра-

ницы зерен возникают при кристаллизации расплава или при рекристаллизации. Границы фаз могут формироваться при эвтектическом, эвтектоидном и полиморфном превращениях, при распаде пересыщенного твердого раствора, в условиях, близких или далеких от равновесия. Таким образом, диапазон состояний границ фаз ГФ значательно шире, чем границ зерен.

Модель Фишера легко изменить для описания диффузии по межфазной границе [157, 158, 159]. В каждой из фаз диффузия описывается уравнением Фика со своим коэффициентом диффузии:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} \right). \tag{4.28}$$

При тех же упрощениях, что и в модели Фишера, решение этого уравнения можно представить в виде:

$$c_i = \frac{1}{S_i} C_{\text{ph}} \text{erfc} \left(\frac{|x|}{2\sqrt{D_i t}} \right), \tag{4.29}$$

где S_i — коэффициент распределения диффундирующего вещества между границей и i-той фазой. В соответствии с формулой (4.29) диффузионный клин не симметричен (рис. 4.24). В пределе $D_1 << D_2$ диффузионный "отток" с границы идет только в одну из фаз.

Для определения концентрации в границе $c_{r\phi}$ можно воспользоваться уравнением (4.3), в котором вместо слагаемого $\frac{2}{\delta}D\bigg(\frac{\partial c}{\partial x}\bigg)_{x=0}$

следует написать $\frac{D_1}{\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{D_2}{\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$. После подстановки в это уравнение выражения (4.29) можно пользоваться решениями (4.7) и (4.8), но с эффективным коэффициентом диффузии $D^{1/2} = \frac{1}{2} \left(D_1^{1/2} / S_1 + D_2^{1/2} / S_2 \right)$.

Следует иметь в виду еще одно обстоятельство, относящееся, правда, к диффузии и по границам зерен, и по границам фаз. Если на диаграмме состояния двух элементов есть промежуточные фазы, то в диффузионной паре, состоящей из этих элементов, могут образовываться и расти слои промежуточных фаз. Задачи такого типа впервые рассмотрел Вагнер применительно к объемной диффузии. Однако, поскольку диффузия по границе "дет быстрее, то промежуточная фаза будет возникать в первую очередь на границе, захватывать приграничную область и может искажать концентрационный профиль пограничной диффузии.

Решение такой задачи о росте "клина" промежуточной фазы при диффузии по границам зерен (или фаз) в рамках модели Фишера было дано Клингером с соавторами [160, 161]. Сделав ряд дополнительных упрощающих предположений (фаза образует на границе сплошной слой, диффузионный "отток" из границы в пределах слоя растущей фазы постоянен по глубине), авторы нашли форму клина растущей фазы и показали, что, начиная с некоторой глубины, можно пользоваться обычной схемой расчета коэффициента диффузии по границам фаз.

При исследовании влияния межфазных границ на диффузию наблюдали [51] эффект ускорения диффузии ⁶³Ni в железоуглеродистых сплавах при переходе из однофазной (аустенит) в двухфазную (аустенит + цементит) область (при 1270 К в 6 раз); влияние морфологии фаз: при 770 — 920 К ⁶³Ni в эвтектоидной стали (0,8% С) в образцах с пластинчатым перлитом диффундировал вдвое быстрее, чем с зернистым; влияние размера фаз: при 920 К коэффициент диффузии ⁶³Ni в среднеуглеродистой стали (0,9% С) уменьшался в 1,5 раза при увеличении среднего размера частиц цементита. Все эти результаты были получены адсорбционным методом, без выделения диффузионного потока по межфазным границам.

Впервые прямые доказательства опережающей диффузии по границам фаз были получены с помощью авторадиографии С. 3. Бокштейном с соавторами [162]. 63Ni в магниевом чугуне с крупными частицами графита и 113Sn в баббите с крупными частицами β-фазы (SnPb) диффунди. ровали предпочтительно по границам фаз. Энергия активации диффузии никеля составила около 120 кДж/моль, что близко к энергии активации диффузии по границам зерен в железе. Арон и Вейнберг [163] методом контактной авторадиографии обнаружили преимущественную по сравнению с объемом фаз диффузию 110 Ag по некогерентным границам В/у, в сплаве Си + 14,3 мас. % АІ. По мнению авторов, на полукогерентных границах эффект не наблюдался. Разрешение контактной авторадиографии (около 20 мкм) вряд ли позволяет отличить эти два типа границ - к такому выводу пришли авторы работы [164], подтвердившие, однако, что межфазные границы β/у, служат путями ускоренной диффузии в этой системе. Р. Пиотровский с соавторами [165] установили, что диффузия ⁶³Ni по тем же межфазным границам В/у, в системе Си-АІ происходит на 4 - 6 порядков быстрее, чем внутри фаз.

Ускоренная диффузия по границам фаз у/у в никелевых жаропрочных сплавах (у - твердый раствор на основе Ni, у - интерметаллил Ni₃Al) была обнаружена методом электронно-микроскопической авторадиографии [4]. Обращает на себя внимание зависимость диффузии никеля по границам фаз у/у от степени несоответствия параметров

решеток а обеих фаз: Изменение δа/а обеспечивали, варьируя содержание в многокомпонентном сплаве Cr, Nb и W [166]. В интервале температур 970 - 1170 К самой низкой диффузионной проницаемостью обладают границы с небольшим положительным несоответствием ($\delta a/a = 0.43\%$ при 1173 K), а наибольшими значениями $S\delta D_{\rm sh}$ обладают межфазные границы с $\delta a/a = -0.185$. Коэффициент объемной диффузии в у-фазе при этих температурах на порядок больше, чем в уфазе. Авторы [4] объясняют этот результат тем, что если несовпаление параметров решеток у - и у - фаз компенсируется упругими напряжениями, то при положительном несоответствии эти напряжения будуг сжимающими, а при отрицательном - растягивающими. В поле растягивающих напряжений диффузия ускоряется.

В работе [167] было показано, что в интервале температур от 1020 до 1220 К в сплаве на основе Ni₃AI с Cr, Mo, Hf, Та и В преобладает межкристаллитная самодиффузия. Коэффициент самодиффузии Ni по границам фаз ү/ү на 3 – 4 порядка выше, чем в объеме (рис. 4.25).

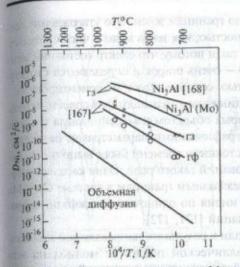




Рис. 4.25. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии Ni в объеме, по границам ка, где преобладает диффузия по жрен и по границам фаз в сплавах на основе границам фаз. x1000

Рис. 4.26. Авторадиограмма участ-

Энергия активации самодиффузии Ni соответственно на 25 - 30 и 10% меньше объемной и зернограничной соответственно.

Авторадиографическое исследование показало, что ближе к поверхиости образца диффузия по границам фаз доминирует над диффузией по границам зерен (рис. 4.26).

Интересные результаты были получены при исследовании диффузии по межфазным границам в направленно закристаллизованных эвтектических сплавах. В [169] исследовали диффузию 63Ni в двухфазном эвтектическом сплаве $Ni_3Al(\gamma)-Ni_3Nb(\delta)$, полученном обычным способом (δ-фаза имеет равноосную структуру) и методом направленной кристаллизации (б-фаза имеет форму вытянутых пластин толщиной несколько микрометров; граница фаз ориентирована параллельно (III), и (010)_к). В первом случае диффузионная проницаемость по раницам фаз всегда выше объемной, во втором — она выше только на криволинейных участках межфазных границ. Именно благодаря ускоренной диффузии в таких участках происходит огрубление фазовых составляющих и ухудшается термическая стабильность сплава.

Таким образом, для границ фаз, как и для границ зерен, характерна опережающая диффузия по сравнению с объемом, по-видимому, несколько более медленная, чем по границам зерен. Это утверждение сле. лует делать с большой осторожностью, как из-за малого числа результатов, особенно количественных, так и потому, что спектр состояний межфазных границ — повторим это — очень широк и определяется структу, рой, морфологией, дисперсностью, составом фаз и их ориентировкой

Измерений диффузии по одиночным границам фаз совсем немного. Остановимся на тех, в которых объектом измерения была граница с точно заданными кристаллографическими параметрами, разделяющая два монокристалла. До настоящего времени были выполнены две серии систематических исследований такого рода. Одна касалась диффузии никеля по одиночным межфазным границам в системе Си — Мо [169, 170], другая — диффузии индия по одиночным межфазным границам в системе олово — германий [171, 172].

Межфазные границы получали в результате направленной кристаллизации меди на монокристаллической подложке молибдена или олова — на монокристаллической подложке германия. Задавая соответствующим образом ориентацию монокристаллической "затравки", получали межфазную границу с заданной кристаллографической ориентировкой и с нужным углом разворота фаз. Были получены образцы, в которых плоскость границы совпадала с плоскостью (100) меди и (110) молибдена, а угол между направлениями (100) меди и (100) молибдена изменялся от 0 до 45° через 3°; в системе Sn — Ge плоскость границы совпадала с плоскостью (100) олова и (001) германия, угол между направлениями (100) олова и (100) германия также изменялся от 0 до 45° (26 границ в этом интервале углов).

В обеих системах была измерена ориентационная зависимость поверхностного натяжения; обе зависимости были немонотонными: наличие минимумов указывало на существование "особых" межфазных границ по аналогии с особыми границами зерен.

В системе Cu — Мо были выращены две межфазные границы — наклона и кручения. Диффузионные отжиги проводили в интервале температур 920-1070 K, после чего на ренттеновском микроанализаторе снимали концентрационные кривые (8-10 профилей на разном расстоянии от поверхности) с поперечного шлифа по нормали к межфазной границе. Были рассчитаны параметры межфазной диффузий $S\delta D_{r\phi}$ и $E_{r\phi}$: ориентационные зависимости $S\delta D_{r\phi}$ представлены на рис. 4.27, a, δ (для границ наклона и кручения соответственно), а ориентационная зависимость $E_{r\phi}$ — на рис. 4.28 (для всех границ).

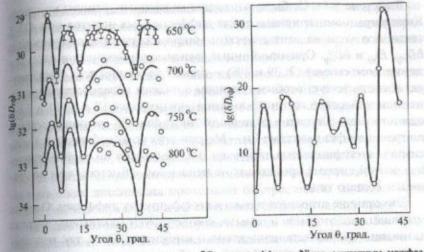


Рис. 4.27. Орментационная зависимость $\delta D_{r\phi}$ для диффузии Ni во одиночным межфазным границам наклона (4 температуры) и кручения (700 °C) в системе Ca — Mo

Коэффициент диффузии по межфазным границам на 5 - 6 порядков выше коэффициента объемной лиффузии никеля в меди. Параметры диффузии немонотонно зависят от угла разориентировки: наблюдаются минимумы $\delta D_{\rm ro}$ и максимумы E_{ob} для границ с $\theta = 6$; 15 и 36 град. При тех же углах наблюдались минимумы и на ориентационной зависимости поверхностного натяжения. В этом смысле результаты сходны с полученными для одиночных границ зерен: в обоих случаях минимумы $\delta D_{\rm reb}$, $\delta D_{\rm rp}$ и максимумы $E_{\rm rs}$ и $E_{\rm rb}$ соответствовали особым границам. Обращают на себя внимание высокие значения

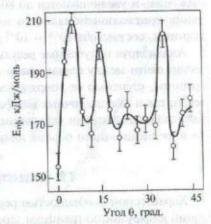


Рис 4.28. Орвентационная зависимость энергии активации диффузии Ni по одиночным межфазным границам наклона в системе Cu — Mo

энергии активации: от 0,64 до 0,92 объемного значения (235 кДж/моль); первые соответствуют границам общего типа, вторые — особым.

В системе Sn — Ge были выращены межфазные границы кручения. Концентрационные кривые после диффузионных отжигов при 433 к также получали на рентгеновском микроанализаторе; рассчитываля $\delta D_{r\phi}$, $E_{r\phi}$ и $\delta D_{r\phi}^{o}$. Ориентационные зависимости немонотонны; положение экстремумов (2; 39 и 40°) — одно и то же при всех температурах и соответствует особым границам с низким поверхностным натяжением и высокой плотностью совпадающих узлов ($\Sigma = 1$; 17 и 5 соответственно). Однако в отличие от диффузии по границам зерен и по границам фаз в системе Cu — Мо при этих углах наблюдаются максимумы коэффициентов диффузии, т. е. диффузия по особым границам в этой системе происходит не медленнее, а быстрее, чем по границам общего типа.

Это отличие относится только к коэффициенту диффузии. Особым границам, как это было и раньше, соответствуют максимумы энергии активации и предэкспоненциального множителя. Этот, так называемый компенсационный, эффект будет обсужден в следующем разделе.

Энергии активации для границ общего типа соответствуют 40-50 кДж/моль и увеличиваются до 80 кДж/моль для особых границ. Значения предэкспоненциального множителя, умноженного на ширину границы, составляют $10^{-8}-10^{-9}$ см 3 /с — для особых границ.

Анализируя полученные результаты, можно прийти к выводу о наличии связи между параметрами диффузии и структурой межфазной границы, степенью ее упорядоченности. Как для одиночных границ зерен, так и для одиночных межфазных границ, характерны повышенные значения энергии активации, предэкспоненциального множителя и активационного объема диффузии.

4.6. Компенсационный эффект

Характерной особенностью результатов, полученных при исследовании диффузии по границам зерен и границам фаз, является линейная связь между энергией активации E_{r_3} и логарифмом предэкспоненциального множителя $\ln D_{r_3}^o$ [или $\ln (S_0 \delta D_{r_3}^o)$]. Такая связь получила название компенсационного эффекта (КЭФ), поскольку одновременное увеличение или уменьшение E_{r_3} и $D_{r_3}^o$ как бы компенсируют друг друга, приводя к тому, что коэффициент диффузии меняется мало.

КЭФ многократно наблюдали при изучении диффузии в других объектах: в ряду твердых растворов на основе одного растворителя [173], в нитевидных кристаллах разного диаметра [174]; в других кинетических экспериментах: при исследовании миграции границ зерен, в ряде задач химической кинетики. В связи с последними в нескольких работах обсуждались причины этого эффекта.

Наиболее общую идею можно качественно сформулировать так. Избыточная энергия, которую приобретает частица в переходном состоянии, на вершине потенциального барьера диссипируется в некотором объеме, окружающем эту частицу, активируя другие частицы, находящиеся в этом объеме. Вероятность активации определяется, главным образом, соотношением времен диссипации и элементарнопо акта соответствующего процесса (в нашем случае временем оседлой жизни). Если диссипация происходит быстро, новые частицы не успевают активизироваться и не совершают диффузионный прыжок.

Так или иначе, рост разупорядоченности в некотором объеме (и, следовательно, энтропии активации) оказывается пропорциональным энергии активации. А так как, согласно теории переходного состоя-

ния, логарифм предэкспоненциального множителя пропорционален энтропии активации, то он оказывается пропорциональным энергии активации. Нетрудно видеть, что по смыслу эта трактовка близка к илеям, заложенным в модель гетерофазных флуктуаций.

Результаты исследования КЭФ при диффузии цинка по одиночным границам наклона и кручения в алюминии приведены на рис. 4.29. Линейная зависимость между логарифмом $D_{13}^{\rm o}$ и E_{13} соблюдаются в пироком интервале $D_{13}^{\rm o}$ (7 порядков). Интересно, что точка для диффузии в жидкости удовлетворительно ложится на ту же прямую ($D_0^L \sim 10^{-3} - 10^{-4} \, {\rm cm}^2/{\rm c}, \, E^L \sim 2RT \approx 10.5 \, {\rm K/J}$ ж/моль), в то время как точка для объемной диффузии в кристалле алюминия находится в стороне.

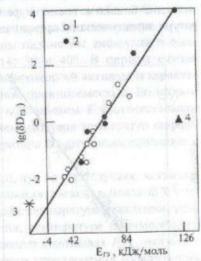


Рис. 4.29. Компенсационный эффект при диффузии Zn по одиночным гранинам зерен в алюминии:

- границы ваклона;
- 2 границы кручения;
- 3 жидкость;
- 4 диффузия в объеме

Подчеркнем, что, как и в предыдущих случаях, КЭФ наблюдается в ряду однородных объектов, в которых меняется один параметр (при исследовании диффузии по границам — угол разориентировки, в других — концентрация примеси, диаметр нитевидного кристалла и т. д.)

Из определения КЭФ следует существование температуры компенсации $T_{\text{комп}}$, т. е. такой температуры, при которой для всех членов исследуемого ряда коэффициенты диффузии одинаковы. Действительно, если $D=D_0$ ехр (-E/RT) и $\ln D_0\sim E$, то можно записать $D_0=A_{\times}$ ехр (aE), где A= const, а множитель a имеет размерность, обратную энергии, и может быть представлен в виде $(RT_{\text{комп}})^{-1}$, где $T_{\text{комп}}\sim$ некоторая постоянная температура. Тогда ясно, что при $T=T_{\text{комп}}\sim$ коэффициент D=A, т. е. имеет одинаковое значение для всех членов ряда, несмотря на различные значения D_0 (энтропии активации) и энергии активации. Таким образом, $T_{\text{комп}}$ является температурой компенсации. Найти ее можно по углу β наклона прямой, построенной в координатах $\ln D_0 - E$, т. е. $\lg \beta = (RT_{\text{комп}})^{-1}$. Из рис. (4.29) следует, что при диффузии цинка по границам зерен в алюминии $T_{\text{комп}} \approx 723~\text{K}$. Это значение близко к температуре плавления цинка (692 K) и к температуре эвтектического превращения в системе $Z_0 - A_1$ (655 K).

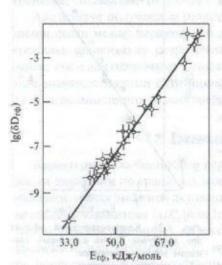


Рис. 4.30. Компенсационный эффект при диффузии In по одиночным межфазным границам в системе Sn — Ge

Аналогичные результаты были получены при изучении диффузии по одиночным межфазным границам. КЭФ наблюдали как при диффузии никеля в системе Си — Мо, так и при диффузии индия в системе Sn— Ge. Результаты для индия [175] показаны на рис. 4.30. Значение $T_{\text{комп}} = 300 \text{ K}$, что близко к температуре полиморфного $\alpha - \beta$ - превращения в олове (286 K).

Заметим, что представление о существовании $T_{\text{комп}}$ позволяет понять, почему особые одиночные границы зерен в алюминии и одиночные межфазные границы в системе Cu-Mo (с высокой энергией активации диффузии) облада-

от низкой диффузионной пронипаемостью, а одиночные межфазиме границы в системе Sn - Ge высокой (по сравнению со случайными, неупорядоченными гранинами общего типа). Дело в положении интервала температур, в котором измеряется диффузия, по отношению к $T_{\text{коми}}$. В первых двух случаях он расположен ниже T_{коми}, а в последнем — выше. Из схемы на рис. 4.31 следует, что, когда интервал измерений ниже $T_{\text{комп}}$, большим E соответствуют большие D, а когда выше большим E соответствуют меньшие D.

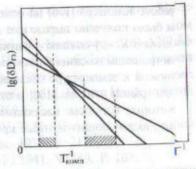


Рис. 4.31. Схематическое изобрение зависимости δD_{13} от температуры празличиом положения температуры пенсации относительно изучаемого инвала температур

В работе Страумала [172] было проведено измерение парагров диффузии индия по межфазным границам в системе Sn — Ge1к в низкотемпературном (310 — 430 K), так и высокотемпературно интервале (450 — 490 K). Были измерены параметры диффузии рдиночных границах с $\theta = 2$; 3; 10; 14; 39 и 40°. В первом учае $T_{\text{комп}} \approx 300$ К и границы с более высокой энергией активации хактеризовались более низкой диффузионной проницаемостью. Во пром случае автор также наблюдал КЭФ, но большим E соответствали большие D; $T_{\text{комп}} = 505$ К — выше, чем интервал температур дрфузионного опыта. Отметим, что температура компенсации созпает с температурой плавления олова.

Нельзя не обратить внимания на то, что во всех случаях, кой наблюдали КЭФ, температура компенсации оказывалась близкой температуре какого-либо фазового перехода: температуре плавлени температуре эвтектического превращения, температуре полимоного превращения. При диффузии в нитевидных кристаллах $T_{\rm комп}$ окалась близкой к температуре ферромагнитного упорядочения (образания доменов) в системе Cu-Zn.

Все изложенное выше позволяет предположить, что существание компенсационного эффекта (в частности, при диффузии по гращам) можно рассматривать как подтверждение модели гетерофазныфлуктуаций для переходного состояния.

В работе Клингера [176] на основе предложенного им развития этой модели было получено выражение для $K \ni \Phi$ и сделаны оценки $T_{\text{комп}, M}$ числа атомов n' — участников флуктуации для диффузии шинка по оли. ночным границам наклона в алюминии. Температура компенсации оказа. лась близкой к температуре плавления алюминия, а и изменялось от 16 до 39 для границ наклона [100] и от 20 до 31 для границ наклона [111]

Некоторые вопросы, касающиеся диффузии по границам зерен в системах, включающих ионные кристаллы, будут освещены в гд. 5.

Библиографический список

- 1. Coble R. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 1679.
- 2. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука, 1976.
- 3. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978.
- 4. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Кишкин С. Т., Разумовский И. М., Строганов Б. Г. Авторадиография поверхностей раздела и структурная стабильность сплавов. - М.: Металлургия, 1987, 272 с.
- 5. Поут Дж., Ту К., Мейер Дж. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции: Пер. с англ. - М.: Мир. 1982. 338 с.
- 6. Glickman E. E., Nathan M. // J. Appl. Phys. 1999, V. 85. P. 3185.
- 7. Gleiter H. // Progress Mater. Sci. 1989. V. 33 (4), P. 223.
- 8. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Под ред. Ю. Р. Колобова, Р. З. Валиева. - Новосибирск: Наука, 2001. 232 с.
 - 9. Barber N. M., Ninham B. W. Random and Restricted Walks. N. Y.: Gordon and Breach, 1970.
- 10. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах - М.: Металлургия, от 1974. 280 с. осутванных вистемы очены определение
- 11. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен: Пер. с англ. - М.: Мир. 1975. 375 с. (Oxford: Pergamon Press, 1972).
- 12. Бокштейн Б. С., Копецкий Ч. В., Швиндлерман Л. С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. - М.: Металлургия. 1986, 224 c.
 - 13. Kaur L., Mishin Yu., Gust W. Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion. - Chichester: Wiley. 1995.

- 14. Mishin Y., Herzig Chr., Bernardini J., Gust W. // Intern. Materials Reviews. 1997. V. 42 (4). P. 155.
- 15. Mishin Y., Herzig Chr. // Mater. Sci. and Engineering, 1999. A260. P. 55.
- 16. Kaur I., Gust W., Kozma L. Handbook of Grain and Interphase Boundary Data. - Stuttgart: Ziegler. 1989.
- 17. Le Claire A. D. // Landolt-Bornstein (Ed. Mehrer H). New Series. -Berlin: Springer. 1990. 3(26). P. 260.
- 18. Clausing P. // Physica. 1927. V. 7. P. 193. 9 nobastal of the leading
- 19. Langmuir I. // J. Franklin Inst. 1934. V. 217. P.543.
- 20. Johnson W. A. // Trans. AIME. 1941. V. 143. P. 107.
- 21. Turnbull D. // Atom Movements. Seminar ASM. Chicago. 1950.
- 22. Hoffman R. E., Turnbull D. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. P. 634.
- 23. Бокштейн С. З., Кишкин С. Т., Мороз Л. М. Исследование строения металлов методом радиоактивных изотопов. - М.: Оборонгиз. 1959. ф. . М. Л. туммий . М. Д. томучу . В. 23 подположения . 23.
- 24. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Кишкин С. Т., Мороз Л. М. Электронно-микроскопическая авторадиография в металловедении. -М.: Металлургия. 1978. 264 с.
- 25. Barnes R. S. // Nature. 1950. V. 166. P. 1032.
- 26. Кишкин С. Т., Бокштейн С. З. // Труды международной конференции по использованию радиоизотопов в научных исследовани-
- ях. Женева. 1955. М.: Изд-во АН СССР. 1955. 62 с.
- 27. Leymonie C., Lacombe P. // Rev. Met. 1959. V. 56. P. 74.
- 28. Leymonie C., Adda Y., Kirianenko A., Lacombe P. // Comptes Rendues Acad. Sc. 1959. V. 248. P. 1512.
- 29. Процессы диффузии, структура и свойства металлов / Под ред.
- С. 3. Бокштейна М.: Машиностроение. 1964. 188 с.
- 30. Fisher J. C. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. P. 74.
- 31. Suzuoka T. // Trans. Jap. Inst. Metals. 1961. V. 2. P. 25.
- 32. Suzuoka T. // J. Phys. Soc. Japan. 1964. V.19. P. 839.
- 33. Архаров В. И. // Труды ин-та физ. мет. УФАН. 1955. Вып. 16.
- 34. Бокштейн Б. С., Магидсон И. А., Светлов И. Л. // Физ. мет. и
- 35. Gibbs G. B. // Phys. Stat. Solidi. 1966. V. 16. P. K27.
- 36. Bernardini J. // Def. Dif. Forum. 1989. V. 66 69. P. 667.
- 37. Bernardini J., Gas P. // Def. Dif. Forum. 1993. V. 95 98. P. 393.
- 38. Rothman S. // Diffusion in Crystalline Solids / Ed. G.E. Murch,
- A.S. Nowick N. Y.: Acad. Press. 1984. P. 1.

- Philibert J. Atom Movements Diffusion and Mass Transport // Solids, Les Editions de Physique, Les Ulis. 1991.
- 40. Whipple R. T. P. // Phil. Mag. 1954. V. 45. P. 1225.
- 41. Levine H. S., MacCallum C. J. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 595
- 42. Le Claire A. D. Br. // J. Appl. Phys. 1963. V. 14. P. 351.
- 43. Sommer J., Herzig Chr. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. P. 2758.
 - 44. Sutton A. P., Balluffi R. W. Interfaces in Crystalline Materials. Oxford: Clarendon Press. 1992.
 - 45. Shashkov D. A, Seidman D. N. // Phys. Rev. Letters. 1995. V. 75 (2). P. 268.
- 46. Мишин Ю. М., Разумовский И. М. // Физ. мет. и металловед. 1982. Т. 53(4). С. 756.
- 47. Мишин Ю. М., Разумовский И. М. // Физ. мет. и металловед. 1982. Т. 53(5). С. 954.
- 48. Бокштейн Б. С., Воробьев Е. М., Клингер Л. М., Фридман Е. М., Швиндлерман Л. С. // Ж. физ. химин. 1973. Т. 47 (1). С. 145.
- 49. Harrison L. G. // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 1191.
- 50. Hart E. W. // Acta Met. 1957. V. 5. P. 597.
- 51. Бокштейн С. 3. Диффузия и структура металлов. М.: Металлургия. 1973. 206 с.
- 52. Hillert M., Purdy G. R. // Acta Met. 1978. V. 26. P. 333.
- 53. Smidoda K., Gottschelk W., Gleiter H. // Acta Met. 1978. V. 26. P. 1833.
- 54. De Reca N. W., Pampillo C. A. // Scr. Met. 1975. V. 9. P. 1355.
- 55. Mittemeijer E. Y., Beers A. M. // Thin Sol. Films. 1980. V. 65. P. 125.
 - 56. Grovenor C. R. M. // Scr. Met. 1982. V. 16. P. 317.
- 57. Gust W., Loading A., Odelius H., Predel B., Roll M. // Diffusion in metals and Alloys. Proc. Int. Conf. DIMETA-82 / Ed. F. Kedves,
 - D. Beke. Switzerland: Trans. Tech. Publ. 1983. P. 685.
 - 58. Gust W., Hintz M. B., Lodding A., Odelius H., Predel B. // Acta. Met. 1982. V. 30. P. 75.
- 59. Cahn J. W., Balluffi R. W. // Scr. Met. 1979. V. 13. P. 499.
- 60. Glaeser A. M., Evans J. V. // Acta. Met. 1986. V. 34. P. 1545.
 - 61. Cermak J. // Phys. Stat. Sol. 1990. V. 120 (a). P. 351.
 - 62. Mishin Yu. M., Razumovskii I. M. // Acta. Met. Mat. 1992. V. 40. P. 839.
- 63. Olander D. R., El-Saied U. M. // Acta. Met. Mat. 1992. V. 40. P. 1329.
 - 64. Mishin Yu., Koppers M., Herzig Chr. // Sol. St. Phenomena. 1995.

- V. 41. P. 79.
- 65. Guthoff F., Mishin Yu., Herzig Chr. // Zt. Metallk. 1993. V. 84. P. 584.
- 66. Koppers M., Mishin Yu., Herzig Chr. // Acta. Met. Mat. 1994. V. 42. P. 2859.
- 67. Koppers M., Mishin Yu., Herzig Chr. // Scr. Met. Mat. 1995. V. 32. P. 1113.
- 68. Razumovskii I. M., Mishin Yu., Herzig Chr. // Mat. Sci. & Engng. 1996. A 212. P. 45.
- 69. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия. 1978. 248 с.
- 70. Brown A. M., Ashby M. F. // Acta. Met. 1980. V. 28. P. 1085.
- 71. Gust W., Mayer S., Vogel A., Predel B. // J. Phys. 1985. V. 46(C4). P. 537.
- 72. Gjostein N. A. // Diffusion. Amer. Soc. Met., Metals Park, OH. 1974. P. 241.
- 73. Beke D. // Def. Dif. Forum. 1996. V. 129 130. P. 9.
- 74. Larche F., Cahn J. // Acta. Met. 1985. V. 33. P. 331.
- 75. Bokstein B., Gostomelsky V., Ivanov V., Petelin A., Petelin S. // Materials Letters. 1999. V 39. P. 77.
- 76. Chopra K. L. Thin Films Phenomena. N. Y.: McGraw Hill. 1969.
- 77. Koch R. J. // Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 9519.
- 78. Бокштейн Б. С., Петелин А. Л. // Поверхность. 1993. V. 5. С. 31.
- 79. Diffusion and Stresses / D.L.Beke, I.A. Szabo Proc. Int. Workshop, Balatonfured, Hungary, 1995; Scitec Publ., Switzerland, 1996.
- 80. Diffusion, Segregation and Stresses / B. Bokstein, B. Straumal Proc. Int. Workshop, Moscow, 2002; Def. Dif. Forum. 2003. V. 215, 216. Scitec. Public. Switzerland.
- 81. Bokstein B., Ostrovsky A. S. // Applied Surface Sci. 2001. V. 175 176. P. 318.
- 82. Glasstone S., Laidler K., Eyring H. The Theory of the Processes Rate. N. Y., London, 1941.
- 83. *Бокштейн Б. С., Менделев М. И.* Краткий курс физической химии. М.: ЧеРо. 2002. 232 с.
- 84. Balluffi R. W. // Met. Trans. 1982. 13 A. P. 2069.
- 85. Martin G., Blackburn D. A., Adda Y. // Phys. Stat. Sol. 1967. V. 23. P. 223.
- 86. Бокштейн Б. С., Петелин А. Л., Холодов С. Н. // Физ. мет. и металловед. 1987. Т. 64 (3). С. 610.

- 87. Erdely G., Lojkowski W., Beke D. L. e. a. // Phil. Mag. 1987. A56, P. 637.
- 88. Vieregge K., Herzig Chr., Lojkoski W. // Sci. Met. Mat. 1991. V. 25. P. 1707.
- 89. Lojkowski W., Soederval U., Swiderski J. e. a. // Trans Mater. Res. Soc. Japan. 1994. V. 16. P. 485.
- 90. Klugkist P., Aleshin A. N., Lojkowski W., Shvindlerman L. S., Gust W., Mittemeijer E. J. // Def. Dif. Forum. 20001. V. 194 199. P. 1153.
- 91. Lojkowski W. // Def. Dif. Forum. 1996. V. 129 130. P. 269.
 - 92. Hoffman R. E. // Acta Met. 1956, W. 4. P. 56.
- 93. Sommer J., Herzig Chr., Mayer S., Gust W. // Def. Dif. Forum. 1989. V. 66 69. P. 843.
 - 94. Balluffi R. W., Brokman A. // Scr. Met. 1983. V. 17. 1027.
- 95. Balluffi R. W. // Diffusion in Crysstalline Solids (Murch G.E., Nowick A.S., eds.). N. Y.: Acad. Presss. 1984. P. 319.
 - 96. Turnbull D., Hoffman R. E. // Acta. Met. 1954, V. 2. P. 419.
 - 97. Upthergrove W. R., Sinnot M. J. // Traans. ASM. 1958. V. 50. P. 1031.
 - 98. Ma Q., Balluffi R. W. // Acta. Met. Mat. 1993. V. 41. P. 133.
- 99. Budke E., Surholt T., Prokofiev S. I., Skhvidlennan L. S., Herzig Chr. // Acta. Mat. 1999. V. 47. P. 385.
- 100. Bokstein B. S. // Def. Dif. Forum. 1989. V. 66 69. P. 631.
- 101. Kronberg M. L., Wilson F. H. // Tranas. AIME. 1949. V. 185. P. 501.
- 102. Peterson N. L. // Int. Met Rewiewss. 1983. V. 28. P. 85.
- 103. Benoist P., Martin G. // Thin Sol. FFilms. 1975. V. 25. P. 181.
- 104. Ma Q., Liu C. L., Adams J. B., Ball Juffi R. W. // Acta. Met. Mat. 1993. V. 41. P. 143.
- 105. Ma Q., Balluffi R. W. // Acta. Met. . Mat. 1994. V. 42. P. 1.
- 106. Nomura M., Adams J. B. // J. Mateer. Res. 1995. V. 72. P. 2916.
- 107. Mishin Y., Farkas D. // Phil. Mag. 1997. A75. P. 187.
- 108. Suzuki A., Mishin Y. // Interface Schience. 2003. V. 11. P. 131.
- 109. Borisov V. T., Golikov V. M., Sherbbedinsky G. U. // Phys. Met. Melallogr. 1964. V. 17. P. 80.
- 110. Sorensen M. R., Mishin Y., Voter A., F. // Phys. Rev. 2000. 62B. P. 3658.
- 111. Gottstein G., Shvidlerman L. S. Grain Boundary Migration / Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications. CRC Press. 1999.
- Recrystallization and Grain Grrowth / Ed. G. Gottstein,
 Molodov. Berlin: Springer Verlag. 20001.

- 113. Grain Boundary Diffusion and Grain Boundary Segregation / Ed. B. Bokstein, N. Balandina // Proc. Jnt. Workshop. Moscow. 1997; Def. and Dif. Forum. 1998, V. 156. Switzerland: Scitec Publ.
- 114. Lejcek P., Hofmann S. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 1995. V. 20. P. 1.
- 115. Herzig Chr., Geise J., Mishin Yu. // Acta Met. Mat. 1993. V. 41. P. 1683.
- 116. Surholt T., Minkwitz Chr., Herzig Chr. // Acta Mat. 1997. V. 45. P. 119.
- 117. Surholt T., Mishin Y., Herzig Chr. // Phys. Rev. 1994. B50. P. 3577.
- 118. Divinski S., Lohman M., Herzig Chr. // Acta Mat. 2001. V. 49. P. 249.
- 119. Surholt T., Herzig Chr. // Mat. Sci. Forum. 1996. V. 207 209. P. 481.
- 120. Stloukal I., Herzig Chr. // Zt. fur Metallkunde. 2002. Bd 93. S. 2.
- 121. Bokstein B., Razunovskii I. // Interface Science. 2003. V. 11 (1). P. 41.
- 122. Bokstein B. S., Razumeiko B. G., Rodin A. O. // Def. And Dif. Forum. 2003. V. 216 217. P. 231.
- 124. Gupta D. // Interface Science. 2003. V. 11 (1). P. 7.
- 125. Gibbs G. B., Harris J. E. // Interface / Ed. R.C. Gifkin London, Buttrworths. 1969.
- 126. Gupta D. // Met. Trans. 1977. V. 8A. P. 1431.
- 127. Langmuir I. // J. American Chem. Soc. 1918. V. 38. P. 2221; V. 40. P. 1361.
- 128. McLean D. Grain Boundaries in Metals. England: Clarendon Press. 1957.
- 129. Bokstein B. S., Razumovskii I. M. // Def, And Dif. Forum. 2003. V. 216 - 217. P. 123.
- 130. Hondros E. D., Seah M. P. // Int. Met. Rev. 1977. V. 222. P. 262.
- 131. Lejcek P., Hofmann R. // Acta Met. Mat. 1991. V. 39. P. 2469.
- 132. Moya F., Moya-Gontier G. E. // J. Phys. 1975. C4. P. 157.
- 133. Keast V. I., Williams D.V. // Acta Mat. 1999. V. 47. P. 3999.
- 134. Бокштейн Б. С., Никольский Г. С., Смирнов А. Н. // Физ. мет. и металловед. 1991. Т. 8. С. 140.
- 135. Aufray B., Cabane-Brouty F., Cabane J. // Acta Met. 1979. V. 27. P. 1849.
- 136. Padgett R. A., White C. L. // Scr. Met. 1984. V. 18. P. 459.
- 137. Bernardini J., Gas P., Hondros E. D., Seah M. P. // Proc. Roy.

- Soc. London. 1982. A379. P. 159.
- 138. Gas P., Poize S., Bernardini J. // Acta Met. 1986. V. 34. P. 395
 - 139. Hondros E. D. // J. Phys. 1975. V. C4. P. 117.
- 140. Liu Y., Wynblatt P. // Surf. Sci. 1991. V. 265. P. 51.
 - 141. Eugene I., Aufray B., Cabane F. // Surf. Sci. 1992. V. 273. P. 372
- 142. Menyhard M., Min Yan, Vitec V. // Acta Met. Mat. 1994. V. 42.
 P. 2783.
- Berthier F., Legrand B., Treglia G. // Acta Mat. 1999. V. 47.
 P. 2705.
- 144. Surholt T., Herzig Chr. // Acta Met. 1997. V. 45. P. 3817.
- Tokei Zs., Erdelyi Z., Girardeaux Ch., Rolland A. // Phil. Mag. 2000. A80. P. 1075.
- 146. Erdelyi Z., Freitag K., Rummel G., Mehrer H. // J. Appl. Phys. 1991. A53. P. 297.
- 147. Bokstein B., Rodin A. // Proc. Conf. on Mass and Charge Transport in Inorganic Mats. Venice. 2001.
- 148. Astakhov M., Bokstein B., Rodin A., Siniyaev M. // Mats. Letters. 1998. V. 36. P. 303.
 - 149. Hondros E. D., Seah M. P. // Met. Trans. 1977. A8. P. 1363.
- 150. Bernardini J., Tokei Zs., Beke D. L. // Phil. Mag. 1996. A73. P. 237.
 - 151. Fowler R. H., Guggenheim E. Statistical Thermodynamics. Cambridge Univ.: Press. 1960.
- 152. Martin G., Peraillon P. // Grain Boundaries Structure and Kinetics. Metals Park, Ohio, ASM. 1980. P. 239.
- Bokstein B. S., Fradkov V. E., Beke D. L. // Phil. Mag. 1992. A65.
 P. 277.
- 154. Mishin Y., Herzig Chr. // J. Appl. Phys. 1993. V. 76. P. 8206.
 - 155. Bokstein B. S., Ostrovskii A. S., Rodin A. O. // Phil. Mag. 1995. A72. P. 829.
 - 156. Divinski S., Lohman M., Herzig Chr. // Interface Science. 2003. V. 11(1). P. 21.
 - 157. Martin G. Acta. // Met. 1975. V. 23(6). P. 697.
- 158. Мишин Ю. М., Разумовский И. М. // Физ. мет. и металловед-1982. Т. 53(4). С. 756.
 - Мишин Ю. М., Разумовский И. М. // Физ. мет. и металловед.
 Т. 53(5). С. 954.
 - 160. Клингер Л. М., Когай И. Р., Страумал Б. Б. // Физ. мет. и мет талловед. 1982. Т. 53(4). С. 780.

- Klinger L. M., Brechet Y. J. M., Purdy G. R. // Acta. Mat. 1997. V.
 P. 5005.
- 162. Бокштейн С. З., Кишкин С. Т., Мороз Л. М., Чаплыгина В. С. Процессы диффузии, дефекты структуры и свойства металлов / Под ред. А.Т. Туманова. М.: Металлургия. 1972. С. 64.
- 163. Aaron H. B., Weinberg F. // Acta Met. 1972. V. 20. P. 339.
- 164. Ruzzante J. E., Kurokawa S., Garcia E. A., Dyment F. // Acta. Met. 1980. V. 28(6). P. 699.
- 165. Piotrowski E., Neuman C., Dyment F. // Scr. Met. 1981. V. 15(3). P. 303.
- 166. Петрушин Н. В., Игнатова И. А., Логунов А. В. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 6. С. 153.
- 167. Bokstein B. S., Bokstein S. Z., Spitsberg I. T. // Intermetallics. 1996. V. 4. P. 517.
- 168. Бокштейн С. 3., Гинзбург С. С., Разумовский И. М. // ДАН СССР. 1980. Т. 273. С. 1337.
- 169. Бокштейн Б. С., Виденский И. В., Клингер Л. М. // Металлофизика. 1982. Т. 4(3). С. 109.
- 170. Бокштейн Б. С., Виденский И. В., Клингер Л. М. // Изв. вузов. Чер. мет. 1982. № 9. С. 13.
- 171. Straumal B. B., Bokstein B. S., Klinger L. M., Shvindlerman L. S. / Scr. Met. 1981. V. 15(10). P. 1197.
- 172. Straumal B. B., Klinger L. M., Shvindlerman L. S. // Scr. Met. 1983. V. 17. P. 275.
- 173. Кислицин В. А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1976. № 1. С. 230.
- 174. Сурмава Г. М., Тавадзе Ф. Н. // Физ. тв. тела. 1968. Т. 10(3). С. 910.
- 175. Страумал Б. Б., Бокштейн Б. С., Клингер Л. М., Швиндлерман Л. С. // Физ. тв. тела. 1982. Т. 24(5). С. 1317.
- 176. Клингер Л. М. // Металлофизика. 1964. Т. 6(5). С. 11.

MANAGEMENT OF CONCOURS AT 1887 TAXABLE DRIVEN OF THE PLANE.

1.01 (Adv. D. 1906) And Magazina and March 191 A take 191

V RREL stable approach 2 of the Prophysical Manufacture March 1982. V

MOHBAR IIPBRODHMBCTL

Понятие проводимости чаще всего однозначно ассоциируется с направленным переносом электронов, осуществляющимся в метадлах и полупроводниках под действием разности потенциалов. Именно этому явлению человечество обязано появлением электрического освещения, экологически чистого транспорта и значительного числа устройств, дающих нам тепло, звуковую, видеоинформацию и помогающих в быту. Однако очень важное значение имеет и ионная проводимость, обусловленная переносом положительно или отрицательно заряженных ионов. Первые упоминания о ионной проводимости наиболее вероятно относятся к 30-м годам 19-го века, когда Майкл Фарадей обнаружил аномально высокую проводимость сульфида серебра [1]. Несколько позже им же было отмечено резкое увеличение электропроводности фторида свинца в результате протекания фазового перехода при температуре около 720 К [2]. Эти работы казались неожиданными в первую очередь потому, что высокая проводимость, прежде известная лишь для металлов, была обнаружена и для ионных кристаллов. Но о появлении принципиально нового типа носителей электрического тока речь в этих работах еще не шла.

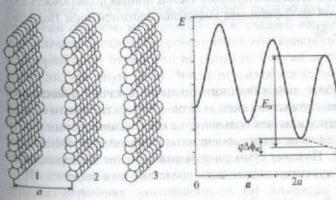
Собственно высокая ионная проводимость ионных кристаллов была описана только через 80 лет Турбандтом и Лоренцом, обнаружившими ее в ходе исследования иодида серебра (α-AgI). Как и в описанном Фарадеем фториде свинца, она проявлялась в процессе фазового перехода при 420 К [3]. Однако даже после появления этой работы интерес к данной области длительное время трудно было назвать значительным. В первую очередь это было связано с тем, что заметная проводимость ионных кристаллов проявлялась лишь при сравнительно высоких температурах и, казалось, не может иметь никакой практической значимости. Поток работ, посвященных исследованию твердых ионных электролитов, возрос лишь в 60-х годах прошлого века после обнаружения высокой ионной проводимости (0,35 Ом⁻¹см⁻¹) у кристаллов состава RbAg₄I₅ [4, 5] и описания Бредли и Грином проводящих свойств в-глинозема [6], которые было предложено использовать для конструирования аккумуляторов. Именно после этого твердые электролиты с ионной проводимостью прочно заняли одну из лидирующих позиций в химии и физике твердого тела. Этому явлению было посвящено множество конференций, а с начала 80-х годов 20-го века издается специальный журнал — "Ионика твердого тела" (Solid State Ionics). The state of the second state and the second second

5.1. Диффузия искав в эпсктрическам поло

Рассмотрим кристалл, содержащий только один тип подвижных ионов (допустим, что это - катионы с зарядом +q), расположенных в кристаллографических плоскостях, отстоящих друг от друга в некотором направлении х на расстояние а (рис. 5.1). Поместим данный кристалл в электрическое поле, создающее между двумя гранями кристалла разность потенциалов, равную Дф. Под ее воздействием катионы в каждой последующей плоскости, приближающейся к катоду, будут иметь энергию ниже на величину $q\Delta\phi_a$ (рис. 5.2).

В соответствии с этим энергия активации прыжка ионов из плоскости 1 в плоскость 2 составит ($E_q - q\Delta\phi_q/2$), а в обратном направлении $(E_a + q\Delta\phi_a/2)$. Тогда поток ионов J через сечение S составит;

$$J = dc/dt = CSav_0 \{ \exp[-(E_a - q\Delta\phi_a/2)/kT] - \exp[-(E_a + q\Delta\phi_a/2)kT] \} = CSav_0 \exp[-(E_a - q\Delta\phi_a/2)/kT] [1 - \exp(-q\Delta\phi_a/kT)],$$
 (5.1)



ных ионов в кристалле

Рис. 5.1. Расположение полвиж- Рис. 5.2. Энергетический профиль перемещения нона в электрическом поле

где C — объемная концентрация носителей электричества, а v_0 — предэкспоненциальный множитель соотношения, определяющего частоту их прыжков.

Поскольку кристалл является однородным, то падение напряжения по его длине будет происходить линейно и величину $\Delta \phi_a$ можно выразить в виде $\Delta \phi_a = a \Delta \phi/l$, где l — общая длина кристалла в направлении x. Так как число плоскостей в кристалле велико, то выигрыш в энергии при переносе между ними чаще всего оказывается очень малым по сравнению с E_a и kT. Поэтому можно допустить, что $\exp[-(E_a - q \Delta \phi_a/2)/kT] \approx \exp(-E_a/kT)$ и $[1 - \exp(-q \Delta \phi_a/kT)] \approx q \Delta \phi_a/kT = q a \Delta \phi/lkT$. Таким образом уравнение (5.1) преобразуется в

$$J = (CqSa^2v_0\Delta\phi/lkT) \exp(-E_g/kT). \tag{5.2}$$

Можно заключить, что удельная проводимость кристалла в направлении x составит

$$\sigma = I/RS = JI/\Delta\phi S = (Cq)(a^2v_0/kT) \exp(-E_a/kT).$$
 (5.3)

Первый из сомножителей (Cq) представляет собой удельный заряд носителей электричества на единицу объема, а второй — их подвижность:

$$u = (a^2 v_0 / kT) \exp(-E_a / kT).$$
 (5.4)

Для случая невзаимодействующих частиц ионная подвижность связана с величиной коэффициента диффузии соотношением Нернста— Эйнштейна [7, 8]:

$$u = qD/kT. (5.5)$$

Как для любого диффузионного процесса в качестве носителей электричества выступают дефекты — катионные вакансии или междоузлия. Их концентрация для большинства кристаллов с малым содержанием примесей является экспоненциальной функцией температуры (см. раздел 1.2). Поэтому суммарное выражение для электропроводности ионного кристалла может быть представлено в виде:

$$\sigma = (qa^2v_0/kT) \exp(\Delta S_{\rm HI}/2k) \exp[-(E_a + \Delta H_{\rm HI}/2)/kT].$$
 (5.6)

Величина проводимости связана с коэффициентом диффузии простым соотношением:

$$\sigma = q^2 D/kT. \tag{5.7}$$

Уравнение (5.6) весьма громоздко и в большинстве случаев однозначно определить все входящие в него параметры оказывается затруднительным. Поэтому чаще его используют в упрощенном виде:

$$\sigma T = A \exp\left(-E_{\sigma}/kT\right). \tag{5.8}$$

Это соотношение называется уравнением Френкеля.

В большинстве ионных кристаллов можно выделить один тип ионов, обладающих значительно большей подвижностью по сравнению с другими. В соответствии с этим твердые электролиты часто считают униполярными. Тем не менее часть заряда может переноситься и носителями другого типа. Часть от общего количества заряда, переносимая данным ионом, выраженная в долях единицы, называется числом переноса. Так, кристалл хлорида натрия построен из абсолютно эквивалентных катионной и анионной подрешеток. Более того, как следует из раздела 1, основным типом разупорядоченности для него является формирование вакансий Шоттки. Поэтому концентрации катионных и анионных дефектов в нем равны. Однако ионы хлора, отличающиеся от катионов существенно большим ионным радиусом, проявляют значительно меньшую подвижность, энергия активации которой на 25 кДж/моль превышает таковую для катионов натрия [9]. Таким образом, из уравнения (5.6) следует, что при прочих равных условиях логарифмы проводимости этих кристаллов по катионам и анионам будут отличаться на разность энергий активации их подвижности, деленную на kT. Числа переноса для катионов и анионов (соответственно t_+ и t_-) в кристаллах NaCl существенным образом зависят от температуры. Так, если при комнатной температуре величина t_ имеет порядок 10⁻⁵, то вблизи температуры плавления она превышает 5% [10]. Анализ спектров импеданса для систем с двумя типами носителей предложен в [11].

По сходным причинам в большинстве твердых электролитов преобладает катионная проводимость [9, 10]. Анионная же доминирует лишь в немногих структурах, наиболее ярким примером которых являются флюоритоподобные кристаллы (CaF₂, PbF₂, ZrO₂ и некоторые другие) [9, 10, 12 — 17]. Для них характерно наличие компактного аниона и сравнительно большого катиона. Кроме того, подвижность катионов в кристаллах со структурой флюорита затруднена в связи с их высоким зарядом.

5.2. Основные закономериясти переноса понов в кристаплах

Ионная проводимость подавляющего большинства твердых ионных соединений при комнатной температуре сравнительно мала и не превышает $10^{-10} - 10^{-14}$ Ом⁻¹см⁻¹ [7, 10, 18]. Она остается сравнительно невысокой и пои повыщении температуры, даже вблизи температуры плавления. Вместе с тем за последние 40 лет открыт не один десяток соединений, которые достигают высокой ионной проводимости (от 10^{-3} до единиц Ом⁻¹см⁻¹) уже при сравнительно низких температурах. Характерным признаком таких соединений является высокая концентрация носителей электричества — выше 10^{18} см⁻³. Материалы, обладающие высокой ионной проводимостью, назвали *суперионными проводниками* (superionic conductors), хотя следует заметить, что граница между ними и обычными ионными проводниками очерчена весьма условно.

Катионы в структуре соединений, обладающих высокой ионной проводимостью, оказываются разупорядоченными. Так, для соединения LiZr₂(PO₄), со структурой HACUKOH (NASICON - от английского Na Super Ionic Conductor) могут быть получены две структурные модификации [19]. В низкотемпературной триклинной модификации ионы лития распределены между двумя позициями с заселенностью 71 и 29% [20]. В высокотемпературной ромбоэдрической модификации методом дифракции нейтронов удалось локализовать лишь около 70% ионов лития с заселенностью соответствующих позиций 12%, в то время как оставшиеся ионы делокализованы в каналах проводимости [21]. Ионы иода в высокотемпературной фазе иодида серебра образуют объемноцентрированную кубическую решетку. В то же время для двух ионов серебра в ней можно выделить 42 возможные позиции с различной заселенностью [22]. Преимущественным местом их локализации являются 12 тетраэдрических пустот [23, 24]. Высокая амплитуда тепловых колебаний со среднеквалратичным смещением 0,4 А при 528 К приводит к значительному размыванию и перекрыванию эллипсоидов тепловых колебаний [22]. Сходным строением анионного каркаса обладает и высокотемпературная фаза сульфида серебра [25]. Однако на карте распределения электронной плотности этого соединения, полученной при 573 K, ионы серебра вовсе делокализованы [26].

Таким образом, можно заключить, что подвижные катионы в структуре суперионных соединений оказываются частично или полностью делокализованы. Их решетка напоминает мокрую губку. Образующие твердый остов жестко фиксированные анионы поддерживают форму образца и определяют его механические свойства, а подвижные катионы свободно перемещаются по всему объему вещества, подобно воде в губке. Аналогичным образом можно описывать и структуру металлов — остов из катионов и делокализованный по решетке "электронный газ" [27]. Можно заключить, что в суперионных проводниках одна из подрешеток — катионная или анионная — остается твердой, а другая переходит в "квазижидкое", высокоподвижное и неупорядоченное состояние. Действительно, величина электропроводности этих соединений вполне сопоставима с таковой для расплавов.

Подобное предположение подтверждается и с привлечением термодинамических выкладок. С позиций термодинамики мерой степени разупорядоченности вещества можно считать его энтропию [28]. В ходе фазовых превращений из жидкого состояния в газообразное или из твердого в жидкое вещество увеличивает свою энтропию. При этом для однотипных переходов в случае, когда число частиц, переходящих из одного состояния в другое, оказывается эквивалентным, величины энтропии фазовых переходов сохраняют близкие значения. Для процессов испарения слабоассоциированных жидкостей, например, это проявляется в известном правиле Траутона. Таким образом, можно прийти к заключению о том, что изменение энтропии в ходе плавления ионных кристаллов, приводящего к формированию в расплаве одинакового числа частиц, также должно быть сходным. Если часть ионов (катионная или анионная подрешетка) переходит в высокоподвижное, неупорядоченное состояние раньше, в ходе так называемых "суперионных" фазовых переходов, то изменение энтропии должно более или менее равномерно распределяться между двумя этими переходами. Изменения эн-Тропии в ходе фазовых переходов, сопровождающихся полным или частичным разупорядочением одной из ионных подрешеток веществ, и процессов плавления для этих веществ сопоставлены в табл. 5.1 с энпропией плавления для обычных ионных кристаллов со сходным соста-

Таблица 5.1. Изменение энтропии в ходе полиморфных превращений некоторых нонных кристаллов

Соединение	Фазовый переход порядок- беспорядок [29]		Плавление	
	ΔS, Дж/(моль•K)	T, K	∆S, Дж/(моль•К)	T, K
CuBr	9,0	664	12,6	761
AgI	14,5	420	11,3	831
Ag ₂ S	9,3	452	12,6	1111
SrBr ₂	13,3	918	11,3	930
BaCl ₂	14,4	1193	13,3	1233
YF ₃	24,0	1350	19,6	1428
LuF ₃	20,4	1230	20,8	1457
Ag ₂ SO ₄	11,7	685	18,0	933
NaCl	BIA HOUSE THE SAM	Exceptions	26,3	1074
NaI	Charles and March	ONE COME	25,4	934
Na ₂ S	OHER THUS TROUGHEST OF	E let tette vives	20,7	1441
Srl ₂	o have as a serious	Marian Company	24,3	811
BaBr ₂	BUYOU HE UPO ATMEN	o of some	28,5	1130
InI ₃	PROCESS TO MESSAGE	or vicenti	41,4	483
YI ₃	Intitions ninting	STITLE SHOW	39,5	1270

вом. Из приведенных данных видно, что энтропия плавления для кристаллов, претерпевших ранее фазовый переход порядок-беспорядок, действительно существенно понижается. В случае простейших бинарных суперионных кристаллов AgI и CuBr, для которых число высокоподвижных катионов (Ag⁺, Cu⁺) эквивалентно числу анионов (I⁻, Br⁻), переходящих в расплав после плавления, понижение энтропии происходит двумя примерно эквивалентными порциями. Причем каждая из этих величин оказывается приблизительно вдвое меньше, чем для кристаллов сходного состава, в которых практически все ионы переходят в подвижное состояние лишь в ходе плавления. Сходные превращения протекают и в более сложных системах, представленных в данной таблице на примере сульфата серебра.

Важно понять, каким требованиям должно удовлетворять соединение для того, чтобы входящие в его состав ионы могли проявлять высокую подвижность. К настоящему времени обнаружено сравнительно немного ионов, способных обладать высокой подвижностью в ионных кристаллах при умеренных температурах. В первую очередь к ним следует отнести ряд однозарядных катионов сравнительно небольшого радиуса. Это предопределяется их сравнительно слабой связанностью в решетке и способностью проникать через грани координационных полиэдров с небольшим сечением. Показательной является зависимость энергии

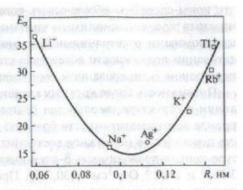
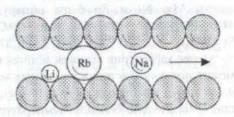


Рис. 5.3. Зависимость эвергии активации подвижности катвонов в β -алюминатах одновалентных металлов от радиуса новов M^+ [10]

активации проводимости β-алюминатов (MAl₁₁O₁₇) от радиуса одновалентных катионов M⁺ (рис. 5.3). Минимальной энергии активации и максимальной подвижности для данной структуры соответствует некоторый оптимальный размер катиона — около 0,1 нм. Такая зависимость вполне типична для ионной проводимости вообще. Крупные катионы, образуя слабые связи, с трудом преодолевают узкие сечения граней координационных полиэдров. В англоязычной литературе их обычно называют словосочетанием "bottle neck" (горлышко бутылки) (рис. 5.4). Однако и слишком маленький радиус катиона также будет помехой. Увеличение его поляризующей способности приводит к возрастанию прочности образуемых им связей. Кроме того, в этом случае катиону становятся более присущими низкие координационные числа, что может привести к образованию прочных связей с одной из граней полиэдра (рис. 5.4).

На ранних этапах исследования ионной проводимости ечитали, что она может быть присуща лишь двум "магическим" ионам — одновалентным меди и серебру с радиусом, близким к 0,1 нм, и легкополяризующейся электронной оболочкой. Немаловажно, что



Рыс. 5.4. Схема катионного транспорта в кристаллах

эти ионы способны образовывать ковалентные связи в комплексах с низкими координационными числами и, как следствие, меньшими межатомными расстояниями. Это может заметно снизить энергию активации подвижности вследствие стабилизации подобных связей в переходном активированном состоянии.

Подвижность более крупных катионов ограничена. Однако при наличии в структуре твердых тел благоприятных условий, к которым прежде всего следует отнести большой размер каналов, они также могут переходить в подвижное состояние. Уже при комнатной температуре ионная проводимость В-алюминатов рубидия и таллия достигает 3·10-5 и 2·10-6 Ом-1см-1 [30, 31]. Проводимость таких систем, как правило, имеет высокую энергию активации и быстро увеличивается с ростом температуры. Так, проводимость ряда систем на основе феррита рубидия при 1000 К существенно превышает 0,1 Ом-1см-1 [32]. а проводимость сульфатов калия, рубидия и цезия вблизи 1300 К при температурах выше суперионного перехода, по данным [33], достигает 1 Ом-тем-тирия повышиний бей оне ТА возновия жили чен

Долгое время считали, что ионная проводимость по ионам, имеющим заряд выше единицы, маловероятна. Даже несмотря на опубликованные данные о наличии отчетливо выраженных ионообменных свойств у ряда синтетических (в"-глиноземы) [34] и природных (глинистые минералы, цеолиты) [35, 36] соединений, содержащих двухвалентные катионы, исследования ионной проводимости для них практически не проводились. Высокая ионная проводимость в"-глиноземов, содержащих двухвалентные катионы, была обнаружена лишь в 1980 году [37]. По данным [38], при 573 К для ионов свинца она достигает 1,5.10-1, для ионов бария, стронция и кальция 2.10-2-4·10-2 Ом-1см-1, а для гольмиевого аналога - 4·10-6 Ом-1см-1 при 773 К [39]. Проводимость на уровне 1,2·10⁻³ - 1,9·10⁻³ Ом⁻¹см⁻¹ по ионам Mg, Ni и Zn была обнаружена в соединениях состава MZr₄(PO₄)₆ со структурой типа НАСИКОН при 1073 К [40], а в Sc₂(WO₄)₃ - 6,5·10⁻⁵ Ом⁻¹см⁻¹ при 873 К [41].

Менее характерна высокая инная проводимость по анионам. Она может проявляться лишь для самых маленьких из них — фтора (№ = 0,136 нм) и кислорода (R=0.14 нм), причем для последнего лишь при сравнительно больших температурах [7, 9, 10, 12].

Если в структуре некоторого электролита присутствуют различные типы структурно неэквивалентных катионов, то наиболее подвижныин из них являются те, которые образуют наиболее слабые связи. Так, « структуре Li₃N существуют два типа ионов лития. Ионы Li₁ имеют координационное число 2 и соединяют между собой слои, содержаине ионы азота. Ионы Li, расположены в плотноупакованных слоях состава Li₂N, имеют координационное число 3, однако длина каждой из этих связей несколько больше [42]. Несмотря на существенно большую стерическую стесненность, именно ионы Li, участвуют в процессе переноса, что подтверждается данными прецизионных структурных исследований [43]. Этот факт можно рассматривать как поттверждение постулата о наибольшей подвижности ионов, образующих более слабые связи.

По сих пор мы обсуждали требования, предъявляемые к подвижному иону. Но совершенно очевидно, что даже серебро с близкими к оптимальным параметрами обладает высокой подвижностью не во всех соединениях. Поэтому не менее важным оказывается и строение кристаллической решетки ионных проводников. Крайне желательным является большой размер и высокая поляризуемость аниона. Так, среди газогенидов серебра и шелочных металлов максимальной электропроволностью и минимальной энергией активации диффузии характеризуются иодиды, а из хлоридов щелочных металлов максимальной скоростью диффузии клора отличается CsCl (табл. 5.2) [44].

Существенное влияние на величину энергии активации ионной проволимости оказывает размер грани, разделяющей соседние коораннационные полиэдры в ионных кристаллах. Этот размер оказывается тем большим, чем ниже координационное число (КЧ) подвижного иона. Поэтому в некоторых электролитах с проводимостью по катионам серебра КЧ достигает 4; 3 или даже 2, в то же время для фторида, хлорида и бромида с октаэдрической координацией под-

вижность заметно ниже [7]. проследить и для фторпроводящих электролитов. Так, в ряду NaF, CaF2, LaF3 КЧ аниона составляет соответственно 6; 4 и 3. При этом подвижность ионов фтора в приведенном ряду существенно возрастает, несмотря на оче-

Iу же закономерность можно Таблица 5.2 Энергия активации диффузии калия в его галогенидах и хлора в солях со щелочными металлами [44]

Соеди- нение			E _D (С1⁻), кДж/моль	
KF	172	NaCl	206	
KCI	207	KCI	216	
KBr	122	RbCI	193	
KI	62	CsCl	122	

видный рост прочности образуемых связей [10]. При прочих равных условиях перенос катиона облегчен, если при координационном числе, равном 6, координационный полиэдр представляет собой не октаэдр, а треугольную призму, что также обусловлено большим сечением ее грани.

Крайне важное значение имеет и соотношение числа позиций, доступных для размещения подвижных ионов, с их общим числом в структуре. Из соотношений (5.1), (5.2) очевидно, что чем выше концентрация подвижных катионов, тем выше величина ионной проводимости. Вместе с тем и слишком высокая их концентрация также может оказаться препятствием. Если все позиции, доступные для данного сорта ионов, заняты, это в существенной мере затрудняет протекание процессов дефектообразования. А низкая концентрация дефектов, исходя из того же соотношения (5.2), также препятствует проявлению ионной проводимости. Действительно, для того чтобы ион имел возможность осуществить перескок, необходимо, чтобы в его ближайшем окружении имелась вакантная позиция. Чем больше таких позиций, тем выше электропроводность. Здесь вполне уместна аналогия с электронной проводимостью в металлах, в которых хорошие проводящие свойства достигаются лишь при частичном заполнении зоны проводимости. Продолжая аналогию с металлами, можно сказать, что в твердых ионных электролитах как бы образуется "зона ионной проводимости", занятая далеко не полностью.

Некоторые авторы в выражение для расчета ионной проводимости на микроскопическом уровне кроме концентрации ионов в единице объема дополнительно вводят множитель C(1-C), где C — отношение числа ионов (n) к числу их возможных позиций в элементарной

Таблица 5.3 Заселенность катнонных позиций в некоторых серебряных и литиевых твердых электролитах

Соединение	n	N	C
α-Agl	2	12	0,167
α-Ag ₃ SI	3	12	0,250
Ag ₄ RbI ₅	16	56	0,286
Ag ₅ (C ₅ H ₅ NH)I ₆	10	34	0,294
$Ag_{13}[(CH_3)_4N]_2I_{15}$	39	123	0,317

ячейке (N) [45]. Очевидно, что этот множитель достигает максимума при C = 1/2. В табл. 5.3 количество доступных для катиона позиций сопоставлено с числом занятых для некоторых соединений с проводимостью по ионам серебра и лития [10]. Отношение их для некоторых соединений может достигать шести. Однако такая система подсчета не является од-

нозначной. В отличие от данных, приведенных в этой таблице, для соединений серебра иногда учитываются и центры треугольных граней и октаэдрические пустоты с более высокой энергией. В таком случае отношение N/n должно достигать 21 [22]. В то же время детальные исследования суперионной фазы иодида серебра свидетельствуют о неравномерной заселенности данных позиций [23, 24]: ионы серебра преимущественно располагаются в октаэдрических пустотах.

5.3. Монная проведимость твердых растверов

Рассмотренные в предыдущем разделе закономерности позволяют на качественном уровне оценить возможность быстрого переноса ионов в кристаллической решетке твердого тела. Высокая подвижность носителей является необходимым, но недостаточным условием для наличия у материала высокой ионной проводимости. Действительно, из соотношения (5.3) следует, что в нем (материале) должна реализоваться еще и достаточно высокая концентрация носителей электричества. Хорошо известно, например, что низкая проводимость полупроводников и жидкой воды объясняется низкой концентрацией в них дефектных центров. Добавление доноров или акцепторов электронов в полупроводники, сильных кислот или оснований в водные растворы ведет к существенному увеличению их проводимости за счет образования заряженных дефектов. В полупроводниках в качестве таковых выступают свободные электроны в зоне проводимости (е-) или "дырки" в валентной зоне (h^+) . В воде же дефекты в первую очередь могут быть представлены ионами оксония (Н₂О+) или гидроксильными ионами (ОН-). Заметим, что заряженными дефектами в воде являются любые катионы или анионы. Обеспечив тем или иным образом высокую концентрацию носителей электричества в водном растворе, можно увеличить его проводимость на семь и более порядков, переведя раствор из разряда изоляторов в проводник второго рода. Аналогичные закономерности типичны и для твердых электролитов. Высокая концентрация заряженных относительно решетки дефектных центров является одной из важнейших особенностей так называемых суперионных проводников. Изменяя концентрацию дефектов, удается добиться существенного увеличения ионной проводимости ряда материалов.

Рассмотрим кристалл хлорида натрия, легированный малым количеством хлорида магния [см. уравнение (1.45)]. Если пренебречь процессами ассоциации дефектов, можно считать, что концентрация натриевых вакансий в нем, выступающих в роли носителей электричества, при низких температурах в точности равна концентрации примеси. Электропроводность образца при этом выражается соотношени. ем (5.3), в котором С - концентрация MgCl₂. Выше некоторой температуры (T_{e}) концентрация собственных дефектов Шоттки, обусловленных термической разупорядоченностью решетки, превысит эту величину, и электропроводность определяется уже уравнением (5.6). Таким образом, кривая, построенная в координатах $\lg(\sigma T) - 1/T$, будет представлена двумя линейными участками (рис. 5.5, а). Тангенс угла наклона низкотемпературной ветви равен $-E_{\rm a}/R$, а высокотемпературной $-(E_8 + \Delta H/2)/R$. По разности тангенсов углов наклона выше и ниже температуры излома можно вычислить энтальпию образования дефектов Шоттки. Проводимость в области низких температур должна практически линейно увеличиваться с ростом содержания гетеровалентной примеси. Но в реальных системах линейность сохраняется лишь для низких ее концентраций.

Однако данный подход может рассматриваться лишь в качестве первого приближения и реализуется только в том случае, когда подвижности дефектов, имеющих различные заряды, в точности равны

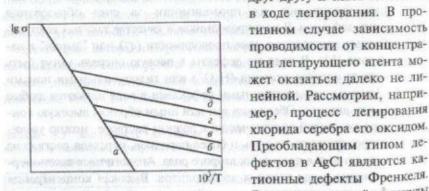


Рис. 5.5. Схема зависимости нонной проводимости кристалла от температуры для различных концентраций гетеровалентной примеси:

а - чистое вещество, б-е - последовательно увеличивающаяся концентрация примеси

друг другу и слабо меняются тивном случае зависимость проводимости от концентрашии легирующего атента может оказаться далеко не линейной. Рассмотрим, например, процесс легирования хлорида серебра его оксидом. Преобладающим типом дефектов в AgCl являются катионные дефекты Френкеля. Внедрению каждой молекулы оксида соответствует возникновение одного дополнительного междоузельного иона серебра:

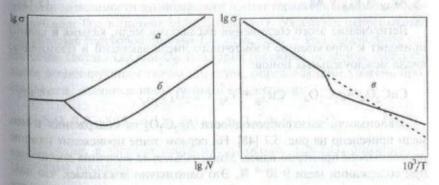
$$Ag_2O/AgCl \Rightarrow O_O' + Ag_{Ag} + Ag_{P}'$$
 (5.9)

Поскольку двухзарядный кислород малоподвижен, то изменение проводимости определяется лишь ростом концентрации ионов серебра, локализованных в междоузлиях. Как и следовало ожидать, ионная проводимость образца при этом увеличивается практически линейно (рис. 5.6, а).

Легирование того же соединения хлоридом кадмия приводит к увеличению концентрации вакансий в позиции серебра:

$$CdCl2/AgCl \Rightarrow Cd^*_{Ag} + 2Cl_{Cl} + V'_{Ag}.$$
 (5.10)

При этом, поскольку произведение концентраций междоузельных ионов серебра и его вакансий должно удовлетворять константе равновесия Френкеля, концентрация Ад, падает. Так как энергия активации миграции серебра по вакансиям (26-33 кДж/моль) существенно превышает аналогичную величину для его миграции по междоузлиям (5 -15 кДж/моль) [9], собственная проводимость AgCl по междоузельному механизму примерно в 10⁴ раз превышает вакансионную. Поэтому при выходе из зоны собственной разупорядоченности электропроводность AgCl, легированного хлоридом кадмия, будет понижаться (рис. 5.6, б) и достигнет исходного уровня лишь при концентрации примеси в 104 раз выше концентрации вакансий в чистом образце [10]. График зависимости электропроводности такого соединения от



Рас. 5.6. Зависимости проводимости хлорида серебра от мольной доли введенных примесей $(a - Ag_2O, \delta - CdCl_2)$ и зависимость проводимости хлорида серебра, леги-Рованного хлорилом кадмия, от температуры (в)

обратной температуры имеет весьма своеобразный вид [9] (рис. 5.6, в). В некоторой переходной области электропроводность образца оказывается ниже проводимости чистого AgCl. Несмотря на то что в качестве носителей электричества во всем интервале температур будут выступать одни и те же ионы, механизм их переноса на различных участках существенно различается.

Рассмотрим влияние гетеровалентной примеси на свойства некоторых конкретных систем. Механизм разложения оксалата серебра (Ag₂C₂O₄) существенным образом связан с катионной подвижностью [46]. Поэтому ее исследованию уделялось достаточно большое внимание. Ионы серебра в структуре Ад-С-О4 находятся в окружении четырех атомов кислорода, образующих вокруг них искаженный тетраэдр [47]. В направлении [100] расположены каналы проводимости, особенностью которых является малое расстояние между двумя катионами серебра (0,294 нм) в перпендикулярном направлении [010]. Последнее всего на 0.005 нм превышает таковое для металлического серебра. Между такими парами расположены междоузельные позиции, удаленные от двух атомов кислорода на 0,21 нм, что значительно короче обычного расстояния (0,2245 - 0,2650 нм). Кроме того, они отстоят на 0,216 нм и 0,238 нм еще от четырех ионов серебра. Это предполагает возможность переноса серебра как по вакансиям, так и через междоузлия. Образование носителей электричества в чистом оксалате происходит по реакции

$$Ag_{Ag} = V'_{Ag} + Ag'_{i}$$

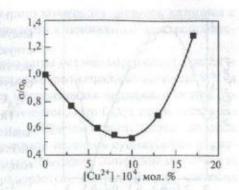
$$(5.11)$$

Легирование этого соединения оксалатами меди, кадмия и свинца приводит к образованию избыточного числа вакансий и понижению числа междоузельных ионов:

$$CuC_2O_4/Ag_2C_2O_4 = Cu_{Ag}^* + V_{Ag} + C_2O_4_{C_2O_4}.$$
 (5.12)

Зависимость электропроводности $Ag_2C_2O_4$ от содержания в нем меди приведено на рис. 5.7 [48]. На первом этапе происходит падение проводимости примерно вдвое. Минимальная ее величина достигается при содержании меди $9 \cdot 10^{-4}$ %. Это однозначно доказывает, что подвижность междоузельных ионов существенно превыщает таковую для вакансий. Именно уменьшение концентрации междоузельных ионов приводит к понижению проводимости на начальных этапах легирова-

ния. При содержании меди выше 9·10⁻⁴ % доминирует перенос по вакансиям. Исходя из полученной зависимости, можно оценить константу дефектообразования и подвижности междоузельных ионов серебра и вакансий. Подвижность междоузлий примерно в восемь раз превышает подвижность вакансий (5,7·10¹¹ см²/с и 7·10¹⁰ см²/с соответственно), а равновесная концентрация междоузлий и вакансий серебра в чистом веществе со-



Puc. 5.7. Зависимость относительной понной проводимости оксалата серебра от содержания в нем оксалата меди [48]

ставляет $2,5\cdot 10^{-4}$ мол. %. Энергия активации проводимости составляет 90 ± 10 кДж/моль [46, 48].

Важно отметить, что точный контроль столь низкого содержания допирующих ионов Cu^{2+} оказался возможным с использованием высокочувствительного метода — электронного парамагнитного резонанса. При высокой концентрации второго компонента отклонение от линейности зависимости проводимость — состав определяется пронессами ассоциации дефектов, а затем и процессами упорядочения, приводящими к фоормированию новой фазы. При этом концентрационные зависимости проводимости имеют характерный колоколообразный вид. Так, в системе Li_4SiO_4 — $LiGaSiO_4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов состава $Li_{8-3x}Ga_xSi_2O_8$ и индивидуальное сосдинение состава $Li_5GaSi_2O_8$. В твердых растворах на основе силиката лития доминирующим типом дефектов, определяющим уровень проводимости, являются ионы лития в междоузлиях:

$$\text{Li}_{4}\text{SiO}_{4}/\text{LiGaSiO}_{4} \Rightarrow \text{Li}_{\text{Li}} + \text{Li}_{\text{Ga}}'' + 2\text{Li}_{i}' + \text{Si}_{\text{Si}} + 4\text{O}_{\text{O}}.$$
 (5.13)

Напротив, в твердых растворах на основе LiAlSiO₄ доминируют катионные вакансии:

$$LiGaSiO_4/Li_4SiO_4 \Rightarrow Li_{Li} + Ga_{Li}^{**} + 2V_{Li} + Si_{Si} + 4O_0.$$
 (5.14)

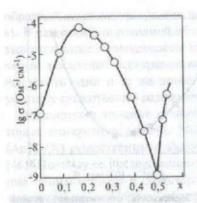


Рис. 5.8. Изменение проводимости ортосиликата лития при двойном легировании (x — содерждине LIGaSiO₄, мол. %).

В результате этого именно индивидуальным соединениям и соответствуют минимумы электропроводности (рис. 5.8), в то время как максимум ее приходится на состав Li_{6.8}Ga_{0.4}Si₂O₈ [49].

Подобного типа колоколообразные зависимости проводимости от состава наблюдались и в ряде других систем, например, в системах $Na_{4-2x}M_xP_2O_7$ и $Na_{4-2x}P_{2-x}B_xO_7$ (M=Ca, Mg, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb; B=Cr, Mo, W), исследованных Бурмакиным и Шехтманом [50 – 53], в твердых растворах на основе сульфатов натрия ($Na_{2-2x}M_xSO_4$) [54], германатов лития [55, 56], в стек-

лах на основе иодида серебра [57, 58] и в ряде других систем.

В том случае, если для легирования кристалла используется соединение той же валентности, образующее с ним твердый раствор, то ситуация представляется существенно более простой. Пусть, например, AY и BY формируют непрерывный ряд твердых растворов состава $A_xB_{1-x}Y$ (где катионы A^+ и B^+ способны перемещаться по кристаллу, а Y — некоторый трехмерно связанный остов, имеющий противоположный заряд и содержащий протяженные каналы с вакантными позициями, в которых могут размещаться катионы). В таком случае замещение A на B должно приводить к слабой деформации остова и малым изменениям подвижности катионов. Суммарная ионная проводимость образующегося материала будет складываться из проводимости по ионам A^+ и B^+ :

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_B = C_A u_A + C_B u_B = CX u_A + C(1 - X) u_B =$$

$$= C u_B + (CX)(u_A - u_B), \qquad (5.15)$$

где C — суммарная концентрация катионов в системе, слабо меняюшаяся при замене A на B.

Таким образом, величина проводимости в данном случае должна линейно зависеть от X. Если катионная подвижность в системе одномерна, т. е. осуществляется вдоль упорядочено ориентированных каналов, то введение даже небольшого количества примеси катионов с низкой подвижностью может привести к понижению электропроводности на несколько порядков.

Если, напротив, A и B — фрагменты остова, содержащего различный набор сходных частиц, например полизарядные катионы W^{6+} и M^{6+} или анионы Cl^- и Br^- , то концентрация подвижных ионов будет сохраняться практически постоянной, зато будут происходить заметные изменения в подвижности Y. Причем при отсутствии фазовых превращений эти изменения должны не очень существенно отклоняться от линейных. Действительно, близкая к линейной зависимость проводимости от состава наблюдается, например, для системы $RbCu_4l_{2-x}Cl_{3+x}$, содержащей подвижные катионы меди [59].

Однако в реальных системах чаще всего по мере изменения состава меняется как концентрация носителей, так и их подвижность. В этом случае варьирование состава приводит к нелинейному изменению проводимости. Такого рода изменения происходят, например, при последовательном замещении одного подвижного катиона на другой в различного рода стеклах. Для подавляющего большинства известных случаев эта зависимость проходит через минимум для промежуточных составов [60 — 64] (рис. 5.9). Причем проводимость по каждому из катионов существенным образом понижается с уменьшением их содержания. Степень понижения проводимости тем больше, чем значительней различие в радиусах обоих типов катионов (рис. 5.9) [63].

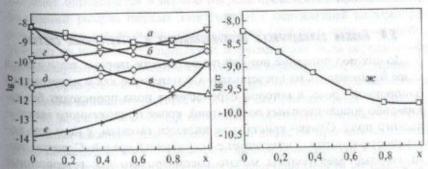


Рис. 5.9. Зависимость проводимости при 298 К по катионам Na^+ (a, δ, s) и $M^+(\varepsilon, \delta, \varepsilon)$, гав M = K (a, ε) , Rb (δ, δ) и Cs (s, ε) , для стекол $(Na_2O)_{1-x}(M_2O)_x$ 3B_2O_3 от состава и авалогичная зависимость суммарной понной проводимости $(Na_2O)_{1-x}(Rb_2O)_x$ 3B_2O_3 (ж)

Если стекло имеет смешанный катионный состав, то все коорди. национные полиздры имеют размер, характерный для расположенно. го в них катиона щелочного металла. При этом, если, например, ион натрия покинул свой полиэдр и переместился в соседний, то образо. вавшаяся вакансия должна несколько перестроиться, прежде чем принять более объемный катион цезия, т. е., помимо непосредственного акта переноса требуется еще некоторое дополнительное время для преобразования структуры [63, 65]. И если в ближайшее окружение данного иона цезия входят только натриевые полиздры, то вероятность образования в непосредственной близости соразмерной вакансии оказывается крайне низкой. При увеличении концентрации цезия автоматически растет и число соразмерных полиэдров по соселству. При этом скорость переноса постепенно возрастает. Критичной оказывается формирование протяженной цепочки из катионов одного рода. Повышение температуры приводит к ускорению перестройки координационных полиэдров, поэтому с ростом температуры спад проводимости за счет полищелочного эффекта понижается [65].

Подобная нелинейная, проходящая через минимум зависимость проводимости от состава в случае соединений щелочных металлов получила название полищелочного эффекта. Следует отметить, что аналогичная зависимость наблюдается и для многих кристаллических соединений, содержащих одновременно ионы различных щелочных элементов [66 — 69]. Аналогичные же отрицательные отклонения от линейности отмечались и для ряда других систем, содержащих два разных катиона [70].

5.4. Манная проводимаеть мапкадисперсных и гетерогенных систем

До сих пор описание ионной проводимости твердых тел в данной главе базировалось на представлении о материале как о непрерывной однородной среде, в которой перемешение иона происходит без каких-либо дополнительных воздействий, кроме приложенного электрического поля. Однако кристалл не является таковым, у него есть поверхность, которая контактирует с окружающей средой. С учетом этого твердые электролиты можно рассматривать как гетерогенные системы, особенно если они состоят из мелкодисперсных или наноразмерных частиц. Поверхность любого кристалла содержит огромное число атомов или ионов, имеющих нескомпенсированную и ненасы-

шенную систему связей. Поэтому она способна достаточно активно взаимодействовать с другими окружающими ее фазами, содержащими активные молекулы или атомы. Это могут быть поверхности других твердых тел, жидкости или газы. В гл. 1 было показано, что на поверхности ионных кристаллов при этом формируются заряженные дефекты. Так, создание над ионным кристаллом А+В- некоторого избыточного давления паров одного из составляющих компонентов приводит к увеличению числа вакансий другого (см. раздел 1.4). Отжит кристаллов некоторого бромида в парах брома в соответствии с соотношением (1.36) приводит к формированию катионных вакансий и соответственно создает условия для роста ионной проводимости по вакансионному механизму. Однако наряду с этим в структуре появляется значительное число электронных дефектов - дырок. Для структур простых галогенидов характерны сравнительно небольшие расстояния между катионами металлов, что делает возможным перекрывание их электронных орбиталей. Поэтому при появлении дырок одновременно растет и дырочная составляющая электронной проводимости, которая в большинстве случаев оказывается доминирующей. Поэтому такого рода легирование сравнительно редко используется для получения твердых ионпроводящих электролитов. Аналогичные процессы протекают и во многих оксидных системах, содержащих катионы с переменной валентностью. Типичным примером являются высокотемпературные сверхпроводники [71].

Тем не менее описанный выше эффект является крайне важным. Его значение определяется в первую очередь процессами, протекающими на границе раздела твердых электролитов с окружающей их атмосферой. Поверхность является совершенно особым состоянием вещества. Именно на поверхности протекают всевозможного рода сорбщионные процессы, могут происходить структурные перестройки [72], приводящие к формированию дефектной структуры. Условия для локализации катионов и анионов на поверхности чаще всего не являются эквивалентными. За счет этого на ней происходит преимущественная сорбщия катионных вакансий или междоузлий, а дефекты противоположного знака концентрируются в узком слое вблизи поверхности. Термодинамика процессов дефектообразования вблизи поверхности была подробно рассмотрена в разделе 1.4.

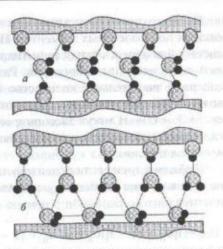
Нескомпенсированность валентных усилий и высокая концентрация дефектов в приповерхностном слое приводят к тому, что подвижность атомов и молекул, локализованных на поверхности или на границах раздела, оказывается значительно выше, чем в объеме образца. Так, величина коэффициента самодиффузии никеля по границам раздела в его оксиде при 770 К на 6,5 порядков выше, чем в объеме кристалла, а при 1270 К — на 4,5 порядка [73]. Для ионов кислорода в том же соединении, имеющих более низкую подвижность, эта разница достигает 6 порядков даже при 1570 К [73].

Эффекты ускорения диффузии по межфазным границам наиболее хорошо изучены для металлов. К сожалению, экстраполировать эти результаты на ионные кристаллы и керамику рискованно. В отличие от металлов в них движутся заряженные частицы. Тем не менее, качественные результаты достаточно хорошо совпадают [74, 75]. В работах [76, 77] было показано, что при самодиффузии никеля в NiO в интервале температур 770 - 1070 К коэффициент диффузии по межфазным границам на 6 порядков выше, чем в объеме. Аналогичные результаты были получены для диффузии анионов и катионов в АІ₂О₃ [78, 79]. Энергия активации диффузии обоих типов ионов в индивидуальном соединении оказалась очень высокой (около 600 кДж/моль). Однако Монти и его соавторы [80 - 83] показали, что коэффициент диффузии по межфазным границам возрастает на 4 - 5 порядков при одновременном понижении энергии активации. Сходные данные имсются также и для диффузии ионов в оксидах хрома [84 - 87], кобальта [88], цинка [89], меди [90] и в сложных оксидах состава YbBa₂Cu₃O₇₋₈ [91] и LaCrO₃ [92].

Допирование в некоторых случаях может существенно замедлить диффузию по межфазным границам (в NiO [77, 93, 94], Al_2O_3 и Cr_2O_3 [84, 95]), рост фаз в тонких керамических пленках [96] и скорость ползучести [97, 98].

Разберем зависимость подобных свойств от степени дисперсности материала на примере одного из наиболее известных твердых протонпроводящих электролитов, которым является кислый фосфат циркония. Структура этого соединения образована слоями состава Zr(HPO₄)₂ (рис. 5.10, а), в которых атомы кислорода фосфат-аниона образуют октаэдрическое окружение катионов циркония. Причем каждый анион затрачивает на их образование лишь три атома кислорода, четвертый же направлен в межслоевое пространство и координирует протон, образующий водородные связи с молекулами воды. Каждая из них, в свою очередь, связана с двумя протонами.

Интенсивный протонный обмен между ионами НРО2- и волой приводит к появлению у этого соединения протонной проводимости, характеризующейся значительной анизотропией (σ_{x} , $\sigma_{v} >> \sigma_{z}$). Было замечено, что величина протонной проводимости в существенной мере зависит от способа получения вещества. Так, проводимость мелкодисперсного образца при комнатной температуре составляет 10⁻⁴ - 10⁻² Ом⁻¹см⁻¹ 1991. для кристаллического имеет порядок 10⁻⁷ Ом⁻¹см⁻¹ [100], а в направлении, параллельном упаковке слоев,



Рас. 5.10. Схемы строения моногидрата кислого фосфата циркония (a) и его поверхноств (б), сорбировавшей дополнительные молекулы воды

2·10⁻⁶ Ом⁻¹см⁻¹ [101]. Причиной этого явления служит различная степень дисперсности образца. Энергия связей внутри кристаллографических плоскостей ху существенно слабее, чем между ними. Поэтому кристаллы характеризуются и анизотропией размеров — размер вдоль кристаллографической оси С оказывается минимальным $(L_z << L_x, L_y)$. При этом долю носителей, находящихся на поверхности, можно оценить из соотношения $\eta = c/L_2$, где c — период элементарной ячейки вдоль оси z (для Zr(HPO₄)₂·H₂O эта величина составляет 0,76 нм). Поскольку толщина кристаллов сравнительно мала, то доля носителей, локализованных на поверхности образца, может достигать 10%. С другой стороны, поверхность вещества, обладая высокой кислотностью, характеризуется также значительной энтальпией гидратации и сорбирует большое число избыточных молекул воды (рис. 5.10, б), сохраняющих высокую подвижность. При этом подвижность протонов на поверхности оказывается на 4 - 5 порядков выше, чем в объеме вещества. Поэтому для образцов с частицами малого размера протонная проводимость при комнатной температуре практически полностью обусловлена поверхностной составляющей и может превышать 10⁻³ Ом⁻¹см⁻¹.

По поверхности происходит перенос протона и в гидратированных оксидах поливалентных элементов. Последние образованы "ядром", по составу близким к оксиду (или гидроксиду), а радиус может составлять лишь единицы нанометров. Развитая поверхность таких частиц солержит значительное количество гидроксильных групп и молекул воды. В зависимости от кислотности образующего гранулы вещества, связи Э — О — Н могут диссоциировать с отшеплением протона или гидроксильной группы, что и приводит к протонной проводимости вещества в целом.

В общем случае, если подвижность носителей на поверхности равна u_n , а в объеме вещества u_o , то суммарная величина электропроводности

$$\sigma = \eta \sigma_{\Pi} + (1 - \eta) \sigma_{\sigma} = n(u_{\Pi} + (1 - \eta)u_{\sigma}), \tag{5.16}$$

где n — общее число носителей; $\sigma_{\rm ii}$, $\sigma_{\rm o}$ — мольная электропроводность поверхности и объема.

Нетрудно убедиться, что вклад поверхностной составляющей сравнивается с объемной при выполнении соотношения

$$\eta/(1-\eta) = u_o/u_n = \sigma_o/\sigma_n$$
 (5.17)

или, поскольку $u_{\Pi} >> u_{o}$,

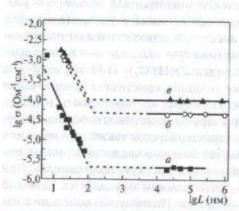


Рис. 5.11. Зависимости электропроводности перпендикулярно кристаллографической оси z от размера частиц для $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (a), $ReH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (b) и $InH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (a) [101]

$$\eta = u_o/u_n = \sigma_o/\sigma_n$$
. (5.18)

Если доля носителей на поверхности выше, их вклад определяет проводимость соединения в целом. Поэтому типичная зависимость величины протонной проводимости от степени дисперсности вещества должна представлять собой две пересекающиеся прямые линии (рис. 5.11). Для частиц больших размеров электропроводность определяется объе-

мом и не зависит от степени дисперсности, а для малых — возрастает с понижением размера частиц.

Приведенные примеры слоистых фосфатов и сульфатов удобны тем, что поверхность этих плоских частиц можно с хорошим приближением считать изолированной от остальных проводящих слоев. Поэтому вклад в проводящие свойства процессов дефектообразования вблизи поверхности ограничивается одним слоем. Однако весьма часто вклад высокодефектного дебаевского слоя оказывается определяющим. Типичная его толщина для различных систем составляет несколько нанометров, но в некоторых случаях она может достигать 50 нм и более [73]. Согласно Майеру, вклад дебаевского слоя в величину проводимости может быть оценен с помощью соотношения

$$\Delta \sigma_s = (4L_D/L)(\sigma_{VD} + \sigma_{iD}), \tag{5.19}$$

гле L_D — толщина дебаевского слоя; а σ_{VD} и σ_{iD} — средние значения проводимости в нем по вакансионному и междоузельному механизмам [102].

Поскольку две последние величины трудно поддаются оценке, то данное соотношение сложно использовать для оценки величины проводимости мелкодисперсных материалов. Несколько более удобным можно считать ранее предложенное соотношение для определения фактора увеличения проводимости":

$$g = (4L_D/L)[(C_n - C_o)/C_o)^{1/2}, (5.20)$$

где C_n и C_o обозначают концентрацию основного типа дефектов в первом поверхностном слое вещества и в его объеме [103].

Взаимодействие на границах раздела одного твердого тела с другим или с жидкостью может оказаться существенно более сильным, чем с газовой фазой. Это может привести к значительному изменению их проводящих свойств. О том, что проводимость двухфазных смесей может превышать проводимость исходных компонентов, известно достаточно давно [104]. Однако долгое время этому явлению не уделялось особого внимания. Толчком к развитию работ в данном направлении послужило исследование Лиангом [105] системы, состоящей из иодида серебра, характеризующегося сравнительно низкой катионной подвижностью, и мелкодисперсного оксида алюминия, вовсе не склонного к проявлению подобных свойств. Однако ионная проводимость получен-

ного композита возросла на несколько порядков. Смесь из двух веществ, не вступающих друг с другом в химическое взаимодействие, неожиданно приобретала совершенно новое свойство.

Интерес к композиционным электролитам существенно возрос в связи с возможностью их практического использования в качестве твердого электролита в компактных электрических батарейках с высокой емкостью [106]. Вскоре после этого открытия — в конце семидесятых — начале 80-х годов 20-го века — был проведен ряд работ с целью увеличить ионную проводимость галогенидов серебра, ртуги, лития и одновалентной меди добавлением мелкодисперсного порощка инертной фазы, в основном представленной мелкодисперсными оксидами алюминия, кремния и титана [107 — 115]. Примерно в то же время Шахи, Вагнер [116, 117] и Хардвиг с соавторами отметили эффект увеличения ионной проводимости в двухфазных смесях твердых электролитов (AgI—AgBr, LiI—NH₄I).

Проблема описания электрической проводимости композиционных материалов различного рода крайне актуальна и находится в поле зрения исследователей уже около ста лет. Одним из ее частных случаев является задача об ионном транспорте в твердых гетерогенных электролитах. В рамках большинства модельных подходов эта задача решается в приближении последовательного и параллельного соединения ряда ячеек с заданным сопротивлением. Решение сводится к поиску суммарной проводимости ($\sigma_{\text{общ}}$) для системы, состоящей из двух индивидуальных фаз с проводимостью σ_1 , σ_2 и объемной долей ($1-\eta_2$) и η_2 . В качестве простейших моделей рассмотрим системы с последовательным и параллельным сочленением проводящих участков. Суммарная проводимость этих систем соответственно задается соотношениями

$$\sigma_{\text{offul}}^{-1} = (1 - \eta_2)\sigma_1^{-1} + \eta_2\sigma_2^{-1}, \tag{5.21}$$

$$\sigma_{\text{obin}} = (1 - \eta_2)\sigma_1 + \eta_2\sigma_2.$$
 (5.22)

В последнем случае перенос электричества преимущественно осуществляется через высокопроводящие слои, а в первом поток ионов или электронов не может избежать прохождения через фазу с меньшей проводимостью. Эти модели определяют теоретические нижний и верхний пределы проводимости композиционных материалов. Чередование последовательно и параллельно сочлененных частии с раз-

дичной проводимостью в реальных системах приводит к реализации некоторого промежуточного варианта [118]. Сравнительно простые соотношения для расчета проводимости композиционных материалов были предложены Ландау и Лифшицем [119], Биером, Личнекером и ровером [120]:

$$\sigma_{\text{cou}}^{1/3} = (1 - \eta_2)\sigma_1^{1/3} + \eta_2\sigma_2^{1/3}, \tag{5.23}$$

$$\sigma_{\text{offin}}^{1/2} = (1 - \eta_2)\sigma_1^{1/2} + \eta_2\sigma_2^{1/2}, \tag{5.24}$$

$$\ln \sigma_{\text{ofur}} = (1 - \eta_2) \ln \sigma_1 + \eta_2 \ln \sigma_2.$$
 (5.25)

Более сложные модели Максвелла—Вагнера [121, 122], Бруггемана, Мак-Лачлана [123], Релея [124] учитывают размерность проводимости, соотношения размеров частиц и прочие факторы. Сравнительно недавно [125] с помощью компьютерного моделирования была описана электропроводность композиционных материалов на постоянном и переменном токе.

Однако все перечисленные выше модели не позволяют объяснить эффект резкого увеличения проводимости ряда композиционных материалов по сравнению с проводимостью исходных соединений. Было предпринято множество попыток дать теоретическое объяснение этому явлению. Так, Стонехам с соавторами [126] постулировал, что образование высокопроводящей фазы обусловлено наличием следовых количеств воды. Однако приведенные в разделе 1.4 факты позволяют предположить, что увеличение проводимости в бинарных системах типа AgI—Al₂O₃ в первую очередь связано с ростом концентрации дефектов в солях, содержащих подвижные ионы [108].

Как отмечалось ранее, одним из основных проявлений эффекта дефектообразования на границе раздела фаз является увеличение "несобственной" проводимости композиционных материалов. Рассмотрим пример взаимодействия двух монокристаллов МХ и В (формирующих так называемый бикристалл), поверхность раздела которых (рис. 1.16) параллельна направлению приложенной разности потенциалов. Общая проводимость такой системы может быть представлена в виде суммы трех составляющих:

$$\sigma_{\text{obut}} = X_B \sigma_B + X_{MX} \sigma_{MX} + X_D \sigma_D, \tag{5.26}$$

где символами X и σ обозначены объемная доля и проводимость данного компонента; $X_B\sigma_B$ и $X_{MX}\sigma_{MX}$ — вклады инертной фазы, включая составляющую слоя сорбированных ионов, и объемной проводимости кристаллов MX; $X_D\sigma_D$ — вклад избыточной проводимости поверхностного заряженного слоя MX.

Первая из этих составляющих, как правило, пренебрежимо мала. Для всех практически важных случаев в дебаевском слое доминирует один тип носителей. Допустим, что в выбранном случае это катионные вакансии. Проинтегрировав концентрационный профиль распределения дефектов, Майер предложил следующее сравнительно простое выражение, определяющее вклад поверхностной составляющей:

$$X_D \sigma_D \approx q \, u_V \cdot 2\lambda (C_{VO} \, C_{VII})^{1/2},$$
 (5.27)

где q и u_v — заряд и подвижность вакансий; а C_{vo} и C_{vn} — их концентрация в объеме кристалла и на поверхности раздела соответственно.

Таким образом, вклад дебаевского слоя в проводимость может быть представлен в виде параллельно подключенного сопротивления с толшиной 2λ и некоторой усредненной концентрацией носителей вблизи поверхности раздела. Обсуждение теоретических моделей для явлений, протекающих в пределах заряженного слоя на поверхности, можно найти также в работах ряда других исследователей, среди которых следует выделить Янга, Вагнера [127] и Уварова с соавторами [128].

Заряженная область поверхности может формально рассматриваться в качестве отдельной фазы с некоторой средней проводимостью. Данный полход является весьма продуктивным и интенсивно обсуждается в научной литературе. Действительно, хорошо известно, что система межатомных расстояний и сама структура поверхностного слоя за счет протекания релаксационных и сорбционных процессов может существенно перестраиваться и коренным образом отличаться от таковой для объема вещества [72]. На основе исследований ионной проводимости, кристаллической структуры и термодинамических свойств ряда нанокомпозитов состава MX-Al₂O₃ (MX = AgI, Li₂SO₄, MNO₃) Уваровым с соавторами было показано, что физические свойства ионных солей существенным образом отличаются от свойств индивидуальных соединений [129 — 133]. Авторы полагают, что во всех исследованных системах ионная соль "расслаивается" на два компонента: объемный и поверхностный, толщина последнего составляет

2—4 нм. Его свойства определяются природой и состоянием поверхности оксидной добавки. При высокой дисперсности и значительной концентрации оксидной фазы спекание композита приводит к диспергированию соли МХ вследствие ее твердофазного "растекания" по поверхности оксида. В предельном случае практически весь объем соли может переходить в так называемое поверхностное состояние. При этом термодинамическая стабильность нанокомпозитов определяется энергией адгезии, поверхностным натяжением и упругими свойствами МХ. Формирование новых поверхностных фаз было обнаружено Нейманом и Конышевой в системе WO₃—CaWO₄ [134].

В пользу данной гипотезы свидетельствует и тот факт, что в ряде конных солей (Li₂SO₄, AgBr, AgI, CsHSO₄, RbHSO₄), формирующих матрицу композита вместе с оксидной фазой (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂), пронклодит постепенное понижение эндотермического эффекта, соответствующего суперионному фазовому переходу. Кроме того, понижается температура этого перехода, а его профиль на термограмме становится менее рельефным. Наконец, при высоком содержании оксидной фазы этот переход полностью исчезает [128, 130, 135 — 138]. Таким образом, в данном случае на границе раздела частиц композита проводит постепенное формирование новой суперионной фазы с высокой катионной разупорядоченностью. Суперионные твердые электролиты, в свою очередь, характеризуются высокой дефектностью уже в индивидуальном состоянии. Поэтому при температурах выше фазового перехода кислого сульфата цезия в системе CsHSO₄—TiO₂ увеличения проводимости не обнаружено [138].

При измерении проводимости перпендикулярно поверхности раздела подобный гетерогенный контакт двух кристаллов, напротив, повышает сопротивление. Для рассмотренного выше случая (трактуемото обычно как вариант Дебая) вклад гетерогенного контакта в величиву сопротивления можно рассчитать из соотношения:

$$\Delta Z = 2\lambda / [q \, u_{\nu} (C_{\nu 0} \, C_{\nu 1})^{1/2}]. \tag{5.28}$$

Если большинство носителей генерируется примесью или допирующим агентом, профиль распределения которых фиксирован, следует использовать подход Шоттки [139, 140]. В этом случае соотношение для расчета дополнительного сопротивления несколько видоизменяется:

$$\Delta Z = 2\lambda [\ln(C_{vp} C_{vp})^{1/2}]/qu_{v}C_{vp}. \tag{5.29}$$

Расчет проводимости реальных гетерогенных систем, как правило оказывается существенно более сложной задачей. Основная причина этого по сравнению со случаем бикристалла заключается в необходимости учитывать топологию распределения двух фаз. Кроме того, соотношения (5.23) - (5.25) оказываются неприменимыми для оценки проводимости гетерогенных систем, поскольку реально мы имеем дело с аналогом неупорядоченной смеси трех фаз [141 - 143]. По мере добавления инертной фазы проводимость меняется нелинейным образом. На начальных этапах допирования, когда удельная доля этой фазы мала, ее частицы изолированы друг от друга и формирующийся на поверхности раздела высокопроводящий слой обеспечивает эффективный контакт между рядом кристаллов ионной соли. Это приводит к заметному росту проводимости, пропорциональному концентрации инертной добавки. При высокой концентрации инертная фаза, напротив, блокирует ионные кристаллы, и проводимость системы существенно понижается. Поэтому для композиционных электролитов типичной оказывается зависимость проводимости от состава с максимумом, соответствующим содержанию высокодисперсной оксидной фазы от 20 до 40 %. Подобные зависимости для систем Li₂CO₃-Al₂O₃, Li₂CO₃-BaTiO₃ [144] и CsHSO₄-TiO₂ [138] приведены на рис. 5.12.

Стонехам с соавторами [126] предложил описание, основанное на усредненной поляризационной модели. Однако результаты, полученные с ее использованием, оказались не совсем удовлетворительными.

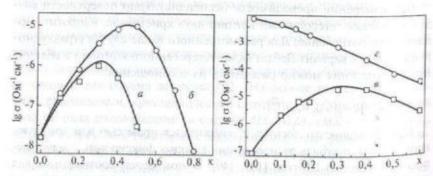


Рис. 5.12. Зависимости проводимости систем $(1-x)\text{Li}_2\text{CO}_3$ •хAl₂O₃ при 250 °C (a). $(1-x)\text{Li}_2\text{CO}_3$ •хBaTiO₃ при 250 °C (б) [144] и $(1-x)\text{CsHSO}_4$ •хTiO₂ при 80 °C (б) и 170 °C (г) [138] от состава

модель, позволяющая получить корректные результаты для расчета проводимости систем с низким содержанием оксидной добавки, была предложена Майером [145]. Она основывается на использовании сотношения

$$\sigma_{\rm m} = \Sigma_{\alpha} \, \sigma_{\rm m\alpha} = \Sigma_{\alpha} \beta_{\alpha} \eta_{\alpha} \sigma_{\alpha}, \tag{5.30}$$

где η_{α} — объемная фракция фазы α ; σ_{α} — ее проводимость; β_{α} — мера отклонения от идеального параллельного подключения.

Суммирование проводится по всем фазам, включая инертную и ионную, взаимодействующий слой и заряженную область поверхности. Использование описанного подхода дает возможность получить значения проводимости, удовлетворительно согласующиеся с результатами эксперимента при низком содержании оксидной фазы. Однако при высокой ее концентрации оценка величины β_α может оказаться весьма произвольной. Для высоких степеней допирования более корректной оказывается методика, описанная Бунде с соавторами [142, 146]. Они произвели расчеты проводимости двухфазной системы с использованием метода Монте Карло и перколяционной модели. При этом было получено вполне удовлетворительное согласование с экспериментальными данными для системы LiI—Al₂O₃. Результаты расчетов можно произлюстрировать на примере простой двумерной модели (рис. 5.13) [146].

При низких концентрациях оксидной фазы проводимость возрастает за счет появления высокопроводящих контактов, но доминирующей остается проводимость ионных кристаллов (рис. 5.13, а). Существует некоторая критическая концентрация инертной фазы, при которой обеспечивается непрерывный контакт между частицами оксида (рис. 5.13, б) — формируются высокопроводящие цепочки. Вторая критическая концентрация достигается, когда за счет высокого содержания инертной фазы высокопроводящие цепочки начинают разрываться (рис. 5.13, в). Между этими двумя критическими точками проводимость системы меняется сравнительно слабо и близка к максимальной. После прохождения второй критической концентрации проводимость системы быстро понижается, приближаясь к нулю (рис. 5.13, г).

Подобный подход применялся в работах Уварова [147, 148] для описания зависимости проводимости ряда систем, содержащих соли

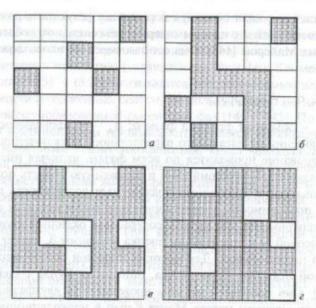


Рис. 5.13. Схема формирования высокопроводящих пепочек в твердом композиционном электролите по мере увеличения содержания инертной фазы $(a-\epsilon)$

лития и серебра с различными оксидными добавками. В [148] наличие двух слаборазрешенных максимумов проводимости в системе Agl—Al₂O₃ при содержании оксидной фазы 20 и 90 %. Пономарева и соавторы [149] отметили важную роль блокирования ионной проводимости в композиционных электролитах гетерогенными включениями и границами раздела между ними. Наиболее важна роль этого фактора для ионных солей, собственная дефектность которых достаточно высока вследствие перехода их в суперионное состояние [138] или за счет допирования гетеровалентной примесью [150].

Среди других параметров, оказывающих значительное влияние на свойства композиционных электролитов, можно выделить степень дисперсности (площадь поверхности) оксидной фазы [138, 144, 147]. Ее повышение приводит к существенному росту вклада заряженной области на поверхности раздела в изменение электропроводности композита и в блокирование ионного тока. Наиболее существенно этот фактор проявляется при низком содержании оксидной фазы [148]. Немаловажной при этом оказывается и порис-

тость оксидного компонента. Ее роль в первую очередь обусловлена существенным влиянием размера пор на их склонность к сорбщии различного рода катионов и способность диспергировать ионные соли. Так, в [136, 137, 149] было установлено, что для композитов состава MHSO₄—SiO₂ максимального роста проводимости удается достичь при размере пор 3,5 — 10,0 нм. Рядом исследователей отмечается чувствительность свойств композиционных материалов к сорбщии поверхностью оксидной фазы различных веществ [130] и к ее диэлектрической проницаемости [144].

Для ряда практических целей важной оказывается и зависимость ионной проводимости твердых электролитов от температуры. Для большинства систем она описывается уравнением Френкеля (5.8). При этом энергию активации проводимости можно выразить через энергию активации подвижности дефектов ($E_{\rm a}$) и энтальпию процесса дефектообразования (ΔH):

$$E_{\sigma} = E_{a} + 1/2\Delta H. \tag{5.31}$$

Гетерогенное допирование ионных кристаллов приводит к понижению энергии активации проводимости. Величина ΔH для нее равна энтальпии реакции (1.59) или (1.60). В области низких температур проводимость гетерогенных систем возрастает, а энергия ее активации понижается (рис. 5.14, $a-\theta$) [144, 145, 147, 151]. При высоких темпе-

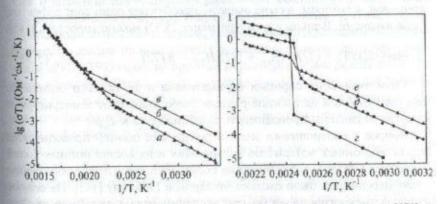


Рис. 5.14. Зависимость проводимости систем (1-x)СиВг-хТіО $_2$ (a, 6, e) [151] и (1-x)СsHSO $_4$ -хТіО $_2$ (z, ∂, e) [138] от температуры в координатах уравнения Френкеля (5.8), где x=0 (a, z); 0,199 (b); 0,2 (d); 0,212 (e) и 0,5 (e)

ратурах может преобладать собственная проводимость, слабо зависящая от уровня гетерогенного допирования. Присутствие низкопроводящей примеси в области преобладания собственной разупорядоченности, напротив, должно привести к понижению проводимости. Наиболее отчетливо этот эффект наблюдается при наличии суперионного перехода, сопровождающегося ростом собственной разупорядоченности кристаллов. В этом случае присутствие гетерогенной примеси при низких температурах приводит к увеличению проводимости и снижению энергии активации, а при высоких — понижает проводимость при неизменной или несколько возрастающей энергии ее активации. Подобный эффект наблюдался, например, для систем AgI—Al₂O₃ [130], CsHSO₄—SiO₂ [135 — 137, 149] и CsHSO₄—TiO₂ [138] (рис. 5.14, г — е). Энергию активации подвижности часто удается оценить и альтернативными методами, например, с помощью данных ЯМР [152] или путем теоретических расчетов [153].

В общем случае зависимость проводимости от температуры описывается соотношением (5.8), в котором E_{σ} определяется суммой энергий активации подвижности некоторого сорта дефектов (k) в фазе (α) и энтальпии их образования с весовым коэффициентом, соответствующим их числу переноса (t) по отношению ко всей системе [145]:

$$\partial \ln(\sigma T/\partial(1/T) = (1/R)\Sigma_{k\alpha}[t_{k\alpha}\partial \ln \sigma_{k\alpha}/\partial(1/T)]. \tag{5.32}$$

В большинстве случаев доминирует вклад в проводимость дебаевского слоя, в котором, в свою очередь, преобладает один сорт дефектов, чаще вакансии. В таком случае уравнение (5.32) можно упростить [145]:

$$\partial \ln \sigma / \partial (1/T) = (1/R) (E_{aV} + 1/2\Delta H_{VB} - RT/2).$$
 (5.33)

Если энтальпия сорбции отрицательна и достаточно велика по модулю, сорбция на границе раздела слабо зависит от температуры и энергия активации проводимости приближается к $E_{\rm av}$

Вопрос о соотношении энергий активации ионной проводимости композиционных материалов и входящих в их состав ионных солей сразу же привлек к себе внимание исследователей. Первое обобщение подобных данных было сделано Майером в 1985 году [145]. На основе анализа имевшихся на тот момент экспериментальных данных для систем, содержащих галогениды лития, одновалентной меди и серебра с оксидами алюминия, кремния и железа, он показал, что в большин-

стве случаев значения энергии активации проводимости для них приближаются к энергии активации подвижности катионных вакансий в исходных ионных солях. Позже эти данные были существенно дополнены результатами других исследователей [147]. Величина энергии активации композиционных материалов, как правило, приближается к энергии активации подвижности доминирующего типа дефектов, хотя отклонение энергии активации проводимости композитов от индивидуальных веществ понижается с уменьшением степени взаимодействия электролита и гетерогенной добавки. Меньшим изменением энергии активации проводимости в ряде случаев характеризуются и материалы с низким содержанием оксидной фазы [144]. Для подобных систем существенный вклад в электроперенос вносит собственная объемная ионная проводимость исходных солей, а зависимость электропроводности от температуры в целом может отклоняться от уравнения Френкеля.

К настоящему времени круг объектов, для которых отмечен эффект увеличения проводимости за счет гетерогенного допирования, существенно расширился. Помимо традиционных хлоридов, бромидов и иодидов лития, меди и серебра исследовались системы, содержащие фторил [147], карбонат [144, 147], сульфат [128, 147, 154] и фосфат лития [147], нитраты ряда щелочных элементов [131, 133], галогениды кальция [155, 156] и свинца [157 - 159], сульфат серебра [160] и карбонат натрия [161]. Многочисленные попытки добиться увеличения протонной проводимости ряда таких соединений, как кислый фосфат циркония [162, 163], гидратированный оксид сурьмы [164], гетерополикислоты [165] и других, гетерогенными добавками мелкодисперсных оксидов поливалентных элементов и цеолитов, предпринятые в 1991 — 1995 годы, не привели к положительным результатам. Однако в последние годы путем введения различных оксидных добавок Глипе [166] с соавторами удалось добиться увеличения проводимости кислого фосфата циркония, а Пономаревой с соавторами [135 - 137] кислых фосфатов рубидия и цезия.

Весьма перспективной представляется возможность увеличения вонной проводимости твердых электролитов за счет химической молификации их поверхности, приводящей к формированию тонкого высокопроводящего слоя непосредственно на поверхности частиц твердых электролитов [167, 168].

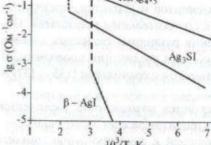
5.5. Некетерые примеры свединений с высокой ценной проводимостью

Иолид серебра стал первым из известных суперионных проводников. Сведения о его необычно высокой проводимости были опубликованы Тубандтом и Лоренцем еще в 1914 году [3]. При комнатной температуре стабильна β-модификация AgI со структурой вюрцита. Анионы в ней образуют гексагональную плотнейшую упаковку, половину тетраэдрических пустот в которой занимают ионы серебра. Выше 420 к стабильна высокотемпературная α-модификация. В кубической объемоцентрированной ячейке AgI на два иона серебра приходится 12 тетраэдрических пустот с эквивалентной энергией (12d), 6 октаэдрических (6b) и 24 позиции с трехкратной координацией (24h) [22 – 24].

Величина проводимости α -AgI при температуре фазового перехода возрастает на три порядка, достигая 1,3 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, и на семь порядков превышает электронную составляющую (рис. 5.15). Энергия активации ионной проводимости α -AgI, по данным разных авторов, составляет 5 — 10 кДж/моль [169, 170]. Проводимость расплава при температуре плавления более, чем на 10% ниже, чем для твердой фазы.

Очевидно, что для многих практических целей было бы важно иметь соединение с высокой ионной проводимостью при низких температурах — близких к комнатной. Для того чтобы получить такой суперионный проводник на базе α-AgI, было предпринято множество

попыток. Закалк пературной фазы лаждением не пр ху, поскольку вы подвижность при трой перестройк Наиболее реальн ляется целенализ



 $\it Puc.~5.15.$ Зависимости проводимости α-AgI [169], Ag $_3$ SI [171] и RbAg $_4$ I $_5$ [178] от температуры

попыток. Закалка высокотемпературной фазы быстрым охлаждением не привела к успеху, поскольку высокая ионная подвижность приволит к быстрой перестройке структуры. Наиболее реальным путем является целенаправленное повышение концентрации дефектов с помощью различного рода легирования вещества. Концентрацию серебра в междоузлиях можно повысить путем введения аниона с большим зарядом, а концентрацию катионных вакансий -

замещением серебра на двухвалентные катионы. Хорошие результаты были достигнуты при замене части иода на серу. Проводимость Ag₃SI уже при комнатной температуре приближается к 10^{-2} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, а проводимость суперионной фазы лишь немного уступает таковой для α-AgI (см. рис. 5.15) [171, 172]. Однако температура фазового перехода при этом возрастает до 510 - 520 К. Неплохие результаты были получены также при допировании иодида серебра вольфрамат-, фосфат-, молибдат- и бихроматанионами. Проводимость наилучших составов для этих систем при комнатной температуре достигает 10⁻³ - 10⁻² Ом⁻¹см⁻¹ [7, 173, 174]. Введение 2 - 5% РЫ, или CdI₂ позволяет несколько увеличить проводимость низкотемпературной фазы и понизить температуру суперионного перехода до 375 - 400 K [116, 175, 176]. К близким результатам приводит и повышение давления до 1,2 ГПа [172]. Понизить температуру суперионного перехода до 327 К удалось для ртугьсодержащей системы. Однако проводимость Ag₂HgI₄ после фазового перехода достигает лишь $10^{-3} - 10^{-2}$ Ом⁻¹см⁻¹ [177].

Наилучшие результаты достигнуты на полученном в 1967 году двойном иодиде рубидия—серебра Ag_4RbI_5 [178, 179]. Энергия активации электропроводности для этого соединения составляет 7 кДж/моль, а температура перехода в суперионное состояние 122 К. Величина ионной проводимости при комнатной температуре достигает 0,25 — 0,33 $Om^{-1}cm^{-1}$ (рис. 5.15). Этому соединению довольно долго принадлежал рекорд по величине ионной проводимости при комнатной температуре. Роль рубидия, видимо, сводится к искажению анионной подрешетки, создающему благоприятные условия для изначального образования дефектов.

Ионы одновалентной меди имеют сходное с серебром строение электронной оболочки. Поэтому для них описан сходный с соединениями серебра набор твердых электролитов [7]. Однако проводимость их чаще всего оказывается несколько ниже в связи с существенно более низким радиусом катиона. Поэтому в данном разделе не будем специально останавливаться на их описании.

Для конструирования источников тока принципиальное значение имеет величина окислительно-восстановительного потенциала, характеризующего реакцию перехода ионов из металла в ионный кристалл [10]. Использование серебро- и медьпроводящих твердых электролитов позволяет получить источники тока с весьма низким напряжением. В этом плане от них выгодно отличаются системы, обладающие проводимостью по ионам натрия и лития.

Одним из лучших натрийпроводящих твердых электролитов является β-глинозем (в литературе также используются обозначения β-алюминат натрия и β-Al₂O₃) состава NaAl₁₁O₁₇. Это соединение было обнаружено в начале 20-го века в печах для плавления соды, футированных оксидом алюминия [26]. Несколько неожиданное название соединения обусловлено тем, что его сначала приняли за одну из модификаций корунда. При 93 К электропроволность β-алюмината натрия составляет 10⁻⁸ Ом⁻¹см⁻¹ и, непрерывно возрастая с энергией активации 14 — 16 кДж/моль, при комнатной температуре приближается к 10⁻¹ Ом⁻¹см⁻¹ и к 1 Ом⁻¹см⁻¹ при 900 К [180, 181].

Структура NaAl₁₁O₁₇ образована блоками из четырех плотноупакованных слоев состава $[Al_{11}O_{17}]_n^{n+}$ (чередование слоев ABCA), а каждый пятый содержит лишь один из четырех атомов кислорода, удерживая соседние слои на фиксированном расстоянии друг от друга (рис. 5.16, а) [182]. В образующемся заполненном лишь на 25% слое формируются объемные пересекающиеся под углом 60° каналы, по которым могут свободно перемещаться катионы с весьма широким диапазоном размеров. Катионы в подобных структурах наиболее часто заполняют три типа пустот (рис.5.16, δ), соответствующих недостающим ионам O^{2-} в плоскости и регулярным пустотам около них: пустоты Биверса-Росса (BR), межкислородные или центральные (С) и антиБиверса-Росса (аВR). Позиции Биверса-Росса находятся на расстоянии 0,28 нм от шести атомов кислорода, расположенных в соседних плоскостях, и трех более удаленных атомов проводящей плоскости. Довольно близки к ним по способу координации межкислородные позиции, однако число ближайших соседей в проводящей плоскости для них равно двум, а расстояние до них близко к 0,28 нм. Позиции анти Биверса-Росса находятся на коротком расстоянии (0,24 нм) от двух атомов кислорода соседних плоскостей (рис. 5.16, б). В общей сложности на каждый ион натрия приходится 5 таких пустот, перемещение между которыми уже при комнатной температуре происходит с достаточно высокой скоростью вследствие большого размера разделяющих их граней координационных полиэдров.

Наиболее заселенными в структуре β-глинозема оказываются позиции BR. Пустоты aBR имеют размер несколько ниже, чем размер ионов натрия, а межкислородные позиции находятся на малом рас-

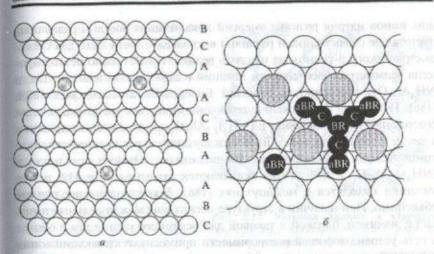


Рис.5.16. Строение NaAl₁₁O₁₇: упаковка слоев (а) и схема расположения пустот раз-

стоянии от наиболее заселенных центров, поэтому размещение в них дополнительных положительно заряженных ионов привело бы к существенному электростатическому отталкиванию. Объемные катионы при перемещении испытывают значительно большие стерические затруднения (см. рис. 5.4), что и приводит к увеличению энергии активации их диффузии (см. рис. 5.3). Напротив, для ионов лития велики даже самые маленькие из перечисленных пустот, число которых в точности соответствует числу ионов лития. Перенос их в пустоты большего размера оказывается термодинамически невыгоден. Ввиду этого энергия активации диффузии ионов лития в этих соединениях также относительно велика (см. рис. 5.3). Следует заметить, что β-глинозем может растворять достаточно большой избыток оксида натрия вплоть до соотношения Na:Al = 1:8. Еще большую долю оксида натрия (до 1:5) может содержать в"-модификация, которая стабилизируется, например, небольшими добавками оксидов двухвалентных металлов [183, 184]. Стабилизирующие ионы располагаются в позициях алюминия, а избыточный кислород и натрий - в проводящих слоях.

Атомы натрия в структуре β-глинозема преимущественно заселяют позиции Биверса-Росса, а избыточные — попадают в межкислородные позиции и центры анти-Биверса-Росса, что приводит к некоторому повышению проводимости [182, 185]. Однако для сравнительно неболь-

ших ионов натрия разница энергий локализации ионов в различных пустотах не столь велика и различия в их заселенности даже для стехиометрического β-глинозема не столь велика. Существенно резче выражена асимметрия заселенности позиций в аммониевом аналоге. Так, в NH₄Al₁₁O₁₇ заселенность позиций Биверса-Росса составляет 100% [186]. Исходя из соображений термодинамики (см. гл. 1) увеличение содержания ионов аммония в (NH₄), Al₁₁O_{17 г} должно было привести к росту содержания аммония в междоузлиях и резкому понижению концентрации вакансий в BR-позициях. Однако реально в (NH₄)_{1,2}Al₁₁O_{17,1} 23% из них оказываются вакантными, а 43% ионов аммония находятся в междоузлиях [186]. Такое положение вполне объяснимо. При наличии в структуре нескольких междоузельных позиций с энергией, близкой к таковой для основного узла (а это в общем и есть условие хорошей растворимости примеси), попадающий в них ион неизбежно должен стремиться вытолкнуть своих ближайших соседей с "насиженных мест". Соответственно энергия нахождения одноименного иона в ближайшей к междоузлию позиции C (рис. 5.16, δ) повысится. При близости исходных энергетических уровней это приводит к инверсии заселенностей вблизи дефекта и несколько неожиданному увеличению концентрации вакансий. Более того, выгодным оказывается образование в структуре сравнительно больших областей (кластеров или доменов), в которых заселяются преимущественно междоузлия. Именно в них локализовано подавляющее большинство избыточных катионов. Наряду с этим в соседних областях того же кристалла заселены преимущественно регулярные узлы [10].

Еще одним известным классом твердых электролитов с высокой проводимостью по ионам натрия являются материалы со структурой НАСИКОН. Высокая проводимость (до $0,1~\rm Om^{-1}cm^{-1}$ при 300 K) твердых растворов с такой структурой была обнаружена Хонгом [187, 188] при исследовании системы $\rm NaZr_2(PO_4)_3$ — $\rm Na_4Zr_2(SiO_4)_3$. Позже были исследованы и многие другие соединения этого класса, в том числе и литиевые аналоги. Трехмерный каркас структуры НАСИКОН образован чередованием октаэдров $\rm AO_6$ и тетраэдров $\rm BO_4$ (рис. 5.17 [189, 190]). Между ними формируются объемные каналы проводимости.

Аналогичное строение имеет и множество других соединений со сходным строением. При этом в позициях типа A могут размещаться различные трех-, четырех- и пятивалентные ионы [191 — 195], в позициях B —

кремний, ванадий и ниобий [21, 196]. Замешение ионов в позициях *А* или *В* ионами большей валентности автоматически приводит к понижению содержания в структуре щелочного металла (формированию катионных вакансий), а ионами меньшей валентности — к повышению его содержания (внедрению катионов в междоузлия). В результате в подобных системах может формироваться непрерывный ряд твердых растворов состава

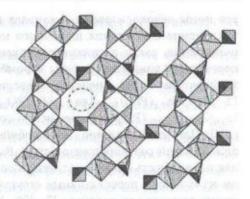


Рис. 5.17. Упаковка анионов в структуре Na₃Sc₂(PO₄)₃; пунктиром выделен один из каналов проводимости [189]

 $M_x A_{2-y} A_y' (PO_4)_3$ и $M_x A_2 (B_{1-y} B_y' O_4)_3$, где величина x может изменяться от 4 до значений, меньших единицы [195].

Большинство натрийсодержащих фаз имеет ромбоэдрическую структуру. В зависимости от содержания катионы щелочного металла могут занимать только октаэдрические позиции (Na1), как в $NaZr_2(PO_4)_3$ [197, 198], либо позиции с восьмикратной координацией (Na2), как в $Na_4Zr_2(SiO_4)_3$ [199]. Только для очень ограниченного ряда составов при низких температурах реализуется моноклинная структура с более низкой катионной подвижностью.

В литиевых аналогах ионная проводимость и подвижность катионов заметно ниже [200, 201]. Поэтому полиморфные превращения для них изучены значительно более полно. Для типичного представителя этого класса соединений, LiZr₂(PO₄)₃, могут быть получены две различные модификации [202]. Высокопроводящая фаза формируется при температуре синтеза 1470 К, причем вблизи 310 К в ней протекает фазовый переход типа "порядок-беспорядок", в ходе которого энергия активации проводимости понижается от 58 до 41 кДж/моль [202]. В низкотемпературной триклинной модификации (которую ранее считали моноклинной, стабильной ниже 310 К) ионы лития распределены между двумя позициями с заселенностью 71 и 29% [19]. В высокотемпературной ромбоэдрической модификации методом дифракции нейтронов удалось определить локализацию лишь около 70% ионов лития с заселенностью позиций 12%, в то время как оставши-

еся ионы делокализованы в каналах проводимости [20]. При этом отклонение содержания щелочного металла (х) от 1 как в сторону повышения, так и в сторону понижения приводит к постепенному переходу от триклинной фазы к ромбоэдрической. При комнатной температуре этот переход завершается уже для составов $\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$. Для $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$ и Li_{1.02}Zr_{1.98}Sc_{0.02}(PO₄)₃ одновременно сосуществуют обе модификации [195]. При этом показано, что ниобийсодержащая фаза характеризуется большей разупорядоченностью. Высокая стабильность и катионная подвижность делает соединения со структурой НАСИКОН одними из наиболее перспективных структур для натрий- и литийпроводящих твердых электролитов [7, 200, 201].

Высокая практическая значимость твердых электролитов с литиевой проводимостью обусловливает их интенсивное исследование [201 — 203]. Многие из этих соединений сходны с описанными выше натрийпроводящими фазами, такими как НАСИКОН и β-алюминаты [204 - 206]. Из специфических литийпроводящих твердых электролитов с достаточно высокой проводимостью при комнатной температуре можно выделить нитрид лития (Li₂N). Структура этого соединения образована гексагональными слоями состава Li₂N, в которых объемные анионы расположены в правильных плоских шестиугольниках из ионов лития (Li2 на рис. 5.18). Каждый из последних окружен тремя атомами азота. Оставшиеся ионы лития (Li1) попарно соеди-



Рис. 5.18. Схема строения натрида лития (проекция 001)

плоскостей посредством более коротких связей Li - N [207]. Казалось бы, что существенно более разреженные плоскости, не содержащие азота, с вдвое меньшей концентрацией лития должны способствовать существенно более высокой электропроводности, перенося литий между соседними плоскостями Li2N. Однако вследствие значительной длины прыжка энергия активации этого процесса (0,47 кДж/моль) существенно выше,

дем для переноса лития по вакансиям в азотсодержащих плоскостях (0.28 кДж/моль) [208, 209].

Электропроводность нитрида лития при комнатной температуре составляет всего 10-4 Ом-1см-1 из-за низкой концентрации носителей [210]. Увеличить последнюю удается замещением части лития на водород [211] либо заменой азота на фосфор или мышьяк [212].

Множество твердых электролитов с литиевой проводимостью было получено на основе солей с тетраэдрическими анионами (фосфаты, силикаты, германаты). Собственная проводимость этих соединений сравнительно невысока. Для их модификации, как правило, прибегают к частичному гетеровалентному замещению аниона или лития, позволяющему добиться существенного увеличения проводимости [7, 200, 201, 213 - 218]. по на этом оптиния междо в эпочилы и стремен

5.8. Механизм перехада вещества в суперивнное состояное

Переход ионного кристалла в суперионное состояние при нагревании обусловлен трансформацией постепенно нарастающей колебательной и врашательной подвижности отдельных его фрагментов в качественное изменение - структурную трансформацию кристаллической решетки. Дальнейшее увеличение амплитуды колебаний атомов и ионов в рамках старой решетки становится невозможным, и разрешение этого противоречия выливается в маленькую "структурную революцию". Обратимся к простой модели - цепочке водородных связей, приведенной на рис. 5.19, а. Даже из электростатических соображений легко убедиться, что наиболее выгодным для нее оказывается смещение всех протонов в одну сторону от атомов кислорода. Поэтому все протоны, в силу термической разупорядоченности перескочившие в другую локальную потенциальную яму (рис. 5.19, б), достаточно быстро возвращаются на свои места. Как и во всех подобных случаях, в пределах

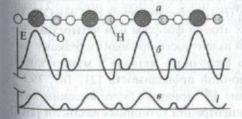


Рис. 5.19. Модельная цепочка водородных связей (ОН)и (а) и энергетические профили перемещения протона по ней при низких температурах (б) и в суперионном состоянии (в). Малые темные кружки - основное, а светлые - возбужденное положение протона

данной цепочки формируются протяженные домены с олинаковой ориентацией протонов. Повышение температуры приводит к увеличению частоты перескоков. Соответственно увеличивается частота переориентации доменов с однотипным смещением протона и уменьщается их средний размер. При этом все большее и большее число протонов окажется перед трудным выбором — на какого соседа держать равнение — правого или левого. В результате этой неопределенности изменяется форма всего энергетического профиля в целом — оба минимума становятся равноценными (рис. 5.19, в). С позиции кристаллохимии цепочка в целом станет центросимметричной и обе позиции протона будут иметь эквивалентную заселенность (1/2).

Такая же ситуация оказывается типичной и для многих других структур. Наличие в объеме вещества хотя бы одного переориентированного атома понижает энергию переориентации соседей, двух — еще больше и т. д. Качественные изменения происходят, когда доля таких переориентаций достигает нескольких процентов. Эта ситуация соответствует температуре Кюри для сегнетоэлектрика, и само по себе явление сходно с так называемой "поляризационной катастрофой" для сегнетоэлектриков [27]. Если исходная разность энергий между этими позициями была невелика, ион с равной вероятностью может смещаться как в исходное состояние, так и в соседнюю позицию. При этом вещество как раз и переходит в суперионное состояние.

Ранее было уже отмечено, что подвижность ионов в различного рода проводящих и непроводящих структурах может различаться не столь существенно. Часто различие между ними определяется лишь концентрацией носителей электричества - дефектов. Их формирование за счет собственной термической разупорядоченности в кристалле в большинстве случаев обеспечивает лишь сравнительно медленный перенос атомов и ионов. В разделе 5.3 отмечено, что повысить эту концентрацию можно за счет введения гетеровалентных допантов. Типичным примером могут служить высокодефектные твердые растворы на основе фаз состава $M^1M_2^{(V)}(PO_4)_3$ со структурой НАСИКОН. Гетеровалентное замещение в них атомов фосфора или четырехвалентного металла катионами низшей валентности приводит к резкому увеличению концентрации ионов щелочного металла в междоузлиях, сопровождающемуся ростом ионной проводимости [21, 187, 193 -196, 219]. Аналогично, замещение MIV ионами с более высоким зарядом приводит к увеличению концентрации катионных вакансий [195]:

$$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 = \text{Li}_{\text{Li}} + 2\text{Li}_1^* + 2\text{Sc}_{\text{Zr}}' + 3\text{PO}_{4(\text{PO}_4)}, (5.34)$$

 $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3/\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 = V_{\text{Li}}' + Zr_{\text{Zr}} + \text{Nb}_{\text{Zr}}^* + 3\text{PO}_{4(\text{PO}_4)}. (5.35)$

В материалах с названием ЛИСИКОН (${\rm Li_{2+2x}Zn_{1-x}GeO_4}$) отмечено формирование отдельных кластеров, содержащих катионные междоузтия, чередующиеся с областями стехиометрического состава. Это позволило Абрагаму и Брюсу [220] сделать заключение о том, что в полобных соединениях ионный перенос осуществляется кооперативно — за счет миграции подобных кластеров.

Склонность дефектов к ассоциации и к образованию отдельных кластеров с повышенной концентрацией дефектов была отмечена в разделе 1.3. Такая ситуация весьма характерна для соединений с большим числом катионных позиций, характеризующихся близкой энергией и содержащих избыточные катионы. Так, введение избытка однозарядных катионов в β-алюминат, как уже отмечалось, приводит к одновременному увеличению концентрации катионных вакансий и междоузлий [186]. При этом в определенных участках кристалла катионы стабилизируются в междоузлиях. Перемещение границ такого кластера, содержащего избыточные катионы, и приводит к явлению ионного переноса. Возможность подобного разбиения кристаллов некоторых сегнетоэлектриков вблизи точки фазового перехода на малые области, в которых происходят фазовые флуктуации, была обнаружена уже более полувека назад [221, 222].

Аналогично, направленное формирование повышенной концентрации вакансий или междоузлий в LiZr₂(PO₄)₃, часть ионов циркония в котором замещена на ниобий или скандий, приводит к постепенному переходу части материала в суперионную фазу с ромбоэдрической структурой. Поскольку весь материал в целом является однородным, следует предположить, что границы раздела между триклинной и орторомбической фазами являются лабильными и мигрируют по структуре. При этом замещение всего только 5% циркония на ниобий достаточно для полного перехода вещества в суперионное состояние [195] и повышения исходного уровня проводимости на несколько порядков. К постепенному исчезновению суперионного фазового перехода в ряде ионных и протонсодержащих солей приводит и формирование их композитов с оксидами поливалентных элементов с развитой поверхностью [128, 130, 135 — 138].

Объяснить это нетривиальное явление можно на основе теории фазовых переходов второго рода типа порядок-беспорядок. Согласно ей, появление дефектов в твердом теле облегчает переход соседних атомов или ионов из основных позиций в возбужденное состояние [27, 127]. Критическим порогом для перехода вещества в суперионное состояние может оказаться дефектность на уровне нескольких процентов. Осуществление фазового перехода на поверхности частиц генерирует его протекание и в более глубоких слоях. Таким образом, формирование высокодефектной области на поверхности раздела или вблизи внедренных дефектов может оказывать существенное влияние и на свойства всего ионного кристалла в целом. Видимо, примерно те же явления происходят и при формировании суперионной фазы RbAg₄I₅, роль дефектов в которой выполняет рубидий, и в ряде других систем.

5.7. Менная проведимость стекоя и полимеров

Среди твердых электролитов широко представлены вещества, находящиеся в метастабильном стеклообразном состоянии. Нарушение в них дальнего порядка приводит к изменениям условий переноса ионов и образования дефектов. Само строение этих веществ предполагает нерегулярность взаимного расположения координационных полиэдров и их строения, особенно для ионов, образующих слабые связи, которые, как правило, и участвуют в переносе заряда [223]. Кроме того, упрочнение одних и ослабление других связей приводит к неэквивалентности энергии ионов в узлах "решетки". Таким образом, и энергия образования дефектов может существенно снижаться. В некотором смысле здесь прослеживается аналогия с образованием зон для электронов в металлах. Энергии ионов, находящихся в узлах и междоузлиях стекол, существенно сближаются и даже могут перекрываться. Поэтому концентрация дефектов в некристаллических телах значительно выше, чем в кристаллических.

В аморфных телах изменяются расстояния между соседними возможными позициями ионов и размеры граней координационных полиэдров, которые ион должен преодолеть в процессе переноса. Вследствие этого меняется энергия активации каждого отдельного акта переноса. Понижаясь для одних участков материала, она повышается для других. Поэтому совокупная энергия активации переноса может и повыситься. Особенно заметно это должно проявляться для веществ с

одномерными каналами проводимости. Но в общем случае первый эффект обычно преобладает, и проводимость стекол заметно превышает таковую для кристаллов, поскольку перенос происходит главным образом по направлениям с оптимальными для него параметрами, т. е. ноны могут выбирать тот путь, для которого им придется преодолеть минимальные энергетические барьеры. В совокупности с отмеченным выше понижением энергии активации для процессов дефектообразования это приводит к достаточно благоприятным условиям для ионного транспорта в стеклообразных ионных системах. Ежегодно появляется значительное число работ, посвященных исследованию стеклообразных твердых электролитов с проводимостью по ионам серебра [224—228], лития [229—231], натрия [232] и водорода [233].

К подобному типу твердых электролитов, характеризующихся отсутствием дальнего порядка, следует отнести и широкий класс твердых электролитов на основе полимерных материалов [234, 235]. Естественно, не следует ожидать переноса макрокатионов и анионов в таких соединениях, которые априори обладают низкой трансляционной подвижностью. Твердые полимерные электролиты включают в себя фрагменты типичных неорганических структур, например функциональный остаток иекоторой неорганической кислоты (—SO₃H, —PO₃H). Соединения такого типа часто имеют достаточно высокую ионную проводимость и широко используются для конструирования топливных элементов (например полисульфоновые кислоты на основе перфторированной матрицы (NAFION) и матрицы, содержащей бензольные колыца (S-PEEK) [236—240]. Другой класс твердых полимерных электролитов образуется при взаимодействии полимерной матрицы ((—RY—)_n) с галогенидами или псевдогалогенидами шелочных металлов (МХ):

$$mMX + (-RY -)_n = (MX)_m (-RY -)_n.$$
 (5.36)

Возможность протекания данной реакции может быть обеспечена только при высокой концентрации в полимере полярных групп. Поэтому большинство полимерных электролитов базируется на кислородсодержащих цепочках (полиэтиленоксид (ПЭО), полипропиленоксид, полисилоксан, полигидроксивиниловый спирт и т. д...) [234].

Исследование твердых электролитов на основе ПЭО с помощью лифракции рентгеновских лучей показало, что при обычных температурах они закристаллизованы, как правило, на 40 — 70%. Остальную

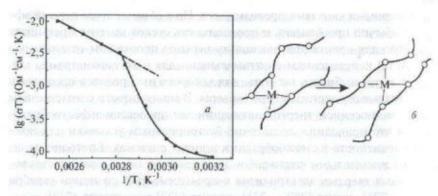


Рис. 5.20. Зависимость нонной проводимости системы 9ПЭО + 1NaYF₄ от температуры [241] (а) и схема перколяционной модели проводимости полимерных электролитов (ф)

часть материала составляет аморфная эластичная масса. Было замечено, что проводимость материалов, построенных на основе полимеров, значительно повышается в эластомерах, приближаясь к нулю в чисто кристаллической фазе. На рис. 5.20, а приведена типичная кривая зависимости электропроводности таких электролитов от температуры на примере системы ПЭО—NaYF₄ [241]. Можно заметить, что в некотором интервале температур, соответствующем протеканию фазового перехода кристалл — эластомер, проводимость резко возрастает, отклоняясь от типичной аррениусовской зависимости. Переохлажденный эластомер (штриховая линия) характеризуется существенно большей проводимостью, чем равновесный, частично закристаллизованный полимер [234].

Координационный полиэдр катионов в таких материалах, как правило, формируется атомами кислорода полимерных цепочек и электроотрицательными атомами аниона. Низкие координационные числа предполагают легкость выхода катионов из этих полиэдров. Кроме того, нарушение дальнего порядка в эластомерах приводит к изменениям условий переноса ионов и образования дефектов. Само строение этих веществ предполагает нерегулярность взаимного расположения координационных полиэдров и даже их строения. Упрочнение одних и ослабление других связей приводит к неравнозначности энергии ионов в узлах "решетки". Таким образом, энергия образования дефектов может существенно понижаться.

Другой особенностью полимерных электролитов является уменьшение ионной проводимости с понижением подвижности фрагментов полимерных цепей, в общем случае коррелирующей с вязкостью полимера [234]. Перечисленные выше факты позволили Другеру с соавторами [242] предложить перколяционную модель переноса, учитывающую корреляцию перескоков катионов с поворотом сегментов полимерных непей, приводящим к переориентации координационных полиэдров катиона. Эту модель можно проиллюстрировать схемой, представленной на рис. 5.20, б. В соответствии с данной моделью перескок иона из исходной позиции в следующую происходит после того, как в результате колебаний цепи в ней будет достигнуто подходящее расположение функциональных групп, участвующих в координации иона. В рамках данной теории легко объясняется и зависимость проводимости полимерных композиционных электролитов от предварительной термической обработки. В первую очередь это относится к кинетической затрудненности процессов кристаллизации, ввиду чего политерма проволимости, как правило, характеризуется своеобразной петлей гистерезиса - проводимость нагреваемого образца при эквивалентных условиях ниже, чем для охлаждаемого. На кривых последовательного нагревания без промежуточной изотермической выдержки в ряде случаев отсутствуют эндотермические эффекты, соответствующие переходу композита в высокоэластичное состояние [243].

Подобным механизмом переноса ионов в твердых стеклообразных электролитах, содержащих различные катионы, объясняется и описанный в разделе 5.3 полищелочной эффект (см. рис 5.9) [60 - 64, 244]. Эти закономерности имеют много общего с еще одним неординарным явлением. В начале 20 века было замечено, что после нагревания до 100 °С и быстрого охлаждения только что отградуированный термометр давал сбой в показаниях до 0.5 °C. По истечении нескольких месяцев показания восстанавливались. Добиться исчезновения этого негативного явления удалось, лишь специальным образом подбирая состав используемого стекла. Суть проблемы заключается в том, что повышение температуры стекла приводит к локальному изменению размеров и характера связей в координационных полиэдрах катионов и анионов. При резком охлаждении все полиэдры не успевают переориентироваться Достаточно быстро и структура стекла замораживается в несвойственном ему состоянии. Релаксация ее происходит довольно медленно, что и приводит к протяженному во времени сбою наблюдаемых показаний. В стекле смешанного катионного состава все координационные полиэдры имеют размер, характерный для расположенного в них катиона щелочного металла. Перемещение в данную позицию катионов другого рода сопровождается локальной перестройкой структуры ближайшего окружения и требует дополнительных затрат времени [63, 65].

В последние годы широко исследуется влияние различного рода микрокристаллических оксидных [243, 245, 246], фосфатных [247] и других гетерогенных присадок к твердым полимерным электролитам. В отличие от ранее обсуждавшихся основное воздействие таких добавок сводится не к повышению степени дефектности, а к кинетическому торможению процессов кристаллизации высокоэластической фазы такого композита [243, 245]. В ряде работ исследовалась проводимость полимерных систем с гетерогенными присадками, генерирующими подвижные катионы [248 — 250].

Максимум проводимости в полимерных композитах достигается при некотором оптимальном соотношении молекул соли и мономерных звеньев, которое обычно составляет 0,2 — 0,4. Однако в отдельных случаях эта оптимальная концентрация оказывается существенно ниже [234, 251, 252]. На первых этапах допирования резкий рост электропроводности достигается за счет увеличения концентрации носителей электричества. С ее дальнейшим ростом резко снижается температура кристаллизации полимера, что понижает подвижность носителей и, выше некоторого порогового значения, проводимость системы в целом [234].

Для получения еще одного класса композиционных материалов в качестве полимерной составляющей используют соединения, содержащие активные функциональные группировки со слабосвязанными катионами [253 — 255] или анионами [256]. Перечень используемых неорганических присадок весьма разнообразен. Это гидратированные оксиды поливалентных элементов (алюминий, титан, кремний, сурьма) [250, 253, 257], гетерополикислоты [254, 258, 259] и ряд других веществ [255]. Характерный размер внедренных частиц может составлять от единиц до сотен нанометров [258]. При этом наиболее вероятно, что в большинстве случаев они формируют отдельные островки в мембране. Так, в [260] методом малоуглового рассеяния показано, что среднее расстояние между частицами SiO₂ в мембранах типа НА-ФИОН (перфторированный полимер, содержащий сульфатные групны) составляет около 5 нм. Ионная проводимость некоторых композиционных материалов достигает 10⁻³ — 0,2 См/см [253, 256, 261].

5.8. Особенности првтаннай проводомоста и ее механизмы

Перенос протона в конденсированных фазах имеет важнейшее значение для протекания химических, физических и биологических пропессов. Среди них можно выделить пелый ряд диффузионно-контролируемых реакций, включая ионный обмен [262 — 265]. Сюда же относятся собственно протонная проводимость [266] и многие процессы жизнеобеспечения в живых и растительных организмах [267 — 269]. Протонные проводники широко используются для производства чувствительных элементов, топливных ячеек, электролизеров водяного пара и источников тока [266, 270, 271].

Высокая практическая значимость обусловила широкомасштабный поиск протонных проводников. Поскольку протон, как и электрон, является элементарной частицей и характеризуется экстремально малым радиусом, можно было бы ожидать, что эти работы приведут к получению значительного числа соединений с протонной проводимостью, столь же высокой, как для электрона. Однако на пути исследователей возникли существенные проблемы. В отличие от электрона, относительно свободно перемещающегося в веществах вследствие отталкивания от электронных оболочек образующих их атомов и ионов, протон, напротив, максимально эффективно притягивается к ним, что приводит к существенному торможению его переноса. В этом смысле ситуация оказывается даже хуже, чем для других катионов, имеющих собственную электронную оболочку, снижающую эффективность полобного взаимодействия.

Логично допустить, что механизм перемещения протона в конленсированных средах кардинальным образом отличается от присущего электронам или ионам другого типа. Поэтому к структуре соединений, в которых должен осуществляться быстрый перенос протона, предъявляются свои совершенно специфические требования. Для их описания прежде всего отметим некоторые особенности волородной связи [272].

1. В отличие от любых других ионов протон не может существовать в отрыве от электроотрицательных атомов. В любой момент времени он образует ковалентную и направленную связь, по крайней мере, с одним из них (S—H, Cl—H, N—H, O—H, F—H). Естественно, что для возможности осуществления протонного переноса эта связь должна быть полярной и иметь положительный заряд на атоме водорода.

- Для протона в таких соединениях наиболее типично координационное число 2 (реже 3), когда протон вовлечен в образование водородной связи (O-H-O).
- При ненулевых температурах возможна осцилляция протона между электроотрицательными атомами: О-H--О ⇔ О--H-О, причем для коротких водородных связей она может осуществляться по туннельному механизму.

С момента опубликования работ Бернала и Фоллера [273] полагают, что протонная подвижность осуществляется посредством последовательности протонных прыжков и вращения протонсодержащих групп. В течение длительного времени полагали, что молекулярное вращение, по крайней мере в жидкостях, характеризуется очень высокими скоростями, и поэтому протонные прыжки играют доминирующую роль в транспортных процессах. В связи с этим большинство работ было посвящено исследованию прыжков протонов вдоль линии водородной связи. Однако ряд результатов свидетельствует о том, что для осуществления переноса протона не менее важно вращение молекул и ионов (см. например, [274, 275]). Для протекания обоих указанных процессов существенную роль играет химическая природа и соотношение протоноакцепторных способностей электроотрицательных атомов, участвующих в переносе. Наконец, еще одним важным фактором является наличие в структуре достаточно высокой концентрации дефектов, за счет которых и осуществляются процессы переноса.

Большинство низкотемпературных протонных проводников — это гидраты кислот и кислых солей. Увеличение числа молекул воды в них ведет к росту протонной проводимости [272, 276], которая в пределе приближается к проводимости водных растворов. Поэтому логично полагать, что протонная подвижность в твердых гидратах кислот и в их водных растворах имеет сходную природу. Существенными различиями являются лишь более высокая концентрация кислотных протонов и меньшая интенсивность колебаний атомов в твердых телах.

Для протонсодержащих соединений, в отличие от других веществ, характерен еще один особый тип дефектности — ориентационная разупорядоченность. Ее наличие определяется тем, что протоны всегда валентно связаны с некоторым электроотрицательным атомом и чаще всего образуют водородную связь с одним из ближайших соседей. Зависимость потенциальной энергии таких систем от положения протона на линии водородной связи, как правило, имеет два минимума, со-

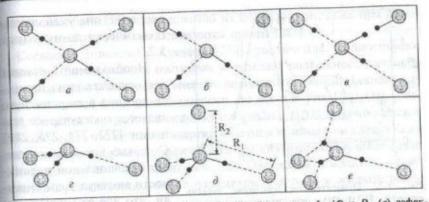


Рис. 5.21. Схемы водородных связей в воде (a), образования L- (б) и D- (e) дефектов по Бьерруму в структуре льда, водородных связей нона оксония (г) и нона оксония с избыточной водородной связью (∂) и образования новой водородной связи при гвупповом вращении H— OH^+_2 (e)

ответствующих их локализации у того или иного атома кислорода. При формировании связи протон занимает только один из этих минимумов (рис. 5.21, а). Однако в результате разупорядочения системы, согласно Бьерруму, могут возникнуть два типа ориентационных дефектов. Водородная связь без протонов (рис. 5.21, б) называется *L*-дефектом, а водородная связь с протонами в обоих минимумах (рис. 5.21, в) — *D*-дефектом. Во льду такие дефекты могут образовываться в результате вращения молекул воды. Анализ строения большого числа неорганических гидратов кислот и кислых солей, проведенный в [277], показывает присутствие в них значительного числа *L*-дефектов Бьеррума (короткие О—О контакты без протона). Однако известен только один пример водородной связи с двумя протонами (Н₅О₂⁺ ион в Н_{3,33} [Fe(CN)₆]·2,66 Н₂О [278]). Причиной этого является высокая энергия образования *D*-дефектов Бьеррума из-за очень короткого расстояния между двумя протонами.

Расчеты показывают, что энергия образования D-дефекта для водородной связи с $R_{\rm OO}=0.298$ нм в три раза больше, чем энергия образования L-дефекта [279]. Это различие становится еще более явным при $R_{\rm OO}=0.28$ нм (различие в энергии примерно в 5 раз, см. рис. 5.22). Необходимо отметить, что энергия водородной связи уменьшается вдвое при ее отклонении от линии, соединяющей центры атомов, на $45^{\rm o}$ и в три раза при отклонении на $60^{\rm o}$. Для углов вращения

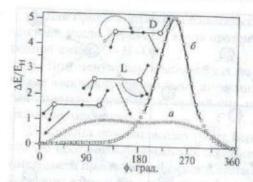


Рис. 5.22. Относительное изменение энергии системы НОН-ОН2 при вращении молекул волы через образование L- (а) и D-дефектов Бьеррума (б)

около 90° она уменьшается практически до нуля (рис. 5.22).

Необходимой стадией для осуществления переноса протона в твердых телах является молекулярное вращение [272, 274, 275, 280]. С первых шагов исслелования вращательной подвижности молекул воды считали, что для ее осуществления необходим разрыв всех образуемых водой водородных связей, энергию кото-

рых можно оценить на основе межатомных расстояний или данных ИК-спектроскопии. Минимальное число водородных связей, которые необходимо "разорвать" при переориентации молекулы воды, имеющей тетраэдрическое окружение, равно трем. Это возможно при ее вращении относительно одной водородной связи (ось третьего порядка в структуре льда, рис. 5.21, а). Однако при таком способе вращения на промежуточном этапе должны образовываться *D*-дефекты по Бьерруму (рис. 5.21, в), характеризующиеся, как показано ранее, высокой энергией. Поэтому наиболее общей ситуацией является вращение молекул воды вокруг биссектрисы угла НОН. В этом случае необходимо разорвать все четыре водородные связи.

При уменьшении числа образуемых водой связей ее вращательная подвижность увеличивается. Сопоставим подвижность молекул воды в гидратах перхлоратов лития и магния (Mg(ClO₄)₂·6H₂O и LiClO₄·3H₂O). Согласно структурным данным [281, 282], молекулы воды в LiClO₄·3H₂O координированы двумя катионами и только одним в Mg(ClO₄)₂·6H₂O. Несмотря на тот факт, что водородные связи и суммарное взаимодействие кислорода воды с металлом в Mg(ClO₄)₂·6H₂O сильнее, чем в LiClO₄·3H₂O, в этом соединении со 150 К наблюдается реориентация молекул H₂O относительно направления Mg-O. В LiClO₄·3H₂O подвижность воды не проявляется вплоть до температуры легилратации. Это означает, что понижение числа связей молекул воды по сравнению с наиболее распространенной тетраэлрической ко-

содинацией приводит к повышению их подвижности, даже при некогром общем упрочнении оставшихся связей [283].

Согласно Диппелю и Креуеру [274], увеличение концентрации понов оксония в водных растворах уменьшает подвижность молекул воды благодаря увеличению энергии водородных связей. Данный вывод согласуется с расчетами энергии связей в ионах $H(H_2O)_n^+$ [284, 285]. Энергия центральной водородной связи в $H_5O_2^+$ приближается к 150 кДж/моль, что близко к энергии обычной химической связи. Каждый ион оксония может образовывать три сильные водородные связи с энергией по 80-150 кДж/моль [285, 286]. Этот показатель существенно превышает подобные параметры для льда и жидкой воды: 15-25 кДж/моль.

При проведении ЯМР экспериментов по исследованию подвижности протонсодержащих группировок в твердом теле было также отмедено, что образование сильных водородных связей в системах, содержащих гидратированный протон, существенным образом понижает вращательную подвижность фрагментов H(H₂O)⁺_n [277, 287]. Так, максимальная подвижность характерна для ионов оксония. В кристаллопидратах, содержащих ионы H₅O₂, проявляется лишь вращение входящих в их состав молекул воды относительно центральной водородной связи. В гидратах с большей степенью гидратации вращательная подвижность чаще всего не наблюдается вплоть до температур плавления. Тем не менее вращательная подвижность ионов $H(H_2O)_n^+$ в твердых гидратах кислот и кислых солей, как правило, больше, чем вращательная подвижность молекул воды в обычных твердых гидратах [287]. Отметим, что вопреки данным [274] Моурер [288] также обнаружил, что введение сильных кислот в водные растворы увеличивает вращательную подвижность в системе.

Одна из причин увеличения вращательной подвижности ионов $H(H_2O)_n^+$ в твердых телах — низкая протонакцепторная способность входящих в их состав анионов. Действительно, принципиальная возможность гидратации протона в твердых телах появляется только в том случае, если протонакцепторная способность аниона ниже, чем у молекул воды [277]. Это, в свою очередь, приводит к образованию слабой водородной связи $H(H_2O)_n^+$ — анион. Другой, не менее важной, причиной является то, что протонгидратные системы неизбежно содержат ряд атомов кислорода с незавершенным октаэдрическим окружением, участвующих в формировании лишь трех водородных связей

(рис. 5.21, г). При этом у них появляется возможность вращения относительно одной водородной связи с разрывом двух более слабых,

Существенный положительный заряд ионов $H_5O_2^+$ не позволяет им служить акцепторами дополнительных водородных связей. Поэтому атомы кислорода в них имеют окружение в виде треугольной пирамиды (рис. 5.21, г) со средним углом между водородными связями около 112° [277]. Однако природа не любит пустоты и возникает вопросчто находится в вершине этой пирамиды? Асимметричный фрагмент Н₃О+ диакваводородного иона является диполем с отрицательным зарядом на атоме кислорода. Взаимодействие диполя с заряженной частицей при увеличении расстояния между ними уменьшается гораздо быстрее (~1/г³), чем взаимодействие между двумя заряженными частицами (~1/г). Поэтому размешение дополнительного электроотрицательного атома в вершине пирамиды (рис. 5.21, d) должно привести к понижению энергии системы при расстояниях О-О более 0,3 нм. При анализе структурных данных для значительного числа гидратов кислот и кислых солей были обнаружены такие дополнительные электроотрицательные атомы практически во всех проанализированных соединениях [289]. Это обозначает, что в этих структурах исходно существуют L-дефекты Бьеррума. При вращении $-\mathrm{OH}_2$ фрагмента H₅O₂⁺ вокруг короткой водородной связи становится возможным образование двух новых водородных связей при углах поворота около 120 и 240°. В соответствии с [287] это также увеличивает вращательную подвижность в рассматриваемой системе.

В большинстве твердых гидратов, содержащих ион $H_7O_3^+$, также можно выделить одну более сильную водородную связь. Поэтому в некотором приближении их можно рассматривать как гидраты $H_5O_2^-$. Короткие водородные связи в подобных твердых гидратах асимметричны $(H_3O^+ - OH_2)$ и несколько слабее, чем в изолированных $H_5O_2^-$. Поэтому, наряду с ранее рассмотренным врашением фрагментов $-OH_2$ относительно короткой водородной связи может появиться возможность вращения ионов оксония относительно оси C_3 .

Энергию активации вращения протонсодержащих групп традиционно интерпретировали, как энергию разрыва водородных связей. Энергия последних оценивалась на основе длины контактов О-О или по данным ИК-спектроскопии [290]. Однако систематическое исследование вращения молекул воды, ионов H_3O^+ и $H_5O_2^+$ в твердых гидратах сильных неорганических кислот и кислых солей с помощью

метода ЯМР [287] показало, что экспериментальная величина энергии активации вращения всегда меньше, чем энергия разрыва водородных связей. Принимая во внимание данные об изменении их энергии в ходе вращения протонсодержащих группировок (см. рис. 5.22), можно заключить, что этот процесс происходит путем постепенного разрыва одних и формирования других Н-связей через переходное (активированное) состояние, включающее водородные связи так называемого вилочного типа (рис. 5.21, е) [279, 286]. На основе такого предположения был предложен метод вычисления энергии активации вращения протонсодержащих групп [286].

В табл. 5.4 представлены результаты вычислений энергии активации для различных моделей вращения ионов $H(H_2O)^{n+}$ в матрицах льда $(R_{O-O}=0.276$ нм) и жидкой воды $(R_{O-O}=0.285$ нм) [279]. Вращательная подвижность всех гидратов протона в матрице льда должна превышать подвижность воды. При увеличении длины водородных связей до 0.285 нм несколько менее подвижными оказываются лишь ионы $H_9O_4^+$. Доминирующим механизмом при этом является вращение фрагмен-

Таблица 5.4 Рассчитанные величины энергии активации для модельных систем вражения ионов $H(H_2O)^+_\pi$ в матрице льда и жидкой воды

Группа	Тип	Матрица лы	a	Матрица воды		
	враща- ющихся групп	Среднее <i>R</i> _{O—O} разрывающихся Н-связей, нм	E_r (выч), кДж/моль	Среднее R_{O-O} разрывающихся H -связей, им	Е, (выч), кДж/моля	
H ₂ O	H ₂ O	4×0,276	62	4×0,285	47	
H ₃ O ⁺	H ₃ O ⁺	3×0,276	33	3×0,285	24	
H ₃ O ⁺ ₂	H ₃ O ⁺	$0,255 + 2 \times 0,2,76$	45	2×0,285	39	
H ₂ O ₃	H ₃ O ⁺	2×0,255 + 0,276	57	2×0,255 + 0,285	55	
H ₀ O ₄ ⁺	H ₃ O ⁺	3×0,255	70	3×0,255	70	
H ₅ O ₂ +	H-OH 2	2×0,276 (+0,276)*	22	2×0,285 (+0,285)*	16	
H ₇ O ₃ +	H-OH*2	2×0,255 + 0,276 (+0,276)	36	2×0,255 + 0,285 (+0,285)*	34	
H ₉ O ₄ ⁺	H-OH ⁺ ₂	3×0,255 (+0,276)*	50	3×0,255 (+0,285)*	52	

В скобках приведено расстояние для избыточного акцептора Н-связи, не задействованного в их образовании в основном состоянии иона.

тов $-\mathrm{OH}_2$ ионов $\mathrm{H(H_2O)}_n^+$ вокруг коротких водородных связей. Вращательная подвижность фрагментов этих ионов уменьшается с увеличением n, что согласуется с данными ЯМР [287]. Максимальной подвижностью отличаются молекулы воды, выступающие донорами только одной сильной водородной связи с ионами оксония (n=2 или 3). Для гидратов протона с $n \geq 4$, как правило, все молекулы воды образуют 4 водородные связи, более прочные, чем во льду. Образование таких ионов типично для водных растворов. Их вращательная подвижность оказывается ниже, чем у молекул воды. В соответствии с этим их образование не должно приводить к увеличению вращательной подвижности.

Необходимо отметить, что важную роль для вращательной подвижности играет кооперативность явлений [291]. Действительно, при переходе в состояние изотропного вращения молекула воды должна рассматриваться уже в качестве незаряженной сферической частицы, а не диполя. Это приводит к разрыву всех ее Н-связей, что облегчает вращательную подвижность ближайших соседей. В свою очередь, их вращение стимулирует подвижность следующих молекул и, таким образом, системы в целом. Часть водородных связей молекул воды и гидратов протона в H₃PW₁₂O₄₀*29H₂O, донором которых выступают атомы кислорода аниона с низкой протоноакцепторной способностью, оказывается очень слабой. Высокая вращательная подвижность этих фрагментов, в свою очередь, выступающих в роли акцепторов других Н-связей, за счет кооперативного эффекта распространяется на всю протонгидратную подрешетку. Поэтому ее переход в высокоподвижное состояние происходит уже при низких температурах [287]. Подобным образом при низких температурах переходят в подвижное состояние слои молекул воды, сорбированные на поверхности ряда неорганических веществ [272]. Солитонный механизм, заключающийся в прохождении волны взаимосогласованных переориентаций с небольшим отставанием по фазе, для объяснения высокой протонной проводимости подобных систем, видимо, не применим. Модельный расчет энергии активации для согласованной переориентации цепочки молекул воды показывает, что ее величина быстро растет с ростом числа молекул, одновременно участвующих в подобном движении. Это является следствием того, что для осуществления такой переориентации необходим одновременный разрыв или ослабление целого ряда связей.

Прыжок протона вдоль направления водородной связи является одним из ключевых моментов в процессе переноса протона. Как и для любого активационного процесса, частота перескоков определяется величиной предэкспоненциального множителя (частотой валентных колебаний связи O-H) и энергией его активации. Последняя может быть определена, исходя из зависимости потенциальной энергии протона от его положении на линии H-связи. В первом приближении можно полагать, что энергия активации перескока определяется двумя факторами — расстоянием между донором (A-H) и акцептором (B) протона и разностью их протонакцепторных способностей, которая может описываться в рамках разности констант диссоциации групп A-H и B-H по кислотному механизму (ΔpK) или как разность энергий связи протона с A и B ($\Delta H_C \approx 2,3RT\Delta pK$).

Существует множество публикаций, в которых приведены расчеты энергетического профиля для перемешения протона по водородной связи и корреляции между ее длиной и энергией активации данного процесса. В большинстве из них представлены результаты вычислений для водородных связей О-Н-О с эквивалентными атомами кислорода [292 -294]. Расчеты [279, 294] дают результаты, которые заметно отличаются от экспериментальных значений. Это несоответствие связано с колебаниями атомов кислорода О-Н-О-связей. В первом приближении, амплитуда колебаний, оцененная из данных прецизионных структурных исследований, может достигать нескольких сотых долей нанометра. Благодаря упомянутым выше колебаниям часть времени атомы кислорода находятся друг от друга на расстоянии меньшем, чем равновесное. В этот момент частота протонных перескоков, как следует из данных тех же расчетов, должна быть заметно выше. Аналогично, энергия активации разрыва водородных связей в жидкой воде при комнатной температуре составляет около 5 кДж/моль, что примерно в три с половиной раза меньше, чем средняя энергия ее связей [295]. Полагают, что разрыв таких связей, напротив, осуществляется преимущественно в момент наибольшего удаления атомов кислорода друг от друга [296].

Цундель и соавторы [297, 298] объясняли аномально высокую подвижность протона в воде структурной миграцией ионов $H_9O_4^+$ ($H_5O_2^+$), осуществляющейся за счет локальных изменений структуры в ходе термических колебаний. Позднее Тукерман и соавторы [299, 300] осуществили расчеты этой модели методом квантово-молекулярной динамики. Согласно полученным данным, переход от гидрата протона на основе иона $H_5O_2^+$ (рис. 5.23, a) к $H_9O_4^+$ с тремя равноценными водородными связями (рис. 5.23, a) происходит с частотой порядка

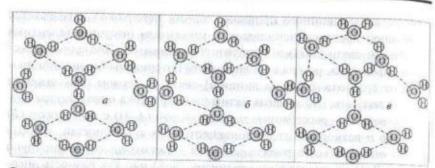


Рис. 5.23. Схема последовательных трансформаций иона $H(H_2O)^+_{_{\it H}}$ при переносе протона в водных растворах кислот по Цунделю [297, 298]

10¹³ с⁻¹. Далее следует формирование нового гидрата на основе H₅O⁺₂ (рис. 5.23, в). Ввиду необходимости согласованной перестройки довольно большого фрагмента структуры, переход между двумя крайними конфигурациями в целом протекает на порядок медленнее. В твердых веществах, где колебательная подвижность атомов и степень гидратации ограничены по сравнению с жидкостями, эффективность данного механизма и поляризуемость водородной связи существенно ниже [301]. Высокая частота прыжков протона вдоль короткой водородной связи и колебательная разупорядоченность гидратированных систем являются основными причинами ведущихся в научной литературе дебатов о степени гидратации протона [286, 302]. Следует заметить, что большинство полученных результатов свидетельствует в пользу того, что доминирующей формой является диакваводородный ион [277, 286, 300, 302].

Таким образом, для правильного вычисления частоты протонного перескока ее расчетное значение должно быть усреднено по широкому интервалу межатомных расстояний в соответствии с вероятностью их реализации. К сожалению, в опубликованных материалах отсутствуют достоверные данные о плотности вероятности распределения атомов кислорода внутри эллипсоида вращения. Энергии активации прыжка, оцененные в соответствии с предположением о больцмановском распределении атомов кислорода по межатомным расстояниям $[p(R_{O-O}) = f(E)]$, оказываются существенно ближе к измеренным значениям, хотя и они завышены. Кроме того, для каждой реальной структуры характерны свои амплитуда и направленность колебаний.

Проводя аналогию между частотой перескока протона и поляризуемостью водородных связей, следует учитывать еще целый ряд параметров, влияющих на скорость переноса. Среди них можно выделить взаимодействие с фононами и поляритонами термически инициируемых колебаний [303], влияние окружения [304] и, в первую очередь, степени гидратации системы [305]. Значения энергии активации прыжка, близкие к экспериментальным, удается получить с помощью полуэмпирического подхода, предложенного в [153].

Как отмечалось ранее, процесс переноса протона может быть описан как совокупность вращения протонсодержащих группировок и прыжков протона между ними. Соответственно частота суммарного процесса (v_p) может быть найдена из соотношения:

$$1/v_{tr} = 1/v_r + 1/v_j \,, \tag{5.37}$$

где v_r и v_j — частоты процессов вращения протонсодержащих группировок и перескоков протона между ними.

Рассчитанные энергии активации и частоты процесса передачи протона вдоль цепи A-B-A-B приведены на рис. 5.24, a-e. Из-за ограничений, накладываемых выбором системы координат, по абсциссе приведена средняя длина водородных связей, вовлеченных в перенос протона (R_1) , а по ординате — длина избыточной водородной связи (R_2) , стимулирующая вращательную подвижность протонсодержащих группировок (рис. 5.21, ∂).

Из данных, представленных на рис. 5.24, видно, что энергия активации протонного переноса имеет минимум, положение которого по оси абсцисс при увеличении абсолютного значения $\Delta H_{\rm C}$ смещается в область, соответствующую более коротким водородным связям. Минимальная энергия активации (около 19 кДж/моль) наблюдается для $\Delta H_{\rm C}=0$ и $R_{\rm O-O}\approx0.278$ нм. Как и следовало ожидать, для коротких водородных связей перенос протона контролируется вращением фрагментов $-{\rm OH_2}$, а для длинных — прыжком протонов вдоль связи ${\rm O-H-O}$. Отметим, что для ряда соединений с низкой протонакцепторной способностью аниона характерны высокие степени гидратации [277]. Типичным примером могут служить гидраты гетерополикислот (${\rm H_3PW_{12}O_{40}}$, 29 ${\rm H_2O}$). В этом случае более благоприятным может оказаться перенос протона по цепочке водородных связей между молекулами волы с одинаковой протонакцепторной способностью, минуя ато-

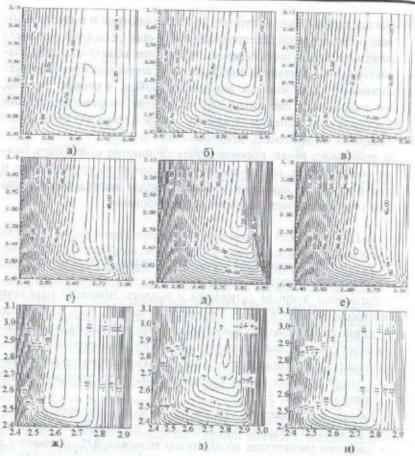


Рис. 5.24. Зависимости логарифма частоты $(e^{-1})(a-s)$, энергии активации $(\kappa Дж/моль)$ (ε-e) протопиого переноса и логарифма проводимости $(Om^{-1}cm^{-1})$ (ж-u) гидратов кислот и кислых солей от длин водородной связи новов $H(OH_2)^+$ _n. Величина $\Delta H_C = -45$ кДж/моль (a, ε, ж), 0 кДж/моль (b, b, a) и 45 кДж/моль (b, e, a). По оси bx отложены средвие длины основных водородных связей группы $(R_1$, рис. 5.21, b), по оси by — расстояние до ближайшего атома кислорода, не участвующего в образовании водородной связи $(R_2$, рис. 5.21, b)

мы кислорода аниона. Низкая протонакцепторная способность анионной подрешетки приводит к понижению энергии активации вращения протонсодержащих группировок в этих соединениях.

Как уже упоминалось выше, существенную роль в процессе переноса протона играют кооперативные явления. Колебательная подвижность неизбежно приводит к ослаблению одних и усилению других водородных связей в системе. При этом в противоположной фазе колебаний ситуация меняется на обратную. Если усиление водородных связей приводит к снижению энергии активации и ускорению протонных перескоков, то ослабление их стимулирует вращательную подвижность. Данные процессы разнесены в пространстве. Однако в последующей фазе колебаний система может завершить процесс переноса в каждом из рассматриваемых фрагментов. Чем выше разупорядоченность структуры, чем слабее образуемые в ней связи, тем выше амплитуда колебаний и тем больше скорость переноса. Поэтому неудивительно, что максимальная подвижность протона достигается для водных растворов, в матрице гетерополикислот и в слоях жидкости, сорбированной на поверхности мельчайших твердых частиц. Помимо почти оптимальной для осуществления процессов переноса сетки водородных связей именно слабость последних приводит к высокой амплитуде колебаний и к максимально эффективному протеканию кооперативных процессов. Этим же обусловлена и низкая энергия активации переноса в водных растворах.

Подобного рода кооперативные явления были рассмотрены для кристаллов семейств $MXAO_4$, $M_3X(AO_4)_2$ и $M_3X_3(AO_4)_4$, где $M=\mathrm{NH}_4$, K, Rb, Cs; $X=\mathrm{H}$, D; $A=\mathrm{S}$, Se, авторами [306] и для семейства $\mathrm{KH}_2\mathrm{PO}_4$ — авторами [307]. Кооперативный характер переноса протона отмечался и для малых молекул солей полифункциональных органических кислот [308, 309], и для цепочек типа кислота — $(\mathrm{H}_2\mathrm{O})_n$ — анион [310], и для сложных биологических объектов [311, 312]. Есть основания полагать, что кооперативный механизм переноса может реализоваться и для некоторых катионов шелочных металлов [313]. Отметим, что все перечисленные системы характеризуются сравнительно низкой связанностью и низкой энергией кристаллической решетки. Видимо, это играет важную роль для эффективного протекания кооперативных процессов.

Величину проводимости можно получить как произведение трансляционной подвижности ионов водорода на концентрацию соответствующих дефектов. В индивидуальных соединениях протонные дефекты всегда образуются попарно (вакансия и междоузлие). В первом приближении можно считать, что энергия образования такой пары дефектов близка к энтальпии переноса протона от акцептора водородной связи к ее донору ($\Delta H_{\rm C}$). Поэтому энергия активации проводимости увеличивается по сравнению с аналогичной характеристикой для

ионной подвижности на величину, равную половине энергии образования пары заряженных дефектов ($-\Delta H_{\rm C}/2$). Вследствие этого влияние различия протонакцепторной способности атомов кислорода, участвующих в процессе переноса, оказывается более значимым. Зависимости расчетных значений ідо от длин водородной связи для различных величин $\Delta H_{\rm C}$ приведены на рис. 5.24, ж—и. Для всех графиков типично наличие ярко выраженного максимума проводимости при $R_1 \approx R_2$ (рис. 5.21, ∂). Наличие дополнительных потенциальных акцепторов водородной связи в окружении атомов кислорода - ионов $H(H_2O)_n^+$ — приводит к увеличению проводимости за счет уменьщения энергии активации вращения протонсодержащих групп. Максимальное расчетное значение проводимости при 298 К, равное 0,05 ${\sf Om^{-l}cm^{-l}},$ может реализоваться при $\Delta H_{\sf C}=0$ и длинах водородных связей около 0,278 нм. Оно близко к экспериментально наблюдаемому максимальному значению проводимости для $H_3PW_{12}O_{40}$ *29 H_2O (0,16 Om⁻¹cm⁻¹) [314].

При отклонении абсолютного значения $\Delta H_{\rm C}$ от нуля протонная проводимость быстро уменьшается. Именно это объясняет наличие значительного числа низкотемпературных протонных проводников, солержащих непрерывную цепочку водородных связей между атомами кислорода, входящими в состав сходных по химической природе группировок или имеющими близкую электронную плотность.

Некоторые примеры, демонстрирующие правомерность изложенных выше расчетов, представлены в табл. 5.5. Высоководные гидраты

Таблица 5.5 Расчетные и экспериментальные значения протонной проводимости некоторых неорганических соединений

Вешество	ΔH,	R_{O-O} ,	σ	Библиогр.		
and the second second	кДж/моль	HM	расчет	эксперимент	The second second	
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ *29H ₂ O	0	0,28 (среднее)	0,05	0,16	[314]	
H ₅ O ₂ Ta(PO ₄) ₂	0	0,273	10-3	10-3	[152]	
H ₃ OIn(SO ₄) ₂	0	0,287	10-4	10-4	[317]	
Zr(HPO ₄) ₂ •H ₂ O	15	0,278; 0,280; 0,306	3*10-7	10-7	[100]	
In(HSeO ₃) ₃ *3H ₂ O	35	0,261; 0,277; 0,281	3.10-9	< 10-8	[319]	

гетерополикислот (H₃PW₁₂O₄₀*29H₂O и H₃PMo₁₂O₄₀*29H₂O) известны как лучшие протонные проводники при комнатной температуре. Эти вещества образованы свободно упакованными сферическими анионами $PX_{12}O_{40}^{3-}$ [317], между которыми располагается высокоподвижный раствор состава 3H+ · 29H2O. Водородные связи в этом растворе имеют среднюю длину 0,28 нм и очень подвижны, что создает благоприятные условия для протонного переноса. При этом, как отмечалось выше, вращательная подвижность протонсодержащих группировок стимулируется крайне низкой протонакцепторной способностью аниона, а высокая колебательная подвижность увеличивает частоту перескоков. Видимо, в связи с этим экспериментально измеренная величина проводимости превышает расчетное предельное значение примерно в три раза. Благоприятная комбинация межатомных расстояний и протонакцепторной способности электроотрицательных атомов реализуется в высоководных гидратах галогенводородных, гетерополи- и некоторых других кислот с pK << 0. Для этих соединений типично образование клатратных структур, включающих гидраты протона и анионы. Высокая протонная проводимость в таких системах была обнаружена в работах [315, 316].

Протонная подвижность в кристаллическом кислом фосфате тантала лимитируется вращением протонсодержащих группировок, формирующих сравнительно короткие водородные связи с $R_{\rm O-O}=0,273$ нм [152]. Моногидрат кислого сульфата индия ($R_{\rm O-O}=0.287$ нм) имеет близкий уровень проводимости [318], которая лимитируется частотой перескока протона вдоль линии водородной связи. Сравнительно хорошо согласуются с расчетом и данные по протонной проводимости кристаллического кислого фосфата циркония [100] с ΔН ≈ 15 кДж/моль. С другой стороны, в кислом селените индия реализуется весьма подходящая для быстрого протонного переноса система водородных связей, однако протонакцепторная способность аниона в нем существенно превышает таковую для молекул воды. Это приводит к низкой протонной подвижности и высокой энергии активации образования протонных дефектов, что и определяет низкую проводимость данного соединения. Согласно данным ЯМР¹Н трансляционная подвижность протона начинает проявляться в нем лишь при комнатной температуре [319].

Наиболее важным практическим вопросом является определение типов химических соединений, в которых возможно протекание быс-

трого переноса протона. Анализируя состояние парка протонных проводников в 2001 году, Альберти [240] отметил, что за последние 20 лет таковых найдено не очень много. Из приведенных данных можно заключить, что оптимальные условия для быстрого переноса протона могут быть реализованы в твердых телах с эквивалентной протонакцепторной способностью электроотрицательных атомов, принимающих участие в процессе переноса. Кроме того, длина водородной связи в них должна приближаться к 0,28 нм. Такое расстояние весьма типично для водородных связей между молекулами воды. Поскольку длина этих связей в первую очередь определяется общим структурным мотивом и протонакцепторной способностью электроотрицательных атомов, участвующих в ее образовании, можно заключить, что оптимальные условия для протонного переноса должны реализоваться в гидратах кислых солей и кислот с протонакцепторной способностью аниона, близкой к таковой для кислорода воды. Альтернативой является выбор систем с низкой протонакцепторной способностью аниона и высокой степенью гидратации.

Твердые электролиты, используемые для практических целей, несомненно, должны быть достаточно устойчивы. Однако клатратные гидраты с высоким содержанием воды легко разлагаются, а гидраты сильных неорганических кислот имеют низкие температуры плавления и легко меняют свой состав при изменении влажности из-за низкой энергии кристаллической решетки. Существенно более прочными могут оказаться кислые соли. Образование последних типично лишь для многоосновных кислот, в то время как сильные неорганические кислоты обычно одноосновны. Сравнительно устойчивы кислые сульфаты, фосфаты и арсенаты, соответствующие кислоты которых вряд ли можно отнести к сильным. Известно, что протонакцепторная способность анионов может существенно понижаться при их координации различного рода кислотами Льюиса [320, 321]. В качестве последних могут выступать полизарялные катионы [322, 323] либо центральные атомы молекул или комплексов с незавершенным окружением [324, 325]. При образовании подобного рода комплексов полизарядные катионы поляризуют анионы, смещая на себя электронную плотность с атомов кислорода. В результате "сила" вновь образованной кислоты существенно понижается. Наиболее типичным проявлением этого может служить изменение склонности к диссоциации по кислотному механизму молекул воды в комплексах $M(OH_2)_N^{z+}$, напрямую зависящее от поляризующей способности координирующего их катиона M^{z+} [326].

Оценка влияния природы катионов на кислотные свойства координированных ими анионов в твердых телах, проведенная с помощью данных ЯМР¹Н и ЯМР³¹Р о распределении протона между анионом и гидратированными формами [279], показывает, что наиболее важным фактором для изменения протонакцепторной способности аниона является заряд связанных с ним катионов. К аналогичному заключению приводит и анализ результатов квантовохимических расчетов [279]. Заряд катиона играет ключевую роль для уменьшения протонакцепторной способности катиона. Эта величина понижается практически линейно с увеличением числа координирующих катионов (п). Это согласуется, например, с аддитивностью химических сдвигов в спектрах $\mathrm{9MP^{31}P}$ при координации $\mathrm{PO_4^{3-}}$ аниона различным числом ионов $\mathrm{Al^{3+}}$ и Zr⁴⁺ [327, 328]. Исходя из этих соображений и экспериментальных данных, была проведена оценка изменения протонакцепорной способности для тетраэдрических анионов XO_4^{n-} , координированных различным количеством катионов с разным зарядом (рис. 5.25).

На основе представленных данных следует ожидать, что наиболее быстрый перенос протона в гидратах кислых солей с тетраэдрическим катионом может наблюдаться в кислых фосфатах и арсенатах, в которых ани-

оны связаны с тремя пягизарядными катионами (M5+) или с двумя шестизарядными катионами (M64), в хроматах с анионами, координированными тремя ионами M^{4+} , в сульфатах и селенатах с анионами, координированными двумя или тремя ионами М3+, Альтернативой могут служить соединения, в которых все атомы кислорода координированы двумя полизарядными катионами, например вещества

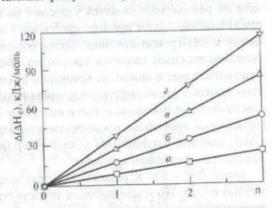


Рис. 5.25. Зависимость изменения протонакценторной способности вонов XO_a^{q-} от числа сопряженных катионов (M^{e+}) для z=3 (a), z=4 (б), z=5 (в) и z=6 (г) в единицах разности энтальнии для локализации протона у аниона и молекулы воды $(\Delta(\Delta H_C))$

структурой типа НАСИКОН ($HZr_2(PO_4)_3$ nH_2O) [329]. Вполне естественно, что высокая подвижность протона может быть обнаружена и в некоторых других кислотах или солях, содержащих гидратированный протон.

Гидратированные соединения не отличаются высокой термостабильностью. Использование их выше температур 400 К весьма проблематично. Однако при этом возрастает константа диссоциации кислот, поэтому создаются все предпосылки для протонной проводимости кислых солей типа КН₂PO₄. Одним из наиболее удачных твердых электролитов для этих температур является кислый сульфат цезия (CsHSO₄). Проводимость этого соединения возрастает на 2,5 порядка в ходе фазового перехода [330, 331] и сохраняет высокие значения вплоть до температуры плавления. Примечательно, что в стадии врашения в этом и подобных соединениях участвует сравнительно массивный анион. Существенным образом снизить температуру протекания фазового перехода и повысить проводимость низкотемпературной фазы удается за счет формирования композитов с оксидами кремния или титана. В образующихся при этом составах понижается энтальпия суперионного фазового перехода.

К сожалению, твердых кислот и кислых солей с достаточно высокой активностью протона и устойчивых при этих температурах не так много. Главная причина этого заключается в том, что основным механизмом их разложения является удаление молекул воды от пары Э-ОН групп аниона. А этот процесс протекает, как правило, через присоединения к ОН-группе протона. Таким образом, чем более активным и более подвижным является протон подобной кислоты, тем легче он взаимолействует с анионом, приводя к разложению соединения. Вероятно поэтому существует определенный дефицит соединений с высокой протонной проводимостью в интервале 400 – 800 К. В то же время имеющиеся протонные проводники, стабильные при данных температурах, заметно уступают по величине проводимости своим низко- и высокотемпературным аналогам.

Выше 800 — 900 К разлагаются практически все гидраты кислот и кислых солей. Но и для высоких температур нашлось достаточно интересное решение проблемы протонного переноса. Для этих температур используют ряд сложных оксидов, содержащих четырехвалентные церий и цирконий. При их допировании, например, оксидом лантана протекает следующая реакция:

$$La_2O_3 \Rightarrow 2La'_{Ce} + 3O_O + V'_{O'}$$
 (5.38)

Выдерживание такого материала в парах воды при повышенных температурах приводит к внедрению в позиции кислородных вакансий кислорода воды:

$$V_0^{\cdot} + H_2O \Rightarrow O_0 + 2H_f^{\bullet}. \tag{5.39}$$

Образующиеся протоны попадают "в междоузлия", формируя группы ОН в объеме соединения. Причем, располагаясь в структуре, где они не способны образовать прочных связей ни с одним из окружающих их атомов, и обладая малым размером, они могут легко диффундировать по междоузлиям. Обеспечивая электронейтральность соединения, они часто сохраняются в нем при температурах порядка 1300 К и выше.

Подобные процессы дефектообразования и переноса протекают в целом ряде перовскитоподобных структур. Электропроводность таких материалов при высоких температурах может достигать десятых долей и даже единиц $Om^{-1}cm^{-1}$. Типичным примером является церат бария, легированный иттрием ($BaY_{0,1}Ce_{0,9}O_{3-a}$) [332]. Процессы гидролиза в парах воды при высокой температуре могут обеспечить протонную проводимость таких соединений, как фосфат алюминия или некоторые оксиды, однако для ее поддержания на заданном уровне необходима постоянная подпитка последних водяными парами под определенным давлением.

Библиографической спосок

- 1. Faraday M. // Phil. Trans. Roy. Soc. (London). 1833. V. 23. P. 507.
- 2. Faraday M. // Ann. Physik. 1834. V. 107. P. 247.
- 3. Tubant C., Lorenz E. // Z. Phys. Chem. 1914. V. 87. P. 513.
- 4. Bradley J. N., Green P. D. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 2069.
- 5. Owens B. B., Argue G. R. // Science. 1967. V. 157. P. 308.
- Yao Y.-F. Y., Kummer J. T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29.
 P. 2453.
- 7. Иванов-Шиц А.К., Мурин И. В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та. 2000. 616 с.

- Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия. 2001. 624 с.
- West A. R. Basic Solid State Chemistry. / Ed. J.Willey & Sons. 1988.
 415 p.
- Ярославцев А. Б. Свойства твердых тел глазами химика. М.: Изд-во МЭИ. 1995. 254 с.
- 11. Vorotynsev M., Badiali J.-P., Inzelt G. // J.Electroanalit. Chem. 1999. V. 472. P. 7.
- Бузник В. М. Ядерная спектроскопия неорганических фторидов. — Владивосток: Дальнаука. 1997. 156 с.
 - Young N. A. // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A. 1999. V. 95. P. 507.
 Secco R. A., Secco E. A., Chen Q. // Solid State Ionics. 1998. V. 110.
 P. 281.
- Attieh M., Al-Kassem N., Sultan R. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 2187.
- El Omari M., Soubeyroux J. I., Reau J.-M., Senegas J. // Solid State Ionics. 2000. V. 130. P. 133.
 - 17. Guedira T., Laourayed M., El Youbi S., Rhandour A. // Ann. Chim. Sci. Mat. 2000. V. 25. P. 645.
- Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М.: Наука. 1962. 430 с.
- Catti M., Stramare S, Ibberson R. // Solid State Ionics. 1999. V. 123.
 P. 173.
- Catti M., Stramare S. // Solid State Ionics. 2000. V. 136 137. P. 489.
 Fuentes R. O., Figueiredo F. M., Marques F. M. B., Franco J. I. //

Solid State Ionics. 2001. V. 140. P. 173.

- Wright A. F., Fender B. E. F. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1977.
 V. 10. P. 2261.
- 23. Boyce J. B., Hayes T. M., Mikkelsen J. C. // Phys. Rev. B. 1981. B23. P. 2876.
- 24. Nield V. M., Keen D. A., Hayes W., McGrevy R. L. // Solid State Ionics. 1993. V. 66. P. 247.
- 25. Blachnik R., Dreisbach H. A. // J. Solid State Chem. 1985. V. 60. P. 115.
- Пуревич Ю. Я. Твердые электролиты. М.: Наука. 1986. 176 с.
 Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. 1978. 792 с.
- 28. Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир. 1980. 420 с.

- 29. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978. 30. Allen S. J., Cooper A. S., De Rosa F. // Phys. Rev. 1978. B17. P. 4031.
- 31. Whitingham M. S., Huggins R. A. // Nat. Bur. Stand. Special Publ. 1972. V. 364. P. 139.
- 32. Смольников В. В., Бурмакин Е. И., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 1996. Т. 39. С. 891.
- 33. Полищук А. Ф., Шухрал Т. М., Ромащенко Н. А. // Укр. хим. журн. 1973. Т. 39. С. 760.
- 34. Торопов Н. А., Стукалова М. М. // ДАН СССР. 1939. Т. 24. С. 458.
- 35. Thompson H. S. // J. Roy. Agr. Soc., Engl. 1850. V. 11. P. 68.
- 36. Way J.F. // J. Roy. Agr. Soc., Engl. 1850. V. 11. P. 313.
- 37. Dunn B., Farrington G. C. // Mat. Res. Bull. 1980. V. 15. P. 1773.
- 38. Seevers R., De Nuzzio J., Farrington G. C., Dunn B. J. // Solid State Chem. 1983. V. 50. P. 146.
- 39. Tietz F., Urland W. // Solid State Ionics. 1995. V. 78. P. 35.
- 40. Nomura K., Ikeda S., Ito K., Einaga H. // Bull. Scem. Soc. Japan. 1992. V. 65. P. 3221.
- 41. Imanaka N., Kobayashi Y., Fujiwara K. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 2006.
- 42. Rabenau A., Shulz H. // J. Less.-Common Metals. 1976. A58. P. 231.
- 43. Shulz H., Thiemann K. H. // Acta Cryst. 1979. A35. P. 309.
- 44. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорье-
- ва, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. 1991. 387 с.
- 45. Almond D. P., Dunkan G.K., West A. R. // Solid State Ionics. 1983. V. 8. P. 215.
- **46.** *Болдырев В. В.* Реакционная способность твердых веществ. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 1997.
- 47. Naumov D. Yu., Virovets A., Podberezskaya N., Boldyreva E. // Acta Cryst. 1995. C51. P. 60.
- 48. Болдырев В. В., Ерошкин В. И., Письменко О. Т. и др. // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. С. 918.
- Garreia A., Torres-Trevino G., West A. R. // Solid State Ionics. 1990.
 V. 40/41, P.13.
- 50. Шехтман Г. Ш., Мещерякова М. А., Бурмакин Е. И., Есина Н. О. // Электрохимия. 1993. Т. 29. С.1414.
- 51. Бурмакин Е. И., Шехтман Г. Ш., Есина Н. О., Антонов Б. Д. // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 548.

- 52. Бурмакин Е. И., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 497.
- 53. Бурмакин Е. И., Коровенкова Е. С., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 501.
- 54. Hofer H. H., Eysel W, Von Alpen U. // J. Solid State Chem. 1981. V. 36. P. 365.
- 55. Brendecke H., Bludau W. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 4743.
- 56. Down M. G., Pulham R. J. // J. Cryst. Growth. 1979. V. 47. P. 133.
- Chiodelli G., Magitris A., Schiraldi A. // Electrochim. Acta. 1978.
 V. 23. P. 585.
 - 58. Murugesamoorthi K. A., Hariharan K., Radhakrishna S. // Solid State Ionics. 1986. V. 21. P. 327.
- Geller S., Nag K., Ray A. K. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128.
 P. 2675.
 - 60. Day D. E. // J. Non-Cryst. Solids. 1976. V. 21. P. 343.
 - 61. Ingram M. D. // Phil.Mag. 1989. B60. P. 729.
- 62. Pradel A., Ribes M. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172-174. P. 1315.
- 63. Bunde A. // Solid State Ionics. 1995. V. 75. P. 147.
- 64. Meyer M., Jaenisch V., Mass P., Bunde A. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 2338.
- 65. Hunt A. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172-174. P. 1315.
- 66. Tsurumi T., Singh G., Nicholson S. // Solid State Ionics. 1987. V. 22. P. 225.
- 67. Bruce J. A., Ingram M. D. // Solid State Ionics. 1983. V. 9/10. P. 717.
- Bruce J. A., Howie R. A., Ingram M. D. // Solid State Ionics. 1986.
 V. 18/19. P. 1129.
- Naraiki S., Ito S., Uchinokura K., Yoneda N. // J. Electrochem.
 Soc. 1989. V. 136. P. 2093.
- 70. Ярославцева Е. М., Чуваев В. Ф., Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии. 1994. Т.39. С. 951.
- 71. Гудилин Е. А., Третьяков Ю. Д. // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 3.
- 72. Christmann S. Introduction to Surface Physical Chemistry. Darmstadt, Steinkopff. N.Y.: Springer, 1991, 274 p.
- 73. Tuller H. L. // Solid State Ionics. 2000. V. 131. P. 143.
- 74. Atkinson A. // Solid State Ionics. 1988. V. 28-30. P. 1377.
- Atkinson A. // Reaction Phase Formation at Interfaces and Diffusion Processes / Ed. Y. Li-moge, J. L. Bocquet. — Trans. Tech. Zurich. 1994.
 P. 245.

- 76. Atkinson A., Taylor R. I. // J. Phys. Chem. Solids. 1986, V. 47. P. 315. 77. Atkinson A., Taylor R. I. // J. Phil Mag. 1981, V. 43. P. 979.
- 78. Heuer A. H., Lagerlof K. P. D. // Phil Mag. Letters. 1999. V. 79. P. 619.
- 79. Lagerlof K. P. D., Grimes R. W. // Acta Met. 1997. V. 46. P. 5689.
- 80. Le Gall M., Huntz A. M., Lesage B., Monty C., Bernardini J. // J. Mat. Sci. 1995. V. 30. P. 261.
- 81. Prot D., Monty C. // Phil. Mag. 1996. A73. P. 899.
- 82. Le Gall M., Huntz A. M., Lesage B., Monty C. // Phyl. Mag. 1996. A73. P. 919.
- 83. Prot D., Le Gall M., Lesage B., Huntz A. M., Monty C. // Phyl. Mag. 1996. A73. P. 935.
- 84. Sabioni A. C. S., Lesage B., Huntz A. M., Pivin J. C., Monty C. // Phyl. Mag. 1992. A66. P. 333.
- 85. Sabioni A. C. S., Huntz A. M., Millot F., Monty C. // Phyl. Mag. 1992. A66. P. 351.
- 86. Sabioni A. C. S., Huntz A. M., Millot F., Monty C. // Phyl. Mag. 1992. A66. P. 361.
- 87. Tsai S. C., Huntz A. M., Dolin C. // Mikrochimica Acta. 1996. S13. P. 587.
- 88. Kowalcki K., Moya E. G., Nowotny J. // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57. P. 153.
- 89. Haneda H., Sakaguchi I., Watanabe A., Ishigaki T., Tanaka J. // J. Electroceramics. 1999. V. 4. P. 41.
- 90. Perinet F., Le Duigon J., Monty C. // Non-Stoichiometric Compounds Surfaces, Grain Boundaries and Structural Defects. / Ed. J. Nowotny, W. Weppner. Kluwer, Norwell. 1989. P. 387.
- 91. Sabras J., Paraudeau G., Berjoan R, Monty C. // J. Less-Common Met. 1990. V. 164. P. 239.
- 92. Horita T., Sakai N., Kawada T., Yokokawa, Dokiya M. // J. Amer. Cheramic Soc. 1998. V. 81. P. 315.
- 93. George P. J., Bennett, Bishop H. E., Garrett-Reed A. I. // Surf. And Coatings Tecnology. 1992. V. 51. P. 45.
- 94. Czerwinski F., Szpunar J. A. // Canad. Metal. Quarterly. 1995. V. 34. P. 243.
- 95. Huntz A. M., Tsai S. C., Balmain J., Messaoudi K., Lesage B., Dolin C. // Mat. Sci. Forum. 1997. V. 251. P. 313.
- 96. Tsai S. C., Huntz A. M., Dolin C. // Mat. Sci. Engng. 1996. A212. P. 6.

- 97. French J. D., Zhao J., Hamer M. P., Chan H. M., Miller G. A. // J. Amer. Cheramic Soc. 1994. V. 77. P. 2857.
- 98. Li Y.-Z., Wang C., Chan H. M., Rickman J. M., Harmer M. P. // J. Amer. Cheramic Soc. 1999. V. 82. P. 1497.
- 99. Alberti G., Casciola M., Costantino U., Levi G., Riccardi G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. P. 533.
- Casciola M., Costantino H., D'Amico S. // Solid State Ionics. 1988.
 V. 28-30. P. 617.
- 101. Ярославцев А. Б., Миракьян А. Л., Чуваев В. Ф., Соколова Л. Н. // Ж. неорган. химии. 1997. Т. 42. С. 900.
 - 102. Maier J. // Prog. Solid State Chem. 1995. V. 23. P. 171.
 - 103. Maier J. // Solid State Ionics, 1987, V. 23, P. 59.
 - 104. Jander W. // Z. Angew. Chem. 1929. V. 42. P. 462.
- 105. Liang C. C. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. P. 1289.
- 106. Liang C. C., Joshi A. V., Hamilton N. E. // J. Appl. Electrochem. 1978. V. 8. P.445.
 - 107. Crosbie G. // J. Solid State Chem. 1978. V. 25. P. 1978.
- 108. Jow T., Wagner J. B. // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. P. 1963.
- Pack S., Owens B., Wagner J. B. // J. Electrochem. Soc. 1980.
 V. 127. P. 2177.
 - 110. Wagner J. B. // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. P. 1691.
- 111. Hartwig P., Weppner W. // Solid State Ionics. 1981. V. 3/4. P. 249.
- Skarstad P., Merritt D. B., Owens B. B. // Solid State Ionics. 1981.
 V. 3/4. P. 277.
- 113. Shahi K., Wagner J. B. // Solid State Ionics. 1981. V. 3/4. P. 295.
 - 114. Shahi K., Wagner J. B. // J. Electrochem. Soc. 1981, V. 128. P. 6.
- Nakamura O., Goodenough J. B. // Solid State Ionics. 1982. V. 7.
 P. 119.
- 116. Shahi K., Wagner J. B. // J. Phys. Chem. Solids. 1982. V. 43. P. 713.
 - 117. Shahi K., Wagner J. B. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 37. P. 757.
- 118. Kirkplatrick S. // Rev. Modern Phys. 1973. V. 45. P. 574.
- Landau L. D., Lifshitz E.M. Electrodinamics of Continuous Media. – Oxford: Perga-mon Press. 1960.
 - 120. Bunget I., Popescu M. Physics of Solid Dielectrics. Romania: Elsevier. 1984.
- Maxwell J. C. A Treatise on Electricity and Magnetism Dover. N.Y. 1954.
 - 122. Wagner K. W. // Arch. Electrotech. 1914. V. 2. P. 371.

- 123. McLachlan D. S., Blaszkiexicz M., Newnham R. E // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. P. 2187.
- 124. Rayleigh J. W. S. // Philosophical Magazine Ser. 1892. V. 5. P. 481.
- 125. Han D. G., Choi G. M. // Solid State Ionics. 1998. V. 106. P. 71-87.
- 126. Stoneham A. M., Wade E., Kilner J. A. // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 661.
- 127. Jiang S. H., Wagner J. B. // J. Phys. Chem. Solids. 1995. V. 56. P. 1101.
- 128. Uvarov N. F., Bokhonov B. B., Isupov V. P., Hairetdinov E. F. // Solid State Ionics. 1994. V. 74. P. 15.
- 129. Uvarov N. F., Shastry M. C. R., Rao K. J. // Rev. Solid State Sci. 1990. V. 4. P. 61.
- 130. Uvarov N. F., Hairetdinov E. F., Bokhonov B. B., Bratel N. B. // Solid State Ionics. 1996. V. 86-88. P. 573.
- 131. Uvarov N. F., Vanek P., Yuzuyk Yu. I., Studnicka V., Bokhonov B. B., Dulepov V. E., Petzelt J. // Solid State Ionics. 1996. V. 90. P. 201.
- 132. Уваров Н. Ф., Пономарева В.Г. // Доклады РАН. 1996. Т. 351. С. 358.
- 133. Uvarov N. F., Hairetdinov E. F., Skobelev I. V. // Solid State Ionics. 1996. V. 86-88. P. 577.
- 134. Neiman A., Konisheva E. // Solid State Ionics. 1998. V. 110. P. 121.
- 135. Ponomareva V. G., Uvarov N. F., Lavrova G. V., Hairetdinov E. F. // Solid State Ionics. 1996. V. 90. P. 161.
- 136. Ponomareva V. G., Lavrova G. V., Simonova L. G. // Solid State Ionics. 1999. V. 118. P. 317.
- 137. Ponomareva V. G., Lavrova G. V., Simonova L. G. // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 295.
- 138. Ponomareva V. G., Lavrova G. V. // Solid State Ionics. 1997. V. 106. P. 137.
- 139. Chang Y.-M., Takagi. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 73. P. 3278.
- 140. Hagenbeck R., Schneider-Stormann L., Vollmann M., Waser R. // Mater. Sci. Eng. 1996. B39. P. 179.
- 141. Bunde A., Dieterich W., Roman H. E. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 5.
- 142. Roman H. E., Bunde A., Dieterich W. // Phys. Rev. 1986. B.34. P. 3439.
- 143. Blender R., Dieterich W. J. // Phys. 1987. C. 20. P. 6113.

- 144. Bhoga S. S., Singh K. // Solid State Ionics. 1998. V. 511. P. 85.
 - 145. Maier J. J. // Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. P. 309.
- 146. Bunde A. // Solid State Ionics, 1995. V. 75. P. 147.
- 147. Uvarov N. F., Isupov V. P., Sharma V., Shukla A. K. // Solid State Ionics. 1992. V. 51. P. 41.
 - 148. Uvarov N. F., Vanek P., Savinov M., Zelezny V., Studnicka V., Petzelt J. // Solid State Ionics. 2000. V. 127. P. 253.
- 149. Пономарева В. Г., Лаврова Г. В., Симонова Л. Г. // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. С. 1347.
- Kleitz M., Dessemond L., Steil M. C. // Solid State Ionics. 1995.
 V. 75. P. 107.
- 151. Knauth P., Debierre J.-M., Albinet G. // Solid State Ionics. 1999. V. 121. P. 101.
- 152. Yaroslavtsev A. B., Chuvaev V. F., Sonntag R. // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 277.
- 153. Yaroslavtsev A. B., Gorbatchev D. L. // J. Molecular Structure. 1997. V. 416. P. 63.
- 154. Uvarov N. F., Shrivastava O. P., Hairetdinov E. F. // Solid State Ionics. 1989. V. 36. P. 39.
- 155. Saito Y., Maier J. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 3078.
 - 156. Saito Y., Maier J. // Solid State Ionics. 1996. V. 86-88. P. 581.
 - 157. Hariharan K., Maier J. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 3469.
- 158. Kumar A., Shahi K. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 1257.
 - 159. Brune A., Wagner J. B. // Solid State Ionics. 1987. V. 25. P. 165.
- 160. Singh K., Randhawa J., Khadakkar P., Bhoga S. S. // Solid State Ionics. 1999. V. 126, P. 47.
- Singh K., Ambekar P., Bhoga S. S. // Solid State Ionics. 1999.
 V. 122. P. 191.
- Slade R. C. T., Knowles J. A. // Solid State Ionics. 1991. V. 46. P. 45.
 Slade R. C. T., Jinku H., Knowles J. A. // Solid State Ionics. 1992.
 V. 50. P. 287.
 - 164. Hix G. B., Rouillard Y., Slade R. C. T., Ducourant B. // J. Mater. Chem. 1994. V. 4. P. 1921.
- Tatsumisago M., Sakai Y., Honjo H., Minami T. // Nippon Seramikkusu Kyokai Gaku-jutsu Ronbunshi // J. Ceramic Soc Jap. 1995.
 V. 103. P. 189.
- 166. Glipa X., Leloup J. M., Jones D. J., Roziere J. // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 227.

- Тарнопольский В. А., Ярославцев А. Б. // Доклады РАН. Физ. химия. 2000. Т. 375. С. 64.
- 168. Yaroslavtsev A. B. // Defect and Diffusion Forum. 2003. V. 216-217. P. 133.
- Kvist A., Josefson A.-M. // Z. Naturforsch. 1968. V. 23a. P. 625.
 Mellander B.-E. // Phys.Rev. 1982. B26. P. 5886.
- 171. Kennedy J. H., Chen F. J. // Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 695.
- 172. Власов Ю. Г., Ермоленко Ю. Е., Николаев Б. А. // Электрохимия. 1981. Т. 17. С. 1448.
- 173. Geller S., Wilber S. A., Ruse G. F. // Phys. Rev. 1980. B21. P. 2506. 174. El-Gemal M. T., Saleem M., Avasthi M. N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. V. 57. P. 499.
- 175. Natarajan M., Secco E. A. // Can. J. Chem. 1981. V. 59. P. 2685. 176. Brightwell J. W., Buckey C. N., Ray B. // Solid State Commun. 1982. V. 42. P. 715.
- 177. Wong T., Brodwin M., McOmber J. I., Shriver D. F. // Solid State Commun. 1980. V. 35. P. 591.
- 178. Qwens B. B., Argue G. R. // Science. 1967. V. 157. P. 308.
- 179. Bradley J. N., Green P. D. // Trans. Far. Soc. 1967, V. 63. P. 424.
- 180. White D. R., Chen S., Sankararaman M., Sato H. // Solid State Ionics. 1986. V. 18/19. P. 608.
- 181. Sumiyoshi Y., Ushio M. // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. P. 3015.
- 182. Peters C. R., Bettman M., Moore J. W., Glick M. D. // Acta Cryst., 1971. B27. P. 1826.
- 183. *Третьяков Ю. Д.* // Вестник Моск. университета. Сер. Хим. 1974. С. 643.
- 184. Strom U. // Solid State Ionics. 1983. V. 8. P. 255.
- 185. Collin G., Boilot J. P., Colomban Ph., Comes R. // Solid State Ionics. 1986. V. 18/19. P. 663.
- 186. Iyi N., Yajima Y., Kimura S. // J. Solid State Chem. 1991. V. 92. P. 578.
- 187. Hong H.-J. // Mat. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 173.
- Hong H. Y.-P., Kafalas J. A., Bayard M. L. // Mat. Res. Bull. 1978.
 V. 13. P. 757.
- 189. Верин И. А., Генкина Е. А., Максимов Б. А. и др. // Кристаллография. 1985. Т. 30. С. 677.

- 190. Калинкин В. Б., Стефанович С. Ю. // Итоги науки и техники. Сер. Химия твердого тела. 1992. Т. 8. 131 с.
- 191. Losilla E. R., Bruque S., Aranda M. A. G., Moreno-Real L., Morin E., Quarton M. // Solid State Ionics. 1998. V. 112. P. 53.
- 192. Mijajima Y., Miyoshi T., Tamaki J., Matsuoka M., Yamamoto Y., Masquelier C., Tabuchi M., Saito Y., Kegeyama H. // Solid State Ionics. 1999. V. 124. P. 201.
- Best A. S., Forsyth M., MacFarlane D. R. // Solid State Ionics,
 2000. V. 136-137. P. 339.
- 194. Losilla E. R., Aranda M. A. G., Bruque S., Sanz J., Paris M. A., Campo J., West A. R. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2134.
- 195. Стенина И. А., Алиев А. Д., Антипов Е. В., Великодный Ю. А., Ребров А. И., Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии. 2002. Т. 47. С. 1573.
- 196. Best A. S., Newman P. J., MacFarlane D. R., Nairn K. M., Wong S., Forsyth M. // Solid State Ionics. 1999. V. 126. P. 191.
- 197. Lucazeau G., Barj M., Soubeyroux J. L. e a. // Solid State Ionics. 1986. V. 18/19. P. 959.
 - 198. Kohler H., Sculz H. // Mat. Res. Bull. 1986. V. 21. P. 23.
- 199. Tran Qui D., Capponi J. J., Gourand M. e a. // Solid State Ionics. 1981. V. 3/4. P. 219.
 - 200. Вашман А. А., Петров К. И. Функциональные неорганические соединения лития. М.: Энергоатомиздат. 1996. 208 с.
- 201. Robertson A. D., West A. R., Ritchie A. G. // Solid State Ionics. 1997. V. 104. P. 1.
- 202. Sudreau F., Petit D., Boilot J. P. // Solid State Ionics. 1989. V. 83.
 P. 78.
 - Бурмакин Е. И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука. 1992.
- 204. Jakson J. H., Joung D. A. // J. Phys. Chem. Solids, 1969. V. 30. P. 1973.
- 205. Poulsen F. W. // Solid State Ionics. 1981. V 2. P. 53.
 - 206. Сенотов А. А., Нимон Е. С., Львов А. Л. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. С. 1755.
- Rabenau A., Schulz H. // J.Less.-Common Metals. 1976. V. 50.
 P. 155.
 - 208. Alpen U. V., Rabenau A., Talat G. H. // J. Appl. Phys. Lett. 1977.
 V. 30. P. 621.

- 209. Bechtold-Schweickert E., Mall M., Roos J., Brinkmann D. // Phys. Rev. 1984. B 30. P. 2891.
- 210. Rabenau A. // Solid State Ionics. 1982. V. 6. P. 277.
- 211. Wahl J. // Solid State Commun. 1979. V. 29. P. 485.
- Nari G. A., Julien C., Mavi H. S. // Solid State Ionics. 1994.
 V. 70/71. P. 137.
- 213. Hong H. Y.-P. // Mat. Res. Bull. 1978. V. 13. P. 117.
- 214. Li Z.-R., Xue R.-J., Chen L.-Q. // Acta Phys. Sin. 1981. V. 30. P. 1388.
- 215. Бурмакин Е. И., Шехтман И. Г., Жидовинова С. В., Волостнов В. Г. // Ж. неорган. химии. 1984. Т. 29. С. 189.
- 216. Jackowska K., West A. R. // J. Appl. Elecrochem. 1985. V. 15. P. 459. 217. Иванов-Шиц А. К., Сигарев С. Е. // Физ. тв. тела. 1986. Т. 28. С. 3541.
- 218. Wakihara M., Uchida T., Gohara T. // Solid State Ionics. 1988. V. 31. P. 17.
- Bohnke O., Ronchetti S., Mazza B. // Solid State Ionics. 1999.
 V. 122. P. 127-136.
- 220. Abrahams I., Bruce P. G. // Philosophical Magazine A. 1991. V. 64. P. 1113-1118.
- 221. Kanzig W. // Helv. phys. acta. 1951. V. 24. P. 175.
- 222. *Ролов Б. Н.* Размытые фазовые переходы. Рига.: Зинатне. 1972. 401 с.
- 223. Дембовский С. А., Чечеткина Е. А. Стеклообразование. М.: Наука. 1990. 279 с.
- 224. Minami T., Takuma Y., Tanaka M. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 45. P. 104.
- 225. Clement V., Ravaine D., Deprtes C., Billat R. // Solid State Ionics. 1988. V. 28/30. P. 1572.
- 226. Prasad P. S. S., Rambabu B. // J. Power Sources. 1991. V. 34. P. 339.
- 227. Chowdari B. V. R., Mok K. F., Xie J. M. Gopalakrishnan R. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 868.
- 228. Mustarelli P., Tomasi C., Magistris A., Cutroni M. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 232/234. P. 532.
- 229. Martin S. W., Angell C. A. // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 83. P. 185.
- 230. Chowdari B. V. R., Tan K. L., Chia W. I., Gopalakrishnan R. // J. Non-Cryst.Solids. 1991. V. 128. P. 18.

- 231. Prosini P. P., Cianchi L., Spina G., Lisi M., Scaccia S., Garewska M., Minarini C., Pasquali M. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. P. 1125.
- 232. Kakuta T., Yamashita K., Tatsuda M., Umegaki T. // Phosphorus Res. Bull. 1993. V. 3. P. 103.
 - 233. Nogami M., Miyamura K., Abe Y. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 2175.
- MacCallum J. R., Vincent C. A. Polymer Electrolyte Reviews 1 and
 Elsevier Applied Science Publishers Ltd. 1987.
- 235. Gray F. M. Polymer Electrolytes. The Royal Society of Chemistry, 1997.
- 236. Bozkurt A., Ise M., Kreuer K.-D., Meyer W.H., Wegner G. Solid State Ionics. 1999. V. 125. P. 225.
 - 237. Qi X., Lin Y. S. // Solid State Ionics. 1999. V. 120. P. 85.
- 238. Jones D. J., Roziere J., Tchicaya L., Alberti G., Casciola M., Massinelli L., Bauer B., Peraio A., Besse S., Ramunni E. // J. New Mater. Electrochem. Syst. 2000. V. 3. P. 93.
 - 239. Mikukawa R., Sanui K. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 1463.
- 240. Alberti G., Casciola M. // Solid State Ionics. 2001. V. 145. P. 3.
 - 241. Jaipal Reddy M., Sreekanth T., Subba Rao U. V. // Solid State Ionics. 1999. V. 126. P. 55.
- 242. Druger S. D., Nitzman A., Ratner M. A. // J. Chem. Phys. 1983.
 V. 79. P. 3133.
- 243. Kumar B., Scanlon L. G. // Solid State Ionics. 1999. V. 124. P. 239.
 - 244. Pradel A., Panier T., Ribes M. // Solid State Ionics. 1985. V. 17. P. 147.
 - 245. Dai Y., Greenbaum S., Golodnitsky D., Ardel G., Strauss E., Peled E., Rosenberg Yu. // Solid State Ionics. 1998. V. 106. P. 25.
- 246. Best A. S., Ferry A., MacFarlane D. R., Forsyth M. // Solid State Ionics. 1999. V. 126. P. 269.
- 247. Nairn K. M., Best A. S., Newman P. J., MacFarlane D. R., Forsyth M. // Solid State Ionics. 1999. V. 121. P. 115.
- Tortet L., Gavarri J. R., Nihoul G. // Solid State Ionics. 1996.
 V. 89. P. 99.
- 249. Tortet L., Gavarri J. R., Musso J., Nihoul G., Sarychev A. K. // Solid State Ionics, 1998. V. 141. P. 392.
 - 250. Amarilla J. M., Rojas R. M., Rojo J. M., Cubillo M. J., Linares A., Acosta J. L., Tortet L. // Solid State Ionics. 2000, V. 127. P. 133.
 - 251. Binesh N., Bhat S. V. // Bull. Mat. Sci. 1995. V. 18. P. 917.

- Kim J. Y., Kim S. H. // Solid State Ionics. 1999. V. 124. P. 91.
 Peled E., Duvdevani T., Milman A. Electrochem. Solid State Chem.
 V. 1. P. 210.
- 254. Baradie B., Poinsignon C., Sanchez J. Y., Piffard Y., Vitter G., Bestaoui N., Foscallo D., Denoyelle A., Delaouglise D., Vaujany M. // J. Power Sources. 1998. V. 74. P. 8.
- 255. Bonnet B., Jones D. J., Roziere J., Tchicaya L., Alberti G., Casciola M., Massinelli L., Bauer B., Peraio A., Ramunni E. // J. New Mater. Electrochem. Syst. 2000. V. 3. P. 87.
- 256. Staiti P., Minutoli M., Hocevar S. // J. Power Sources 2000. V. 90. P. 231.
- 257. Antonucci P. L., Arico A. S., Creti P., Ramunni E., Antonucci V. // Solid State Ionics. 1999. V. 125. P. 431.
- 258. Zaidi S. M. J., Mikhailenko S. D., Robertson G. P., Guiver M. D., Kaliaguine S. // J. Membr. Sci. 2000. V. 173. P. 17.
- 259. Tazi, B., Saadogo O. // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. P. 4329.
- 260. Deng Q., Cable K. M., Moore R. B., Mauritz K. A. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 1996. V. 34. P. 1917.
- Baradie B., Dodelet J. P., Guay D. // J. Electroanal. Chem. 2000.
 V. 489. P. 101.
- 262. Boldirev V. V. // Solid State Ionics. 1993. V. 63-65. P. 537.
- 263. Rise S. A. Diffusion-Limited Reactions. Elsevier. 1985. 351 p.
- 264. Ярославцев А. Б. // Успехи химии.1997. Т. 66. С. 641.
- 265. Yaroslavtsev A. B. // Rus. J. Inorganic Chem. Suppl. 3. 2001. V. 46. P. S249.
- 266. Kreuer K. D. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 610.
- 267. Zundel G. // Advances in Chemical Physics. V. III / Ed. I. Prigogine, S.A. Rice. John Willey & Sons Inc, 2000. 453 p.
- 268. Scherrer P., Alexiev U., Marti T., Khorana H. G., Heyn M. P. // Biochem. 1994. V. 33. P. 13684.
- DeCoursey T. E., Cherny V. V. // J. Gen. Physiology. 1998. V. 112.
 P. 503.
- 270. Alberti G., Cherubini F., Palombari R. // Sensors Actuators B-Chem. 1996. V. 37. P. 131.
- Pandey K., Lakshmi N., Chandra S. // J. Power Sources. 1998.
 V. 76. P. 116.
- 272. Ярославцев А. Б. // Успехи химин. 1994. Т. 63. С. 429.
- 273. Bernal J. D., Fowler R. H. // J.Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 515.

- 274. Dippel Th., Kreuer K. D. // Solid State Ionics. 1991. V. 46. P. 3.
- 275. Agmon N. // J. Chim. Phys., 1996. V. 93. P. 1714.
- 276. Clearfield A. Solid State Ionics, 1991. V. 46. P. 35.
- 277. Ярославцев А. Б., Прозоровская З. Н., Чуваев В. Ф. // Ж. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 1645.
- 278. Haser R., Penel C., Pierrot M. // Acta Cryst. 1972. B28. P. 2548.
- 279. Ярославцев А. Б., Котов В. Ю. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2002. С. 515.
- 280. Chochliouros I., Pouget J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. V. 7. P. 8741.
- 281. West C. D. // Z. Krist. 1935. V. 91. P. 480.
- 282. Sequeira A., Bernal I., Brown I. D., Faggiani R. // Acta Cryst. 1975. B31. P. 1735.
- 283. Ярославцев А. Б., Прозоровская З. Н., Чуваев В. Ф. // Ж. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 22.
- 284. Newton M. D. Ehrenson S. // J. Am. Chem.Soc. 1971. V. 93, P. 4971.
- 285. Newton M. D. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 5535.
- 286. Юхневич Г. В., Тараканова Е. Г., Майоров В. Д., Либрович Н. Б. // Успехи химии. 1995. Т. 64. С. 963.
- 287. Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии. 1994. Т. 39. С. 558.
- 288. Mourer R. Suche nach schweller Protonimbengung in Mineralsauren eine Kernresonanz Studie: Vorgeleyte nach Dissertation. Berlin. 1986.
- 289. Yaroslavisev A. B., Gorbachev D. L. // Mendeleev Commun. 1995. P. 46.
- 290. *Макатун В. Н.* Химия неорганических гидратов. Минск: Наука и техника. 1985. 246 с.
- 291. Luck W. A. P. // J. Mol. Struct. 1998. V. 448. P. 131.
- 292 Janoschek R., Weidemann E. G., Pfeiffer H., Zundel G. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 2387.
- 293. Janoschek R., Haid A., Weidemann E. G., Leuchs M., Zundel G. / J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. V. 74. P. 1238.
- 294. Luck W. A. P., Wess T. // Can. J. Chem. 1991. V. 69: P. 1819.
- 295. Luck W. A. P. // Ber. Bunzen Phys. Chem. 1965. V. 69, P. 626.
- 296. Kreuer K. D. // Solid State Ionics. 2000. 136-137. P. 149.
- 297. Weidemann E. G., Zundel G. // Z. Naturforsch. 1970. A25. S. 627.
- 298. Zundel G., Fritsch J. // Chemical Physics of Solvation, V.II. / Ed. R. R. Dogonadze, E. Kalman, A. A. Kornyshev, J. Ulstrup. Amsterdam:
- Elsevier, 1986. P. 97.

- 299. Tuckerman M. E., Laasonen K., Sprike M., Parrinello M. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 150.
- 300. Tuckerman M. E., Marx D., Klien M. L., Parrinello M. // Science. 1997. V. 275. P. 817.
- 301. Albrecht G., Zundel G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans I. 1984. V. 80. P. 553.
- 302. Zavada K., Dryjanski P. // J. Mol. Struct. 2001. V. 560. P. 283. 303. Hayd A., Zundel G. // J. Mol. Struct.-Theochem. 2000. V. 500.
- P. 421. 304. Kramer R., Zundel G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86.
- 305. Lindemann R., Zundel G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans II. 1977. V. 73. P. 788.
- 306. Merinov B. V., Bismayer U. // Solid State Ionics. 2000. V. 136-137. P. 223.
- 307. Levin A. A., Dolin S. P. // J. Mol. Struct. 2000. V. 552. P. 39.
- 308. Brzezinski B., Zundel G., Kramer R. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 124. P. 395.
- 309. Brzezinski B., Zundel G. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 157. P. 512.
- 310. Eckert M., Zundel G. // J. Phys. Chem., 1989. V. 93. P. 5327.
- 311. Olejnik B., Brzezinski B., Zundel G. // J. Mol. Struct. 1992. V. 271. P. 157.
- 312. Zundel G. // J. Mol. Struct. 1994. V. 322. P. 33.
- 313. Brzezinski B., Swoboda B., Zundel G. // J. Mol. Struct. 1999. V. 476. P. 69.
- 314. Nakamura O., Kodama T., Ogino I., Mikaga Y. // Chem. Lett. 1979. V. 17.
- 315. Aschrafi-Mahabadi S., Cappadonia M., Stimming U. // Solid State Ionics. 1994. V. 70/71. P. 311.
- 316. Ярославцев А. Б., Чернова Е. К., Прозоровская З. Н., Чуваев В. Ф. // Ж. неорган. химии. 1989. Т. 34. С. 2565.
- 317. Noe-Spirlet M. R., Brown G. M., Busing W. R., Levy H. A. // Acta Cryst. 1975. A31. P. 580.
- 318. Ярославцев А. Б., Чернова Е. К., Прозоровская З. Н., Чуваев В. Ф. // Электрохимия. 1990. Т. 26. Р. 1456.
- 319. Ярославцев А. Б., Николаев А. Е., Илюхин А. Б., Чуваев В. Ф. // Ж. неорган. химии. 1996. Т. 41. С. 1614.
- 320. Jost R., Sommer J. // Rev. Chem. Intermed. 1988. V. 9. P. 171.

- 321. Campbell J. L. E., Johnson K. E. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 7791.
- 322. Katada N., Endo J., Notsu K., Yasunobu N., Naito N., Niwa M. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 10321.
- 323. Clearfield A., Serrette G. P. D., Khazisyed A. H. // Catalysis today. 1994. V. 20. P. 295.
- 324. Dias J. A., Osegovic J. P., Drago R. S. // J.Catalysis. 1999. V. 183.
 P. 83.
- Sun Y., Yue Y. H., Gao Z. // React. Kinetics Catalysis Lett. 1998,
 V. 63. P. 349.
- 326. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания: Пер. с англ. М.: Мир. 1993. 172 с.
- 327. Федотов М. А., Мудраковский И. Л., Масихин В. М. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1987. № 23. С. 2340.
- 328. Ярославцев А. Б., Прозоровская З. Н., Чуваев В. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1990. № 26. С. 1720.
- 329. Clearfield A., Roberts B. D., Subvamarian M. A. // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 219.
- 330. Baranov A.I., Shuvalov L.A., Schagina N.M. // JETP Lett. 1982. V. 36. P. 381.
- 331. Colomban Ph., Badot J.C., Pham Thi M., Novak A. // Phase Transitions. 1989. V. 14. P. 55.
- 332. Norby T. // Solid State Ionics. 1999. V. 125. P. 1.

fnasa 8

HUDOYSHA B HAHOMATEPHARAX

CONTRACT AND SELECTION A CARGO DESIGNAL FOR COURSE ADDRESS.

Еще в 1959 году Ричард Фейнман, получая награду Американского Физического Общества, прочитал в Калифорнийском технологическом институте лекцию под названием "Внизу полным-полно места" [1]. Он рассказал о фантастических перспективах создания материалов с новыми свойствами с помощью изменения размера элементов структуры: "Я не сомневаюсь, что, когда мы сможем контролировать размер очень малых элементов структуры, мы добьемся грандиозных успехов в изменении свойств веществ". В связи с появлением новых аппаратурных возможностей (таких как сканирующая туннельная и атомносиловая микроскопия, ЯМР высокого разрешения и др.) и новых методов синтеза последние десятилетия были отмечены бурным прогрессом знаний в этой важнейшей области. В свою очередь, это открыло широчайшую область принципиально новых технологий.

Нанохимия и нанотехнология открыли перед человечеством новый мир, простирающийся от индивидуальных молекул до континуальных систем, составляющих фазу. Однако все основные достижения в этой области, видимо, еще впереди. Действительно, имеющиеся в арсенале ученых инструменты, включая методы квантовой химии и молекулярной динамики, пока способны лишь объяснить уже имеющие место факты, но не способны надежно предсказать свойства новых материалов [2]. Несмотря на то что само понятие нанохимии появилось сравнительно недавно, она, безусловно, имеет свою предысторию. Предшественниками ее во многом были коллоидная химия и физическая химия твердого тела, включая разделы, посвященные росту кристаллов, пленок и проблем зародышеобразования при формировании новой фазы. Среди различных наноструктур самую длинную историю, пожалуй, имеют многослойные тонкие пленки, главным образом, в связи с тем, что их применение в микроэлектронике, в полупровод-Никовых источниках тока, в многослойных магнитах и т. д. насчитывает уже не одно десятилетие [3, 4].

6.1. Общие сведения в наноматериалах. Размерные эффекты

Под наноматериалами понимают объекты, имеющие нанометровый размер, по крайней мере, в одном из трех измерений, как правило, 100 нм и менее [5]. Свойства этих материалов во многом уникальны. Межмолекулярные взаимодействия уже существенным образом меняют свойства молекул и атомов, образующих наночастицу, которые, как и человек в обществе, при попадании в структурный ансамбль теряют свою индивидуальность. Но в силу развитости поверхности и нескомпенсированности связей значительного числа атомов свойства наночастицы все еще очень сильно отличаются от свойств объемных материалов.

Несмотря на то что в данной монографии не ставилась цель обобщить сведения о методах синтеза различных материалов, представляет интерес кратко остановиться на некоторых методах получения наноматериалов, которые во многом определяются их спецификой. Действительно, наноматериалы в общем случае довольно трудно получить обычными методами препаративной химии. В первую очередь это обусловлено тем, что высокая развитость поверхности определяет высокую избыточную энергию таких материалов и, в общем случае, их метастабильность по отношению к переходу в объемную фазу. Как отмечалось ранее, атомы, локализованные на поверхности, чаше всего обладают повышенной подвижностью и способностью к взаимодействию с окружением. Поэтому для синтеза наноматериалов необходимо применять нетрадиционные методы, в частности, связанные с высоким пересыщением. При этом процессы зародышеобразования протекают со скоростью, соизмеримой со скоростью роста кристаллов, и крупные образования попросту не успевают сформироваться. После этого желательно принять меры для предотвращения срастания частиц. Одним из примеров таких методов получения наноматериалов является криохимичесий синтез [6]. Для его осуществления раствор, из которого получают такой материал, распыляют на мелкие капли и быстро замораживают до низких температур. Капельки замороженного раствора сущат под вакуумом при той же температуре. После этого проводят термообработку, в ходе которой синтез нового материала происходит в пределах уже сформировавшихся мельчайших агрегатов, ограничивающих размер частиц.

Одним из первых способов получения наноматериалов был так называемый метод испарения — конденсации, когда малые (около 100 нм) частицы получают путем испарения атомов или молекул вещества с последующим объединением их в наночастицы (кластеры) в струе газа или в потоке плазмы. Полученные таким образом кластеры консолидируют, чаще всего с помощью прессования, доводя плотность полученного материала до 94 — 98% от теоретической. Этот способ был предложен в начале 80-х годов 20-го века Хербертом Глейтером для металлов [7], а впоследствии применялся также для получения наноразмерных керамик [8], фуллеренов [9] и др.

В последнее десятилетие широкое распространение получил способ приготовления наноматериалов методами интенсивной пластической деформации, в особенности, методами равноканального углового прессования и кручения под высоким давлением [10 – 12]. Эти методы оказались очень перспективными для конструкционных материалов. Образцы, полученные этими методами, практически не содержат пор (их плотность близка к теоретической). Однако размер единичного элемента структуры в таких материалах несколько больше, чем в нанокристаллических, и колеблется в интервале от 100 до 1000 нм.

Среди других методов получения наноматериалов следует отметить механохимический синтез, который особенно эффективен при синтезе нанокомпозитов [13].

Одним из основных отличий наноматериалов от соединений, образованных объемными частицами, является высокая развитость поверхности. Поверхность твердого вещества обладает свойствами, существенно отличающимися от свойств объема. Это, в первую очередь, обусловлено тем, что она представляет собой протяженный дефект, энергия связи и подвижность атомов вблизи которого оказываются измененными. Для большинства твердых материалов удельная доля поверхностных частиц относительно невелика и вносит сравнительно малый вклад в макроскопические свойства вещества в целом. Напротив, для наноматериалов она доходит до десятков процентов (более 100 м² на 1 г материала) и, следовательно, играет весьма существенную роль. В последние десятилетия появилось множество работ, посвященных исследованию "размерного эффекта" — зависимости свойств твердых тел от размера составляющих их кристаллов при последовательном уменьшении последних. Вопрос о том, как свойства молекул эволюционируют при их последовательном объединении в фазу, является ключевым вопросом всей нанохимии. Было показано, например, что параметры кристаллической решетки многих веществ существенно возрастают при уменьшении размеров частиц до 100-10 нм и менее [12]. В том же интервале размеров происходит изменение прочности кристаллов, критической температуры перехода массивных образцов и пленок в сверхпроводящее состояние, величины протонной проводимости ряда неорганических гидратов и т. д. [5, 6, 14 — 17]. Было показано также, что аэрозольные частицы иодида серебра размером > 70 нм имеют кубическую структуру, а частицы размером < 50 нм — гексагональную [18]. В некоторых случаях малые частицы вообще приобретают структуру, нетипичную для данного вещества, или переходят в аморфное состояние [13, 19].

В наноразмерных системах проявляется также весьма интересный квантоворазмерный эффект [2, 13, 20]. Он может проявляться в смещении полосы поглощения или люминесценции. В полупроводниковых материалах образуются так называемые квантовые точки [2, 21]. Это объясняется тем, что в кристаллах, размер которых сопоставим с ллиной волны элементарных возбуждений, меняются условия квантования — происходит расщепление электронных зон на отдельные уровни. Или, говоря "химическим языком", число связей, по которым происходит усреднение электронных уровней, оказывается конечным, недостаточным для образования зоны (частица становится не фазой, а большой молекулой).

Естественно, что эти закономерности находят свое отражение и в химических свойствах. Так, общеизвестна высокая реакционная способность мелкодисперсного пирофорного железа. Особо следует отметить проявление размерных эффектов в катализе, которые, как известно, уступают по своей значимости лишь химической природе вещества. Интересно, что активность катализатора может меняться на несколько порядков в "колебательном режиме" при изменении числа атомов в металлических кластерах, на которых происходит катализ, от 2 до 20 молекул [22].

Уместно заметить, что критический размер наночастиц, свойства которых начинают кардинально отличаться от свойств объемных материалов, весьма существенно изменяется при переходе от одного измеряемого параметра к другому. Так, если для структурных различий и фазовых переходов критичным является размер порядка 10 нм, когда частица содержит 10^4-10^5 атомов или молекул [13], то химические особенности наносистем проявляются уже, когда в их состав входит не более 20 атомов [2, 23].

Наличие столь обширного комплекса свойств, имеющих отчетливо выраженную размерную зависимость, не могло не найти отражения и логического объяснения в трудах ученых, работающих в области теоретических основ физикохимии. В работах [24, 25], например, активно развивалась спорная, на наш взгляд, гипотеза о том, что все кристаллические тела построены из малых блоков размером 10 — 100 нм, которым авторы присвоили название "кванта кристалла" или "минимального кристалла" (сокращенно — "мик"). Исходя из постулата, что такие кристаллические образования обладают минимальной энергией, они пришли к заключению о том, что кристаллы больших или меньпих размеров должны быть склонны распадаться на "мики".

Важную роль играет требование минимизации поверхности наноматериалов за счет поверхностного натяжения, дающего значительный вклад в величину свободной энергии материала в целом. Поэтому форма наночастиц может оказаться более сглаженной и заметно отличаться от формы массивных кристаллов.

В гл. 2, посвященной процессам дефектообразования, уже отмечалось, что вблизи поверхности кристаллов концентрация дефектов резко повышается [26]. Таким образом, значительным отличием свойств характеризуется не только внешний слой атомов, но и несколько последующих слоев. Поэтому под термином "поверхность" будем рассматривать совокупность атомов, локализованных вблизи границы раздела различных фаз, характеризующихся существенным отличием физических и химических свойств.

Еще одним следствием интенсивного протекания процессов дефектообразования вблизи поверхности является то, что высокодефектный дебаевский слой, характерная толщина которого составляет 1 — 2 нм, может занимать значительную часть объема наночастиц или вообще простираться вдоль всей частицы [27] (рис. 6.1). Поэтому весь объем наноматериала часто отличается крайне высокой дефектностью

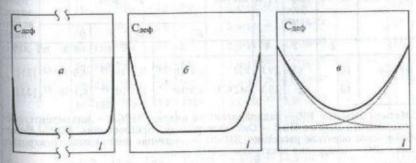


Рис. 6.7. Распределение концентрации дефектов по длине кристалла размером более 100 нм (σ), 10 нм (σ), 2 нм (σ)

(рис. 6.1, в) и, что особенно важно, повышенной подвижностью атомов или ионов входящих в состав дефектов. Таким образом, для наноматериалов достаточно типична высокая ионная проводимость, существование метастабильных структурных модификаций с большей подвижностью атомов или ионов, которые для объемных материалов могут проявляться лишь при повышенной температуре и т. д. [17, 18, 28].

8.2. Диффузия в нанокростаплических метаплах

В 1992 году Глейтер представил обзор данных по диффузии в нанокристаллических (НК) материалах [29]. Первое исследование самодиффузии в НК металлах было проведено в нанокристаллической меди ($d \sim 10$ нм), полученной методом испарения — конденсации в инертном газе с последующим прессованием под давлением. После нанесения тонкого слоя изотопа 67 Си и диффузионных отжигов при 293; 353 и 393 К с использованием метода ионного распыления были построены концентрационные профили. По мнению автора обзора [29], в эксперименте соблюдались условия режима C (по классификации [30]), когда оттоком диффузанта из границы зерна (ГЗ) можно пренебречь. Используя модель мгновенного или исчерпываемого источника, автор получил значения коэффициентов самодиффузии D_n в НК Си, которые оказались при 293 К на 40 порядков величины выше экстраполированных значений коэффициентов объемной D и на 4 — зернограничной D_{rs} диффузии в поликристаллической меди (табл. 6.1). По температурной

Таблица 6.1. Коэффициенты диффузии в нанокристаллических материалах

Материал	d, нм	Диф- фу- зант	TE I I	Метод*	D**, м²/с		SKTITEL SO	Биб-
1				5	D _n 6	D ₁₃ 7	D 8	ник о
НК Си	10 10	⁶⁷ Cu Ag				4,8·10 ⁻²⁴ 8,1·10 ⁻²⁰		

*Методы анализа: РИ — радиоизотопный анализ, МРСА — микрорентгеноспектральный анализ, ОЭС — Оже-электронная спектроскопия, РОР — Резерфордовское обратное рассеяние, ВИМС — вторичная ионная масс-спектроскопия, ЭДС — измерения электродвижущей силы.

"Коэффициенты диффузии: $D_{\rm n}$ — в нанокристаллических и наноструктурных (НС) материалах, $D_{\rm rp}$ — по границам зерен и D — в объеме крупнозернистых материалов,

Продолжение табл. 6.1.

MARCH LINES	2	3	4	5	6	7 7	8	9
HK Cu	0.00	Au	293	09C	4,7-10-22	2,6.10-26	1,6.10-34	[33]
nik cu	Section 2	Bi	293	POP	2,3-10-19	- ALL 191	8,8.10-30	[33]
HK Pd	1	Ag	393	вимс		1,3-10-21	5,8:10-25	[33]
nk ru	100	Au	393	вимс	8,1-10-19	1,5.10-20	1,3.10-29	[33]
	200	Cu	393	вимс	1,1-10-18	2001/2001	2,1.10-36	[33]
	8-11	В	393	вимс	3,0.10-24	3,7-10-22	West ox	[33]
	8-11	0	393	вимс	8,5-10-18	- SPART S	Total and the	[33]
	5	Н	293	эдс	5,1.10-12	enne an asjo (458-15-k	6,1.10-11	Mut- schele
	COUNTRIES		(COSE VI	60x 1.11	OF THE STATE	имффин И постанова	CHOCOGNE)	а.о. из [29]
HK Fe	7	В	298	вимс	3,4-10-21	THE REAL PROPERTY.	2,5.10-20	[33]
HK TiO,	20-25	Hf	920	POP	3,0-10-15	-501501	3,0-10-16	[33]
MILLER INC.	20-25	18O	920	вимс	4,0.10-12	LL samm	5,0-10-18	[33]
HK Ni	70	Au	448	POP	3,3.10-20	5,6-10-21	3,1-10-35	[34]
O CHINA	70	63Ni	293	РИ	1,14-10-20	1,4-10-26	3,4-10-54	[34]
	70	63Ni	373	РИ	1,05-10-1	Philip Publisher	1,2.10-43	[34]
	70	63Ni	423	РИ	4,0.10-18	2,7:10-20	4,3-10-35	1341
	70	63Ni	473	РИ	2,0-10-17	8,4-10-19	1,7-10-35	[34]
HK Ni	30	Cu	423	вимс	3,8-10-17	4,3.10-19	1280 H ₁ 150	[35]
HK Pd	20	59Fe	473	РИ	4,0.10-20	1,3-10-21	A THURSDAY	[36]
in particular	52	59Fe	523	РИ	1,0-10-19	1,0-10-19	THE REPORT OF THE PERSON NAMED IN	[36]
HK Fe	31	59Fe	452	РИ	2,4-10-21	1,6:10-22	- Contraction	[37]
and the	31	59Fe	472	РИ	9,4-10-21	1,3-10-21	Threes	[37]
attorde.	31	59Fe	499	1 2 1 1 1	2,9.10-20	1	Tomas	[37]
HK Pd	80-150	59Fe	371	РИ	1,0-10-21	8,0.10-25	1 to 1 to 1	[36]
DESCRIPTION OF	80-15	and the	401	РИ	3,0-10-20	1,2.10-23	N Saldine	[36]
E960-501	80-15			РИ	5,0-10-20	6,0-10-21	लाचा व	[36]
William .	80-15	100000	and the state of the	Works !	9,0-10-2	AND LABOUR TO SERVICE AND ADDRESS OF THE PARTY OF THE PAR	200	[36]
HK Fe	150	59Fe	521	в РИ	4,0.10-1	1,0-10-19	7	[36]
HK Ni	300	Cu	391	в вимо		THE PARTY OF THE P	4 Them	[35]
	300	Cu	42	з вимо		S. C. Carlotte	N ST MILE	[35]
	300	Cu	44	в вимо		The second second	med dis	[35]

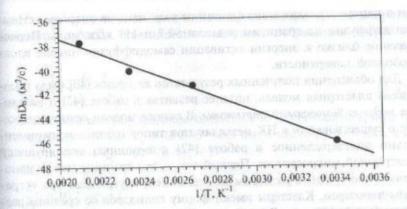
зависимости D_n было определено значение энергии активации самодиффузии $E_n=61.8$ кДж/моль. Последнее существенно меньше соответствующей величины для зернограничной ($E_{13}=102$ кДж/моль) и объемной (E=191 кДж/моль) самодиффузии в меди.

В обзоре [29] также обсуждаются особенности гетеродиффузии серебра в НК меди. Концентрационные профили серебра строили по данным рентгеновского микроспектрального анализа. Обнаружено, что ниже 343 К в НК Си энергия активации диффузии Ад $E_n=65.6$ кДж/моль. Была также исследована температурная зависимость $D_n(T)$ лиффузии серебра в нанокристаллическом палладии в интервале температур 293-453 К [29]. Полученное значение энергии активации зернограничной диффузии $E_{13}^n=42.5$ кДж/моль составляет примерно половину от энергии активации зернограничной диффузии в поликристаллическом палладии.

На основе вышеизложенного Глейтер с сотрудниками [29] предположили существование в НК материалах "аморфной" зернограничной фазы, которая в исследованных материалах составляет до половины общей массы и характеризуется отсутствием не только дальнего, но и ближнего порядка в расположении атомов. Однако этому противоречат экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что скорость диффузии примесей замещения в аморфных металлических сплавах существенно меньше соответствующей для зернограничной диффузии в поликристаллах. В то же время идея "аморфной фазы" трансформировалась недавно в новое представление о так называемом "гелеобразном" состоянии ГЗ в газоконденсированных НК материалах. Эта идея во многом базируется на результатах моделирования методами молекулярной динамики [38].

Вывод Глейтера [29] о существенно более высоких значениях истинных коэффициентов зернограничной диффузии в НК материалах был поставлен под сомнение в работе Клоцмана [40]. Он считает, что в [29] для интерпретации экспериментальных данных была принята не адекватная эксперименту модель диффузии. В частности, предположение о реализации в исследованных условиях режима С не соответствует реальности, и из ГЗ существует значительный отток изотопов ⁶⁷Си в приграничные объемы, поскольку коэффициент объемной диффузии в приграничной зоне (D) значительно отличается от соответствующего значения вдали от границы.

Позднее Бокштейном с соавторами было проведено детальное исследование самодиффузии в НК никеле [34], полученном методом кон-



Puc.6.2. Температурная зависимость D_n для самодиффузии в нанокристаллическом никеле

денсации в инертном газе с последующим прессованием под давлением 4,4 ГПа при 773 К до плотности 92 — 93%. Размер зерен в указанном материале составил около 70 нм. После нанесения ⁶³Ni образцы были отожжены при температурах 293; 373; 423 и 473 К в течение 3260; 16; 10 и 6 ч. Затем с помощью анодного растворения с образцов снимались тонкие слои и измерялась остаточная радиоактивность [40].

При Т \leq 423 К концентрация убывала по закону z^2 (z — расстояние от поверхности), что соответствовало C-режиму, а при 473 К — по закону $z^{6/5}$ (B-режим). В первом случае был рассчитан D_n , а во втором — δD_n ($\delta = 0.5$ нм, ширина границы зерна). Температурная зависимость D_n показана на рис. 6.2: $D_n = 1.2 \cdot 10^{-11} \exp(-50.7 \text{ (кДж/моль)}/RT) \text{ м²/с.}$ Значения D_n приведены также в табл. 6.2. Для сравнения приведены значения коэффициентов диффузии по границам зерен (D_{13}) для круп-

нозернистых поликристаллов, экстраполированные с высоких температур [41], и значения отношения этих коэффициентов.

Из таблицы видно, что коэффициент самодиффузии в НК никеле превышает его величину по границам зерен и отношение D_n/D_{13} падает с ростом температуры. Энергия активации диффур

Таблица 6.2. Самодиффузия в нанокристаллическом и крупнозернистом никеле

T, K	D _n . m ² /c	D_{rs} , M^2/c	$D_{\rm n}/D_{\rm rs}$
293	1,1:10-20	2,7-10-26	4,1.105
373	1,1.10-18	4,4-10-22	2,5.103
423	4,0-10-18	3,8-10-20	105
473	4,0-10-17	1,3.10-18	30,8

зии в наноматериалах в два с лишним раза меньше энергии активации диффузии по границам раздела: 50,7 и 117 кДж/моль. Первое значение близко к энергии активации самодиффузии никеля вдоль свободной поверхности.

Для объяснения полученных результатов авторами [40] была предложена кластерная модель, позднее развитая в работе [42] и названная моделью бимодальной структуры. В основе модели лежит положение о существовании в НК металлах двух типов границ, экспериментально подтвержденное в работе [42] с помощью сканирующей электронной микроскопии. Первый тип - это границы между нанозернами (со средним размером от 3 до 30 нм) внутри кластера - границы нанозерен. Кластеры имеют форму полиэдров со средним размером $L_{\rm c} \approx 3...100$ мкм. Второй тип границ — это границы между кластерами. Весь избыточный объем сосредоточен на границах второго типа, в то время как плотность вещества внугри кластера близка к теоретической (100%) (рис. 6.3 [42]).

Кажется естественным, что коэффициент диффузии по границам кластеров (Д) больше, а энергия активации диффузии меньше, чем по границам нанозерен (D_{rs}) внутри кластера. Используя модель типа модели Харта [43] и предполагая, что при низких температурах объемной диффузией можно пренебречь, напишем для эффективного коэффициента диффузии в наноматериале (D_n) :

$$D_n = \eta_c D_c + \eta_{r3} D_{r3}, \tag{6.1}$$

где η_c и η_{cs} – доли границ различного типа.

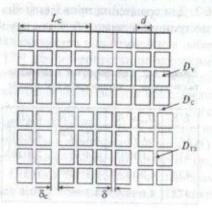


Рис. 6.3. Схема нанокристаллического материала. Квадраты соответствуют отдельным нанозернам (d » нм) с коэффициентом объемной диффузии Ду. Границы кластеров, на которых сосредоточена значительная часть свободного объема (с коэффициентом диффузии D_c и шириной δ_c), и обычиме границы нанозерен (с коэффициентом диффузии D_{cs} и шириной δ) различны; L_e — размер

Из геометрических соображений ясно, что для трехмерной модели кубических кластеров, подобной плоской схеме, изображенной на рис. 6.3,

$$\eta_{c} = \left(1 + \frac{\delta}{\delta_{c}} \cdot \frac{L_{c}}{d}\right)^{-1}.$$
(6.2)

Принимая ширину границы кластера в 10 раз больше ширины границы нанозерна т. е. $\delta_{\rm c}=10$ $\delta,$ $\delta=0,5$ нм, а также $L_{\rm c}=10$ мкм и d=10 нм, получим $\eta_c = 10^{-2}$ и $\eta_{rs} = 1$.

$$\frac{D_{\rm n}}{D_{\rm rs}} = 10^{-2} \frac{D_{\rm c}}{D_{\rm rs}} + 1. \tag{6.3}$$

Заметим, что η_c растет с увеличением δ_c/δ и d/L_c .

Из табл. 6.2 видно, что $D_n/D_{\rm F3}$ меняется от 30 до $4\cdot 10^5$ с понижением температуры. Во всяком случае $D_{\rm n}/D_{\rm rs}>>1$, следовательно, 10^{-2} $D_{\rm c}/D_{\rm rs}>>1$ и $D_{\rm c}/D_{\rm rs}>>10^7$ при 293 К и $>10^3$ при 473 К. Диффузия по границам кластеров на порядки быстрее диффузии по границам зерен обычных поликристаллов (и по границам нанозерен).

Заметим, что, интерполируя данные табл. 6.2, получим при 448 К для самодиффузии никеля $D_{m}/D_{r_{3}} \le 10^{2}$. В той же работе [41] было показано, что для гетеродиффузии Au в Ni при 448 К $S_n D_n / S_{rs} D_{rs} > 10^3$, где S_n и S_{13} — коэффициенты обогашения границ кластеров и нанозерен. С большой долей уверенности можно утверждать, что $S_p >> S_{-1}$.

Авторами [35] были измерены коэффициенты зернограничной диффузии меди в нанокристаллическом никеле. Было показано, что в процессе диффузионного отжига при 423 К роста зерен не наблюдается, и оценка верхнего значения коэффициента диффузии $D_{\rm n}$ ~ 3,8× 10^{-17} м²/с оказывается на два порядка величины выше расчетного значения для диффузии меди в крупнозернистом никеле. Кроме того, это значение практически совпадает с величиной коэффициента самодиффузии никеля, полученной в работе [34] (см. табл. 6.1).

Лариков в обзоре [44] указывает, что "...если малочисленные изолированные микропоры вряд ли могут существенно повлиять на макроскопическую диффузию, то субмикропоры (источники и стоки для вакансий) и сами вакансии играют существенную роль в ускорении диффузии в НК материалах". Возможность такого объяснения высоких коэффициентов диффузии хорошо сочетается с предложенной в [34, 42] кластерной моделью НК материалов, которая нашла подтверждение в [45] при исследовании методом высокоразрешающей электронной микроскопии образцов серебра и палладия ($d \sim 8...10$ нм), приготовленных по газоконденсационной технологии. В указанных системах в тройных стыках границ зерен наблюдали поры. Не было обнаружено присутствия аморфной или специфической "зернограничной" фазы, уширения ГЗ или искажений кристаллической решетки в приграничных областях. Подтверждение рассмотренных выше представлений о структурном состоянии (в особенности, отсутствие аморфной фазы) нанокристаллических материалов, полученных осаждением в инертном газе, получено в [46]. Методом неупругого рассеяния нейтронов на примере НК никеля показано, что до 12% атомов в этом материале обладают измененным энергетическим спектром.

Для аналогичного по структуре материала - НК Pd - была исследована тонкая структура спектров поглощения рентгеновского излучения (EXAFS-спектроскопия) [47]. Были получены функции радиального распределения атомной плотности для нано- и поликристаллического палладия, а также координационные числа и межатомные расстояния. Оказалось, что нанокристаллические образцы кристаллографически идентичны поли- и монокристаллам Рd. Не было обнаружено неупорядоченных фаз, относящихся к ГЗ и к межзеренному пространству. Снижение координационных чисел объясняется авторами работы [47] малым размером зерен и вакансионным разупорядочением кристаллической решетки НК Pd с концентрацией решеточных вакансий 2 - 3%. Это подтверждается результатами работы Вюршума с сотрудниками [37], в которой анализировались спектры времени жизни позитронов в НК Pd и, следовательно, распределение своболного объема. Было установлено, что в газоконденсированном Рd присутствуют как поры и субмикропоры, так и единичные вакансии с высокой концентрацией. В то же время, по данным [37] исследование диффузии в плотнокомпактированном (98% от теоретической плотности) НК Рd показывает, что коэффициенты зернограничной диффузии изотопов 59Fe и 103Pd не отличаются от соответствующих расчетных величин для крупнозернистых материалов (см. табл. 6.1). Такой же результат был получен в работах Танимото и др. [38, 48] при исследовании самодиффузии в НК Fe в плотнокомпактированном состоянии, в том числе полученном взрывным прессованием. По-видимому, основным фактором, который может оказать влияние на диффузионные свойства, является миграция ГЗ, наблюдавшаяся во всей серии экспериментов и не учтенная авторами.

Впервые исследование диффузии в нанокристаллических материавах, полученных интенсивной пластической деформацией, было провелено в работах Вюршума, Шефера и др. [37, 49, 50] на примере диффузии изотопов ⁵⁹ Fe в Pd. В этих экспериментах не было обнаружено значительного увеличения коэффициентов зернограничной диффузии в НК состоянии по сравнению с крупнозернистым (см. табл. 6.1). Только при наиболее низких из использованных температур испытаний (T=371 и 401 K) указанное отличие есть, но составляет не более двух порядков величины [36]. В то же время энергия активации зернограничной диффузии в НС Pd оказалась в полтора раза меньше, чем в крупнозернистом [49]. Следует отметить, что во время диффузионных отжигов наблюдалась миграция ГЗ [36]. Таким образом, возврат в структуре границ зерен в НС Pd в процессе диффузионного отжига может оказать заметное влияние на се диффузионные свойства.

Подобные результаты были получены позднее при исследовании самодиффузии в НК Fe [37, 48], где также не было обнаружено увеличения коэффициентов диффузии в НК состоянии по сравнению с крупнозернистым (см. табл. 6.1).

В работах [11, 51 — 54] изучали диффузию меди в наноструктурном никеле. Концентрацию меди в никеле на различных глубинах измеряли методом вторичной ионной масс-спектроскопии. Для сравнения в [52] использовали оригинальные данные по диффузии меди в крупновернистом никеле в диапазоне температур 773-873 К. Было обнаружено, что после отжигов при температурах ниже 573 К в крупнозернистом никеле не наблюдается меди даже на глубине 1-2 мкм. Лишь после отжигов при T=773; 823 и 873 К удается построить концентрационные профили и рассчитать коэффициенты зернограничной диффузии меди в крупнозернистом никеле. При этом учитывали [52], что в условиях отжига измеренные экспериментально при температурах 773; 823 и 873 К скорости миграции ГЗ составляют $1,5 \cdot 10^{-11}, 0,6 \cdot 10^{-10}$ и $1,9 \cdot 10^{-10}$ м/с соответственно для указанных температур.

Энергия активации зернограничной диффузии меди в крупнозернистом никеле составила 124,7 кДж/моль [52].

В предположении, что во всем рассматриваемом температурном интервале параметры аррениусовской зависимости для коэффициентов эрнограничной диффузии постоянны, были рассчитаны значения $D_{\rm f3}$

для крупнозернистого никеля при более низких температурах. С учетом того, что $\Gamma 3$ в НК никеле в интервале температур 392-448 К (по данным просвечивающей электронной микроскопии [52]) не мигрируют, коэффициенты диффузии (табл. 6.1) рассчитывали в приближении режима C. Как видно из этой таблицы, значения D_n меди в НК никеле на 4-5 порядков превышают соответствующие значения в крупнозернистом Ni.

Из температурной зависимости D_n меди в НК никеле была найдена [38] энергия активации зернограничной диффузии $E_{r3}=43,5$ кДж/моль. Это значение в два раза меньше соответствующего для зернограничной диффузии в крупнозернистом никеле, т. е., как и в обсуждавшихся выше работах [29, 34], где исследовали диффузию в нанокристаллических металлах, содержащих поры на ГЗ, энергия активации зернограничной диффузии в НК Ni близка по значению к энергии активации диффузии по свободным поверхностям, несмотря на отсутствие в нем пор [35]. Более того, энергия активации зернограничной диффузии меди в НК никеле совпадает с энергией активации зернограничной самодиффузии в нанокристаллическом никеле (46 кДж/моль) [34].

Таким образом, в нанокристаллических металлах, полученных методами газоконденсации, электроосаждения и другими, при низких температурах обнаружено значительное (на несколько порядков величины) увеличение коэффициентов диффузии и уменьшение (почти в два раза) энергии ее активации по сравнению с соответствующими значениями для крупнозернистого состояния.

В наноструктурных металлах, полученных воздействием интенсивной пластической деформации, как и в нанокристаллических, имеют место аналогичные, но термически нестабильные низкотемпературные аномалии зернограничной диффузии. Многие, шокирующе высокие, значения коэффициентов диффузии в наноматериалах связаны с неравновесным состоянием границ зерен, миграцией границ в процессе нагрева, структурной релаксацией и ростом зерен [55].

Сравнение данных, полученных при низкотемпературных исследованиях НК металлов, с экстраполированными значениями параметров диффузии по ГЗ для крупнозернистых металлов позволило сформулировать в качестве первого приближения бимодальную модель структуры наноматериалов. Согласно этой модели, наноматериал содержит границы кластеров и зерен. На первых сосредоточен весь избыточный объем, и диффузия по ним происходит много быстрее.

Эффекты обогащения границ (адсорбции) существенны для гетеродиффузии. Они, равно как и образование фаз на границах нанозерен, замедляют диффузию.

Последние по времени обзоры состояния вопроса можно найти в [55, 56].

6.3. Транспертные свейства искных каноматериалев

Наиболее ценную информацию о диффузии в наноматериалах, включая ионные соединения, получают при измерении их ионной проводимости. Обзор основных результатов, полученных в этой важной области, приведен в разделе 5.4, посвященном ионной проводимости мелкодисперсных и гетерогенных систем. Поэтому в данном разделе не будем уделять большого внимания обсуждению конкретных результатов, а ограничимся лишь обсуждением природы особенностей процессов диффузии в наносистемах, включая ионные соли. Отметим, что эта интересная область в последнее время привлекает к себе внимание большого числа исследователей. Поэтому ее обсуждению посвящен целый ряд публикаций обзорного плана [13, 26, 57, 58].

В настоящее время уже не вызывает удивления факт существенного изменения ионной подвижности в наноматериалах. Значительно более интересным представляется вопрос о том, чем обусловлена эта их особенность. На первых этапах основное внимание исследователей уделялось повышенной концентрации дефектов за счет искривления поверхности кристаллита. Однако расчеты, проведенные с использованием уравнения Томсона—Кельвина [59], показывают, что для частиц размером 10 и 1 нм энергия формирования дефектов снижается всего на 0,3 и 3 кДж/моль соответственно [13]. Это свидетельствует о том, что искривление поверхности не может заметно увеличить концентрацию дефектов. Существенно больший вклад дают высокая удельная доля поверхности в наноматериалах [16] и отмеченное выше увеличение концентрации дефектов на границе раздела зерен, которое в силу малых размеров зерен может распространяться на всю частицу [27, 57, 60].

В отличие от металлов в ионных кристаллах может образовываться как минимум два типа дефектов — катионные вакансии и междоузлия либо катионные и анионные вакансии. В объеме вещества в силу требования электронейтральности их концентрации должны быть равными (см. гл. 1). Однако на поверхности процессы формирования дефек-

тов различного типа, протекающие, например, в соответствии с реакциями [57]:

$$M_M + V_S = M_S^* + V_M^*$$
 (6.4)

$$M_S^* + V_i = M_S^* + V_S$$
 (6.5)

могут быть нескомпенсированными.

При этом концентрации дефектов различного типа вовсе не должны быть равными друг другу — компенсация заряда может происходить одновременно на поверхности двух фаз с формированием двойного электрического слоя. Согласно [61], поверхностный потенциал можно выразить через разницу изменений энергий Гиббса этих реакций (ΔG_v и ΔG_v):

$$\phi_{\rm s} = (\Delta G_{\rm v} - \Delta G_{\rm i})/2e. \tag{6.6}$$

В зависимости от соотношения этих величин на поверхности будут преобладать вакансии или междоузлия, а вблизи нее, напротив, будут концентрироваться дефекты другого вида. При этом энергия формирования дефектов будет понижаться на 2еф₈, а энергия активации проводимости — на половину этой величины [57]. Поэтому на графике зависимости логарифма ионной проводимости наноразмерных систем от обратной температуры чаще всего можно выделить две линейные ветви — высоко- и низкотемпературную. Первая из них соответствует собственной проводимости вещества, а вторая обусловлена переносом дефектов по поверхности [13].

Крайне важными в практическом плане остаются нанокомпозиты, включая ионные кристаллы и наноразмерную оксидную фазу [13, 57]. В соответствии с общими законами термодинамики при длительном отжиге обычного композита, содержащего наноразмерные частицы веществ А и В, чаще всего происходят процессы отжига дислокаций и спекания частиц, сопровождающиеся укрупнением частиц каждого из компонентов. Этот эффект объясняется действием сил поверхностного натяжения, стремящихся минимизировать поверхность. Однако для ряда систем крайне важное значение имеет энергия адгезии. Свойства каждого из компонентов и композита в целом в таких системах определяются уже не только свойствами отдельных фаз, но и вкладом энергии межфазного взаимодействия, которое тем больше, чем больше площадь границы их раздела. Так, если обозначить удельные энер-

 P_{MC} .6.4. Схема формирования частин нанокомпозита при самодиспергировании фазы A по поперхности B



гии Гиббса поверхности (приходящуюся на единицу площади поверхности) фаз A и B через γ_A и γ_B , а удельную энергию границы их раздела через γ_{AB} , то при выполнении условия

$$\gamma_{AB} > 2\gamma_A$$
 (6.7)

фаза A будет обволакивать частицы B, образуя нанокомпозит [13, 61]. Это соотношение является математическим выражением условия полного растекания пленок Гиббса—Смита. Если частицы В также являются наноразмерными, то в системе будет происходить своеобразное самодиспергирование компонента A с формированием частиц, схематически показанных на рис. 6.4. Термодинамическая стабильность таких нанокомпозитов определяется энергией адгезии, поверхностным натяжением и упругими свойствами компонента A.

Подобные явления самодиспергирования ионной фазы наблюдались Уваровым с соавторами для систем, содержащих оксид алюминия и галогениды серебра [62, 63] или нитраты щелочных металлов [64, 65]. Формирование новых поверхностных нанофаз было обнаружено Нейманом и Конышевой в системе WO₃—CaWO₄ [66]. Аналогичные эффекты твердофазного смачивания наблюдались Гликманом и Игошевым [67] в системах Zn—Hg, сплавах Ti(Al, V)Cd; Fe—Pb, Zn; Cu-Bi, а также Страумалом [68] в системах Al—Zn, Cu—W, Cu—Au, Cu— Pd, Co—Pt, Su—In и др.

Ускорение переноса вещества вдоль границ раздела фаз за счет спепифического взаимодействия последних было обнаружено и в других системах. Так, ряд интересных исследований, касающихся электропереноса полизарядных катионов на поверхности раздела пары оксидных фаз, был выполнен Нейманом с соавторами [69]. Они обнаружили, что керамика, получающаяся в ходе синтеза ряда молибдатов и вольфраматов двухвалентных металлов в электрическом поле, существенно отличается от таковой, полученной при спекании порошков оксидов. В первую очередь это проявляется в изменении адгезионных свойств границ раздела между исходным веществом и продуктом, а также в обогащении поверхности продукта диффузантом [69]. Кроме того, было установлено, что в подобных системах диффузия молибдена и вольфрама протекает быстрее по сравнению с таковой для Ca, Sr, Pb, что противоречит общепринятым моделям электропереноса. Авторы предположили, что Мо и W диффундируют в составе "многочастичных дефектных комплексов".

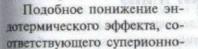
В последующие годы были проведены многочисленные исследования реакций образования вольфраматов и молибдатов в электрическом поле, осуществляемых за счет односторонней диффузии MoO₃ и WO₃. Было установлено аномально сильное влияние электрического поля на кинетику синтеза этих соединений, нефарадеевское поведение реакции и немонотоная зависимость скорости процесса от величины приложенного напряжения [66, 70]. Подобные явления были обнаружены и при взаимодействии ряда других оксидных систем [71 — 76].

Наконец, подобным же образом формируются наночастицы гидратированных оксидов переходных элементов или гетерополикислот, поверхность которых покрыта тончайшим слоем молекул воды, обеспечивающих эти соединения хорошими транспортными свойствами [77].

Вопрос о склонности тех или иных соединений к самодиспергированию при образовании такого рода композитов решается не вполне однозначно. Так, авторы [13] отмечают, что использование теории "слабых граничных слоев", согласно которой работа адгезии равна среднему геометрическому работ когезии компонентов, приводит к выводу о том, что в ряду галогенидов щелочных металлов на поверхности оксида алюминия легче всего должен диспергироваться иолид цезия. В то же время максимальное диспергирование достигается для солей лития, что подчеркивает особую важность для проявления подобных свойств поляризующей способности катиона. Действительно, именно ионы лития должны наиболее эффективно сорбироваться на поверхности оксидов поливалентных элементов, способствуя большей эффективности контакта между фазами.

Следует заметить, что формирующаяся на поверхности частиц подобных композитов нанопленка может обладать строением и свойствами, которые существенным образом отличаются от строения и свойств того же вещества в объемных образцах. Авторы [78] отмечают, что по мере увеличения доли оксида алюминия в композитах состава (1-x)AgI-xAl $_2$ O $_3$ на кривых дифференциального термического анализа постепенно исчезает тепловой эффект при 420 K, связанный с переходом иодида серебра в α -фазу. Можно было бы предположить, что на поверхности оксида соль уже находится в

фазы на рентгенограммах композитов и отсутствие эффектов плавления. На основе этого авторы [78] пришли к заключению, что на поверхности оксида соль переходит в аморфное состояние. Полученные ими зависимости мольных долей аморфной и кристаллической фаз AgI от концентрации Al₂O₃ в композитах (1-x)AgI-xAl₂O₃ привелены на рис. 6.5.



0,8 0,6 0,4 0,2 0,0 0,0 0,0 0,0 0,2 0,4 0,6 0,8 1,0

Рис. 6.5. Зависимость мольной доли поверхпостной аморфной (а) в кристаллической (б) фаз AgI от концентрации Al₂O₃ в композитах состава (1-х)AgI-хAl₂O₃ по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (экспериментальные точки) и теоретических расчетов (сплошные линии) [78]

му фазовому переходу, отмечено для целого ряда солей (Li_2SO_4 , AgBr, AgI, CsHSO_4 , RbHSO_4), формирующих нанокомпозиты вместе с оксидной фазой (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2). Кроме того, понижается температура этого перехода, а его профиль на термограмме становится менее рельефным [63, 79 — 83]. Такие изменения сопровождаются увеличением проводимости композитов и исчезновением на ее температурной зависимости эффектов, соответствующих переходу соли в высокопроводящую фазу.

Аналогично, пленка воды на поверхности ряда солей и гидратированных оксидов переходит в высокоподвижное состояние при очень низкой температуре — около 180 К [17].

Однако далеко не во всех случаях на поверхности раздела фаз образуется аморфная пленка. Так, в [84] показано, что в композитах состава (1-x)CsCl-xAl₂O₃ на межфазной границе после спекания стабилизируется высокотемпературная фаза хлорида цезия.

Объяснить эти нетривиальные явления можно на основе теории фазовых переходов второго рода типа порядок-беспорядок [85]. Согласно ей, появление дефектов в твердом теле облегчает переход соседних атомов или ионов из основных позиций в возбужденное (разупорядоченное) состояние [57]. Критическим порогом для перехода вещества в более высокополвижное состояние может оказаться дефектность на уровне не нескольких процентов. При этом в качестве новой фазы с большей разупорядоченностью ионов может выступать как более высокосимметричная (в частности, суперионная), так и аморфная фаза. Осуществление фазового перехода на границе раздела фаз генерирует его протекание и в более глубоко лежащих слоях. Таким образом, формирование высокодефектной области на поверхности раздела может оказывать существенное влияние на свойства всей нанопленки в целом. Немаловажную роль в переходе веществ в аморфное состояние может сыграть и несоразмерность их кристаллических структур, которая может приводить к существенной деформации межатомных связей веществ на границе раздела [86].

6.4. Эффекты активации некоторых процессов в наноматериалах зервограночными диффузионными потоками

Около 30 лет назад внимание исследователей стали привлекать процессы в поликристаллах, которые либо инициировались, либо ускорялись диффузией по границам зерен. Первым из таких процессов была миграция границ зерен (DIGM - Diffusion Induced Grain Boundary Migration) [87]. Особенно интенсивное ускорение диффузии проявляется в наноматериалах. Причем основной перенос происходит в тончайшей (порядка нескольких нанометров) пленке на поверхности этих частиц. При некоторых условиях (относительно низкие температуры, большеугловые границы) диффузия примесных атомов по границам зерен вызывает миграцию границ. До сих пор конкурируют несколько моделей, объясняющих движущую силу процесса [88]: энергия смещения, изменение химического потенциала диффундирующих атомов, образующих твердый раствор с большей или меньшей концентрацией (зона, обогащенная или обедненная примесью, позади движущейся границы [89]), возникновение сжимающих или растятивающих напряжений [89, 90] и т. д. Хиллерт [89] впервые показал, что химическая движущая сила, связанная с теплотой смещения (он. кстати, ввел термин ХИГМ, а ДИГМ впервые появился в работе [87], где авторы указали на роль разницы подвижностей обоих компонентов в границе зерна), оказывается большой (до 0.1 E, где E- модуль Юнга), достаточной для образования дислокаций, инициирующих скольжение. Эффект наблюдался в твердых растворах как замещения, так и

внедрения, независимо от типа отклонений от идеальности. Среди других инициируемых диффузией эффектов были описаны рекристаллизация, впервые наблюдавшаяся в керамиках [91, 92], зернограничное проскальзывание вследствие образования дислокаций [93], миграция жилких пленок по ГЗ [94]. Скорость миграции жидких пленок зависит от концентрации в них примеси. В работе [95] показано, что расплавленные Ni-Fe пленки, образующиеся при жидкофазном спекании между сферическими частицами W или W-Ni зернами, движутся при 1820 К, и скорость движения возрастает по мере добавления Fe. Авторы связывают этот эффект с увеличением энергии когерентных напряжений в тонком диффузионном слое на поверхности W или W-Ni зерен. Активация зернограничного проскальзывания в определенных условиях может приводить к значительному уменьшению сопротивления ползучести [33, 35], реализации сверхпластичного состояния [96] и часто сопровождается образованием трещин на поверхности и по границам зерен [93]. Например, скорость ползучести молибдена (размер зерна 15 - 30 мкм), активированной диффузией никеля с поверхности по границам зерен, увеличивается в 100 раз, деформация до разрушения (пластичность) - в 10 и более раз [96], а плотность поверхностных трещин - примерно на 20% [97].

Физической причиной названных выше эффектов, независимо от их происхождения, по-видимому, являются когерентные напряжения, возникающие в приграничной зоне, а причинами, их порождающими, могут быть либо так называемый осмотический эффект [98, 99], либо несоответствие атомных размеров матрицы и лиффундирующей примеси (misfit) [100].

Развитие процессов зернограничного проскальзывания и трещинообразования существенно зависит от размера зерна, типа и структуры границ зерен [101]. Так, специальные границы, имеющие низкую энергию, более устойчивы к межзеренному разрушению по сравнению с большеугловыми границами общего типа. Скорость зернограничного проскальзывания по специальным границам при одинаковых напряжениях значительно ниже, чем по границам зерен общего типа, и растет с уменьшением размера зерна, т. е. при переходе от крупно- и мелкозернистых поликристаллов к наноструктурным материалам. Увеличение протяженности границ зерен и скорости их диффузионной проницаемости приводит к резкому ускорению ползучести при наличии диффузионных потоков атомов с поверхности по границам зерен

и сдвигу максимума эффекта в сторону низких температур. Для наноструктурных материалов, полученных воздействием интенсивной пластической деформации, эффект ускорения ползучести при диффузии по границам зерен может проявляться уже при температурах около 0.2 - 0.3 $T_{\rm ma}$ (398 - 473 K для Cu и Ni), т. е. при температурах значительно ниже, чем для крупнозернистых никеля (773 - 923 К) [102,103] и меди (573 - 673 К) [103]. Экспериментальное значение энергии активации ползучести близко к соответствующему значению энергии активации диффузии по свободной поверхности.

Библиографический список

- 1. Feynman R. P. // Engineering and Science. 1960. V. 23. P. 22.
- 2. Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 419.
 - 3. Esaki L., Tsu R. // IBM J. Res. Dev. 1970. V. 14. P. 61.
- 4. Falikov L. M., Pierce D. T., Bader S. B. e. a. // J. Mater. Res. 1990. V. 5, P. 1299.
- 5. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под. ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливисатоса: Пер. в англ. - М.: Мир. 2002, 292 с.
- 6. Tretyakov Yu. D., Oleynikov N. N., Shlyakhtin O. A. Cryochemical tecnology of advanced materials. - London., Weinhein, N. Y., Tokyo, Melbourne, Madras: Chapman & Hall, 323 p.
- 7. Gleiter H. Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures / Hansen N., Horsewell A., Leffers T., Lilholt H. Denmark: Riso. Nat. Lab., Ruskilde. 1981, P. 15.
- 8. Siegel R. W., Hahn H. Current Trends in the Physics of Materials / M. Yussouff. – Singapore: World Scientific, 1987, 403 p.
- 9. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. // J. Mater. Res. 1993. V. 8. P. 2054.
- 10. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. - М.: Логос.
- 11. Колобов Ю. Р., Валиев Р. З., Грабовецкая Г. П. и др. Диффузия по границам зерен и свойства наноструктурных материалов. - Наука: Новосибирск. 2001. 232 с.
- 12. Гамарник М. Я. // Физ. тв. тела. 1988. Т. 30. С. 1399.
- Уваров Н. Ф., Болдырев В. В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 307.

- 14. Gleiter H. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. P. 1.
- 15. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. -М.: Физматлит. 2000. 224 с.
- 16. Michikami O., Asahi M., Asano H. // Jap. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. P. L298.
- 17. Ярославцев А. Б., Миракьян А. Л., Чуваев В. Ф., Соколова Л. Н. // Ж. неорган. химии. 1997. Т. 42. С. 900.
- 18. Горбунов Г. З., Какуткина Н. А., Куценогий К. П., Мороз Э. М. // Кристаллография. 1979. Т. 24. С. 334.
- 19. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. - М.: Атомиздат. 1977.
- 20. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. - М.: Атомиздат. 1979.
- 21. Хайрутдинов Р. Ф. // Успехи химии, 1998. Т. 67. С. 125.
- 22. Berces A., Hacket P. A., Lian L., Mitchell S. A., Rayner D. M. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 5476.
- 23. Сергеев Г. Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2003.
- 24. Весенин Ю. И. Вторичная структура кристаллов. Новосибирск: Препринт. 1994. 31с. 2001 2001 2001 2001 2001 2001 2001
- 25. Весенин Ю. И. Вторичная структура кристаллов. П. Атомная диффузия в кристалле и твердые растворы замещения. - Новосибирск: Препринт. 1995. 44 с.
- 26. Ярославцев А. Б., Котов В. Ю. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2000. C. 5150 new Daniel Leaveston Lacobta Star for applications 4015 or alternatives
- 27. Maier J., Prill S., Reichert B. // Solid State Ionics. 1988. V. 28-30. P. 28.
- 28. Стенина И. А., Журавлев Н. А., Ребров А. И., Ярославиев А. Б. // Ж. неорган. химии. 2003. Т. 48. С. 37.
- 29. Gleiter H. // Physica status solidi. 1992. B.172. P. 41.
- 30. Kaur I., Mishin Yu., Gust W. Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion. 3d. - John Wiley & Sons Ltd. 1995. 512 p.
- 31. Horvath J., Birringer R., Gleiter H. // Sol. State Comm. 1987. V. 62. P. 319: T. 2004 Economistres in the LHO M. Dominated . O manages
- 32. Schumaher S., Birringer R., Straub S., Gleiter H. // Acta Met. 1989. V. 37. P. 2485. The Wall V. POVI administration in construction of the
- 33. Hofler H. J., Averback R. S., Hahn H., Gleiter H. // J. Appl. Phus. 1993. V. 74. P. 3832.
- 34. Bokstein B. S., Brose H. D., Trusov L. I., Khvostantseva T. P. Nanostructured materials. // Proceedings of the second international

- conference on nanostructured materials. Germany: Stutgart university.

 1995. V. 6. P. 873.
- 35. Kolobov Yu. R., Divinski S. V., Hisker F., Kang Y.-S. e. a. // Zt. fur Metallkunde. 2002. V. 93. PP. 256; 265.
- Yu.R., Grabovetskaya G. P., Ivanov M. B., Zhilyaev A. P., Valiev R. Z. Grain boundary diffusion characteristics of nanostructured nickel. // Scripta Materialia. 2001. V. 44. P. 873.
- 37. Wurschum R., Reimann K., Grub S., Kubler A., Scharwaechter P., Frank W., Kruse O., Carstanjen H. D., Schaefer H.-E. // Phil. Mag. 1997. B. 76. P. 407.
- 38. Tanimoto H., Pasquini L., Prummer R., Kronmuller H., Schaefer H. E. // Scripta Materialia. 2000. V. 42. P. 961.
 - 39. Keblinski P., Wolf D., Phillpot S. R., Gleiter H. // Scripta Materialia. 1999. V. 41. P. 631.
 - 40. Клоцман С. М. // ФММ. 1993. Т. 76. С. 5
 - 41. Бокштейн Б. С., Брезе Г. Д., Куркин П. В., Трусов Л. И. // Изв. Высшей школы. Чер. мет. 1994. № 1. С. 49.
- 42. Divinski S.V., Hisker F., Kang Y.-S., Lee J.-S., Herzig Chr. // Zt. für Metkunde. 2002. V. 93, P. 256.
- 43. Hart E. W. // Acta Met. 1957. V. 5. P. 597.
- Лариков Л. Н. // Металлофизика и новейшие технологии.
 № 17. С. 3.
- 45. Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T., Suenaga K. Nanostructured materials // Proceedings of the second international conference on nanostructured materials. Germany: Stutgart University. 1995. V. 6. P. 115.
 - 46. Trampenau J., Bauszus K., Petry W., Herr U. Nanostructured materials. // Proceedings of the second international conference on nanostructured materials. Stutgare University, Germany. 1995. V. 6. P. 551.
- 47. Бабанов Ю. А., Благина Л. А., Головщикова И. В., Хауболд Т., Боскерини Ф., Мобилио С. // Физ. мет. и металловед. 1997. Т. 83. С. 167. 48. Tanimoto H., Farber P., Wurschum R., Valiev R. Z., Schaefer H.-E. // Nanostructured Materials. 1999. V. 12. P. 681.
- Wurschum R., Kubler A., Gruss S., Scharwaechter P., Frank W., Valiev R. Z., Mulyukov R. R., Schaefer H. E. // Annales de Chimie. 1996. V. 21. P. 471.
- 50. Schaefer H.-E., Wurschum R., Gessmann T., Stockl G.,

- Scharwaechter P., Frank W., Valiev R. Z., Fecht H. J., Moelle C. Nanostructured materials. // Proceedings of the second international conference on nanostructured materials. Germany: Stutgart University. V. 6. P. 869.
- Kolobov Yu. R., Grabovetskaya G. P., Ratochka I. V., Kabanova E. V., Naidenkin E. V., Lowe T. C. // Annales de Chimie. 1996. V. 21. 1996.
 P. 483.
- 52. Грабовецкая Г. П., Раточка И. В., Колобов Ю. Р., Пучкарева Л. Н. // Физ. мет. и металловед. 1997. Т. 83. С. 112.
- 53. Колобов Ю. Р., Грабовецкая Г. П., Раточка И. В., Иванов К. В. // Изв. вузов. Физика. 1998. № 3. С. 77.
- 54. Kolobov Yu. R., Grabovetskaya G. P., Ivanov M. B., Valiev R. Z., Lowe T. C. Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation. / Ed. T.C. Lowe, R.Z. Valiev: NATO Science Series. V. 80. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2000. P. 261.
- Wurschum R., Herth S., Brossman U. // Adv. Eng. Mat's. 2003.
 V. 5. 365.
- 56. Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications / Ed. C.C. Koch. Norwish, N. Y.: Noyes Publ. 2002.
- 57. Yaroslavtsev A. B. // Rus. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. P. 249.
- 58. Schooman J. // Solid State Ionics. 2003. V. 157. P. 319.
- Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука. 1984.
- 60. Maier J. // Solid State Ionics. 2003. V. 157. P. 327.
- 61. Лифици И. М., Косевич А. М., Гегузин Я. Е. Поверхностная диффузия и растекание. / Под. ред. Я.Е. Гегузина М.: Наука. 1969. 243 с.
- 62. Уваров Н. Ф., Пономарева В. Г. // Доклады РАН. 1996, Т. 351. С. 358.
- 63. Uvarov N. F., Hairetdinov E. F., Bokhonov B. B., Bratel N. B. // Solid State Ionics. 1996. V. 86/88. P. 573.
- 64. Uvarov N. F., Hairetdinov E. F., Skobelev I. V. // Solid State Ionics. 1996. V. 86/88. P. 577.
- 65. Uvarov N. F., Skobelev I. V., Bokhonov B. B., Hairetdinov E. F. // J. Mat. er. Synth. Proc. 1996. V. 4. P. 391.
- 66. Neiman A., Konisheva E. // Solid State Ionics, 1998. V. 110. P. 121 129.
- 67. Гликман Е. Э., Игошев В. И. Кинетика и механизм жидкометаллического охрупчивания поликристаллических материалов: Препринт ИПТМ АН СССР. М. 1991. 50 с.
- 68. Страумал Б. Б. Фазовые переходы на границах зерен. М.: На-

- ука. 2003. 327 с.
- 69. Нейман А. Я., Гусева А. Ф. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. С. 211.
 - 70. Конышева Е. Ю., Нейман А. Я. // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 272.
- 71. Нейман А. Я., Кирпищикова Т. А. // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 511.
- 72. Neiman A. Solid State Ionics. 1996. V. 83. P. 263.
 - 73. Нейман А. Я., Анимица И. Е., Городецкая И. Э. // Ж. физ. химин. 1996. Т. 70. С. 242.
 - 74. Белкова Т. Б., Костиков Ю. П., Нейман А. Я. // Ж. неорган. химии. 1999. Т. 44. С. 202.
 - 75. Neiman A., Utiumov V. // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 49.
- 76. Нейман А. Я., Дириле О., Утюмов В. Ю. // Неорган. материалы. 2000. V. 36. С. 39.
- 77. Yaroslavtsev A. B. // Defect and Diffusion Forum. 2003. V. 216-217. P. 133.
 - 78. Uvarov N. F., Vanek P., Savinov M., Zelezny Yu.I., Petzelt J. // Solid State Ionics. 2000. V. 127. P. 253.
 - 79. Uvarov N. F., Bokhonov B. B., Isupov V. P., Hairetdinov E. F. // Solid State Ionics. 1994. V. 74. P. 15.
 - 80. Ponomareva V. G., Uvarov N. F., Lavrova G. V., Hairetdinov E. F. // Solid State Ionics. 1996. V. 90. P. 161.
 - 81. Ponomareva V. G., Lavrova G. V., Simonova L. G. // Solid State Ionics. 1999. V. 118. P. 317.
 - 82. Ponomareva V. G., Lavrova G. V., Simonova L. G. // Solid State Ionics. 1999, V. 119. P. 295.
- Ponomareva V. G., Lavrova G. V. // Solid State Ionics. 1997. V. 106.
 P. 137.
 - 84. Uvarov N. F., Brezhneva E. F., Hairetdinov E. F. // Solid State Ionics. 2000. V. 136-138. P. 1273.
- Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука.
 1978. С. 686.
 - 86. Иевлев В. М., Бугаков А. В., Трофимов В. И. Рост и субструктура конденсированных пленок. Воронеж: Изд-во ВГТУ. 2000.
- 87. Balluffi R. W., Cahn J. W. // Acta Met. 1981. V. 29. P. 493.
 - 88. Balluffi R. W. // Met. Trans. A. 1982. V. 13. № 12. P. 2069.
- 89. Hillert M., Purdy J. R. // Acta Met. 1978. V. 26. № 2. P. 333.

- 90. Shewmon P. J. // Acta Met. 1981. V. 29. P. 1567.
- 91. Shewmon P. J., Zong Sen Yu. // Met. Trans. A. 1983. V. 14. P. 1579.
- 92. Parthasaraty T. A., Shewmon P. J. // Ser. Met. 1983. V. 17. P. 943.
- 93. Колобов Ю. Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск: Наука. 1998. 184 с.
- 94. Song Y. -D., Ahn S. -T., Yoon D. N. // Acta Met. 1985. V. 33. P. 1907.
- 95. Yoon D. N., Huppmann W. J. // Acta Met. 1979. V. 27. P. 973.
- 96. Kolobov Yu. R., Ratochka I. V. // J. Mat. Sci. and Tech. 1995. V. 11. P. 38.
- 97. Грабовецкая Г. П., Колобов Ю. Р., Зверев И. К. // Изв. вузов. Физика. 1992. № 7. С. 16.
- 98. Бокштейн Б. С., Воробьев Е. М., Клингер Л. М. и др. // ЖФК. 1973. Т. 45. С. 145.
- 99. Бокштейн Б. С., Швиндлерман Л. С. // Физ. тв. тела. 1974. Т. 16. С. 2381.
- 100. Rabkin E., Gust W., Fournelle R. A. // Interface Sci. 1998. V. 6. P. 105.
- 101. Кайбышев О. А., Валиев Р. З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия. 1987. 214 с.
- 102. Грабовецкая Г. П., Раточка И. В., Кабанова Е. В. и др. // Изв. вузов. Физика. 1994. № 12. С. 83.
- 103. Kolobov Yu. R., Grabovetskaya G. P., Ivanov K. V., Ivanov M. B. // Interface Sci. 2002. V. 10. P. 31.

Inasa 7

ПЕРЕНОС В МЕМБРАННЫХ И МОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Ионный обмен имеет огромную важность для ряда природных и производственных процессов, в агрохимии. Еще до того, как было доказано существование ионов как таковых, обнаружили, что при обработке образцов почвы растворами солей аммония происходит обратимое выделение солей кальция [1, 2]. Было установлено, что такие свойства почв определяются наличием в них ряда глинистых минералов. Гораздо позже были синтезированы первые синтетические ионообменные материалы (алюмосиликаты натрия), успешно применявшиеся для понижения жесткости воды [3]. Аморфные и кристаллические вещества такого типа, названные цеолитами, в течение длительного времени являлись основными объектами для проведения ионообменных процессов. Существенным их недостатком оказалась низкая стабильность при работе в сильно кислых и щелочных растворах. Это побудило химиков искать новые материалы с подобными свойствами. Ими явились синтетические ионообменники на полимерной матрице - ионообменные смолы [4].

На основе полимерных и неорганических ионитов были созданы и многочисленные материалы нового поколения — мембранные. В настоящее время ионообменные и мембранные материалы широко применяются для осуществления многих технологических процессов. К таковым относятся разделение и очистка жидкостей с помощью мембранных или ионообменных процессов [5 — 9], работа топливных элементов [10], каталитические реакции [8], многочисленные твердофазные [11 — 13], сорбщионные [8, 14] и многие другие процессы.

7.1. Строение изнообменных и мембранных материалов

Неорганические мембранные и ионообменные материалы отличаются высокой степенью упорядоченности, типичной для всех кристаллических твердых тел. В ходе замещения одного типа ионов на другой основной каркае решетки, как правило, сохраняется. Таким образом, в структуре ионитов с жестким трехмерным каркасом уже заложен основной мотив координационных полиэдров, геометрия которых оказывается более предпочтительной для определенного типа ионов. Подробное описание неорганических ионообменных материалов можно найти в [6, 15, 16]. Остановимся в первую очередь на строении некоторых наиболее распространенных неорганических ионитов. Для системного изложения материала их удобно разделить на наноматериалы, материалы со слоистой и с трехмерной структурой.

Развитая поверхность наночастиц (см. раздел 6) содержит множество нескомпенсированных связей, которые могут стабилизироваться сорбщией различного рода ионов и молекул [16]. Слабость связи последних с ядром приводит к возможности обратимой диссоциации и позволяет им перемещаться по поверхности частиц [16]. В сочетании с высоким коэффициентом диффузии по поверхности это обеспечивает прекрасные транспортные свойства подобных материалов [17 — 19].

В качестве типичного примера можно рассматривать гидратированные оксиды поливалентных элементов. Ионный транспорт в них протекает преимущественно в межзеренном пространстве, содержащем молекулы воды (рис. 7.1). Для этих соединений характерна сравнительно невысокая ионообменная емкость, которая может меняться на несколько порядков при нагревании или длительном хранении в результате протекания процессов старения, приводящих к резкому уменьшению доли ОН-групп на поверхности. Особенности строения

аморфных гидратированных оксидов определяют неоднородность формирующихся ОНгруппами связей и, как следствие, их способность диссоциировать по кислотному или основному механизму с заметно различающимися константами диссоциации. Поэтому обменная емкость гидра-

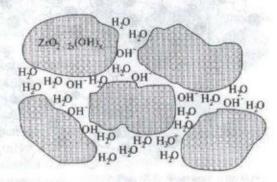


Рис. 7.1. Схема строения гидратированного оксида цирконня

тированных оксидов, реализуемая при контакте с водным раствором, существенно зависит от концентрации в нем ионов водорода [15, 20]. Кроме того, при повышении рН раствора такие материалы могут менять свои свойства от анионо- к катионообменным. Соотношение катионо- и анионообменных свойств у гидратированных оксидов в первую очередь определяется электроотрицательностью структурообразующего катиона. Так, двойные гидроксиды двух- и трехвалентных элементов [21, 22] и гидроксид иттрия [23] являются анионитами. Гидратированные оксиды циркония и олова в зависимости от условий проявляют как катионо-, так и анионообменные свойства [15], а гидратированный оксид сурьмы (V) может участвовать только в катионном обмене [24].

Сходным образом построены и обладающие катионообменными свойствами мелкодисперсные осадки вольфрамофосфатов ряда одновалентных металлов [25]. По данным ЯМР, одновалентные катионы, ло-кализованные на поверхности частиц, находятся при комнатной температуре в высокоподвижном состоянии [25, 26]. Именно эти ионы могут легко замещаться при контакте с водными растворами солей.

Преимуществом слоистых соединений, обеспечивающим их широкое представительство в ряду ионитов, является высокая концентрация доступных сорбционных центров или ионообменных групп. Среди неорганических ионообменных материалов этого класса наиболее

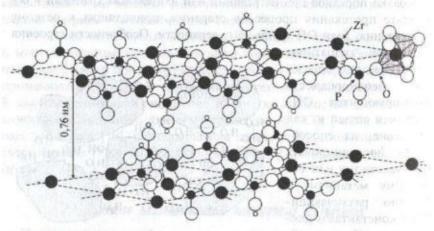


Рис. 7.2. Строение кислого фосфата циркония ($Zr(HPO_4)_2$ ' nH_2O). Положение молекул воды не приводится

широко представлены фосфаты и арсенаты поливалентных элементов (MH₂(PO₄)₂•nH₂O), строение типичного представителя которых кислого фосфата циркония - приведено на рис. 7.2 [27]. Высокое межслоевое расстояние (0,7 - 0,8 нм) дает возможность катионам с низким радиусом сравнительно легко перемещаться в направлении, параллельном ориентации слоев [28, 29]. Обменная емкость подобных соединений определяется числом таких катионов и чаще всего существенно превышает подобную характеристику для глобулярных гидратов. Типичная величина ионообменной емкости для кислых фосфатов четырехвалентных элементов (MIV(HPO4)2·nH2O), например, составляет 4 - 8 мг-экв/г [30 - 35]. В связи со структурной неэквивалентностью атомов водорода в них и стерической затрудненностью размещения второго объемного катиона в межслоевом пространстве процесс обмена в кислых фосфатах четырехвалентных элементов чаще всего протекает в две стадии. Обмен в таких системах часто осуществляется посредством перемещения границы раздела фаз, состав каждой из которых в ходе обмена меняется сравнительно слабо [16, 36]. Кислый фосфат тантала (HTa(PO₄)2·2H2O) характеризуется несколько меньшей емкостью [37], но существенно более высокой катионной подвижностью за счет меньшей электронной плотности на атомах кислорода функциональных ОН-групп [38, 39].

Другим примером слоистых соединений, проявляющих ионообменные свойства, являются гидратированные оксифосфаты пяти- и шестивалентных элементов состава $H_x BO_2 PO_4 \cdot nH_2 O$ (где B = V, Nb, Mo, U).

Соединения ниобия и ванадия содержат две гидроксильные группы [40], локализованные в вершинах октаэдров ВО₆, обращенных в межслоевое пространство (рис. 7.3). Однако только один из протонов этих групп может замещаться на катион при взаимодействии со щелочами [41 — 44]. Подобным образом протекают обменные процессы и в уранилфосфате (HUO₂PO₄*nH₂O) [45, 46]. Не менее важной является способность этих веществ к интеркаляции катионов щелочных металлов

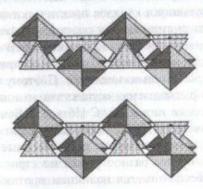


Рис. 7.3. Фрагмент структуры VOPO₄·2H₂O

или водорода, сопровождающейся восстановлением части поливалентных катионов и образованием соединений переменного состава M_x VOPO₄·nH₂O [47 - 49]. Последние обладают ионообменными свойствами [50 - 52] и заметной электропроводностью, что немаловажно для протекания ряда транспортных процессов.

К слоистым ионитам относится и огромный класс глинистых материалов, образованных блоками, близкими по составу к $\mathrm{Si}_8\mathrm{Al}_4\mathrm{O}_{24}^{4-}$. Электронейтральность соединения обеспечивается вхождением в межслоевое пространство катионов щелочных или щелочноземельных металлов или протонов. Ионообменная емкость таких материалов определяется числом подвижных ионов, локализованных в межслоевом пространстве, и может достигать 1,5 мг-экв/г. Для водородной формы материалов с составом, близким к идеальному, ионообменная емкость по катионам и анионам примерно одинакова [6, 53 — 55]. Обменные процессы в слоистых соединениях, как правило, сопряжены со значительным изменением межслоевого расстояния вследствие различия радиусов обменивающихся катионов и изменения степени гидратации [37].

Важное значение имеют β -глиноземы состава $M_{1+x} A I_{11} O_{17+x/2}$ (где М⁺ — ион водорода, аммония, шелочного или одновалентного металла (см. рис. 5.16)). Они также характеризуются слоистой структурой, однако в отличие от предыдущих материалов четырехслойные блоки состава (АІ11О16), с плотноупакованными атомами кислорода связаны друг с другом атомами кислорода пятого слоя, которых вчетверо меньше, чем в каждом из предыдущих (см. рис. 5.17). Поэтому расстояние между блоками может меняться сравнительно мало и размер формирующихся каналов практически фиксирован. Эти соединения можно рассматривать как переходную форму от слоистых ионитов к материалам с трехмерной структурой. В связи со стерическими препятствиями катионный обмен в них при обычных температурах протекает сравнительно медленно. Поэтому наиболее часто обменные процессы в β-глиноземах осуществляют в нитратных расплавах при температурах не ниже 300 °C [56 - 65]. Близкие к слоистым ионитам свойства имеют и волокнистые материалы [66, 67].

Неорганические ионообменные материалы с трехмерным каркасом наиболее разнообразны по строению. Возможность переноса в них обеспечивается наличием протяженных непрерывных каналов. Поскольку ионный перенос может протекать только за счет перемещения дефектов — вакансий или ионов, расположенных в междоузлиях, часть

позиций, присуших данному сорту ионов, должна быть вакантна [10]. Примером таких веществ являются сложные фосфаты и силикаты состава $A_xB_2(YO_4)_3$, где A — одно, а B — трех— или четырехвалентный катион; Y = P или Si со структурой типа HACUKOH. Материалы такого типа, содержащие натрий, характеризуются высокой катионной подвижностью [68]. Высокая катионная подвижность была обнаружена и для других соединений того же строения, содержащих протоны, аммоний, литий и ряд других катионов, см., например [69, 70]. Трехмерная кристаллическая решетка соединений структурного типа HACUKOH (см. рис. 5.17) образована октаэдрами BO_6 и тетраэдрами PO_4 , сочлененными таким образом, что в структуре формируются объемные каналы, простирающиеся вдоль кристаллографической оси c [71]. Именно в них и локализованы все атомы типа A. Наиболее часто катионный обмен в соединениях со структурой HACUKOH осуществляют путем обработки исходной фазы расплавами солей [72-74].

К соединениям с трехмерным каркасом относятся и широко используемые в качестве сорбщионных материалов и катализаторов цеолиты [54, 75 – 81], ряд сложных оксидов и многие другие неорганические материалы, описание многих из которых можно найти в обзорах [6, 15, 16]. Следует упомянуть, что ежегодно синтезируется и исследуется множество новых неорганических ионитов [82 – 88], которые, возможно, не менее перспективны, чем описанные более подробно. Предпосылкой для развития исследований в этом направлении служит высокая селективность и стабильность неорганических ионообменных материалов [6, 54, 89 – 91].

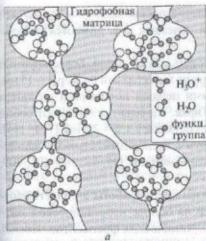
Сопоставляя ионные проводники, описанные в гл. 5, с приведенным выше очень кратким перечнем неорганических ионитов, можно заметить, что многие из этих соединений используются в обоих ипостасях. Это объективная закономерность, на которую обращали внимание ряд авторов, в частности автор [92]. Действительно, в обоих случаях ключевым фактором является высокая катионная подвижность в структурах этих соединений. Различие состоит лишь в том, что для наличия ионной проводимости достаточно подвижности одного типа катионов, а для проявления ионного обмена необходима заметная подвижность как минимум двух типов катионов.

Ионообменные и мембранные материалы на органической основе в настоящее время используются значительно чаще по сравнению с неорганическими аналогами. Они построены на основе гибких полимерных цепей, содержащих функциональные группы (-COOH, -SO₃H, -NH₃OH и т. д.), способные замещать протоны или ОН-группы на катионы или анионы, находящиеся в растворе. Главным отличием их строения от строения неорганических аналогов, пожалуй, является неоднородность [5, 89, 93 — 95]. За последние 50 лет было проведено значительное количество исследований, в которых с помощью различных методов (электронной и электронно-растровой микроскопии [94], малоуглового рентгеновского рассеивания [95, 96, 97], эффекта Мессбауэра [95, 98], ЯМР [99, 100] и др. [95, 101 — 105], порометрии [106], дифференциальной сканирующей калориметрии [107] и др. [5, 107 — 110]) зафиксировано наличие пор и каналов в структуре полимерной матрицы. Неоднородность оказывает существенное влияние на механизм переноса и многие физико-химические свойства органических ионообменников и мембранных систем.

В процессе синтеза полимерных ионитов вначале образуются мелкие зародыши с большим числом поперечных связей, которые затем срастаются, образуя "островную" структуру [93] с переплетением полимерных цепей [94]. В результате в полимере образуется большое число разнообразных по природе и по размерам дефектов, придающих ему структуру с различными уровнями гетерогенности: от микронеоднородностей на уровне отдельных скоплений функциональных групп и молекул до макронеоднородностей: макропор, агрегатов частиц с размерами более 100 нм.

В результате диполь-дипольного взаимодействия ионные пары, содержащие, например, кислотный остаток и подвижный катион, объединяются в так называемые мультиплеты [111], не содержащие полимерных включений. Однако из-за стерических препятствий число ионных пар в мультиплете невелико. Было показано [112], что процесс их агрегации является энергетически выгодным, если концентрация ионогенных групп сравнительно велика, а полимерный каркас достаточно эластичен.

Гидратация полимерных ионитов при контакте с водными растворами приводит к их существенной структурной перестройке. Гидратация гидрофильных участков полимерной матрицы, содержащих ионные пары и мультиплеты, вызывает их набухание и деформацию всей матрицы ионита. При этом происходит выделение отдельных кластеров, содержащих преимущественно гидрофильные или гидрофобные фрагменты (рис. 7.4). Их формирование облегчается повышением



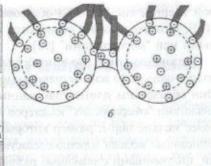


Рис. 7.4. Схема строения полимерной катионообменной мембраны в водородной форме (а) и ее фрагмента из двух кластеров в калиевой форме (б)

подвижности полимерных цепей при гидратации и формированием системы водородных связей. В научной литературе, посвященной мембранным системам, эти малые образования часто называют "фазами". Несмотря на то что этот термин является не вполне строгим, его обычно привлекают для обсуждения особенностей структуры и свойств мембран на полимерной основе [5, 89]. Первая "гидрофобная фаза" формируется из скопления гидрофобных полимерных цепей. Вторая гидрофильная "гелевая фаза" представляет собой систему микропор, образованную близко расположенными друг к другу функциональными группами, подвижными ионами и молекулами воды. В качестве третьей "фазы" можно рассматривать раствор, который при набухании мембран заполняет их пустоты, мезо- и макропоры [89].

Гирке [96, 113] предположил, что кластер имеет сферическую или близкую к ней форму. Расположенные по его периферии функциональные группы обеспечивают минимизацию поверхностной энергии и контакт гидрофобных полимерных цепей с водой. Заряд функциональных групп нейтрализуют подвижные ионы (противоионы), имеющие противоположный заряд и образующие вместе с ними двойной электрический слой (рис. 7.4). Внутренний объем кластера заполнен водным раствором. Один кластер, как правило, содержит несколько десятков пар ионов [89, 113]. Аналогичным образом построены и каналы, соединяющие соседние кластеры (рис. 7.4.). Поскольку изменение свобод-

ной энергии системы при образовании каналов мало (≈ -10 Дж/см³) [113], они непрерывно образуются и исчезают, т. е. являются лабильными или "мерцающими" [95].

Можно отметить, что в мембранах есть два вида пор. Более крупные из них чаще всего асимметричны и имеют характерный размер 3—15 нм. Они образованы плотноупакованными цепями полимера и являются аналогами "сферических" кластеров Гирке. Каналы представляют собой более мелкие поры, размер которых составляет 1,5—2,5 нм [114, 115]. Описанные модели хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными с помощью различных методов [95, 98, 100, 106, 109, 110].

В последние годы интенсивно развиваются работы в области синтеза и изучения смешанных ионитов на основе неорганической матрицы и химически связанных с ней органических фрагментов. Последние могут содержать функциональные группы или связывать отдельные неорганические слои и таким образом определять объем межслоевого пространства. В качестве базовой структуры при этом часто используются кислые фосфаты четырехвалентных элементов [6]. На их основе получено значительное число катионо- [116 — 119] и анионообменных материалов [120] со специфическим комплексом свойств. Ведутся работы и по созданию подобных материалов на базе других классов соединений [121].

Необходимо отметить сравнительно новый класс композиционных материалов на полимерной основе с гетерогенными неорганическими присалками [89]. В качестве полимерной составляющей в них используются активные ионообменные мембраны, способные сорбировать как катионы [122 - 124], так и анионы [125]. Перечень неорганических присадок весьма разнообразен. Это и гидратированные оксиды поливалентных элементов (алюминий, титан, кремний, сурьма) [122, 126, 127], гетерополикислоты [123, 128, 129] и ряд солей и кислот [124]. Характерный размер внедренных частиц может составлять от единиц до сотен нанометров [128]. Наиболее вероятно, что в большинстве случаев они формируют отдельные островки в мембране. Так, в [130] методом малоуглового рассеяния показано, что среднее расстояние между ними в системе НАФИОН/SiO, составляет около 5 нм. В качестве преимуществ композиционных мембран часто можно отметить улучшение механических свойств, селективности и увеличение для ряда систем ионной подвижности. Для некоторых подобных композиционных материалов ионная проводимость достигает $10^{-3} - 0.2$ См/см [122, 125, 131].

7.2. Всобенности процессов нереноса в ионообменных и мембранных материалах

Для описания процессов диффузии в ионообменных и мембранных материалах, как правило, пользуются теми же общими подходами, которые приводились ранее для других диффузионных явлений. В то же время для них можно отметить целый ряд отличий, обусловленных меньшей жесткостью структуры мембран и особенностями строения, описанными выше. В литературе, посвященной механизму переноса в мембранах на полимерной основе, отмечается, что наиболее вероятным для них является перенос ионов по вакансионному, эстафетному и сольватационному механизмам [89, 132, 133]. Вакансионный механизм предполагает миграцию ионов в сильнодиссоциированных ионитах от одной функциональной группы к другой, когда часть из них оказывается не связанной с подвижными ионами. Так называемый сольватационный механизм идентичен переносу по междоузлиям в ионных кристаллах. Особенность его состоит в том, что ион переносится в несколько другом - сольватном окружении (в растворе, располагающемся в порах и в каналах), в котором его состояние существенным образом отличается от состояния ионов, связанных с функциональными группировками. Скачкообразный характер перемешения по этому механизму и соответственно наличие активационного барьера связаны с прыжком подвижного иона из одного сольватного окружения в другое. Этот процесс очень сходен с переносом ионов в обычных растворах, где торможение их переноса определяется взаимодействием с "ионной шубой". Наконец, эстафетный механизм заключается в "выталкивании" связанного с функциональной группой иона другим ионом, расположенным в растворе, заполняющем поры и каналы. Вытесненный ион сам переходит в проводящие каналы и выталкивает очередной связанный, передавая ему эстафету переноса. Эстафетный механизм может реализоваться только в узких каналах [134], где проявление переноса по вакансионному механизму затруднено. Ионный транспорт в реальных мембранах, видимо, происходит по гибридному механизму - вакансионному или эстафетному в узких каналах и по сольватационному в тех участках, где присутствует раствор. Коль скоро заметный вклад в процессы переноса в мембранных материалах вносит сольватационнный механизм, представляется необходимым учитывать собственно перенос воды и потенциал течения. Учет этих факторов особенно важен при электродиализе концентрированных растворов [135].

Важно заметить, что в связи с относительно высокой степенью свободы полимерных цепей и системы водородных связей в расположенном в порах растворе амплитуда колебаний ионов в полимерных ионообменных материалах достаточно велика. Как отмечалось ранее, это должно привести к существенному росту вклада в перенос кооперативных эффектов, особенно для водородных форм мембран. Именно слабость образуемых связей и легкость их перестройки приводят к высокой амплитуде колебаний и к максимально эффективному протеканию кооперативных процессов. Колебательная подвижность частиц раствора и функциональных группировок ионита неизбежно приводит к ослаблению одних и усилению других связей в системе. В противоположной фазе колебаний ситуация меняется на обратную. Если усиление водородных связей приводит к снижению энергии активации и ускорению протонных перескоков, то их ослабление стимулирует вращательную подвижность. Данные процессы оказываются разнесенными в пространстве. Однако в противоположной фазе колебаний перенос завершается за счет протекания другого процесса на участках с низкой энергией активации. Кооперативный характер переноса протона отмечался и для малых молекул солей полифункциональных органических кислот [136, 137], и для цепочек типа кислота $-(H_2O)_n$ – анион [138], и для сложных биологических мембран [139, 140]. Есть сведения и о том, что кооперативный механизм переноса может реализоваться и для некоторых катионов щелочных металлов [141].

Важность вклада кооперативных эффектов в ионный перенос в мембранах на полимерной основе лишний раз подчеркивается тем фактом, что величина коэффициента диффузии ионов водорода во многих подобных материалах существенно превышает коэффициенты диффузии других катионов [142]. Такое соотношение хорошо согласуется с подвижностью аналогичных ионов в водных растворах, где большая подвижность протонов (табл. 7.1) определяется именно кооперативными эффектами переноса (механизм Гротгусса [143]). В кристаллических телах с низкой степенью гидратации, прочными связями и

Таблица 7.1 Коэффициенты диффузии при 298 К некоторых новов в мембранах НА-ФИОН-117 [142] и в водных растворах [144]

Ион	НАФИОН-1	17 incommon a	Водный раствој
	равновесный раствор	D, cm ² /c	D^* , cm ² /c
H+	iн. HCl	5,3*10-6	9,3*10-5
Li+	In. LiCl	1,31.10-6	1,1*10-5
Li ⁺	0,1 н. LiCl	1,15*10-6	1,1*10-5
Na ⁺	Iн. NaCl	1,58*10-6	1,3*10-5
Na ⁺	0,1н. NaCl	1,31*10-6	1,3*10-5
K+	lн. KCl	8,6*10-7	1,6*10-5
K ⁺	0,1н. КС1	1,05*10-6	1,9*10-5
CI-	lн. LiCl	4,9*10-8	2,0*10-5
CI-	0,1H. LiCl	1,4*10-8	2,0*10-5
CI-	In. NaCl	5,5*10-8	2,0*10-5
CI-	0,1н. NaCl	2,1*10-8	2,0*10-5
CI-	In. KCI	1,2*10-7	2,0*10-5
CI-	0,1н. КС1	1,7*10-8	2,0.10-3
NOT	In. NaNO ₃	6,6*10-8	1,9*10-5
SO2-	1н. Li ₂ SO ₄	9,2*10-9	2,1*10-5
SO2-	1н. Na ₂ SO ₄	1,6*10-8	2,1.10-5
SO2-	1н. K ₂ SO ₄	2,2*10-8	2,1*10-5

^{*}Данные взяты из справочника [144]. Коэффициенты диффузии для анионов и иона водорода пересчитаны из величин по проводимости.

регулярной структурой, напротив, подвижность катионов щелочных металлов существенно превышает подвижность протона.

Для обычных ионообменных мембран среднее расстояние между фиксированными группами составляет 0,5 — 1,0 нм [95, 132]. Такое расстояние достаточно велико по сравнению с обычной длиной перескока в ионных кристаллах, и сам перескок должен иметь достаточно высокую энергию активации. С этой точки зрения наиболее вероятно, что перенос ионов между функциональными группами происходит в результате нескольких элементарных перескоков через молекулы растворителя. В то же время нельзя исключать и роли высокой амплитуды колебаний — перескок ионов может наблюдаться в момент

максимального сближения функциональных группировок. Итальянские исследователи под руководством профессора Альберти в шутку назвали такой гипотетический механизм переноса механизмом Тарзана, имея в виду его замечательную способность перемещаться в лесу. перескакивая с одной раскачивающейся лианы или ветки на другую,

Сходным образом объясняется и высокая подвижность ионов в композиционных мембранах и материалах на полимерной основе. Подвижность ионов в таких системах существенно уменьшается с понижением подвижности фрагментов полимерных цепей, коррелирующей с вязкостью полимера [145]. На основе этого Другер с соавторами [146] предложил перколяционную модель переноса, учитывающую корреляцию перескоков катионов с поворотом сегментов полимерных цепей, приводящим к переориентации координационных полиэдров катиона.

Следует заметить, что приведенные в табл. 7.1 величины коэффициентов диффузии различных ионов являются достаточно высокими, приближающимися к таковым для диффузии в водных растворах. Такие коэффициенты диффузии характерны только для лучших мембран на полимерной основе. Типичные значения коэффициентов диффузии для противоионов с единичным зарядом в наиболее широко используемых катионо- и анионообменных мембранах изменяются в интервале от 10⁻⁹ до 10^{-5} см²/с [5, 147 — 149]. При этом значения коэффициентов диффузии существенно понижаются по мере увеличения степени сшивки [5, 147]. Величины энергии активации для них обычно невелики и достигают 20 - 30 кДж/моль [147]. Для неорганических ионитов характерны еще более низкие значения коэффициентов диффузии, а энергии активации могуг достигать существенно больших значений (табл. 7.2).

Таблица 7.2. Коэффициенты взаимной диффузии катионов в некоторых неорганических ионообменных материалах, рассчитанные на основе экспериментов по кинетике ионного обмена

Материал	Обменные ионы	D, см ² /с	Е, кДж/моль	Библиогр источник
a diamon propartical	2	3	4 - 10	5
Основной канкринит	Na ⁺ -Li ⁺	5,5*10-16	56	[150]
Анальцит	Na*-TI*	1,7*10-15	62	[151]
Ультрамарин	Na ⁺ -Ag ⁺	1,6*10-16	94	[150]
Hinesis of maken mentage	Ag+-Na+	5,2*10-17	92	[150]

Company of the Company	2	3	4	5
ультрамарин	Na+-Ag+	7,2*10-16	74	[53]
A STOREST AND A STOREST TORKS	Na+-Cu2+	1,4*10-16	87	[53]
MARK ISSEL PROVI	Na ⁺ -Co ²⁺	5,6*10-17	93	[53]
September of the september of the	Na+-Ni ²⁺	8,1-10-17	103	[53]
A STATE OF THE PARTY OF THE PAR	Na ⁺ -Mn ²⁺	2,0*10-17	99	[53]
Амберлит IR 1	Na+-Li*	3,0*10-6	murie, o	[150]
CONTRACTOR DESCRIPTION OF THE PERSONS	Na*-K*	3,5 • 10-6	1,00041150	[150]
α-Zr(HPO ₄) ₂ *H ₂ O*	H+-Li+	1,3*10-10	OL ME OF	[152]
a-LiHZr(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	H+-Li+	3*10-13	Gigiti (3994) (3	[152]
α-Li _{1,5} H _{0,5} Zr(PO ₄) ₂ •4H ₂ O	H+-Li+	1,6*10-14		[152]
α-Zr(HPO ₄) ₂ *H ₂ O	H+-Na+	1,0.10-6	me Zoon	[6]
a-Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O*	H ⁺ -Na ⁺	1,3*10-11	e e service	[59]
α-NaHZr(PO ₄) ₂ *5H ₂ O*	H+-Na+	4,0*10-13	at Delta	[59]
α-Zr(HPO ₄) ₂ *H ₂ O*	H+-K+	4*10-12	SAME THE	[153]
α-KHZr(PO ₄) ₂ *3H ₂ O*	H+-K+	4,0*10-14	Ab experience	[153]
α-Zr(HPO ₄) ₂ *H ₂ O	H+-Cs+	1,1.10-8	DOTAL MARKET COME	[53]
α-Sn(HPO ₄) ₂ *H ₂ O	H+-Na+	6*10-8	31	[154]
α-Sn(HPO ₄) ₂ *H ₂ O*	H+-Na+	2*10-14	инселтиро	[155]
α-Sn(HPO ₄) ₂ •H ₂ O	H+-K+	5,310-8	31	[154]
α-Sn(HPO ₄) ₂ •H ₂ O	H+-Cs+	4,1.10-8	46	[154]
α-Ti(HPO ₄) ₂ *H ₂ O*	H+-Li+	5-10-10	majern i	[156]
α-LiHTi(PO ₄) ₂ *H ₂ O*	H+-Li+	8-10-15	PMM763 a	[156]
α-Τi(HPO ₄) ₂ *H ₂ O*	HNa+	1,6*10-8	- CHUNE THE	[156]
α-NaHTi(PO ₄) ₂ *H ₂ O*	H+-Na+	1,3*10-9	versue?	[156]
α-H ₂ Ti(PO ₄) ₂ *H ₂ O*	H+-K+	1*10-13	and Topic	[157]
H ₅ O ₂ Ta(PO ₄) ₂ *2H ₂ O*	H+-Li+	4*10-6	26	[158]
H ₅ O ₂ Ta(PO ₄) ₂ *2H ₂ O*	H+-Na+	5.10-2	Chill (Princip)	[38]
H ₃ O ₂ Ta(PO ₄) ₂ *2H ₂ O*	H+-K+	3-10-7	21 STATE	[38]
H ₅ O ₂ Ta(PO ₄) ₂ *2H ₂ O*	H+-Cs+	2*10-8	He Challe	[38]
Cu _x H _{3-x} (PW ₁₂) ₄₀ *nH ₂ O*	H+-Cu2+	6*10-8	- TENT	[62]

Величины коэффициентов диффузии, несомненно, существенным образом зависят от природы диффундирующего иона. С увеличением заряда иона их значения заметно понижаются [5, 147]. В то же время однозначно выраженной зависимости от радиуса катиона, пожалуй, не существует. Так, в полистирольных сульфоионитах [147, 160] величина коэффициента диффузии растет в ряду Na⁺—Rb⁺—Cs⁺, что коррелирует с радиусом гидратированных катионов. Размер каналов в большинстве неорганических материалов достаточно мал. Поэтому катионы в них диффундируют в негидратированном виде. При этом, напротив, величина коэффициента диффузии имеет тенденцию к понижению с ростом радиуса катиона (см. табл. 7.2). Из этой зависимости выпадает лишь литий, имеющий достаточно низкий радиус и высокую поляризующую способность.

Принципиальным отличием ионообменных процессов от явления ионной проводимости является то, что в их ходе меняется химический состав материала, в котором протекает диффузия. Это приводит к необходимости учета различного рода эффектов, связанных с изменением концентрации или типа носителей, а также фазового состава образцов. В мембранных и ионообменных материалах на полимерной основе изменение химического состава, как правило, происходит через формирование непрерывного ряда твердых растворов. При этом число носителей того или иного рода меняется плавно, без скачков. Поскольку подвижность различного рода ионов в таких системах может различаться довольно существенно [5], в процессе обмена параллельно изменению состава ионитов происходит и плавное изменение коэффициента взаимной диффузии ионов. Зависимость коэффициента взаимной диффузии от состава чаще всего оказывается нелинейной [158].

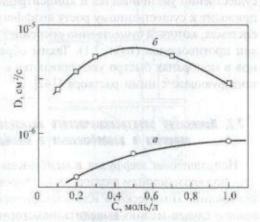
Важным представляется еще одно отличие мембранных материалов на полимерной основе от большинства кристаллических твердых тел. Наличие в их структуре большого количества пор и каналов определяет вхождение в их состав заметного количества воды, способной растворять многие соли. Поэтому при контакте таких мембран с волными растворами электролитов они захватывают из них определенное количество ионов, избыточных по отношению к числу функциональных группировок, способных их присоединить. Более того в состав того же раствора, содержащегося в порах и каналах, может входить и определенное число ионов, заряд которых имеет тот же знак, что и заряд фиксированных функциональных группировок. В научной ли-

тературе, посвященной мембранным и ионообменным материалам, их обычно называют *коионами*, а ионы, способные связываться с функциональными группировками, — *противоионами* [5].

Таким образом, состав катионообменной мембраны, находящейся в равновесии с раствором NaCl, можно выразить в виде RNa_{x*}yNaCl*zH₂O, где R — полимерная матрица. Концентрация раствора, содержащегося в порах, равновесна с концентрацией внешнего раствора. В некоторых случаях пользуются допущением о том, что концентрации этих растворов равны друг другу. Это, несомненно, недалеко от истины для крупных пор, содержащих основное количество воды, но не вполне очевидно для раствора, локализованного в каналах мембраны. Наибольшее различие между этими концентрациями, видимо, может достигаться для гомогенных мембран (например типа НАФИОН), в которых количество крупных пор минимально. В любом случае очевидно, что суммарная концентрация раствора, находящегося в порах и каналах мембраны, должна изменяться почти пропорционально с ростом концентрации внешнего раствора [97].

Следствием этого является отчетливо выраженная зависимость коэффициента диффузии через мембрану от концентрации равновесного с ней внешнего раствора. Действительно, согласно соотношению (2.18), величина коэффициента диффузии может быть представлена в виде произведения концентрации носителей (фактически это концентрация данного сорта ионов в мембране) на их подвижность. Концен-

трация носителей увеличивается с ростом концентрации внешнего раствора, а их подвижность при этом, напротив, падает в результате уменьшения общего влагосодержания в мембране. Поэтому зависимость коэффициента диффузии от концентрации внешнего раствора оказывается нелинейной. Для противоионов это чаше всего немонотонно растущая функция (рис. 7.5, а), однако при высо-



Рас. 7.5. Зависимость коэффициента диффузии ионов натрия от концентрации для сульфофенолформальдегидного (а) катионита и катионита КУ-2 (б) [5]

ких концентрациях внешнего раствора эффект высаливания может доминировать. Поэтому, по мнению авторов [5], эта зависимость может проходить через максимум (рис. 7.5, б). Действительно, из данных, приведенных в табл. 7.1, например, видно, что подвижность небольших ионов лития и натрия в катионообменных мембранах типа НАФИОН возрастает при переходе от 0,1 н. к 1 н. растворам соответствующих хлоридов. В случае хлорида калия, напротив, доминирует эффект высаливания.

В силу тех же причин, в отличие от кристаллических твердых тел. в которых как правило, перенос одного из типов ионов доминирует над всеми остальными (так в иодиле серебра и хлориде натрия полвижность анионов на несколько порядков ниже, чем катионов), в мембранных материалах на полимерной основе могут одновременно переноситься как катионы, так и анионы. При этом для катионообменных мембран, например, подвижные анионы могут входить лишь в состав раствора, содержащегося в порах и каналах. Поэтому общая их концентрация значительно ниже концентрации противоионов, а величины коэффициентов диффузии анионов в этих мембранах значительно меньше. Если коэффициенты диффузии для катионов в мембранах типа НАФИОН вполне сопоставимы с таковыми в водных растворах, то в случае анионов они различаются на 2 - 3 порядка (см. табл. 7.1). В то же время с ростом концентрации внешнего раствора существенно увеличивается и концентрация коионов в мембране. Это приводит к существенному росту коэффициента их диффузии в таких системах, который существенно опережает рост коэффициента диффузии противоионов (табл. 7.1). Таким образом, числа переноса коионов в мембранах быстро увеличиваются с ростом концентрации контактирующего с ними раствора [142].

7.3. Изменение эпектрохимического потенциала и пимитирующие стадии переноса в ионообменных и мембранных материалах

Направленная диффузия в мембранных материалах может протекать под воздействием различных факторов, таких как градиенты концентрации, химического или электрического потенциала, однако в любом случае можно выделить некоторую обобщенную движушую силу процесса — градиент электрохимического потенциала, который создается в системе в силу тех или иных причин (уравнение (2.9)). Одной из особенностей гетерогенных процессов является неоднородность изменения градиента электрохимического потенциала в направлении, перпендикулярном границам раздела фаз. Можно сказать, что системы, содержащие мембранные или ионообменные материалы, как правило, являются многослойными. Очень часто сама мембрана содержит несколько слоев. В качестве примеров можно отметить биполярные мембраны [161] и мембраны с модифицированной поверхностью [162, 163], состоящие из двух слоев. Кроме того, мембрану всегда окружают два диффузионных слоя раствора. Скачок электрохимического потенциала через разные слои мембранных систем в общем случае неодинаков; наибольшее сопротивление переносу оказывают те слои, где этот скачек максимален.

Рассмотрим процесс диффузии через мембрану раствора некоторого компонента A, концентрация которого с двух сторон мембраны составляет C_1 и C_2 . Если поддерживать эти концентрации постоянными (модель бесконечного или постоянного источника), то через некоторое время в системе установится постоянный профиль концентраций и химического потенциала этого компонента. Различные варианты изменения химического потенциала компонента A для этой

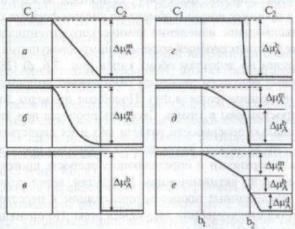


Рис. 7.6. Изменение химического потенцияла при диффузии через мембрану. Процессы лимитирующие процесс:

a — диффузия через мембрану, D — const; b — диффузия через мембрану, D — переменный; b — перенос через границу раздела; b — релаксационные процессы в приповерхностном слое; b — перенос через мембрану и релаксационные процессы; b — то же и диффузия через приповерхностный слой раствора

системы ($\Delta\mu_{\rm A}$) представлены на рис. 7.6. Для процессов, скорость протекания которых определяется диффузией через мембрану, основное изменение $\Delta\mu_{\rm A}$ реализуется именно в ней.

Если величину коэффициента диффузии в мембране можно считать постоянной, то для квазистационарных процессов в силу требования равенства потока через любое сечение спад химического потенциала должен происходить линейно (рис. 7.6, а). Это допущение достаточно удобно и чаще всего дает хорошие результаты. Однако в реальных системах изменение химического потенциала неизбежно оказывается связанным с изменением состава, а следовательно, и коэффициента взаимной диффузии участвующих в обмене ионов (как. например, при встречной диффузии протонов и ионов некоторого металла). Кроме того, при значительном различии составов раствора слева и справа от мембраны на границах ее раздела с раствором реализуются различные условия дефектообразования. В свою очередь это приводит к различию концентрации дефектов, а следовательно, и величины коэффициента диффузии вблизи границ раздела b_1 и b_2 . В этом случае условие равномерности спада химического потенциала нарушается. Если на противоположных границах раздела генерируются разноименные дефекты (например, катионные междоузлия и вакансии, как в процессе ионного обмена на кислом фосфате циркония [153]), то максимальное изменение химического потенциала наблюдается в точке, соответствующей минимальному совокупному коэффициенту диффузии по дефектам обоих типов (рис. 7.6, 6) [28].

Значительные величины градиента химического потенциала могут достигаться на границе раздела фаз. Подобные примеры достаточно широко распространены в химии. Скорость процесса при этом определяется площалью поверхности раздела фаз и их свойствами. Принято считать, что возможны два основных механизма процессов, протекающих на поверхности и определяющих скорость протекания химических реакций: активационная диффузия через поверхность раздела и релаксационные процессы, приводящие к перестройке локального участка структуры или окружения иона. По оценкам Шмалцрайда и Янека [164], среднее время переноса ионов серебра через границу раздела α-AgI/β-Ag₂S на пять порядков ниже соответствующей характеристики для индивидуальных фаз. Толщина слоя, внутри которого происходит перестройка структуры, достигает ~ 10 нм [164], что несколько превышает толшину дебаевского слоя и соответствует

нескольким десяткам кристаллографических плоскостей. В случае активационной диффузии через поверхность раздела основной спад химического потенциала происходит непосредственно на границе раздела (рис. 7.6, θ). В случае торможения диффузии релаксационными процессами на границе раздела его изменение проявляется в узкой области вблизи поверхности мембраны (рис. 7.6, θ). Если скорости процессов перестройки и диффузии в мембране сопоставимы, может наблюдаться и комбинация одного из последних случаев со спадом химического потенциала в мембране (рис. 7.6, θ).

В некоторых случаях скорость переноса через мембрану контролируется доставкой (или отводом) вещества к поверхности мембраны из объема раствора через пограничный слой, прилегающий к мембране, называемый диффузионным слоем. Теория диффузионного слоя была предложена Нернстом в начале прошлого века [165] для объяснения процессов растворения твердых тел. Он предположил, что скорость процесса лимитируется диффузией через неперемешиваемый пограничный слой жидкости толщиной δ:

$$J = -D(C_0 - C_S)/\delta (7.1)$$

где D — коэффициент диффузии растворенного вещества; $C_{\rm S}$ — концентрация вещества на границе с твердым телом; $C_{\rm 0}$ — концентрация в перемешиваемом растворе.

Представление Нернста о наличии пограничного слоя, где вещество переносится только диффузией, можно рассматривать как удобную идеализацию. Наиболее вероятно, что причиной подобного торможения являются релаксационные процессы перестройки окружения иона в тонком слое раствора вблизи поверхности мембраны. При осуществлении таких процессов в системе появляется дополнительный спад химического потенциала в тонком слое прилегающего к мембране раствора (рис. 7.6, е).

Торможение переноса через границу раздела может быть сопряжено и с протеканием ряда других процессов: с химической реакцией (например, комплексообразованием), с перестройкой гидратной оболочки, с преодолением многозарядными противоионами кулоновското барьера и др. [95, 132].

В научной литературе постоянно возникают дискуссии относительно значимости того или иного вклада для процессов переноса в мембранах и сходных с ними процессов взаимодействия двух твердых вешеств (А и В), приводящих к образованию и росту на границе раздела новой фазы (АВ) [13]. Так, авторы [164] отметили, что высокие значения энергии активации для переноса ионов через границу раздела являются маловероятными, поскольку собственно поверхность раздела обладает повышенной энергией и диффузионные процессы вблизи нее почти всегда ускорены. Гельфферих [166] пришел к заключению, что диффузия в приповерхностном слое жидкости вряд ли может лимитировать протекание ионообменных процессов.

Поток ионов через границу раздела (J_A) задается уравнением Нернста—Планка. Его величину можно найти из электрохимических экспериментов. Так, авторами [167] было установлено, что поток через поверхность раздела α -AgI/ β -Ag₂S при 260 °C составляет 2,3·10⁻⁵ моль /(см²·c).

Изменение толщины мембраны ($L_{\rm m}$) увеличивает ее диффузионное сопротивление и изменение химического потенциала внутри нее ($\Delta\mu_A^m$) по сравнению с падением химического потенциала на границе раздела ($\Delta\mu_A^b$). Поскольку совокупное изменение энергии Гиббса в системе при постоянном составе растворов с обеих сторон мембраны является величиной постоянной (ΔG_A), то при этом понижается разность потенциала на поверхности раздела ($\Delta\mu_A^b = \Delta G_A - \Delta\mu_A^m$, рис. 7.6, ∂). Из условия квазистационарности процесса следует, что поток ионов A через любое сечение должен быть величиной постоянной:

$$J_{A} = -(J_{A}^{0} \Delta \mu_{A}^{b})/RT = -(D_{A}^{m} c_{A}^{m} \Delta \mu_{A}^{m})/(RTL_{m}), \tag{7.2}$$

где $D_{\rm A}^m$ и $c_{\rm A}^m$ — коэффициент диффузии и концентрация ионов A в мембране.

Отсюда легко найти условие равенства величин $\Delta \mu_A^b$ и $\Delta \mu_A^m$, которое соответствует смене лимитирующей стадии реакции от релаксации на поверхности раздела к диффузии в мембране. Это условие реализуется при некоторой характеристической толщине. В упомянутых выше твердофазных процессах при этом происходит изменение графика зависимости массы продукта от времени проведения реакции от линейного типа к параболическому. Характерная толщина такого слоя для диффузии в процессе формирования шпинелей, например, имеет порядок одного микрона [167, 168].

Выявление лимитирующих стадий переноса имеет важное значение для понимания закономерностей протекания диффузии в мембранах, в том числе для их практического использования. В общем

306

случае кинетика переноса ионов через мембрану является смешаннодиффузионной [169, 170], т. е. результирующая скорость переноса определяется транспортом как через мембрану, так и через приповеркностные слои. Перенос ионов в сложной многослойной системе контролируется теми участками, на которых перепад химического потенциала сопоставим с его суммарным изменением в системе. Если скачок потенциала на каком-то участке мал по сравнению с его суммарным изменением, падением потенциала в данном слое можно пренебречь. Такое допущение значительно упрошает решение задачи нахождения потоков компонентов раствора через мембрану. Обычно принимается, что поверхностные слои мембраны находятся в локальном термодинамическом равновесии с поверхностными слоями раствора, что позволяет связать граничные концентрации в мембране и растворе соотношениями Доннана [5, 169].

Аналогичные проблемы характерны и для важных в практическом отношении процессов переноса ионов через мембраны, протекающих под действием приложенной разности электрического потенциала [5, 89]. Так, переход от внутри- или смешанно-диффузионной кинетики при малых токах к внешнедиффузионной при токах, близких к предельному, может привести к потере селективности переноса [171, 172].

Ионный перенос в некоторых случаях может осложняться протеканием сопряженных химических реакций, заметно влияющих на перенос ионов и электрического заряда. Это может быть диссоциация воды на границе двух слоев биполярной мембраны [173 — 175] или вблизи межфазной границы мембрана/раствор [173, 174, 176] при протекании токов, превышающих предельное значение или близких к нему. Возможны ассоциация или диссоциация ионов и молекул слабых электролитов при так называемом облегченном переносе (аминокислоты) [177] или при электродиализе природных вод (карбонаты, фосфаты) [178 — 180].

7.4. Уравнения переняса в мембранных и понообменных материалах

Для описания процессов переноса в мембранных материалах широко используется термодинамика неравновесных процессов, включая уравнение Онзагера (уравнение (2.3)). При таком описании температуру часто включают в величину феноменологического коэффициента (L) [5]. В общем случае, учитывая возможность одновременного переноса нескольких сортов ионов, взаимосвязь потоков и сил, уравнение переноса для *i*-того сорта ионов можно представить в следующем виде [5]:

$$J_i = -\sum_j L_{ij} d\tilde{\mu}_j / dx. \tag{7.3}$$

Корректное решение такой задачи осложняется тем, что число феноменологических коэффициентов может оказаться довольно большим даже для сравнительно простых систем. Например, для мембраны, находящейся в контакте с раствором бинарного электролита, в общем случае надо знать 6 коэффициентов, половина из которых учитывает перенос ионов и воды, а три оставшихся — их взаимное влияние.

При этом у исследователя существует возможность выбора движуших сил и потоков, что позволяет акцентировать внимание на различных аспектах описания явлений переноса через мембраны [89]. Однако феноменологические коэффициенты связаны с непосредственно измеряемыми величинами (такими как коэффициенты диффузии ионов, электропроводность мембраны, ее диффузионная проницаемость и др.) достаточно сложными зависимостями. Поэтому применение их на практике весьма ограничено.

Существенно более часто для описания процессов переноса в мембранах используется система уравнений Кедема—Качальского [181, 182]. В дифференциальной форме эти уравнения записываются в следующем виде [89, 183]:

$$J_{v} = -L_{p} (dp/dx - k_{S} RT c_{S} v d \ln a_{\pm}/dx) + \beta I;$$
 (7.4)

$$J_i = -c_i L_p (1 - k_S) dp/dx - D_P dc_i/dx + it_p/(z_i F);$$
 (7.5)

$$d\phi/dx = -I/\sigma - (RT/F)[(t_+/z_+) d\ln a_+/dx +$$

$$+ (t_z) d\ln a_d - \beta c_s v F d\ln a_{\pm}/dx] - \beta dp/dx, \qquad (7.6)$$

где F — число Фарадея; $J_{\rm v}$, $J_{\rm s}$ и i — плотность потока растворителя, соли и плотность тока соответственно; c_i и c_s — молярные концентрации ионов i и соли во внутреннем растворе в мембране; p — гидростатическое давление в том же растворе; ${\rm v}_i$ — стехиометрическое число иона i; ϕ — электрический потенциал.

Таким образом, в соответствии с данной системой уравнений транспортные свойства мембраны характеризуются шестью коэффициентами переноса: удельной электропроводностью (о); лиффузионной проницаемостью (D_P — это фактически коэффициент диффузии некоторой соли через мембрану, в чистый растворитель; как правило, он оказывается близким к коэффициенту диффузии коионов); гидравлической проницаемостью (L_p); числом переноса противоионов (t_+); электроосмотической проницаемостью (β); коэффициентом отражения Ставермана ($k_S=1$, если мембрана полностью задерживает растворенное вещество при его переносе в конвективном потоке объема, и $k_S=0$, если не задерживает). В отличие от уравнений неравновесной термодинамики физический смысл коэффициентов переноса для данной системы вполне очевиден и совпадает с таковым для тралиционных уравнений Фика, Ома и других. В то же время данная система достаточно сложна.

Еще более широкое применение в электрохимии находит уравнение Нернста—Планка. Оно учитывает две основные составляющие переноса (диффузию и электромиграцию) и в то же время значительно проще и понятнее предыдущих. Уравнение Нернста—Планка можно получить из уравнений Онзагера, предположив равенство нулю перекрестных коэффициентов [184]:

$$J_i = -D_i \left[dc_i / dx + (z_i F c_i / RT) d\phi / dx \right], \tag{7.7}$$

гле z_i — заряд i-того иона, а все остальные параметры имеют те же обозначения, что и ранее.

К тому же результату можно прийти и с использованием теории случайных блужданий ионов, аналогично тому, как это было сделано ранее для ионной проводимости [185]. Фактически это соотношение можно представить как сумму двух взаимно независимых потоков, возникающих вследствие градиента концентраций (первый член) и градиента электрического потенциала (второй член).

При отсутствии градиента электрического потенциала это уравнение преобразуется в уравнение Фика, а при отсутствии градиента концентрации — к виду:

$$J_i = -(D_i z_i F c_i / RT) d\phi / dx. \tag{7.8}$$

Относительная простота уравнения Нернста—Планка естественно предопределяет некоторую его ограниченность. Оно не учитывает собственно перенос воды [135] и перекрестные эффекты, обусловленные взаимодействием ионов и молекул растворителя.

Расширенное уравнение Нернста—Планка [93, 186] учитывает конвективную составляющую переноса. Учесть некоторые перекрестные эффекты без существенного усложнения соотношения удается, переходя к обобщенному уравнению Нернста—Планка [183].

При исследовании кинетики ионного обмена в качестве лимити. рующей стадии, как правило, можно рассматривать диффузию внутри зерна, так как диффузия в растворах протекает существенно быстрев (в публикациях, посвященных ионному обмену, эту модель часто называют моделью внутридиффузионной кинетики). Количественное описание диффузионных процессов осложняется необходимостью отбора фракции частиц заданного размера, который может заметно меняться в ходе обмена. Так, основной причиной расхождения данных о коэффициентах взаимной диффузии в материалах одинакового состава, приведенных в табл. 7.2, является сложность корректного определения размера зерна для мелкодисперсных образцов. По мере протекания процесса может меняться и величина коэффициента взаимной диффузии участвующих в ней ионов. Это может быть связано как с постепенным изменением содержания в исследуемом материале ионов, обладающих, как правило, различной подвижностью, так и с изменением характерных размеров каналов и пор в матрице, в которой протекает обмен [16]. Весьма важным может оказаться и изменение концентрации дефектов в объеме ионита по мере расходования активного компонента в растворе [13].

Тем не менее при описании кинетики обмена этими факторами чаще всего пренебрегают. Одно из первых обобщений уравнений переноса в объектах разной формы с учетом различия граничных условий дано Бэррером [187]. Наиболее часто для описания транспортных явлений в гомогенном зерне ионита, протекающих при его контакте с внешним раствором, пользуются соотношением, предложенным Бойдом [188]. По сути оно аналогично решению закона Фика, полученному для случая пластины, в которую входит вещество из постоянного источника (см. раздел 3.4) [93, 189]. Для сферического зерна это соотношение имеет вид:

$$\alpha = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-Dt\pi^2 n^2 / R^2), \tag{7.9}$$

где α — степень превращения; t — время; R — радиус частиц ионообменника; D — коэффициент взаимной диффузии внутри зерна.

Приведенный ряд сравнительно быстро сходится для больших степеней превращения. При этом необходимым условием является протекание обмена через формирование непрерывного ряда твердых растворов, т. е. при отсутствии фазовых переходов в ходе обмена, а также условие локального термодинамического равновесия на границе черно/раствор.

Уравнение (7.9) было использовано рядом авторов для определения коэффициентов катионной диффузии в различных ионитах (см., например, табл. 7.2). В [38] предложено несколько видоизмененное соотношение в дифференциальной форме, содержащее дополнительный член, позволяющий учитывать изменение условий протекания процессов дефектообразования в ходе обмена.

Для широкого класса неорганических ионитов обмен сопровождается изменением фазового состава. В этом случае процесс обмена сволится к постепенному перемещению границы раздела между исходной и вновь формирующейся фазами внутрь зерна. При этом в ходе обмена концентрации любого типа ионов в исходной фазе не меняются, происходит лишь уменьшение ее объема. В [157] на основе описания движения частицы в поле с периодическим потенциалом кристаллического поля с наложенным на него градиентом химического потенциала предложено соотношение для определения коэффициентов диффузии с помощью данных по кинетике ионного обмена в подобных случаях. Для двухмерной диффузии (диффузия в полый цилиндр), имеющей место, например, при ионном обмене в слоистых фосфатах ряда поливалентных элементов, оно имеет вид:

$$J = 2\pi c D h \Delta \mu \ln(r_0/r)/RT, \tag{7.10}$$

а для сферических частиц:

$$J = 4\pi D c_0 \Delta \mu [r r_0/(r_0 - r)]/RT, \qquad (7.10a)$$

где c — концентрация подвижных ионов; $\Delta \mu$ — разность химических потенциалов обменивающихся ионов между поверхностями границы кристалла и границы раздела исходной и вновь формирующейся фаз; r_0 и r — радиусы частицы и оставшейся внутри нее исходной фазы.

В [28] было показано, что при проведении обмена путем приливания раствора щелочи к кристаллическому кислому α-фосфату циркония расчетная величина коэффициента взаимной диффузии изменяется на три порядка вследствие изменения условий протекания процессов дефектообразования в ходе обмена. На основе этого предложено более сложное соотношение, позволившее исследовать всю совокупность протекающих процессов и описать распределение концентрации дефектов различного рода в слое формирующегося продукта [28, 29, 36].

7.5. Модели авреноса в структурно-неоднородных мембранах

Неорганические вещества, обладающие ионообменными свойствами, характеризуются однородной структурой. При их исследовании не возникает вопросов о том, по каким участкам, в каком соотношении осуществляется перенос и к каким участкам конкретно отнести полученные величины коэффициента диффузии. Однако ситуация принципиально меняется при переходе к мембранным материалам на полимерной основе, которые, как отмечалось выше, отличаются структурной неоднородностью. Знание взаимосвязи термодинамических и кинетических свойств мембран с их составом и строением важно для понимания механизма переноса и, особенно, для получения новых материалов с заданными свойствами.

Модели, связывающие структурные и кинетические свойства мембран, весьма многообразны. Среди них удобно выделить две большие группы: гетерогенные модели, в которых мембрана рассматривается как "многофазная" система, а каждая "фаза" характеризуется своими собственными структурными и кинетическими параметрами; континуальные модели, в которых свойства мембран описываются в рамках одной фазы [89].

Континуальные модели, пожалуй, наиболее просты — их можно рассматривать как попытку приближения мембран на полимерной основе к структурно-однородному материалу или, по крайней мере, к материалу, в котором перенос осуществляется в рамках только одной составляющей (фазы). Принципиально в мембране могут присутствовать и другие фазы, но при этом считают, что переносом в них можно пренебречь.

Капиллярные модели были разработаны для описания явлений, протекающих в микрокапиллярах с заряженными стенками [190]. Они были адаптированы для описания процессов переноса в мембранах [190 — 195]. Заряд стенок поры задается фиксированными ионами, ее

радиус принимается равным 0.5-5 нм [191]. Уравнение переноса в поре записывается в виде уравнения Нернста-Планка с конвективным членом [191], причем коэффициент диффузии ионов для расположенного в поре раствора обычно принимается равным коэффициенту диффузии в окружающем мембрану растворе. Распределение концентрации ионов в поре описывается с помощью уравнения Пуассона-Больцмана [191]. С использованием этого подхода авторы [192, 196] рассчитали коэффициенты проводимости Онзагера L_{ij} для мембраны НАФИОН 120. При проведении расчетов в рамках данной модели у исследователя остается достаточно широкий диапазон для подбора различного рода параметров модели, таких как эффективный радиус поры, концентрация в ней ионов, фактор извилистости. В работах [192, 196] эти параметры подбирались, исходя из измерений пористости, обменной емкости, электропроводности мембраны и ее гидравлической проницаемости.

Теория перколяции [197, 198] хорошо объясняет зависимость проводимости мембран от их влагосодержания [199, 200]. Вкратце это объяснение можно представить в следующем виде. При низком содержании воды объемные поры и каналы малы по размеру, разнесены в пространстве и имеют достаточно низкую проводимость. Увеличение влагосодержания приводит к увеличению размера пор, каналов и росту их проводимости. При некотором его пороговом значении образуется непрерывная сеть высокопроводящих каналов, и проводимость мембраны растет по степенному закону [197, 198].

В гетерогенных моделях мембрану описывают как систему, состоящую из нескольких фаз. Задав каждой фазе определенные физико-химические свойства, можно описать свойства, характеризующие мембрану в целом. Проблема описания электрической проводимости композиционных материалов различного рода крайне актуальна и находится в поле зрения исследователей уже около ста лет. Имеется множество работ, посвященных поиску функции, связывающей проводимость сложной системы с проводимостью составляющих ее элементов и характером их сочленения. Более подробное описание таких моделей можно найти в разделе 5.4. В общем случае для описания проводимости мембранных материалов необходимо использовать большое число параметров. Это весьма затрудняет применение гетерогенных моделей. В [201] Гнусин предложил способ описания транспортных свойств системы, требующий всего два параметра. В продолжение этого подхода в

работах [110, 202 — 204] разработана так называемая микрогетерогенная модель, в которой вызывающие перенос силы обобщены под названием градиента электрохимического потенциала. Оклер и Ларше [205] предложили модель "гетерогенного внутреннего раствора", основные положения которой близки к описываемой ниже микрогетерогенной модели. В рамках этих моделей феноменологический коэффициент переноса в мембране можно выразить в виде

$$L_i = (\eta_1 L_{1i}^{\alpha} + \eta_2 L_{2i}^{\alpha})^{1/\alpha}, \tag{7.11}$$

где η_1 , и η_2 — объемные доли гелевой фазы и пор, заполненных раствором; L_{1i} и L_{2i} — феноменологические коэффициенты переноса в соответствующих фазах; α — некоторый параметр, зависящий от структуры мембраны.

Величины L_{1i} и L_{2i} можно выразить через коэффициенты диффузии ионов в соответствующих фазах с помощью соотношения типа (2.8), а концентрацию ионов в гелевой фазе — через их концентрацию в растворе с помощью соотношения Доннана [5].

7.8. Методы исследования процессов переноса в мембравных о ионообменных материалах

Для описания процессов переноса в мембранных и ионообменных материалах используется широкое разнообразие физико-химических методов. Это определяется тем, что для корректного описания процессов переноса и разработки их математических моделей, имеющих предсказательную силу, необходимы знания о структуре мембран и их окружения, термодинамике и кинетике ионного транспорта. Последние, в свою очередь, содержат сведения об элементарных актах переноса, сопровождающих процессы переноса в химических реакциях и процессах перестройки структуры ионообменного или мембранного материала. Именно поэтому остановимся на них более подробно, чем на метолах исследования диффузии в других материалах. При этом ограничимся лишь кратким описанием методов исследования свойств, определяющих специфику мембранных материалов и протекающих в них процессов.

Работы по измерению ионной проводимости мембранных материалов широко перекликаются со всей совокупностью работ в области исследования проводимости твердых тел. Эта группа методов является одной из наиболее часто используемых для описания транспортных свойств мембранных материалов различного рода. Для описания ионной проводимости неорганических мембран [206], различного рода полиэлектролитов [207 — 209] и композиционных мембран [209, 210] наиболее часто используют импедансную спектроскопию — комплексное измерение активного сопротивления мембран и его емкостной составляющей. Построение годографа импеданса или адмитанса для широкого диапазона частот измерений позволяет найти ионную проводимость исследуемых материалов. Подробное описание методик измерения, измерительных ячеек и эквивалентных схем, используемых для обработки результатов, можно найти в [211 — 217]. Использование импедансной спектроскопии позволяет, например, описать константы скорости диссоциации молекул воды в мембранных системах и измерить коэффициенты диффузии электролита в диффузионном слое [173, 174, 215, 218, 219].

Поскольку проводимость большинства мембранных материалов является ярко выраженной функцией влажности [199, 208, 217], предпринимаются значительные усилия для контроля давления водяных паров и его поддержания на постоянном уровне. Но даже это не обеспечивает условий, эквивалентных реализуемым при исследовании транспортных свойств мембран в водных растворах электролитов. Для обеспечения таких условий часто проводятся измерения проводимости мембран, помещенных между двумя рабочими растворами, в которых располагаются измерительные электроды [214, 216, 217]. Для учета дополнительного сопротивления раствора проводятся измерения этой же ячейки без мембраны (разностный метод). Однако в ряде случаев сопротивление раствора оказывается сопоставимым или большим, чем для мембраны. Это приводит к высокой погрешности измерения. Одним из методов решения этой проблемы является зондовый метод. в котором для измерения используется четырехэлектродная ячейка (два поляризующих и два измерительных зондовых электрода) [211].

Простым и достаточно точным методом измерения электропроводности ионообменных материалов как в форме пленочного материала, так и фрагментов произвольной геометрии является метод точки изоэлектропроводности [217, 220]. Его суть состоит в подборе концентрации раствора, электропроводность которого приближается к электропроводности мембраны, так, что при ее введении в ячейку, не происходит изменения общей проводимости. Селективность мембран, их способность предпочтительно пропускать ионы определенного сорта зависят от их подвижности и концентрации в данном материале. Основными характеристиками мембран, отражающими их ионоселективные свойства, являются числа переноса (доля электричества, переносимая ионами данного сорта). Принципиальные основы метода, позволяющего определить числа переноса для различного рода твердых и жидких объектов, были разработаны Турбандтом [221].

Селективность можно измерять методом ЭДС в ячейке, солержащей обратимые электроды и мембрану, разделяющую растворы различной концентрации [222]. На практике чаще всего непосредственно определяют так называемые эффективные числа переноса, характеризующие, скорее, не мембрану, а систему в целом - при наличии градиентов концентраций и давления [223]. Предлагается использовать различные методы, включающие, например, оптимизацию токового [222] или концентрационного режима [224]. Числа переноса можно рассчитать, сопоставляя результаты экспериментов по измерению электропроводности и диффузионной проницаемости [142] или измеряя объемы газов, выделяющихся вблизи катода и анода. Уместно упомянуть, однако, что выделение на электродах ряда веществ, например кислорода, в случае волюмометрического контроля процесса переноса требует использования достаточно высокого напряжения. В этом случае полученные результаты могут быть несколько искажены по отношению к условиям, используемым в импедансной спектроскопии. Более подробное описание методов измерения чисел переноса можно найти в монографиях [215, 225].

Среди других электрохимических методов исследования явлений переноса можно выделить термоэлектрические измерения, термостимулируемую деполяризацию, исследование эффекта Холла и некоторые другие [212, 215].

Для исследования явлений переноса, ионной и молекулярной подвижности весьма часто используются разнообразные спектроскопические методы. Среди них можно выделить колебательную спектроскопию [125, 226]. Наиболее важным и перспективным, пожалуй, является ядерный магнитный резонанс. К его преимуществам следует отнести широкий диапазон характеристических частот исследуемых процессов и возможность описания локального окружения данного сорта атомов. Поскольку энергия диполь-дипольных взаимодействий обратно пропорциональна кубу расстояния между ними, форма и ширина линии для данного сорта ядер определяется лишь их ближайшим окружением. Это дает возможность весьма эффективно различать кристаллографически неэквивалентные позиции в структуре и охарактеризовать ближайшее окружение данного типа ядер [227 — 230]. Вращение межатомного вектора в твердом веществе относительно направления магнитного поля с частотой, близкой или превышающей резонансную, приводит к усреднению взаимодействия между ядрами. В первую очередь это проявляется в сужении линии ЯМР [231].

Анализ изменения ширины линии или величины ее второго момента позволяет получить существенную информацию о вращательной подвижности в твердых телах [230, 232]. К аналогичным последствиям приводит и наличие трансляционной подвижности ионов и молекул, хотя сужение линии при этом выражено заметно сильнее. Линии неэквивалентных ядер, между которыми осуществляется быстрый обмен, при этом сливаются. Это позволяет охарактеризовать частоту подвижности атомов данного рода и определить энергию ее активации [230, 233, 234]. Наиболее ценную информацию о катионной подвижности дает использование ЯМР релаксации в твердом теле. При этом исследователь получает возможность описания непосредственно частоты вращательной подвижности и процессов переноса ионов и молекул. Следует заметить, что энергия активации подвижности, зафиксированная с помощью ЯМР, далеко не всегда совпадает с данными электрохимических измерений и, в частности, импедансной спектроскопии. Причиной этого является упомянутая выше докальность описания окружения ядер методом ЯМР, в то время как проводимость, несомненно, является интегральной характеристикой материала. При этом доминирующий вклад в суммарный процесс переноса через мембрану может определяться незначительной долей наиболее высокоподвижных атомов и ионов, например локализованных на поверхности материала. Примеры исследования процессов переноса с помощью ЯМР можно найти в работах [39, 126, 230, 233 - 239].

Другими перспективными методами исследования явлений переноса в мембранах являются методы ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеивания [216, 240, 241], позволяющие описать колебательные спектры компонентов мембраны.

Первые количественные эксперименты по исследованию кинетики ионного обмена были проведены Бойдом, Адамсоном и Майерсом

[188]. В предложенной ими модели ионит представлял собой однородную сферу. В последующие годы данный подход широко использовался Бэррером [150, 151]. Полученные ими решения для процессов, лимитируемых диффузией в зерне или пленке (прилегающем диффузионном слое), в неизменном виде до сих пор широко используются для описания кинетики ионообменных экспериментов. Доминирующим является случай, для которого определяющей стадией является диффузия в зерне ионита.

Туницкий [242] и Гельферих [243 — 245] развили модель Бойда для случаев диффузии ионов с разной подвижностью и процессов, осложненных протеканием химической реакции. Для ряда систем, когда процесс ионного обмена протекает в гетерогенном зерне за счет перемещения границы раздела между исходной и вновь формирующейся фазами, оказывается необходимым другой подход, который был предложен в работах [28, 157, 246]. В данном случае диффузия протекает через слой продуктов обмена переменной толщины.

Общим для всех перечисленных подходов является то, что массив экспериментальных данных получается после выведения системы из состояния равновесия путем добавления реагента, содержащего один из типов обмениваемых ионов или, напротив, понижающего их концентрацию за счет комплексообразования либо образования некоторого малодиссоциирующего соединения, например воды. После этого система релаксирует к равновесному состоянию. Измеряемой величиной является концентрация какого-либо сорта ионов в растворе или в фазе ионита, которая непрерывно меняется в ходе эксперимента. В силу этого подобные методы называются нестационарными. Состав раствора можно анализировать, используя различную аналитическую технику, включая потенциометрию, полярографию и ряд других [161, 157]. Недостатком данного подхода принято считать переменный состав раствора, приводящий к изменению движущей силы процесса и усложняющий его математическое описание.

Для того чтобы избежать подобных осложнений, стремятся либо увеличить соотношение объемов раствора и ионита, либо используют так называемые методы бесконечного объема, в ходе которых большой объем раствора с высокой скоростью пропускается через тонкий слой ионита. О ходе процесса судят на основе анализа изменения состава фазы сорбента [16, 248, 249]. С помощью подобного подхода можно получить весьма точные результаты, но сам метод оказывается весьма

трудоемким, что существенным образом ограничивает его использование. Кроме того, требование непрерывности эксперимента может вступать в противоречие с необходимостью частого контроля состава твердой или жидкой фазы. Для более детального анализа протекания диффузионных процессов использовались также методы, основанные на послойном анализе ионита, сформированного в виде объемного цилиндра или конуса [250 — 253].

Существенно менее трудоемкими являются изоконцентрационные методы, суть которых сводится к компенсации изменения состава раствора за счет внешнего воздействия. Так, Хааген [253], предложивший данный метод, исследовал реакцию обмена H⁺/M⁺, за счет протекания которой в растворе образовывалась кислота. Появление последней приводило к изменению окраски индикатора. Восстановления окраски добивались ее нейтрализацией за счет добавления необходимого количества щелочи. О скорости протекания процесса обмена судили по количеству щелочи, которое добавляли в течение некоторого временного интервала. Позже данный метод был существенно усовершенствован, переведен в режим автоматической компенсации выделяющегося продукта, использован ряд новых методов фиксации отклонения системы от исходного состояния. Разработан и ряд других подходов, существенно расширивших его применимость [254, 255].

Использование плоских мембран позволяет изучить процессы переноса, протекающие под воздействием различного рода движущих сил, в качестве которых может выступать градиент концентрации, давления, химического или электрического потенциала. Наиболее близок к ранее обсужденным метод, связанный с исследованием протекания диффузионных процессов под действием разности концентраций или химического потенциала одного из сортов ионов. Для его осуществления мембрану помещают между двумя полуячейками, содержащими растворы (жидкие или газовые) с различной концентрацией переносимого вещества [256 - 258]. Данный метод позволяет исследовать процессы переноса через материалы, существенно различающиеся по скорости протекания, а также процессы, протекающие в квазистационарных или существенно неравновесных условиях [258]. В первую очередь это связано с возможностью варьирования концентрации растворов, объемов ячеек и геометрических параметров (площадь, толщина) мембраны. Кроме того, разность химического потенциала какого-либо из ионов можно существенно увеличить за счет использования реагентов, вступающих с ним в химическое взаимодействие, приводящее к образованию комплексных, слабодиссоциирующих или нерастворимых соединений [258]. Авторами [259] развит метод, позволяющий измерять парциальные потоки отдельных ионов через мембрану при наложении на нее разности концентраций и электрического потенциала. Для увеличения точности измерений значения рН и концентрации ионов в растворах, циркулирующих через обе полуячейки, автоматически поддерживают постоянными.

Экспериментальные методы измерения диффузионной проницаемости мембран сводятся к двум различным группам: без протока раствора и с протоком. В первом методе непроточная ячейка состоит из двух камер, разделенных исследуемой мембраной. Одну из камер заполняют равновесным раствором с заданной концентрацией электролита, другую — чистой водой. О диффузионном потоке электролита через мембрану можно судить, например, по росту проводимости раствора в камере с водой [260]. Недостатком метода является то, что концентрации электролита в обеих камерах изменяются во времени. Это ограничивает нижнюю границу концентраций значением 0,01 М. Расширить диапазон концентраций и снизить нижнюю границу до 10-4 М позволяет метод [203] с проточными камерами.

Наиболее полные сведения о строении мембран и процессах переноса в них можно получить при использовании различных, взаимодополняющих друг друга экспериментальных методов и сопоставлении полученных результатов с теоретическими моделями. Последнее направление, пожалуй, является одним из наиболее бурно прогрессирующих в электрохимии мембран.

Библиографический список

- 1. Thompson H. S. // J. Roy. Agr. Soc., Engl. 1850. V. 11. P. 68.
- 2. Way J. F. // J. Roy. Agr. Soc., Engl. 1850. V. 11. P. 313.
- 3. Gans R. // Jahrb. Preuss. Geol. Landesanstalf (Berlin). 1905. V. 26.
 - Adams B. A., Holmes E. L. // J. Soc. Chem. Ind. London. 1935.
 V. 54. P. 1.
 - 5. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука. 1996.
 - 6. Clearfield A. // Solvent extraction and ion exchange. 2000, V. 18. P. 655.

- 7. Nunes S. P., Peinemann K.-V. Membrane technology in chemical industry. Wiley-VCH, Weinheim. 2001.
- 8. Prater K. J. // Power Sources. 1994. V. 51. P. 129.
- 9. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978.
- 10. Schmalzried H. Solid State Reactions. Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel: Verlag Chemie. 1981.
- 11. *Болдырев В.В.* // Ж. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 2000. Т. 44. С. 14.
- Кутепов А. М., Полянин А. Д., Запрянов З. Д., Вязьмин А. В., Казенин Д. А. Химическая гидродинамика. М.: Бюро Квантум. 1996.
- 13. Yaroslavtsev A. B. // Rus. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. P. 249.
- 14. Болдырев В. В. Реакционная способность твердых веществ. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 1997.
- 15. Clearfield A. // Chem. Rev. 1988. P. 125.
- 16. Ярославцев А. Б. // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 641.
- 17. Tuller H. // Solid State Ionics. 2000. V. 131. P. 143.
- 18. Christmann S. Introduction to Surface Physical Chemistry. Springer, Darmstadt, Steinkopff, N.Y. 1991.
- 19. Ярославцев А. Б., Миракьян А. Л., Чуваев В. Ф., Соколова Л. Н. // Ж. неорган. химии. 1997. Т. 42. С. 900.
- 20. Gaines G. L., Thomas H. C. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 714.
- 21. Miyata S. // Clays Clay Miner. 1983. V. 31. P. 365.
- 22. DeRoy A., Forano C., El Malki K., Beese J.-P. Expanded Clays and other Microporous Solids. / Ed. M.L. Occelli, H. Robson. Van Nostrand Reinhold. NY. 1992.
- 23. Ерин А. В., Прозоровская З. Н., Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии. 1993. Т. 38. С. 200.
- 24. Baetsle L. H., Huys D. J. J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. P. 639.
- 25. Ярославцева Е. М., Ярославцев А. Б., Чуваев В. Ф. // Ж. неорган. химии. 1994. Т. 39. С. 948.
- 26. Ярославцева Е. М., Ярославцев А. Б., Чуваев В. Ф. // Ж. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 2769.
- 27. Troup J. M., Clearfield A. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 3311.
- 28. Ярославцев А. Б., Стенина И. А. // Ж. неорган. химии. 1999. Т. 44. С. 701.
- 29. Котов В. Ю., Кислицын М. А., Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии. 1999. Т. 44. С. 1984.

- 30. Yamanaka S., Tanaka M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 41. P. 45.
- 31. Жук М. И., Черноруков Н. Г., Коршунов И. А., Сибрина Г. Ф. // Ж. неорган. химии. 1984. Т. 29. С. 2253.
- 32. Ярославцев А. Б., Прозоровская З. Н., Чуваев В.Ф., Паршуткин В. В., Шифанова Г. Г. // Ж. неорган. химии. 1989. Т. 34. С. 188.
- 33. Norlund Christensen A., Krogh Andersen E., Krogh Andersen I. G., Alberti G., Nielsen M., Lehmann M. S. // Acta Chem.Scand. 1990. V. 44. P. 865.
- 34. Nakai I., Imai K., Kawashima T., Ohsumi K., Izumi F., Tomita I. // Anal Sci. 1990. V. 6. P. 689.
- 35. Schuck G., Melzer R., Sonntag R., Lechner R. E., Bohn A., Langer K., Casciola M. // Solid State Ionics. 1995. V. 77. P. 55.
- 36. Стенина И. А., Котов В. Ю., Ребров А. И., Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии. 1999. V. 44. С. 1886.
- 37. Ярославцев А. Б., Тарнопольский В. А. // Ж. неорган. химии. 1997. V. 42. С. 548.
- 38. *Тарнопольский В. А.*, *Стенина И. А.*, *Ярославцев А. Б. //* Неорган. материалы. 1999. Т. 35. С. 1177.
- 39. Tarnopolsky V. A., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. // Solid State Ionics. 2001. V. 145. P. 261.
- 40. Ярославцев А. Б., Николаев А. Е., Чуваев В. Ф. // Ж. неорган. химии. 1996. Т. 41. С. 1255.
- 41. Preuss F., Schug H. // Z. Naturforsh. 1975. 30B. S. 334.
- 42. Pulvin S., Bordes E., Ronis M., Courtine P. // J. Chem. Res. (S). 1981. P. 29.
- 43. Bruque S., Lara M. M., Moreno L., Ramirezcardenas T., Chaboy J., Marziali M., Stizza S. // J. Solid State Chem. 1995. V. 114. P. 317.
 - 44. Гончаров В. В., Котов В. Ю., Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии. 1999. Т. 44. С. 1978.
 - 45. Pekarek V., Benesova M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 26. P. 1793.
- Черноруков Н. Г., Карякин Н. В., Сулейманов Е. В., Черноруков Г. Н.
 Радиохимия. 1994. Т. 36. с. 227.
 - 47. Jacobson A. J., Johnson J. W., Brody J. F., Scanlon J. C., Lewandowski J. T. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 1782.
- 48. Antonio M. R., Barbour R. L., Blum P. R. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 1235.
- Amoros P., Ibanez R., Martinez E., Beltran-Porter A., Beltran-Porter D., Villeneuve G. // Mat. Res. Bull. 1989. V. 24. P. 1347.

- 50. Eddy M. M., Gier T. E., Keder N. L. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 1856.
- 51. Phillips M. L., Gier T. E., Eddy M. M., Keder N. L., Stuchy G. D., Bierlein J. D. // Solid State Ionics. 1989. V. 32/33. P. 147.
- 52. Phillips M. L. F., Harrison W. T. A., Gier T. E., Stuchy G. D., Kulkarni G. V., Burdett J. K. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 2158.
- Amphlett C. B. Inorganic Ion Exchangers. Elsevier Publ. Comp. Amsterdam-London-New York. 1964.
- 54. Harjula R., Lehto J., Tusa E. H., Paavola A. // Nuclear Technol. 1994. V. 107. P. 272.
- 55. Watling T. C., Rees L. V. C. // Zeolites. 1994. V. 14. P. 687.
- 56. Foster L. M., Anderson M. P., Chandrashekhar G. V., Burns G., Bradford R. B. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 2412.
- Yao Y-F., Kummer J. T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 29.
 P. 2453.
- 58. Colomban Ph., Novak A. // Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 241.
- Frase K. G., Farrington G. C., Thomas J. O. // Annu. Rev. Mater.
 Sci. 1984. V. 14. P. 279.
- 60. Tsurumi T., Ikawa H., Ishimori M., Urabe K., Udagawa S. // Solid State Ionics. 1986. V. 21. P. 31.
- Sheng Y., Cobbledick B., Nicholson P. S. // Solid State Ionics. 1988.
 V. 27. P. 233.
- Tan A., Kuo C. K., Nicholson P. S. // Solid State Ionics. 1992. V. 52.
 P. 357.
- 63. Rocca F., Kuzmin A., Purans J. Mariotto G. // Physical Rev. B. Condensed Matter. 1994. V. 50. P. 6662.
- 64. Wolf M., Thomas J. O. // J. Mater. Chem. 1994. V. 4. P. 839.
- 65. Dedecke T., Kohler J., Tietz F., Urland W. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1996. V. 33. P. 185.
- 66. Bortun A. I., Khainakov S. A., Bortun L. N., Poojary D. M., Rodriguez J., Garcia J. R., Clear-field A. // Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 1805.
- Chen L. Q., Yang G. L., Zhang J. // React. Funct. Polymers. 1996.
 V. 29. P. 139.
- 68. Hong H. Y-P. // Mat. Res. Bull. 1976, V. 11. P. 173.
- 69. Robertson A. D., West A. R., Ritchie A. G. Solid State Ionics. 1997. V. 104. P. 1.
- 70. Вашман А. А., Петров К. И. Функциональные неорганические соединения лития. М.: Энергоатомиздат. 1996.

- 71. Catti M., Stramare S., Ibberson R. // Solid State Ionics. 1999. V. 123. P. 173.
- 72. Nagai M., Nishino T., Kanazava T. // Solid State Ionics. 1986. V. 18/19. P. 964.
- 73. Ono A. // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 2691.
- 74. Subramanian M. A., Roberts B. D., Clearfield A. // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 1471.
- 75. Smith J. V. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 149.
- Constantopouiou C., Loizidou M., Loizidou Z., Spyrellis N. //
 Radioanal. Nucl. Chem. 1994. V. 178. P. 143.
- 77. Sinha P. K., Amalraj R. V., Krishnasamy V. // Radiochim. Acta. 1994. V. 65. P. 125.
- 78. Olguin M. T., Soache M., Asomoza M., Acosta D., Bosch P., Bulbulian P. // Separation Sci. Technol. 1994. V. 29. P. 2161.
- 79. Malliou E., Loizidou M., Spyrellis N. // Sci. Total Environment. 1994. V. 149. P. 139.
- 80. Lieser K. H. // Radiochim. Acta. 1995. V. 701. P. 355.
- 81. Beers A. E. W., Hoek I., Nijhuis T. A., Dowing R. S., Kapteijn F., Moulijn J. A. // Topics in Catal. 2000. V. 13. P. 275.
- 82. Bortun A. I., Bortun L., Clearfield A., VillaGarcia M. A., Garcia J. R., Rodriguez J. J. // Mater. Res. 1996. V. 11. P. 2490.
- 83. ElNaggar I. M., Zakaria E. S., AbdelWahab M. A., Belacy N., Aly H. F. // Solid State Ionics. 1996. V. 92. P. 309.
- 84. Bortun A. I., Bortun L. N., Espina A., Garcia J. R., Clearfield A. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. P. 2525.
- 85. Bortun A. I., Khainakov S. A., Bortun L. N., Jaimez E., Garcia J. R., Clearfield A. // Mater. Res. Bull. 1999. V. 34. P. 921.
- 86. Bortun A. I., Bortun L. N., Clearfield A. // Solvent extraction and Ion exchange. 1998. V. 16. P. 669.
- 87. Varshney K. G., Gupta U., Maheshwari S. M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 61. P. 127.
 - 88. Gupta A. P., Varshney P. K. // Reactive Funct. Polym. 1997. V. 32. P. 67. 89. Ярославцев А. Б., Никоненко В. В., Заболоцкий В. И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 438.
- 90. Zakaria E. S., El-Naggar I. M. // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineer-ing Aspects. 1998. V. 131. P. 33.
- 91. Bortun A. I., Bortun L. N., Clearfield A. // Solvent extraction and Ion exchange. 1997. V. 15. P. 909.

- 92. Glasser L. // Chem. Rev. 1975. P. 21.
- 93. Гельферих Ф. Иониты: Пер. с нем. М.: ИЛ. 1962.
- 94. Гольдринг С. Л. Неоднородность и физико-химические свойства ионитов: Пер. с англ. М.: Мир. 1968.
- 95. *Тимашев С. Ф.* Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия. 1988.
- Gierke T. D., Munn G. E., Wilson F. C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1981. V. 19. P. 1687.
- 97. Jones L., Pintauro P. N., Tang H. // J. Membr. Sci. 1999. V. 162. P. 135. 98. Чибирова Ф. Х., Захарын Д. С., Тимашев С. Ф., Попков Ю. М., Седов В. Е., Корнилова А. А., Рейман С. И. // Ж. физ. хими. 1988. Т. 62. С. 645.
- 99. Волков В. И., Тимашев С. Ф. // Ж. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 209. 100. Volkov I., Popkov Yu. M., Timashev S. F., Bessarabov D. G., Sanderson R. D., Twardowski Z. // J. Membr. Sci. 2000. V. 180. P. 1.
- 101. Mattsson B., Ericson H., Torell L. M., Sundholm F. // Electrochimica Acta. 2000. V. 45. P. 1405.
- 102. Reichert U., Linden T., Belfort G., Kula M.-R., Thommes J. // J. Membr. Sci. 2000. V. 199. P. 161.
- 103. Gruger A., Regis A., Schmatko T., Colomban Ph. // Vibrational Spectroscopy. 2001. V. 26. P. 215.
- 104. Masselin I., Durand-Bourlier L., Laine J.-M., Sizaret P.-Y., Chasseray X., Lemordant D. // J. Membr. Sci. 2001. V. 186. P. 85.
- Bowen W. R., Doneva T. A., Stoton J. A. G. // Colloids and Surfaces.
 A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. V. 201. P. 73.
- 106. Березина Н. П., Кононенко Н. А., Вольфкович Ю. М. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 366.
- 107. Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П., Мешечков А. И., Дворкина Г. А. // Электрохимия, 1985. Т. 21. С. 1044.
- 108. Брык М. Т., Заболоцкий В. И., Атаманенко И. Д., Дворкина Г. А. // Химия и технол. воды. 1989. Т. 11. С. 491.
- 109. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Костенко О. Н., Ельникова Л. Ф. // Ж. физ. химин. 1993. Т. 67. С. 2423.
- 110. Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V. // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 181.
- 111. Eisenberg A. // Macromolecules. 1970. V. 3. P. 147.
- Пономарев О. А., Ионова И. А. // Высокомол. соединения. 1974.
 Т. 16. С. 1023.
- 113. Hsu W. Y., Gierke T. D. // J. Membr. Sci. 1983. V. 13. P. 307.

- 114. Товбин Ю. К., Васюткин Н. Ф. // Ж. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 524.
- 115. Товбин Ю. К., Дьяконов Ю. А., Васюткин Н. Ф. // Ж. физ. химии. 1993. Т. 67. Р. 2122.
- 116. Yang C-Y., Clearfield A. // React. Polym. 1987. V. 5. P. 13.
- 117. Stein E. W., Clearfield A., Subramanian M. A. // Solid State Ionics. 1996. V. 83. P. 113.
- 118. Alberti G., Casciola M. // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 177.
- Alberti G., Vivani R., Mascaros S. M. // J. Mol. Struct. 1998.
 V. 470. P. 81.
- 120. Ortiz-Avila C. Y., Bharwaj C., Clearfield A. // Inorg. Chem. 1994.
 V. 33. P. 2499.
- 121. Poojary D. M., Zhang B., Clearfield A. // Angew. Chem. Int.Ed., Engl. 1994. V. 33. P. 2324.
- 122. Peled E., Duvdevani T., Milman A. // Electrochem. Solid State Chem. 1998. V. 1, P. 210.
- 123. Baradie B., Poinsignon C., Sanchez J. Y., Piffard Y., Vitter G., Bestaoui N., Foscallo D., Denoyelle A., Delaouglise D., Vaujay M. // J. Power Sources. 1998. V. 74. P. 8.
- 124. Bonnet B., Jones D. J., Roziere J., Tchicaya L., Alberti G., Casciola M., Massinelli L., Bauer B., Peraio A., Ramunni E. J. // New Mater. Electrochem. Syst. 2000. V. 3. P. 87.
 - 125. Staiti P., Minutoli M., Hocevar S. // J. Power Sources. 2000. V. 90. P. 231.
 - 126. Antonucci P. L., Arico A. S., Creti P., Ramunni E., Antonucci V. // Solid State Ionics. 1999. V. 125. P. 431.
 - 127. Amarilla J. M., Rojas R. M., Rojo J. M., Cubillo M. J., Linares A., Acosta J. L. // Solid State Ionics, 2000. V. 127. P. 133.
 - 128. Zaidi S. M. J., Mikhailenko S. D., Robertson G. P., Guiver M. D., Kaliaguine S. // J. Membr. Sci. 2000. V. 173. P. 17.
 - 129. Tazi B., Saadogo O. // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. P. 4329.
 - Deng Q., Cable K.M., Moore R.B., Mauritz K.A. // J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 1996. V. 34. P. 1917.
- Baradie B., Dodelet J.P., Guay D. // J. Electroanal. Chem. 2000.
 V. 489. P. 101.
- 132. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия. 1980.
- 133. Стефанова О.Г., Шульц М.М. // Вестник Ленингр. ун-та. 1972. № 4. с. 80.

- 134. Маркин В.С., Чизмаджев Ю.А. Индуцированный ионный транспорт. М.: Наука. 1974.
- 135. Pourcelly G., Sistat Ph., Chapotot A., Gavach C., Nikonenko V. // J. Membr. Sci. 1996. V. 110. P. 69.
- 136. Brzezinski B., Zundel G., Kramer R. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 124. P. 395.
- 137. Brzezinski B., Zundel G. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 157. P. 512.
- 138. Eckert M., Zundel G. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 5327.
- Olejnik J., Brzezinski B., Zundel G. // J. Mol. Struct. 1992.
 V. 271. P. 157.
- 140. Zundel G. // J. Mol. Struct. 1994. V. 322. P. 33.
- Brzezinski B., Swoboda B., Zundel G. // J. Mol. Struct. 1999.
 V. 476. P. 69.
- 142. Stenina I.A., Sistat Ph., Rebrov A.I., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. // Desalination. 2004. V. 170. P. 49.
- 143. Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 429.
- 144. Физические величины: Справочник / Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова М.: Энергоатомиздат. 1991. 387 с.
- MacCallum J.R., Vincent C.A. Polymer Electrolyte Reviews 1 and
 Elsevier Applied. Science Publ. Ltd. 1987.
- Druger S.D., Nitzman A., Ratner M.A. // J. Chem. Phys. 1983.
 V. 79. P. 3133.
- 147. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. — Л.: Химия. 1970.
- 148. Середин Б.И., Николаев Н.И., Родин Н.Н. // Ж. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 1751.
- Заболоцкий В.И., Лебедев К.А. // Электрохимия. 1989. Т. 25.
 С. 905.
- 150. Barrer R. M., Falconer J. // J. Proc. Roy. Soc. 1956. V. A236. P. 227.
- 151, Barrer R. M. // Proc. Chem. Soc. 1958. P. 99.
- 152. Стенина И. А., Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии. 2001. Т. 45. С. 215.
- Стенина И. А., Ярославцев А. Б. // Электрохимия. 2002. Т. 38.
 С. 968.
- 154. Смирнов Г. И., Черняк А. С., Костромина О. Н. // Ж. прикладной химии. 1989. Т. 62. С. 2202.
- 155. Stenina I. A., Aliev A. D., Glukhov I. V., Spiridonov F. M., Yaroslavtsev A. B. // Solid State Ionics. 2003. V. 162-163. P. 191.

- 156. Котов В. Ю., Кислицын М. Н., Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии. 2001. Т. 45. С. 376.
- 157. Ярославцев А. Б., Хрулев А. А. // Ж. неорган. химии. 1997. Т. 42. с. 553.
- 158. Котов В. Ю., Стенина И. А., Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии. 1998. Т. 43. С. 1786.
- 159. Ярославцев А. Б., Ярославцева Е. М., Чуваев В. Ф. // Ж. неорган. химии. 1994. Т. 39. С. 951.
- 160. Soldano B. A., Boyd G. E. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 6107.
 - 161. Handbook on bipolar membrane technology / Ed. A. J. B. Kemperman Twente University Press. 2000.
- 162. Sata T. // J. Membr. Sci. 2000. V. 167. P. 1.
 - 163. Grebenyuk V. D., Chebotareva R. D., Peters S., Linkov V. // Desalination. 1998. V. 115. P. 313.
 - 164. Schmalzried H., Janek J. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 127.
 - 165. Nernst W., Riesenfeld E. H. // Ann. Physik. 1902, V. 8. P. 600.
 - 166. Helfferich F. G. // Reactive Polym. 1990. V. 13. P. 191.
- 167. Schmalzried H., Ullrich M., Wysk H. // Solid State Ionics. 1992. V. 51. P. 91.
- Duckwitz C. A., Schmalzried H. // Z. Phys. Chem. NF. 1971. V. 76.
 P. 1734.
- 169. Кокотов Ю. А., Золотарев П. П., Елькин Г. Э. Теоретические основы ионного обмена. М.: Химия. 1986.
- 170. Manzanares J. A., D.Murphy W., Mafe S., Reiss H. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 8524.
- 171. Никоненко В. В., Заболоцкий В. И., Лебедев К. А. // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 258.
- 172. Лебедев К. А., Никоненко В. В., Заболоцкий В. И., Метайе М., Ковалёв И. В. // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 776.
- 173. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. Р. 1403.
- 174. Умнов В. В., Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 411.
- Alcaraz A., Ramirez P., Mafe S., Holdik H., Bauer B. // Polymer. 2000. V. 41. P. 6627.
- 176. Гнусин Н. П. // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 1310.
 - 177. Shaposhnik V. A., Eliseeva T. V. // J. Membr. Sci. 1999. V. 161. P. 223.

- 178. *Елисеева Т. В., Шапошник В. А.* // Электрохимия, 2000. Т. 36. С. 902.
- 179. Pismenskaya N., Laktionov E., Nikonenko V., El Attar A., Auclair B., Pourcelly G. // J. Membr. Sci. 2001. V. 181. P. 185.
- 180. Pismenskaya N., Nikonenko G., Pourcelly G., Auclair B. // J. Membrane Sci. 2001. V. 189. P. 129.
- 181. Kedem O., Katchalsky A. // J. Gen. Physiol. 1961. V. 45. P. 143.
- 182. Spiegler K. S., Kedem O. // Desalination. 1966. V. 1. P. 311.
- 183. Auclair B., Nikonenko V., Larchet C., Metayer M., Dammak L. // J. Membr. Sci. 2002. V. 195. P. 89.
- 184. Ньюмен Дж. Электрохимические системы: Пер. с англ. / Под ред. *Ю.А. Чизмаджева.* М.: Мир. 1977.
- 185. Buck R. P. // J. Membr. Sci. 1984. V. 17. P. 1.
- Dammak L., Larchet B., Auclair B. // J. Membr. Sci. 1999. V. 155.
 P. 193.
- Barrer R. M. Diffusion in and through Solids. Cambridge press.
- 188. Boyd G. E., Adamson A. W., Myers L. S. // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 2836.
- 189. Cranck J. The mathematics of diffusion. Oxford: Clarendon Press. 1975.
- 190. Духин С.С., Сидорова М. П., Ярощук А. Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. — Л.: Химия. 1991.
- 191. Koh W. H., Silverman H. P. // J. Membr. Sci. 1983. V. 13. P. 279.
- 192. Cwirko E. H., Carbonell R. G. // J. Membr. Sci. 1992. V. 67. P. 227.
- 193. Yaroshchuk A. E., Vovkogon Y. A. // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. P. 1.
- 194. Koter S. // J. Membr. Sci. 2000. V. 166. P. 127.
- Cervera J., Manzanares J. A., Mafe S. // J. Membr. Sci. 2001.
 V. 191. P. 179.
- 196. Verbrugge M. W., Hill R. F. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6778.
- 197. Kirkpatrick S. // Rev. Mod. Phys. 1973, V. 45. P. 574.
- 198. Zallen R. The physics of amorphous solids. N. Y.: John Wiley & Sons. 1983.
- 199. Gavach C., Pamboutzoglou G., Nedyalkov M., Pourcelly G. // J. Membr. Sci. 1989. V. 45. P. 37.
- 200. Pourcelly G., Oikonomou An., Gavach C., Hurwitz H. D. // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 287. P. 43.

- 201. Гнусин Н. П., Березина Н. П., Бекетова В. П., Меркулова Т. А. // Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 1712.
- 202. Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Мешечков А. И. // Ж. физ. химин. 1980, Т. 54. С. 1518.
 - 203. Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Шудренко А. А. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 913.
 - 204. *Гнусин Н. П., Кононенко Н. А., Паршиков С. Б. //* Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 34.
 - 205. Belaid N. N., Ngom B., Dammak L., Larchet C., Auclair B. // Europ. Polym. 1999. V. 35. P. 879.
 - 206. Qi X., Lin Y. S. // Solid State Ionics. 1999. V. 120. P. 85.
 - 207. Kim J. Y., Kim S. H. // Solid State Ionics, 1999. V. 124. P. 91.
 - 208. Mikukawa R., Sanui K. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 1463.
 - 209. Bauer B., Jones D. J., Roziere J., Tchicaya L., Alberti G., Casciola M., Massinelli L., Peraio A., Besse S., Ramunni E. // J.New Mat. Electrochem. Systems. 2000. V. 3. P. 93.
 - 210. Ding Y., Jones D. J., Maireles-Torres P., Roziere J. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 749.
 - 211. Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука 1973.
 - 212. *Метелица Л. М., Сабо Е. П., Цвейга Г. Г. //* Приборы и техника эксперимента. 1984. С. 225.
 - 213. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Ганыч В. В. // Электрохимия. 1991. Т. 27. С. 1245.
 - 214. Ктари Т., Ларше Л., Оклер Б. // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 219.
 - 215. Sistat Ph., Huguet P., Resbeut S., Innocent C., Bribes J. L., Pourcelly G. // Electro Anal. Chem. 1999. V. 1. P. 19.
 - 216. *Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В.* Ионика твердого тела. Т.1. С.-Пб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та. 2000.
 - 217. Карпенко Л. В., Демина О. А., Дворкина Г. А., Паршиков С. Б., Ларше К., Оклер Б., Березина Н. П. // Электрохимия. 2001. Т. 37. Р. 328.
 - 218. Sistat Ph., Pourcelly G. // J. Electroanalytical Chem. 1999. V. 460. P. 53.
 - Smith J. R., Simons R., Weidenhaun J. // J. Membr. Sci. 1998.
 V. 140. P. 155.
 - 220. Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д., Певницкая М. В. Электрохимия ионитов. Новосибирск: Наука. 1972.

- 221. Turbandt C., Lorenz E. // Z. Physik. Chem. 1914. V. 87. P. 513.
- 222. Lakshminarayanaiah N. Transport phenomena in membranes. N.Y.: Academic Press. 1969.
- 223. Лебедев К. А., Никоненко В. В., Заболоцкий В. И. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 501.
- 224. Заболоцкий В. И., Ельникова Л. Ф., Шельдешов Н. В., Алексеев А. В. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1626.
- 225. Лидьярд Ф. Ионная проводимость кристаллов: Пер. с англ. М.: ИЛ. 1962.
- 226. Zundel G. Addvances in Chemical Physics. V.III. / Ed. I. Prigogine and S. A. Rice. 2000.
- 227. Абрагам А. Ядерный магнетизм: Пер. с англ. М.: И.Л. 1963.
- 228. Лундин А. Г., Федин Э. И. Ядерный магнитный резонанс. Основы и применения. Новосибирск: Наука. 1980.
- 229. Плетнев Р. Н., Золотухина Л. В., Губанов В. А. ЯМР в соединениях переменного состава. М.: Наука. 1983.
- 230. Габуда С. П., Плетнев Р. Н. Применение ЯМР в химии твердого тела. — Екатеринбург: Изд-во "Екатеринбург". 1996.
- Bloembergen B., Purcell E. M., Pound R. V. // Phys. Rev. 1948.
 V. 73. P. 679.
- 232. Kvist A., Josefson A. M. // Z. Naturforsh. 1968. V. 23A. P. 625.
- 233. Бузник В. М. Ядерная спектроскопия неорганических фторидов. — Владивосток: Дальнаука. 1997.
- 234. Yaroslavtsev A. B., Chuvaev V. F., Sonntag R. Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 277.
- 235. Nikolakopoulos J., Zachariah C., deFreitas D. M., Geraldes C. F. G. C. // Inorg. Chim. Acta. 1996. V. 251. P. 201.
- 236. Ярославцев А. Б., Стенина И. А. // Ж. неорган. химии. 1997. Т. 42. С. 1445.
- 237. Emery J., Buzare J. Y., Bohnke O., Fourquet J. L. // Solid State Ionics. 1997. V. 99. P. 41.
- 238. Bohnke O., Emery J., Veron A., Fourquet J. L., Buzare J. Y., Florian P., Massiot D. // Solid State Ionics. 1998. V. 109. P. 25.
- 239. Gibot S., Jeminet G., Juillard J., Gumila C., Ancelin M. L., Vial H., Delort A. M. // Archives Biochem. Biophys. 1999. V. 363. P. 361.
- 240. Proton conductors. Solids, membranes and gels materials and devices. / Ed. Ph. Colomban. Cambridge. N. Y.: Cambridge University Press. 1992.

- 241. Vallejo M. E., Huguet P., Innocent C., Persin F., Bribes J.-L., Pourcelly G. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 11366.
- 242. Чернева Е. П., Некрасов В. В., Туницкий Н. Н.//. Ж. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 2185.
 - 243. Helfferich F. // Angew. Chem. 1956. V. 68. P. 693.
- 244. Helfferich F. // J. Chim. Phys. 1958. V. 28. P. 418.
 - 245. Helfferich F. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1178.
 - 246. Yaroslavtsev A. B. // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 281.
 - 247. Nairn K. M., Best A. S., Newman P. J., MacFarlane D. R., Forsyth M. // Solid State Ionics. 1999. V. 121. P. 115.
 - 248. Знаменский Ю. П., Бычков Н. В. Кинетика ионообменных процессов.: Принтер. Обнинск. 2000.
 - 249. Blickenstaff R. A., Wagner J. D., Dranoff J. S. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 1670.
 - 250. Despic A., Hills G. J. // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. P. 1262.
 - 251. Helfferich F. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 39.
 - 252. *Калиничев А. И., Колотинская Е. В., Семеновская Т. Д.* // Теор. основы хим. Технол. 1983. Т. 17. С. 313.
- 253. Haagen K. // Z. Electrochem. 1953. V. 57. P. 178.
- 254. Знаменский Ю. П., Давыдова Г. Н. // Ж. физ. химии. 1955. Т. 43. С. 1353.
- 255. Ушакова Г. И., Знаменский Ю. П., Григорьев В. А. // Ж. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 1574.
- 256. Mackie J. S., Meares P. // Proc. Roy. Soc. (L.). 1955. A232. P. 498.
- 257. Daniel T., Seidel W., Satter E. L., Seibold G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 1049.
- 258. Гончаров В. В., Котов В. Ю., Ярославцев А. Б. // Ж. неорган. химии, 2002. Т. 47. Р. 1223.
- 259. Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V., Pismenskaia N. D. // J. Membr. Sci. 1996. V. 119. P. 171.
- 260. Гнусин Н. П., Березина Н. П., Шудренко А. А., Ивина О. П. // Ж. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 565.

Глава 8

диффузия в тенких пеликристалонческих пленках

Повышенный интерес к диффузии в тонких (несколько сотен нанометров) слоях, особенно в тонкопленочных металлических системах, вызван главным образом их использованием в микроэлектронике, при производстве электронных приборов [1]. В обзорах [2, 3] отмечалось, что диффузия в тонких пленках может существенно отличаться от диффузии в массивных образцах. Это связано с большой плотностью путей ускоренной диффузии (прежде всего границ и тройных стыков зерен). Большую роль играют также внешняя поверхность и поверхность раздела пленка — подложка в качестве источника и стока атомов и вакансий. Далее следует учитывать адсорбционные эффекты вследствие обогащения грании зерен и межзеренных границ примесными атомами. Нельзя пренебрегать возникновением значительных напряжений и градиентов электрических потенциалов. Последняя проблема рассматривалась очень подробно [4] в качестве основной причины деградации электронных приборов.

Заметим, что, поскольку реальная температура эксплуатации электронных схем, как правило, ниже $0.3T_{\rm nn}$, диффузия в них осуществляется преимущественно по границам и тройным стыкам зерен.

При толщине в десятки и сотни нанометров тонкие пленки являются типичным наноматериалом. Поэтому многие эффекты, не существенные для массивных материалов, оказываются в них очень важными. Например, не вполне ясно, насколько вообще применимо континуальное приближение, насколько существен вклад в движушую силу градиентов энергии и т. д. Эти вопросы рассмотрены в обзоре [5].

Здесь ограничимся изложением методов и результатов изучения макроскопической диффузии в тонких пленках, обсуждением эффектов адсорбции и напряжений, влияния тройных стыков, устойчивости многослойных покрытий.

8.1. Метады исследования диффузии в тонких пленках. Расчет параметров диффузии

В интервале температур (0,3-0,4) $T_{\rm пл}$ диффузия в основном происходит в режиме C (см. гл. 4), т. е. по границам зерен без отгока в объем, следовательно, концентрационный профиль описывается простым гауссовым решением. Следует, однако, иметь в виду три обстоятельства. Во-первых, в тонких пленках в связи с большой плотностью дефектов и наличием напряжений коэффициент объемной диффузии, особенно в приграничной области, может очень сильно возрастать [6]. Это означает, что диффузия переходит в режим B, поэтому надо учитывать отгок с границ зерен в объем и пользоваться решением Уиппла, также описанным в гл. 4. Во-вторых, при столь низких температурах возрастает роль диффузии по тройным стыкам границ зерен, о чем пойдет речь в разделе B. Наконец, B-третьих, B0, может быть, это — главная особенность задач тонкопленочной диффузии, необходимо учитывать краевые условия на внешней поверхности, поверхности стока диффундирующих атомов и вакансий. Это и есть размерный эффект, ког-

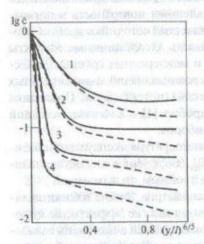


Рис. 8.1. Зависимость зернограничной концентрации в тонкой пленке от относительной глубины для диффузионного барьера на стоковой поверхности (сплошные линии); штриховые линии — для полубесконечного образна [7]. Значения t_f : $I = 3 \cdot 10^{-2}$; $2 = 10^{-2}$, $3 = 3 \cdot 10^{-3}$; $4 = 10^{-3}$

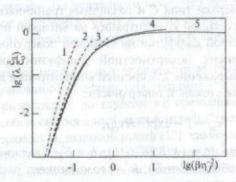
да путь диффузии соизмерим с толщиной пленки, чего, естественно, не бывает в массивных образцах. Соответственно следует учитывать возможность поверхностной диффузии.

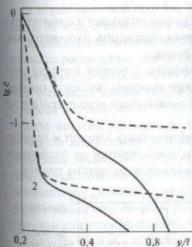
Задача, аналогичная фишеровской (см. гл. 4), однако с условием полного отражения от межфазной поверхности (диффузионный барьер: $(\partial c/\partial y)_{y/l} = 0$ отсутствие стока), решена в работе [7]. На рис. 8.1 это решение (концентрационный профиль для средней концентрации в тонкой пленке в сечении у) сравнено с решением Уиппла (для полубесконечного образца $\beta = 25\eta_f$; $\eta_f = l/(Dt)^{1/2}$; $\beta = \delta D_{rs}/[2D(Dr)^{1/2}]$). Видно, что, пользуясь решением Уиппла, можно ошибиться в расчетах $\delta D_{\rm f3}$ на несколько порядков (на рисунке $t_f = Dt/l^2 = \eta_f^{-2}$). Здесь l толщина пленки, δ – ширина границы зерна, D и D_{rs} — коэффициенты объемной и пограничной диффузии.

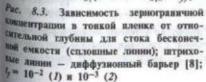
Простейший способ определения $\delta D_{\rm P3}$ — по накоплению, т. е. измерению концентрации диффузанта на стоковой поверхности. Оказывается (рис. 8.2), что для $\beta n_{\tilde{f}}^{-2} > 25$ (для достаточно тонких пленок) концентрация не зависит от толщины пленки, поэтому по кривой на рис 8.2 можно найти β и $\delta D_{\rm P3} = 2\beta D^{3/2} t^{1/2}$.

В работе [8] дано также решение для стока бесконечной емкости, т. е. $\varepsilon(l,t)=0$ (рис. 8.3), и для случая быстрой поверхностной диффузии по стоковой поверхности (рис. 8.4). В последнем случае метод накопления

Рис. 8.2. Зависимость безразмерной концентрации на стоковой поверхности от безразмерного времени ($\beta \eta_f^{-2} = (Dt)^{1/2}/l$) [7]. Значения $\beta \eta_f^{-2}$: $l=0,25;\ 2=0,75;\ 3=2,5;\ 4=25;\ 5=250;\ \lambda=L/(Dt)^{1/2};\ 2L-$ расстояние между параллельными границами







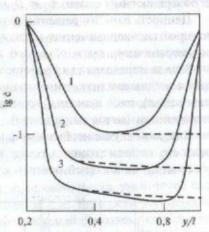


Рис. 8.4. Зависимость зернограничной концентрации в тонкой пленке от относительной глубины для случая быстрой воверхностной диффузии на стоковой поверхности (сплощные линии); штриховые линии диффузионный барьер [8]; $t_f = 10^{-2}$ (I), $3 \cdot 10^{-3}$ (2) и 10^{-3} (3)

непригоден. В случае стока бесконечной емкости, при безразмерном времени (η_j^{-2}) , большем 25, кривая (рис. 8. 3) универсальна в том смысле, что значения концентрации перестают зависеть от безразмерного времени и коэффициента зернограничной диффузии. В случае быстрой поверхностной диффузии на стоковой поверхности (y = l) концентрация на ней растет (тем больше, чем больше время), так как вещество растекается по поверхности, однако остается меньше, чем на исходной.

Наиболее часто используемые решения даны в работе [9] для кинетики типа C и различных граничных условий. Так, для случая постоянной концентрации на внешней поверхности и при условии быстрой диффузии на стоковой поверхности ($D_{\rm n} >> D_{\rm r}$, $D_{\rm n}$ — коэффициент поверхностной диффузии (рис. 8.5)) получено простое выражение для средней концентрации диффундирующего вещества $c_{\rm n}$ на стоковой поверхности:

$$c_n = 1 - \exp(-H\tau_{rs}), \tag{8.1}$$

где $H = (K'\delta/2\delta')(l/L)$; δ и δ' — толщины Γ 3 и поверхностного слоя (обычно $\delta = \delta'$); K' — коэффициент распределения примеси между Γ 3 и поверхностным слоем; $\tau_{rs} = D_{rs}t/l^2$.

Ценность данного решения в том, что оно позволяет в сравнительно простых экспериментах с накоплением определить параметры как зернограничной, так и объемной диффузии.

Задача определения параметров диффузии в тонких пленках сводится либо к анализу концентрационного профиля (методом профилирования), либо к анализу временной зависимости концентрации на поверхности (метод накопления).

В первом случае необходимо идентифицировать элемент и определить его концентрацию в серии точек, находящихся на различном расстоянии от внешней поверхности, в пределах толщины пленки.

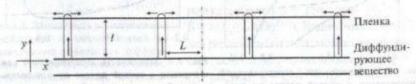


Рис. 8.5 Модель Хванга и Баллуффи [9] для диффузии в тонкой пленке в режиме C. Внизу — исходная поверхность; вверху — стоковая. Стрелками показано направление диффузионных потоков; I — толщина образца; 2L — расстояние между параллельными границами

Большинство современных методов анализа основано на интерпретации результатов взаимодействия пучка частиц с поверхностью образца. Разбор методов с краткими характеристиками их возможностей приведен в работе [10]. Необходимо отметить, что все указанные методы требуют высокого вакуума (от 10⁻⁶ до 10⁻⁸ Па), что особенно важно для диффузии в тонких пленках; в работе [11], например, показано, что кислород, окисляя Сг на поверхности Ац, создает дополнительную движущую силу диффузии; существенно также присутствие азота и углерода. Из указанного ясно, что предпочтителен эксперимент in situ: получение, опыт и анализ объекта в камере с высоким вакуумом, без пребывания образца между операциями на воздухе.

Выбор метода профилирования представляет определенные трудности. Восстановление диффузионного профиля при толщине пленки < 300 нм требует, чтобы разрешение по глубине не превышало 10 нм. Существует много способов снятия слоев: косой шлиф ("срез" под очень малым углом к поверхности), шаровой шлиф [12], химическое и электролитическое травление. Однако в данном случае они не годятся: механические методы удаляют слой > 1 мкм, а химические – хотя и удаляют слой до 5 нм, но очень ограничены природой материала и не всегда сочетаются со способом анализа.

Наибольшего внимания заслуживает удаление материала с помощью ионного распыления, при котором образец бомбардируют ионами, ускоренными до энергии 0,5 - 5 кэВ. Вместе с тем при ионном распылении возникает множество эффектов, затрудняющих нахождение зависимости концентрации от глубины: аппаратурные факторы (влияние стенок кратера, примеси в ионном пучке, неоднородности ионного пучка по интенсивности и зависимости интенсивности от времени), эффекты, связанные с образцом (исходная шероховатость, анизотропия, существование соединений), воздействие излучения (атомное перемешивание, имплантация ионов первичного пучка, увеличение диффузии вследствие нагрева, адсорбция) и т. д. Трудности усугубляются тем, что разрешение по глубине рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) близко к размерам зоны, модифицируемой при ионном травлении. Однако, соблюдая определенные условия (минимально возможный ток ионного пучка, анализ в центре кратера и др.) и учитывая относительную простоту и универсальность метода по отношению к исследуемым системам, ионное профилирование можно использовать для решения поставленной задачи в сочетании с ОЭС и РФЭС.

Концентрационный профиль может быть также получен с помощью неразрушающих методов - резерфордовского обратного рассеяния (РОР), ядерных реакций и т. д. В случае РОР [13, 14] используют то, что энергетические потери высокоэнергетических частиц (обычно He²⁺ с энергией 100 кэВ - 5 МэВ) связаны с расстоянием, пройденным в материале (глубина анализа 0,1 - 30 мкм), и характеризуют глубину, с которой идет регистрируемый сигнал. Сечения упругого рассеяния, зависящие от атомного номера, несут аналитическую информацию. РОР применимо для элементов с Z > 10 и ограниченно используется для элементов, распределенных в матрице тяжелого элемента. Разрешение по глубине в РОР обычно составляет 10 - 20 нм, т. е. находится в пределах необходимого. Однако площадь анализируемого участка ~ 1 мм2 и возникают существенные трудности в создании однородного состава в плоскости анализа. В сочетании с неоднозначностью анализа это приводит к заключению, что к диффузионным параметрам, полученным с помощью РОР, надо подходить с осторожностью.

Значительно более приемлемый вариант неразрушающего эксперимента заключается в наблюдении методами ОЭС или РФЭС за изменением концентрации диффундирующего элемента на поверхности тонкой пленки с течением времени при низкотемпературном отжиге. Достоинство метода накопления, кроме простоты, связано с существованием сравнительно несложных аналитических решений (см. выше). Использование ОЭС предпочтительнее РФЭС по скорости детектирования, величине фона и пространственному разрешению (~1 мкм).

Можно считать, что, несмотря на сложность определения параметров диффузии в тонких пленках, наиболее предпочтительны методики ионного профилирования или накопления с использованием ОЭС.

8.2. Результаты азмерения параметров диффузии

В табл. 8.1 приведены некоторые экспериментальные данные по коэффициентам диффузии в тонких пленках [15]. Для сравнения в этой же таблице даны экстраполированные значения коэффициентов зернограничной диффузии, измеренные при более высокой температуре на массивных образцах, а также теоретическая оценка по формуле $D_{13} \approx 10^{-1} \exp(-9T_{13}/T)$, м²/с [16, 17].

Таблика 8.1 Коэффициенты тонкопленочной диффузии

Диффун-	Матрица	Толщи-	Метод	D _{гэ} . м ² /с				
дирующее вешество		на плен- ки, нм	ACT SERVICE	I .	П	Ш	(da)	
Ag	Au	118	ОЭС (на- коплние)	7,7 • 10-18	3,5 • 10 - 20	10-21	0,26	
	Au	5,5-22	То же	1,5 • 10 - 20	3,2-10-22	10^{-23}	0,23	
K	Au	30-75	*	1,6-10-17	1,1-10-22	2 • 10 - 24	0,22	
Cu	Au+0,2 Co	-		6,4-10-19	2,8 • 10-19	10-20	0,28	
	Au+0,2 Co	CATA	100 × 100	3,6-10-18	1,8 • 10 - 18	10^{-19}	0,30	
	Au+0,2 Co	MOTE LOW	co.itti	1,3-10-17	0,9-10-17	6+10-19	0,32	
Sn	Sn	320	Радиоизо- топный	2-10-15	3+10-15	1,3-10-15	0,44	
In	Auln ₂	100-200	Микро- анализ	1,8+10-15	8,4+10-21	2,3 • 10 - 22	0,25	
	AUSTE SHOULD	Shirt Side	- west	8,3+10-14	0,9 • 10-17	6-10-19	0,32	
Та	Та	180-200	Радиоизо- топный	4,9 • 10 - 25	2 5	1,3-10-38	0,15	
Nb	Ta	180-200		4,7 • 10-2	19 15 - 100	1,3-10-38	0,15	
S	Та	180-200	10.7	3,9-10-2	- 8	1,3+10-38	0,15	
P	Та	180-200		4,3-10-2	2	1,3-10-38	0,15	
Se	Ta	180-200		6,8 • 10 -2	-	1,3-10-38	0,15	
Ge	Та	180-200		3,7 • 10-2		1,3-10-38	0,15	

Примечание: Значение коэффициентов диффузии по ГЗ в массивных образцах взяты из работ [16] и [17]; 1 — эксперимент на тонких пленках; II — экстраполированные значения, III — теоретическая оценка.

Следует отметить увеличение коэффициентов диффузии в тонких пленках по сравнению с ожидаемым на массивных образцах. Теоретическая оценка дает еще меньшую величину $D_{\rm rs}$.

Это отличие тем значительнее, чем ниже температура, поэтому можно утверждать, что энергия активации диффузии в пленках меньше, чем для зернограничной диффузии в массивных образцах. Такой вывод подтверждается приведенными в табл. 8.2 результатами измерений $E_{\rm rs}$ для тонкопленочной диффузии по ГЗ (кроме того, в табл. 8.2 приведены предэкспоненты $D_{0\rm rs}$ в тех случаях, когда они определялись вместе с $E_{\rm rs}$); $E_{\rm rs}$ в пленках при Т \leq 0,3 $T_{\rm rs}$, как правило, меньше, чем в массивных образцах.

Таблица 8.2. Энергия активации и предэкспоненты тонкопленочной диффузии

Диффун- дирующее вещество	Матрица	Толщина пленки,	Метод	T/T _{tut}	кДж-		D_0 , м ² /с
William Control	COURT - 27 107 E	НМ	HERT CHES	10.0	1	- II	1000000000
Ag	Au	5,5-22	ОЭС (на-копление)	0,23-0,40	60,6	91,5	210 Ac
Cu	Au	30	То же	0,30-0,51	86,5	91,5	SH SFS
Co	Au	30	4.00	0,30-0,51	53,1	91,5	The Park
Fe	Au	300	РФЭС	0,35	84,0	91,5	2,7-10-9
Ni	Au	300		0,35	112,9	91,5	3,0+10-7
Co	Au	300	dipolito re	0,35	109,1	91,5	4,8-10-8
Cr	Au	20	ОЭС (на- копление)	0,36-0,42	106,2	91,5	K H # JA
Ge	Au+12% Ge	CO-01-07 100	То же	0,03-0,22	42,2	91,5	e Correction
ln grander	AuIn ₂	20-100	Микро- анализ	0,25-0,32	50,2	91,5	1,2-10-7
Sn	Sn	320	Радиоизо- топный	0,44-0,7	48,9	39,9	4.9-10-4
Ta	Ta	180-200		0,15-0,43	96,1		4,8+10-1
Nb	Та	180-200		0,15-0,43	44,3	10 P	1,6-10-16
S	Ta	180-200	esm Foor	0,15-0,43	55,6		2,3-10-13
P	Ta	180-200		0,15-0,43	72,3	(S+1)	1,4+10-14
Se	Ta	180-200	er rusum	0,15-0,43	46,0	P.L	4,1-10-15
Ge	Ta	180-200	nines inch	0-15	86,5	1/2	3,6 • 10-14
Pt	Cr	140	ОЭС (на- копление)	0,31-0,40	162,6	204,8	West of the Control o
Pb	Cu	80	То же	0,29-0,37	50,2	71,5	CONT.

Примечание: Значение параметров диффузии по Γ 3, полученные для массивных образцов, взяты из работ [16] и [17]; I — тонкие пленки (эксперимент), II — для Γ 3 на массивных образцах; значение D_{0rs} — для тонких пленок (эксперимент).

Заметим, однако, что ни в одной из работ не проводилось систематическое изучение зависимости коэффициентов диффузии от толщины пленок, не исследовались влияние на диффузионную проницаемость термических напряжений, их градиентов, которые всегда присутствуют в многослойных системах, роль поверхностной кинетики и диффузии по межфазным границам. Работ, специально посвященных адсорбции примесей на границах зерен поликристаллических пленок, мало, однако некоторые результаты заслуживают внимания. В работе [18] методом РОР была исследована диффузия в тонких пленках Au — Cu (800 нм Cu и 60 — 120 нм Au — для изучения диффузии Cu в Au; 200 нм и 45 — 70 нм Au в Cu) и Pt — Cu (700 нм Cu и 50 нм Pt) в кинетических режимах В (интервал температур 175 — 290 °C) и С (комнатная температура) (см. гл. 4). Система Au—Cu состоит из элементов, чьи свойства (поверхностное натяжение, температура плавления), ответственные за адсорбционное поведение, похожи. Напротив, свойства Pt и Cu — весьма различаются.

В режиме C с помощью метода [19] были рассчитаны абсолютные значения коэффициентов диффузии. При комнатной температуре (20 °C) коэффициент диффузии Pt по границам зерен Cu равен: $D_{\rm r3} = 4.9 \cdot 10^{-23} \, {\rm m}^2/{\rm c} \approx$ коэффициенту D меди в золоте: $D_{\rm r3} = 4.8 \cdot 10^{-23} \, {\rm m}^2/{\rm c}$.

В режиме B с помощью решений Уиппла — Джилмера — Фаррела были получены тройные произведения: для Cu в Au величина $\delta SD_{r3} = 5.8 \cdot 10^{-16} \exp(-94.6 \ (кДж/моль)/RT) \ м^3/c$, а для Pt в Cu величина $\delta SD_{r3} = 1.7 \cdot 10^{-12} \exp(-120.6 \ (кДж/моль)/RT) \ м^3/c$.

Экстраполяция $\delta SD_{r3}(\text{Cu} \to \text{Au})$ на комнатную температуру дает 1,7·10⁻³² м³/с. Таким образом для $\delta \approx 0,4$ нм и $S \approx 1$. В отличие от системы Cu—Au для системы Pt—Cu экстраполяция дает $\delta SD_{r3} = 1,4\cdot 10^{-35}$ м³/с или для $\delta = 0,5$ нм, $S = 5,3\cdot 10^{-4}$. Этот очень необычный ре-зультат, свидетельствующий о сильной десорбции Pt с границ зерен Cu, не вызывает протеста, так как у Pt и поверхностное натяжение, и температура плавления гораздо выше, однако в массивных материалах такие результаты не наблюдались (см. гл. 4).

Влияние напряжений на диффузию в тонких пленках исследовалось в ряде работ [20, 21]. Подробный обзор можно найти в [22]. Было показано, что механическое напряжение (его градиент $\nabla \sigma_{ii}$ входит в выражение для потока, а само напряжение σ_{ii} — в энтальпию активации диффузии, т. е. в экспоненту в выражении для определения коэффициента диффузии:

$$J = -D\left(\nabla c - \frac{cV}{3RT}\nabla\sigma_{ii}\right); \tag{8.2}$$

$$D(\sigma) = D_0 \exp\left(-\frac{E - \sigma_u \cdot \Omega/3}{RT}\right), \tag{8.3}$$

где V, c и Ω — парциальный мольный объем, концентрация и активационный объем диффузии; все они сильно влияют на зернограничную диффузию.

Заметим, что механические напряжения в тонких пленках возникают либо при охлаждении из-за разницы коэффициентов термического расширения пленки (α_F) и подложки (α_S) :

$$\sigma = \frac{E_F E_S}{E_F E_S} (\alpha_F - \alpha_S) \Delta T, \tag{8.4}$$

где E — модуль Юнга, а ΔT = $T_{\rm fin}$ — $T_{\rm S}$ ($T_{\rm fin}$ — температура плавления пленки, а $T_{\rm S}$ — температура ее напыления [23]), либо вследствие напыления в неравновесных условиях [24], и могут достигать по порядку величины гигапаскалей [22].

Значения коэффициентов зернограничной диффузии в тонких металлических пленках при $0.35-0.4\ T_{\rm пл}$ приведены в табл. 8.3. Пленки были напылены на разные подложки; средние значения напряжений, оцененные по уравнению (8.4), также показаны в таблице.

Значения эффективной энтальпии активации диффузии по границам зерен: $H_{\rm rs}=E_{\rm rs}+p\Omega_{\rm rs}$, где p — давление, а $\Omega_{\rm rs}$ — активационный объем, наряду с величинами напряжений приведены в табл. 8.4

Анализ данных в табл. 8.3 и 8.4 показывает, что эффективный коэффициент диффузии растет, а эффективная энтальпия активации падает с увеличением средней величины напряжений. В отсутствие напряжений (или если они малы; Аl пленки) коэффициенты диффузии совпадают в пределах ошибки эксперимента; в остальных случаях отличаются на несколько порядков.

Таблица 8.3 Коэффициенты диффузии по границам зерен в тояких металлических пленках

Пленка	Подложка	Диффузант	σ, ГПа	D_{rs} , M^2/c	T, K	Библиогр источник
Al	Ситалл Стекло	Cu Cu	0.	1,4 • 10 ⁻¹⁷ 0,61 • 10 ⁻¹⁷	407 407	[25] [26]
Cu	АІ ₂ О ₃	Ni	1,6	3,8 • 10 ⁻²³	407	[27]
	Стекло	Ni	0,06*	1,2 • 10 ⁻²⁶	407	[28]
Au	Al ₂ O ₃	Cu	0,73	2,4.10 ⁻²¹	300	[29]
	Ситалл	Cu	0,4	- 10 ⁻²³	300	[18]

Таблица 8.4 Энтальнии активации диффузии по границам зерен в тонких металлических пленках

Пленка	Подложка	Диффузант	σ, ГПа	H_{rs} , кДж/моль	Библиогр. источния
Pt	GaAs SiO ₂ /Si	Au Au	0,86 1,6	159 93	[30] [31]
Au	Ситалл Стекло	Cu Cu	0,04	94,6 87,5	[18] [32]

Однако единственная работа, где измерения напряжений и диффузии проводили на одном образце (система Ni — Си на Si подложке), дает противоположный результат (табл. 8.5).

Таблица 8.5 Диффузия меди по границам зерен в никелевых тонких пленках

Способ получения	σ, ГПа	δD_{pra}	<i>Н</i> _р , кДж/моль
Вакуумное напыление	1,1	6+10-22	62,4
Магистронное распыление	0,06	7,1-10-21	58,1

Пленки были приготовлены вакуумным напылением (напряженные пленки) и магнетронным распылением (свободные от напряжений). Во втором случае D_{13} был больше, а H_{13} — меньше. Это было объяснено эффектом распределения напряжений внутри пленки вдоль направления диффузии. Было показано [34, 35], что результат определяется игрой двух параметров: средней величины напряжений и их разницей на поверхностях источника и стока диффундирующих атомов. Оба параметра влияют на эффективный коэффициент диффузии, уровень и скорость насыщения поверхности. Чем больше градиент напряжений, напрямую зависящий от их распределения, тем меньше время достижения насыщения.

Тонкие поликристаллические пленки, как правило, имеют так называемую паркетную структуру, когда на поверхность выходит несколько зерен, их границы встречаются и образующийся "тройной стык" (ТС), т. е. линия встречи трех границ, проходит сквозь всю пленку, обычно — по нормали (или под небольшим углом к нормали) к поверхности. Чем тоньше пленка и чем ниже температура, тем большую роль в массопереносе играют ТС.

Впервые ускоренную диффузию по ТС по сравнению с диффузией по границам зерен обнаружили авторы [36], которые наблюдали проникновение Си сквозь алюминиевые фольги при температуре около $0.5T_{\rm пл}$. Появление Си на стороне фольги, противоположной той, на

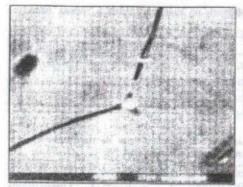


Рис. 8.6. Электронная микрофотографии треугольной "розетки" в месте выхода Ві на поверхность пленки Си



кам с оттоком в границы

которую Си наносили, определяли по появлению "розеток" в местах выхода на поверхность ТС. Позже этот эффект наблюдали для Ві в Си (рис. 8.6) [37]. В нескольких работах тех же авторов [38. 39] впервые приведен коэффициент диффузии по ТС.

Для расчета авторы воспользовались моделью диффузии по ТС [40], похожей на модель Фишера (см. гл. 4). В ней сохранены все фишеровские упрощения, но отток диффундирующего вещества происходит не из границ в объем, а из ТС в три примыкающие к нему границы (рис. 8.7). Было также дано численное решение [41] для тонкого образца (у Фишера - образец "бесконечный") и нескольких типов граничных условий и построены номограммы для расчета D_{TC} .

Рис. 8.7. Модель диффузии по тройным сты- ведены для диффузии Zn по ТС АІ при 280 °С. Результаты при возрабо придотоди динными узыт вы расчета приведены ниже: (инжигров и може минимобы дон но и исторов он - он жего -

$$D, \text{ M}^2\text{c}$$
 $\delta D_{\text{rs}}, \text{ M}^3/\text{c}$ $\delta^2 D_{\text{TC}}, \text{ M}^4\text{c}$ $1,2\cdot 10^{-16}$ [17] $(2,3\pm 1,4)\cdot 10^{-20}$ $\sim 10^{-26}$

Предполагая, что $\delta_{TC} = \delta_{r_3} \approx 0.5$ нм, можно заключить, что $D_{TC}/$ $D_{\rm p} \approx 10^3$, c. Tapanart page anatom domini object compared to $D_{\rm p} \approx 10^3$ Поветения бы на стороне фонет, противоположное тиб, на

8.2. Диффузия и термическая стабольность многослойных тонких пяенок

Многослойные структуры, в которых каждый слой имеет толшину от нескольких десятков нанометров, чрезвычайно привлекательны как в силу разнообразных и многообещающих применений, так и с фунламентальных позиций [42]. Если длина волны соизмерима с характерным масштабом изменения данного физического свойства: электропроводности, обменного магнитного взаимодействия, сверхпроволимости и т. д., можно ожидать появления новых эффектов. Это тем более важно, что современные технологии позволяют производить многослойные структуры, в которых переход от одной фазы к другой осуществляется на нескольких межатомных расстояниях (рис. 8.8). В таких структурах диффузионный путь сравним с межатомным расстоянием [43]. В этой связи возникают деликатные вопросы о применимости континуального приближения, роли градиентных и нелинейных эффектов и т. д. Наиболее современный обзор состояния этих проблем можно найти в [44].

В такого рода случаях неустойчивость, приводящая к потере необходимых физических свойств, может возникать даже в системах, состоящих из взаимно нерастворимых и химически не взаимодействующих компонентов. Виной тому процессы, связанные и инициируемые диффузией по внутренним, межкристаллитным границам, тройным стыкам и т. д. При низких температурах, когда объемная диффузия "заморожена", подобные механизмы могут играть главную роль в деградации структуры также и в системах, обладающих неограниченной растворимостью компонентов.

Подробный обзор проблем, связанных с процессами огрубления и деградации многослойных структур, можно найти, например, в

145, 461, а с ролью диффузии в реакциях фазообразования на поверхностях раздела многослойных структур (например, образование силицидов) - в [47 - 49].

Заметим только, что образование и устойчивость слоистых фаз имеют важное значение для многих областей тонкопленоч-

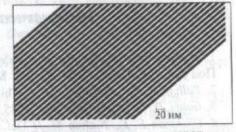


Рис. 8.8. Поперечное сечение (ПЭМ) многослойной структуры W/аморфный Si

ной технологии, среди них — формирование сложной металлической разводки в интегральных схемах, контактов и диффузионных барьеров. Диффузия в тонких пленках, в особенности в электрических полях, приводит к образованию и росту "хиллоков" (холмиков), утонению пленки вокруг них, образованию петель и распаду пленки. Коэффициенты и энергии активации поверхностной диффузии, полученные на основе данных о росте холмиков, хорошо совпадают с другими экспериментальными данными [50].

Если взаимная диффузия происходит на очень малых расстояниях (в многослойных тонких пленках) и градиенты концентрации велики, то скорость реакций на поверхности может быть меньше, чем диффузионный поток, и рост слоя контролируется не параболическим, а линейным законом

$$x^2 + Ax = Bt, (8.5)$$

где x — толщина реакционного слоя; A и B пропорциональны константе скорости реакции, имеющей размерность м/с, и коэффициенту диффузии соответственно.

Таким образом, в многослойных тонких пленках утолщение может быть реакционно контролируемым, и рост фазы может быть подавлен [51].

Можно также ожидать, что в тонких поликристаллических пленках, как и в массивных материалах (см. гл. 4), при низких температурах растворенные вещества, адсорбируясь на дефектах (в частности на границах зерен и межфазных границах), будут сильно влиять на диффузионные процессы, стабильность диффузионных барьеров и т. л.

Библиографической список

- 1. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Поута, К.Н. Ту, Дж. Майера М.: Мир. 1982. 578 с.
- 2. Balluffi R. W., Blakely J. M. // Thin Sol. Films. 1975. V. 25. P. 441.
- 3. Gupta D. // Mater. Res. Sec. 1985. V. 47. P. 11.
- Glickman E. E., Nathan M. // Def. Dif. Forum. 2001. V. 194 199.
 P. 1417.

- 5. Bernardini J., Beke D. L. Nanocrystalline Materials: Properties and Applications / Ed. P. Knauth, J. Schoonman. Boston: Kluwer Ac. Publ. 2001.
- 6. Klotsman S. M. // Def. Dif. Forum. 1993. V. 99-100. P. 25.
- 7. Gilmer G. H., Farrell H. H. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 3792.
- 8. Gilmer G. H., Farrell H. H. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 4373.
- Hwang J C. M., Balluffi R. W. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 1339.
 Голубина Т. А., Тищенко А. А. // Зарубежная радиоэлектроника.
 1987. Т. 9. С. 37.
- Rairden J. R., Neugebauer C. A., Sigsbee R. A. // Met. Trans. 1971.
 V. 2. P. 719.
 - 12. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / Под ред. П. Бирнса, М. П. Сиха: Пер. с англ. М.: Мир. 1987. 437 с.
 - Chen W. K., Mayer J. W., Neolet M. A. Backscattering Spectroscopy.
 N. Y.: Acad. Press. 1978.
 - 14. *Гимельфарб* Ф. А., Шварцман С. Л. Современные методы контроля композиционных материалов. М.: Металлургия. 1978. 246 с.
 - 15. Барг А. И., Бокштейн Б. С., Петелин А. Л. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. Т. 10. С. 5.
 - 16. Бокштейн Б. С., Копецкий Ч. В., Швиндлерман Л. С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия. 1986. 224 с.
 - 17. Kaur I., Gust W., Kozma L. Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data. Stuttgart: Ziegler. 1988.
 - 18. Aleshin A. N., Bokstein B. S., Egorov V. K., Kurkin P. V. // Thin Solid Films. 1996. V. 275. P. 144.
 - Holloway P. H., Mc. Guire G. E. // J. Electrochem. Soc. 1978.
 V. 125. P. 2070.
 - Balandina N., Bokstein B., Ostrovsky A. // Def. Dif. Forum. 1996.
 V. 129 130. P. 151.
 - Balandina N., Bokstein B., Ostrovsky A. // Def. Dif. Forum. 1997.
 V. 143-147. P. 1499.
 - 22. Ostrovsky A., Bokstein B. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 173. P. 312.
 - 23. Murakani M. // J. Vac. Sci. Technol. 1991. V. A9. P. 2469.
 - 24. Thurner G., Aberman R. // Thin Sol. Films. 1990. V. 192. P. 277.
 - 25. Chamberlain M., Lehoczky S. // Thin Solid Films. 1977. V. 45. P. 189.

- Shearer M., Bauer C. L., Jordan A. G. Thin Sol. Films. 1979. V. 61.
 P. 273
- Jonson B. C., Bauer C. L., Jordan A. G. // J. Appl. Phys. 1986.
 V. 59. P. 1147.
- 28. Lefakis H., Cain J., Ho P. // Thin Sol. Films. 1983. V. 102. P. 207.
 - 29. Borders J. A. // Thin Sol. Films. 1973. V. 19. P. 359.
- Mc. Guire G., Wisseman W., Holloway P. // J. Vac. Sci. Technol. 1978. V. 15. P. 1701.
 - 31. Chang C C., Quintana K. // Thin Sol. Films. 1976. V. 31. P. 265.
- 32. Hall P. M., Morabito J. M. // Thin Sol. Films. 1977. V. 41. P. 341.
 - 33. Balandina N., Bokstein B., Ostrovsky A. // Def. Dif. Forum. 1998. V. 156. P. 181.
- 34. Ostrovsky A. // Def. Dif. Forum. 1998. V. 156. P. 249.
- Ostrovsky A., Balandina N., Bokstein B. // Mat. Sci. Forum. 1999.
 V. 294-296. P. 553.
 - 36. Рабухин В. Б., Паникарский А. С. // Поверхность. 1986. № 5. С. 150.
 - 37. Apykhtina I. V., Bokstein B. S., B. S. Ostrovsky A. S. // Mat. Sci. Forum. 2001. V. 194 199. P. 1273.
 - 38. Bokstein B., Ivanov V., Kletskina E., Peteline A., Peteline S. // Sol. State Phenomena. 2000. V. 72. P. 245.
 - 39. Bokstein B., Ivanov V., Oreshina O., Peteline A., Peteline S. // Mat. Sci. and Engng. 2001. V. A302. P. 151.
- Klinger L. M., Levin L. A., Peteline A. L. // Def. Dif. Forum. 1997.
 V. 143-147. P. 1523.
- 41. Ivanov V. A., Ostrovsky A. S., Peteline A. L., Peteline S. A. // Def. Dif. Forum. 1998. V. 156. P. 223.
- 42. Greer A. L. Comprehensive Composite Materials V. 3. / Ed. A. Kelly, C. Zweben. 2000.
- 43. Erdelyi Z., Beke D. L., Nemes P., Langer G. // A. Phil. Mag. 1999. V. A79. P. 1757.
- 44. Beke D. L., Langer G. A., Csik A. e. a. // Def. Dif. Forum. 2001. 194-199. P. 1403.
 - 45. Klinger L., Brechet Y., Purdy G. // Acta Mat. 1997. V. 45. P. 4667.
- 46. Klinger L., Brechet Y., Purdy G. // Mat. Sci. Forum. 1999. V. 294-296. P. 139.
- 47. D'Heurle F. M. // Mat. Sci. Forum. 1994. V. 155-156. P. 5.
- 48. D'Heurle F. M., Gas P. // J. Mater. Res. 1986. V. 1. P. 205.

- 49. Van Loo F. J. // J. Prog. Solid State Chem. 1990. V. 20. P. 47.
- 50. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. М.: Энергоатомиздат, 1984.
- 51. Gas P., d'Heurle F. M. Diffusion in silicides // Diffusion in Semiconductors. Landolt-Bornstein. New Series. 1998. V. 33-A. / Ed. D.L. Beke Berlin: 1998.

Глава 9 Диффузия в Аморфных металлических сппавах

Наиболее полно изучены аморфные металлические сплавы (АМС). Они обладают рядом уникальных свойств, в первую очередь магнитных, а также механических, коррозионных и др. [1]. Температурный интервал стабильности этих свойств является важнейшей характеристикой сплава и определяется развитием процессов структурной релаксации, кинетика которых зависит от параметров диффузии. Увеличение скорости процессов переноса атомов при нагреве приводит к переходу сплава из метастабильного — аморфного в устойчивое — кристаллическое состояние. Помимо этого диффузия в АМС представляет интерес как классический пример термически активируемого процесса в разупорядоченных твердых телах [2].

Первые экспериментальные данные о диффузии в АМС были получены в середине 70-х годов прошлого века [3, 4] (Ag и Li в системе Pd-Si) и в начале 80-х [5, 6] (P и Fe в $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$; Ni в $Fe_{79}B_{11}Si_{10}$). Обзор данных можно найти в работах [7 — 11].

В дальнейшем речь пойдет о классических АМС: металл — неметалл, точнее поздний переходный или благородный металл (Fe, Ni, Co, Pd) — неметалл (Si, B, P, C), а также металл — металл (Fe–Zr) и аморфные полупроводники (Si, α —Ge и α —SiGe сплавы).

9.1. Некоторые особенности экспериментов

Все АМС, параметры диффузии которых будут обсуждаться, получены быстрой закалкой из расплава (melt spinning). Образцы имеют форму ленты шириной около 10 мм, толщиной 20 — 40 мкм и являются рентгеноаморфными.

На полированную поверхность ленты наносят тонкий (около 0,1 толщины образца) слой радиоизотопа или элемента, диффузию которого собираются изучать. Этот элемент могут также имплантировать. Лиффузионные профили получают либо анодным, либо ионным травлением, используя метод радиоизотопов или какой-либо из спектроскопических методов (Оже-спектроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов, резерфордовское обратное рассеяние и др.). При выборе метода следует иметь в виду, что пути диффузии атома в АМС не более 100 нм и после некоторого периода почти не зависят от времени отжига. Вероятнее всего это связано с неоднородностью, наличием спектра потенциальных барьеров при диффузии. Было показано [12], что если ширина спектра достаточно велика, то не выполняется решение уравнения диффузии $c(x, t) = \exp(-x^2/4Dt)$, при котором путь диффузии $x_{\text{диф}} \sim t^{1/2}$, а выполняется зависимость $c \sim x^{-1}$, согласно которой диффузионный путь перестает зависеть от времени. Существует также точка зрения [12], что если диффузионный путь больше некоторого критического значения, то АМС кристаллизуются.

Сильная зависимость параметров диффузии от условий получения АМС (скорость закалки, термическая предыстория) вызвана температурной структурной релаксацией, котороя происходит ниже температуры стеклования (T_g). Обычно "релаксационный" отжиг — это (0,96 — 0,98) T_g в течение короткого времени или $0.9T_g$ в течение 30 мин — 1 ч. Дальнейший диффузионный эксперимент проводят при температурах менее $0.9T_g$. Ниже обсуждаются только "релаксированные" значения параметров диффузии.

Узкий температурный интервал исследования (как правило, меньше 100 K) вместе с перечисленным выше иногда приводит к шокирующей невоспроизводимости результатов. Так, при исследовании фосфора в АМС Fe—Ni—P—В примерно одинакового состава в работе [5] были получены значения $D_0 = 10^{-13} \text{ m}^2/\text{c}$ и энергии активации $E \approx 100 \text{ кДж/моль}$, а в работе [13] — $D_0 = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{c}$ и $E \approx 300 \text{ кДж/моль}$. Заметим, что коэффициенты диффузии (при $0.85T_g$) были при этом близки: 10^{-22} и 10^{-23} м $^2/\text{c}$. Эти значения D представляются более достоверными, чем D_0 и E.

В дальнейшем обсуждаются наиболее надежные, с нашей точки зрения, результаты, полученные при изучении диффузии в релаксированных образцах и в интервале температур более 100 К.

9.2. Результаты диффузионных экспериментев

Некоторые экспериментальные результаты, относящиеся к диффузии неметаллов (В, С, Р) и металлов (Ag, Fe, Au, Ni) в АМС переходный металл - неметалл, приведены в таб. 9.1. Во втором столбце дан порядок величин коэффициентов диффузии в AMC (D_{AMC}) при $0.85T_{\rm g}$, а в следующем — отношение $D_{\rm AMC}$ к коэффициенту диффузии в кристаллическом аналоге (D_{KA}).

Проблему кристаллического аналога следует обсудить особо. При столь низкой температуре почти нет систем, имеющих одинаковый состав в аморфном и кристаллическом состояниях. Можно получить кристаллическую форму аморфного сплава, нагрев его выше T_o , но. даже если отвлечься от трудности изучения диффузии в этом очень хрупком материале, в нем много границ зерен и межфазных границ. которых, естественно, нет в аморфном материале. Поэтому, как правило, в качестве кристаллического аналога рассматривают элемент, являющийся основой АМС: Fe, Co, Pd. Соответствующие данные о диффузии в кристаллическом аналоге взяты из справочника [22].

Таблица 9.1. Параметры диффузии в АМС

Система: диффузант/А	MC D_{AMC} (0,85 Tg), M^2/c	D_{AMC}/D_{KA}	Библиогр. источния
B/Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	10-20	10-6	[14]
B/Co ₇₀ Fe ₅ Si ₁₅ B ₁₀	10-20	10-6	[15]
B/Fe ₇₈ P ₁₅ C ₇	10-20	10-6	[16]
C/Co ₇₀ Fe ₅ Si ₁₅ B ₁₀	10-21	10-5	[17]
P/Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	10-23	10	mm (A [5]
P/Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	10-22	102	[13]
P/Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	10-23	10	[18]
Ag/Pd ₈₁ Si ₁₉	10-22	109	[3]
Au/Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	10-22	107	[19]
Ni/Fe ₇₈ Si ₁₂ B ₁₀	10-20	1010	[20]
Fe/Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	10-22	109	Man [5]
Fe/Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	10-22	109	[13]
Fe/Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	10-23	108	[18]
Fe/Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	10-22	109	[21]

По-видимому, не имеет большого смысла обсуждать значения D_0 и E, поскольку разброс очень велик, особенно для D_0 . Так, если для нормальных кристаллических металлов при самодиффузии $D_0 = 10^{-5}$ м²/с, то, например, в системе аморфных сплавов Fe-Zr при изменении содержания Zr от 9 до 76% величина Do меняется на 14 порядков [10]. Важнее тот факт, что в подавляющем большинстве случаев температурная зависимость коэффициентов диффузии оказывается близкой к аррениусовской (рис. 9.1). Это кажется странным, поскольку аморфное состояние неоднородно и характеризуется спектром диффузионных барьеров, который может быть достаточно широким. Типичные значения энергии активации диффузии лежат в интервале от 100 ло 300 кДж/моль. Для самодиффузии переходных металлов в аморфных сплавах металл — неметалл они составляют 0,7 — 0,8 от значений для самодиффузии в кристаллическом аналоге.

Типичные значения коэффициентов диффузии в АМС при 0,857, составляют $10^{-20}-10^{-23}$ м²/с. Для металлов это на несколько порядков больше, чем в кристаллических аналогах. Для неметаллов это значение может быть как больше, так и меньше, но различие не столь велико. В кристаллах при таких низких температурах диффу-

зия идет преимущественно по границам зерен (см. гл. 4). Если сравнивать диффузию в АМС с диффузией по границам зерен, первая будет медленнее, как для металлов, так и для неметаллов. Следует обратить внимание на узкий три порядка - интервал изменения **D**_{АМС}. Для кристаллических аналогов при этой температуре разница составляла бы не менее 15 порядков и даже при $0.85T_{\rm min}$ кристалла — не менее 5 порядков. Таким образом, диффузия металлов и неметаллов в АМС происходит примерно с одинаковой скоростью. Неметаллы движутся чуть быстрее, но различие, как отмечалось выше, гораздо меньше, чем в кристаллическом состоянии. Так, в АМС FeanNianBon коэффициент диффузии бора при 0,85 Г, порядка

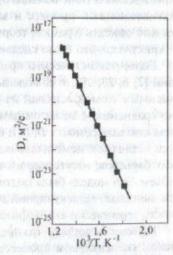


Рис. 9.1. Аррениусовская зависимость коэффициента (59 Fe) Fe₂₈Si₀B₁₃ [21]

 10^{-20} м²/с, $P \approx 10^{-22}$ м²/с, Au ≈ 10^{-22} м²/с, Fe (самодиффузия) ≈ 10^{-23} м²/с. В кристаллическом Fe разница достигала бы многих порядков.

9.3. Вваможные механизмы диффузии в амерфных метаплических сппавах

До сих пор нет полной ясности в отношении механизмов диффузии в АМС. Две модели явно преобладают над остальными: модель "квазивакансионной" диффузии и модель кооперативного смещения группы атомов [23]. По поводу первой модели заметим, что в АМС нет вакансий в классическом смысле. Такой вывод следует, в частности, из результатов численного моделирования [24]. В АМС имеется избыточный объем, спектр дырок различного размера, средний размер которых много меньше атомного. Этот же вывод следует из отсутствия изотопного эффекта в релаксированных АМС [25] и низкого значения активационного объема [26] вплоть до отрицательного (-0,1 атомного объема) для диффузии Со в сплаве CoFeNbB [27]. Это позволяет рассматривать не вакансионный, а механизм "квазивакансионного" типа, связанный со смещением атома (или группы атомов) в ближайшую "квазивакансию" критического (или большего) размера. Только в этом случае получим активационный процесс и закон Аррениуса. Такие процессы вполне можно описать в рамках теории переходного состояния. Для диффузии в кристаллах это было сделано в работе [28].

Более реалистической представляется модель кооперативных смещений [2, 6, 23, 29], т. е. модель одновременного смещения группы независимых атомов, каждый из которых смещается на расстояние, малое по сравнению с межатомным. Эта модель объясняет многое: аррениусовскую зависимость D(T) и близкие значения коэффициентов диффузии металлов и неметаллов вследствие усреднения спектра энергетических барьеров, отсутствие изотопного эффекта, низкий активационный объем. Эта модель была подтверждена и компьютерным моделированием методами молекулярной динамики [31], которое показало возможность термически активированного смещения цепочки атомов.

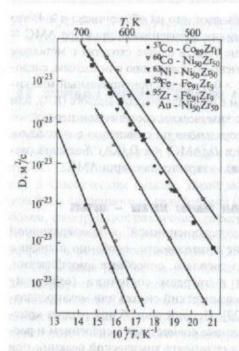
Интересен вопрос, что представляет собой переходное состояние при таком коллективном процессе. Это может быть атомная конфигурация, характерная для металла — основы АМС, либо для "квазихимического" соединения, содержащего атомы как металла, так и неметалла. Во втором случае в кооперативном смещении участвуют атомы разных сортов.

Ранее сделанные оценки [6] показывают, что их общее число $n \ge 4$, что соответствует наиболее принятому представлению о структуре АМС — модели полиэдров Бернала. Кроме того, в случае сходства с металлом переходное состояние разупорядочено по сравнению с исходным, следовательно, энтропия активации S* > 0 и предэкспоненциальный множитель диффузии в АМС больше, чем в кристаллическом аналоге (КА), или равен ему. В случае же сходства с химическим соединением переходное состояние может быть сильно упорядочено по сравнению с исходным, тогда энтропия активации S* < 0 и $D_0(\text{AMC}) << D_0(\text{KA})$. Большой разброс значений D_0 (до 14 порядков) — характерная черта АМС.

9.4. Диффузия в аморфных сплавах метапп — металя

Наряду с механизмами "квазивакансионной" и кооперативной диффузии обсуждаются и другие возможности, особенно в связи с более поздними, чем закалка из расплава, способами аморфизации. Это - реакции аморфизации в твердом состоянии (solid state amorphisation reactions) и механохимический синтез или механосплавление (mechanical alloying) [23, 29]. Первый способ превращает кристаллические тонкие слои, получаемые совместным испарением и распылением, в аморфные сплавы в результате химической реакции при $T < T_{o}$. При втором аморфное состояние возникает при механическом перемешивании обычно в мельнице того или иного типа - шаровой, вибрационной (ball milling) - смеси кристаллических порошков. Не останавливаясь на способах подбора композиций, отметим только, что это переходный (Fe, Co, Ni) или благородный (Au) металл и металл III - V групп периодической системы элементов (Al, La, Zr, Nb). Обычно в таких системах энтальпия смещения отрицательна. Было высказано предположение [32], что для успешной аморфизации необходима быстрая диффузия по крайней мере одного компонента аморфного сплава.

На рис. 9.2 показана линейная (в координатах Аррениуса) температурная зависимость коэффициентов диффузии Zr, Ni, Co, и Fe в биметаллических аморфных сплавах $Fe_{91}Zr_{9}$, $Co_{89}Zr_{11}$ и $Ni_{50}Zr_{50}$. Отметим, что коэффициенты самодиффузии поздних переходных элементов (Fe, Co, Ni) практически совпадают. Самодиффузия Zr была измерена только в системе $Fe_{91}Zr_{9}$ и оказалась на 4 — 5 порядков медленнее. Судя по экспериментальным измерениям эффекта Киркендо-



Рвс. 9.2. Само- и гетеродиффузия в аморфных биметаллических свлавах [9]: 95 Zr в α-Fe $_{91}$ Zr $_{9}$ [21], 59 Fe в α-Fe $_{91}$ Zr $_{9}$ [21], 57 Co в α-Co $_{89}$ Zr $_{11}$ [33], 63 Ni в α-Ni $_{50}$ Zr $_{50}$ [34], 60 Co в α-Ni $_{50}$ Zr $_{50}$ [34], Au в α-Ni $_{50}$ Zr $_{50}$ [35]

ла [36], в системе Ni-Zr диффузия Zr также намного медленнее диффузии Ni. Таким образом, хорошо известное явление быстрой диффузии поздних переходных металлов в кристаллическом Zr [32] существует и в аморфных сплавах содержащих Zr. Такое сходство позволяет предположить, что механизм диффузии в биметаллических сплавах (во всяком случае с Zr или состоящих из элементов, сильно отличающихся атомными размерами) сходен с механизмом диффузии в кристаллических сплавах систем (Fe, Co, Ni) - Zr либо в кристаллических химических соединениях бинарных систем с Zr. Часто исхолят из предположения [37] о том, что "маленькие" атомы Fe, Со и Ni в этих системах двигаются по междоузлиям, а большие атомы (Zr либо элементы с боль-

шим атомным радиусом, как Au) диффундируют по вакансионному (в аморфных сплавах — по "квазивакансионному") механизму.

Отметим также, что в аморфных сплавах, как металл — неметалл так и биметаллических, наблюдается так называемый "компенсационный эффект" [23], т. е. линейная зависимость между $\ln D_0$ и E. Возможные причины эффекта обсуждались в гл. 4.

9.5. Структурные озменения в амерфных метаплических сплавах под воздействием доформации

Этой теме посвящено много работ (например, обзор [38]). В АМС наблюдаются два различных режима пластической деформации [39].

При высоких температурах, вблизи температуры стеклования, и при низких скоростях деформации АМС деформируются однородно, в то время как при низких температурах и высоких скоростях деформации обнаружена неоднородная пластическая деформация с образованием локализованных полос сдвига [40]. В последнем случае АМС претерпевают хрупкое разрушение вдоль плоскости сдвига, расположенной под углом 45° к приложенному напряжению [41].

Эксперименты показали, что существенные структурные изменения происходят также внутри полос сдвига в АМС после пластической деформации. Локализованные полосы сдвига, образованные как сжатием, так и изгибом, преимущественно вытравливаются [42], в них обнаружен электронный дифракционный контраст, отличный от контраста недеформированного материала [43]. Другие наблюдения свидетельствуют, что интенсивная пластическая деформация (изгибом) [44, 45] или высокоэнергетическое механосплавление [46] некоторых АМС могут приводить к образованию нанокристаллов. Недавняя работа [47] показала, что нанокристаллиты образуются внугри и вокруг полос сдвига при комнатной температуре. Характерные жидкие капли, наблюдавшиеся на поверхности излома, - сильный аргумент в пользу локализованного плавления в АМС, разрушающихся при испытаниях как на растяжение [48], так и на неаксиальное сжатие [49]. Тем не менее, несмотря на большое количество фрактографических исследований, выполненных с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии [41, 50 - 52], лишь немногие из них дают материал для обсуждения эволюции микроструктуры в АМС, подвергнутых различным видам пластической деформации при низкой температуре. Одна из недавних версий [53] основана на том, что деформационные процессы контролируют возникновение свободного объема, дислокационных петель и образование нанокристаллов. Возможно, что новый класс композитов с матрицей из пластичных АМС и лентами из АМС, способных разрушаться вдоль локализованных полос сдвига без заметной пластичности, позволит получить материалы с улучшенными механическими свойствами [54, 55].

9.8. Диффузия перехедных метаплов в амерфных велупроводниках

До недавних пор исследования диффузии переходных металлов в аморфных полупроводниках были ограничены аморфным кремнием (α -Si). Была исследована диффузия Ag, Au, Cu, Ni, Pd, Pt и Zn в α -Si методами резерфордовского обратного рассеяния и радиоизотопов [56]. Было установлено, что коэффициенты диффузии подчиняются закону Аррениуса, но это, пожалуй, единственное сходство с диффузией металлов в AMC. Например, в интервале температур 200-350 °C коэффициент диффузии Pd в α -Si на несколько порядков меньше, чем экстраполированные с высоких температур значения $D_{\rm Pd}$ в кристаллическом α -Si [57]. Такой результат резко контрастирует с ранее приведенными данными об увеличении диффузионной подвижности металлов в AMC по сравнению с кристаллическими аналогами.

Палладий в кристаллическом α-Si диффундирует по междоузельному механизму [58]:

$$D = D_0 \exp\left(-H^{\rm m}/RT\right),\tag{9.1}$$

где $H^{\rm m}=0.2$ эВ — энтальпия миграции междоузельных атомов Pd; а $D_0=3\cdot 10^{-8}$ м²/с. Низкая подвижность Pd в аморфном α -Si связана с высоким значением энтальпии активации (1,1 эВ), которое не компенсируется увеличением D_0^* в аморфном состоянии. Замедление объясняется попаданием атомов Pd в ловушки [59]:

$$D = D_0^* \exp(-(H^m + H^*)/RT), \tag{9.2}$$

гле

$$D_0^* = D_0/e_s. {(9.3)}$$

Таким образом, аморфный α -Si содержит атомную долю ($c_{\wedge} < 1$) ловушек с глубиной $H^{\wedge} = 0.9$ эВ, которые связывают Pd. По-видимому, эти ловушки возникают как следствие оборванных связей в непрерывной, но неупорядоченной структуре α -Si.

Влияние термической релаксации на диффузионную подвижность Pd в α -Si противоположно уменьшению подвижности в AMC после "релаксационного" отжига. В α -Si после отжига в течение 1 ч при 500 °C $D_{\rm Pd}$ увеличивается примерно в 5 раз [57]. Если исходить из модели диффузии по междоузлиям с ловушками, это может быть связано с уменьшением концентрации ловушек.

Аналогично палладию ведет себя целая группа "быстро" диффундирующих переходных металлов (Сu, Ni, Li, Fe, и пр.). Однако есть другая группа переходных металлов (Au, Pt и Zn), скорость диффузии которых в α-Si занимает промежуточное положение между быстрыми и относительно медленными диффузантами, образующими твердые растворы замещения, такими как P, As или Al. Причина заключается в том, что атомы металлов второй группы могут занимать позиции как замещения (в узлах), так и внедрения (в междоузлиях). В результате быстрая диффузия по междоузлиям перемежается длинными периодами "отдыха" в позициях замещения. В этом смысле очень интересны результаты исследования диффузии Au [60]. В противоположность диффузии Pd золото в α-Si движется, несмотря на "ловушечное" замедление, быстрее, чем в кристаллическом α-Si. То же самое справедливо для Pt.

Интерес представляет также концентрационная зависимость коэффициента диффузии Au в аморфном α-Si [60]. Было показано, что заполнение ловушек атомами золота или насыщение ловушек делает их неэффективными и тем самым ускоряет диффузию. По-видимому, такой эффект существует и для диффузии других переходных металлов в других аморфных полупроводниках, хотя это не было достаточно належно установлено. Следует также иметь в виду возможность существования в аморфных полупроводниках ловушек различного типа с различными энтальпиями связи диффундирующих атомов.

Некоторые вопросы, касающиеся диффузии в аморфных материалах на основе ионных кристаллов, были освещены в гл. 5.

Бабливграфический список

- 1. Amorphous Metallic Alloys. / Ed. F. E. Luborsky. London: Butterworths. 1983.
- Frank W., Horner A., Scharwaechter P., Kronmuller H. // Mat. Sci. and Engng. 1994. V. A179/A180. P. 36.
- Gupta D., Tu K. N., Asai K W. // Phys. Rev. Letters. 1975. V. 35.
 P. 796.
 - 4. Birac C., Lesuer D. // Phys. Stat. Sol. (a). 1976. V. 36. P. 247.
- Valenta P., Maier K., Kronmuller H., Freitag K. // Phys. Stat. Sol. 1981. V. 105. P. 137; V. 106. P. 129.
- Бокштейн Б С., Клингер Л. М., Разумовский И. М., Уварова Е. Н. // Физ. мет. и металловед. 1981. Т. 51. С. 93.

- 7. Бокштейн Б. С., Клингер Л. М., Уварова Е. Н. // Там же. С. 561.
- 8. Cantor B. Rapidly Quenched Metals / Ed. S. Steeb, H. Warlimont. Elsevier Publ. 1985.
- 9. Mehrer H., Dorner W. // Def. And Dif. Forum. 1989. V. 66-69. P. 189.
- Kronmuller H., Frank W., Horner A. // Mat. Sci. Engng. 1991.
 V. A133. P. 410.
- 11. Bocquet J. L., Brebec G., Limoge Y. Physical Metallurgy. / Ed. R.W. Cahn, P. Haasen. North Holland, N-Y. 1995. P. 535.
- 12. Bokstein B. S., Karpov I. V., Klinger L. M., Nikolskij G. S. // Def. and Dif. Forum. 1989. V. 66 69. P. 545.
- Shuemacher J. J., Guiraldenq P. // Acta Met. 1983. V. 31. P. 2043.
 Cahn R. W., Evetts J. E., Petterson J. e. a. // J. Mat. Sci. 1980.
 P. 702.
- 15. Бокштейн Б. С., Карпов И. В., Клингер Л. М., Никольский Г. С., Сарайкин В. В. // Физ. мет. и металловед. 1990. Т. 6. С. 159.
- Doi M., Itoh Y., Chang D.-Y., Imura T. // Phus. Stat. Sol. 1984.
 V. 83a. P. 529.
- 17. Карпов И. В., Клингер Л. М., Никольский Г. С. // Изв. вузов. Чер. мет. 1984. № 7. С. 145.
- 18. Horvath J., Freitag K., Mehrer H. Proc. 5th Intern. Conf. On Rapidly Quenched Metals (RQ5) / Ed. S. Steeb. H. Warlimont North Holland, 1985. P. 751.
- 19. Akhtar D., Cantor B., Cahn R. W. // Acta Met. 1982. V. 30. P. 1571. 20. Бокштейн Б. С., Уварова Е. Н., Клингер Л. М. // Изв. вузов. Чер. мет. 1981. № 1. С. 80.
- 21. Horvath J., Ott J., Pfahler K., Ulfert W. // Mat. Sci. and Engng. 1988. V. 97. P. 409.
- 22. Diffusion in Solid Metals and Alloys. V. 26. / Ed. H. Mehrer. Landolt Bornstein. 1990.
 - 23. Limoge Y // Mat. Sci. and Engng. 1997. V. A226 228. P. 228.
- 24. Белащенко Д. К. // Физ. мет. и металловед. 1982. Т. 53. С. 1076.
- 25. Ratzke K., Heesemann A., Faupel F. // Condens. Matter. 1995. V. 7. P. 7663.
- 26. Averback R S., Hofler H. J. // Def. Dif. Forum. 1993. V. 95 98. P. 1131.
 - 27. Ratzke K., Faupel F. // Phys. Rev. 1992. V. B45. P. 7459.
- 28. Manley O. P., Rice S. A. // Phys. Rev. 1960. V. 117. P. 632.

- 29. Frank W. // Def. Dif. Forum. 1997, V. 143-147, P. 695.
- 30. Бокштейн Б С., Карпов И. В., Клингер Л. М. // Изв. вузов. Чер. мет. 1985. № 11. С. 87.
 - 31. Horner A. // Dr. rer. Nat. Thesis, Univ. Stuttgart. 1993.
 - 32. Schwarz R., Johnson W. L. // Phys. Rev. Letters. 1983. V. 51. P. 415.
- 33. Dorner W., Sprengel W., Mahrer H. // Verhandl DPG. 1988. Bd. 4. S. 36.
- 34. Hoshino K., Averback R. S., Hahn H., Rothman S. J. // Dif. Def. Data A59. 1988. P. 225.
- 35. Hahn H., Averback R. S., Shyu H. M. // J. Less Common Metals. 1988. V. 140. P. 345.
- 36. Hahn H., Averback R. S., Rothman S. J. // Phys. Rev. 1986. V. B.33. P. 8825.
- 37. Ostrovsky A. S., Vieregge K., Herzig Chr. // Zt. fur Metallkunde. 1998. Bd. 89. S. 9.
 - 38. Inoue A. // Acta Mat. 2000. V. 48. P. 279.
 - 39. Spaepen F. // Acta Met. 1977. V. 25. P. 407.
 - 40. Argon A. S. // Acta Met. 1979. V. 27. P. 47.
- 41. Bengus V. Z., Tabachnikova E. D., Miskuf J., Csach A.-P., Ocelik V., Johnson W. I., Molokanov V. V. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 4449.
 - 42. Pampillo C. A. // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. P. 1194.
 - 43. Donovan P. E., Stobbs W. M. // Acta Met. 1981. V. 29. P. 1419.
 - 44. Chen H., He Y., Shiflet G. J., Poon C. J. // Nature. 1994. V. 367. P. 541.
- 45. Yiang W. H., Pinkerton F. E., Atzmon M. // Scr. Mat. 2003. V. 48. P. 1195.
 - 46. He Y., Shiflet G. J., Poon C.J. // Acta Met. Mat. 1995. V. 43. P. 83.
- 47. Kim J.-J., Choi Y., Suresh S., Agon A. S. // Science. 2002. V. 295. P. 654.
- 48. Bruck H. A., Rosakis A. J., Johnson W. L. // J. Mater. Res. 1996. V. 11. P. 503.
- Wright W. J., Schwarz R. B., Nix W. D. // Mater. Sci. Eng. 2000.
 V. 43. P. 1071.
- Conner R. D., Rosakis A. J., Johnson W. L., Owen D. M. // Ser. Mat. 1997, V. 37. P. 1373.
- Leonhard A., Xing L. Q., Heilmaier M., Gebert A., Echert J., Schultz // Nanostr. Mater. 1998. V. 10. P. 805.
- 52. Hufnagel T. C., El-Deiry P., Vinci R. P. // Scr. Mat. 2000. V. 43. P. 1071.

- Deng Yu., He L., Zhang Q., Zhang H., Ye H. // Adv. Engin. Mater.
 V. 5. P. 738.
- 54. Hays C. C., Kim C. P., Johnson W. L. // Phys. Rev. Letters. 2000. V. 84. P. 2901.
- 55. He G., Eckert J., Loser W., Schultz L. // Nat. Mater. 2003. V. 2. P. 33.
- 56. Frank W. // Def. and Dif. Forum. 1997. V. 143-147. P. 695.
- 57. Coffa S., Poate J. M., Jacobson D. C., Frank W., Gustin W. // Phys. Rev. 1992. V. B45. P. 8355.
- 58. Frank W. // Def. and Dif. Forum. 1991. V. 75. P. 121.
- 59. Koiwa M. // Acta Met. 1974. V. 22. P. 1259.
- 60. Horz M., Gustin W., Scharwaechter P., Frank W. and ISOLDE Collaboration // Def. and Dif. Forum. 1997. V. 143 147. P. 722.

A CONTROL OF S. Acres M. E. Avance A. A. Make Stocked

Conversion of A. of Other 1988 St. Statistics (1998). High legiste VC Andrews

Научное издание

Б.С. БОКШТЕЙН А.Б. ЯРОСЛАВЦЕВ

ДИФФУЗИЯ АТОМОВ И ИОНОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Редактор В.П. Молокова Корректор В. П. Молокова Оригинал-макет выполнен Е.В. Колодина Переплет Л. Углева

ИБ 93

ЛР № 020777 от 13.05.98
Подписано в печать 29.04.05 Формат бумаги 60×90 1/16
Бумага офсетная № 1. Печать офсетная.
Печ. л. 22,5. Тираж 1000 экз.
Изд. № 188/090-А

Заказ № 852

МИСИС • 119049, ГСП Москва, В-49, Ленинский пр., 4

Отпечатано в «ППП «Типография «Наука» 121099. г. Москва, Г-99, Шубинский пер., 6