

СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ КИСЛОРОДА И УГЛЕРОДА ПРИ ДИФФУЗИИ В α -Ti

В.Б.Выходец¹⁾, А.Я.Фишман*

Институт физики металлов Уральского отделения РАН
620219 Екатеринбург, Россия

*Институт металлургии Уральского отделения РАН
620066 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 18 августа 1998 г.

Исследованы активированные энергетические состояния междоузельных атомов в кристаллах α -Ti. Ранее прецизионные эксперименты по анизотропии коэффициентов диффузии D_{zz}/D_{xx} в этой системе обнаружили разные знаки величин $d(D_{zz}/D_{xx})/dT$ для кислорода и углерода. Показано, что аномальный положительный знак эффекта для атомов углерода обусловлен наличием двухъямного потенциала у диффундирующего атома в седловых точках.

PACS: 66.30.Jt

1. При исследовании анизотропии коэффициентов диффузии D_{zz}/D_{xx} меченых атомов кислорода ^{18}O [1] и углерода ^{14}C [2] в ГПУ решетке титана была достигнута наивысшая на сегодняшний день точность измерения коэффициентов диффузии и других диффузионных параметров для атомов легких элементов в твердых телах. Наиболее важным результатом этих экспериментов является обнаруженное различие знаков величин $d(D_{zz}/D_{xx})/dT$ для кислорода и углерода (рис.1). Температурная зависимость анизотропии диффузии D_{zz}/D_{xx} в исследуемых системах возникает лишь при отклонении ГПУ решетки от идеальной (ей соответствует значение $c/a = \sqrt{8/3}$), когда при миграции атомов внедрения в кристалле появляются два сорта седловых точек [3]. Неоднотипная реакция атомов кислорода и углерода на эти малые отклонения ($|c/a - \sqrt{8/3}| \ll 1$) указывает на различный характер их активированных состояний. Таким образом, особенности строения неидеального ГПУ кристалла предоставили уникальную возможность изучения этих диффузионных состояний.

Основной задачей настоящей работы является объяснение аномального положительного знака величины $d(D_{zz}/D_{xx})/dT$ для углерода. Будет показано, что эффект связан с вырождением энергетических уровней примесных атомов в активированном состоянии. Ранее с помощью диффузионных измерений не удавалось получать столь детальную информацию об энергетических состояниях атомов в седловых точках.

2. Для решения поставленной задачи была проведена идентификация механизма перескоков, то есть определены координаты равновесных и седловых точек при миграции атомов углерода. С этой целью были рассмотрены различные выражения теории случайных блужданий для D_{zz}/D_{xx} , отвечающие всем возможным механизмам атомных перескоков между ближайшими равновесными позициями междоузельных атомов. Выбор реализуемого механизма перескока определяла величина отношения предэкспоненциальных множителей $\Gamma_{ik}^0/\Gamma_{ij}^0$ в частотах перескоков Γ_{ik} между раз-

¹⁾ e-mail: vykhod@imp.uran.ru

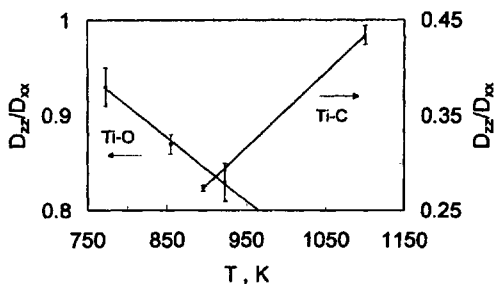


Рис.1. Температурная зависимость анизотропии коэффициентов диффузии D_{zz}/D_{xx} для кислорода и углерода в α -Ti

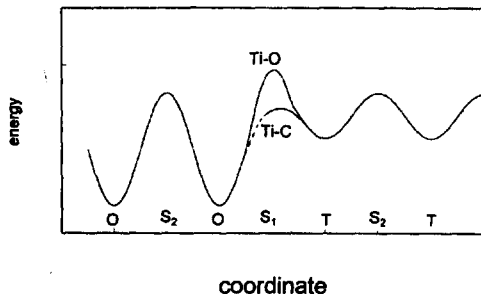


Рис.2. Профиль потенциальной энергии для междуузельных атомов в неидеальном ГПУ кристалле

личными равновесными позициями междуузельных атомов. Согласно существующим теориям диффузии, эти отношения не могут сильно отличаться от единицы.

Установлено, что указанному критерию удовлетворяет только один механизм атомных перескоков, при котором равновесными положениями атомов углерода в решетке α -Ti являются как октаэдрические, так и тетраэдрические междуузлия. Отношение предэкспоненциальных множителей частот перескоков для других рассмотренных механизмов в несколько раз отличалось от единицы, в связи с чем соответствующие результаты не приводятся.

Анизотропия коэффициентов диффузии при установленном механизме перескоков описывается выражением [4]

$$D_{zz}/D_{xx} = (1/4)(c/a)^2 \{ \Gamma_{OO}/\Gamma_{OT} + [2/3 + \Gamma_{TO}/\Gamma_{TT}]^{-1} \}, \quad (1)$$

где c и a – параметры ГПУ решетки, индексами O и T обозначены октаэдрические и тетраэдрические междуузлия. Предполагалась следующая температурная зависимость частот перескоков:

$$\Gamma_{ik} = \Gamma_{ik}^0 \exp\{-\Delta E_{ik}/(k_B T)\}, \quad (2)$$

где ΔE_{ik} – энергетический параметр потенциального барьера, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Профиль потенциальной энергии для внедренного атома, соответствующий реализуемому механизму атомных перескоков в неидеальной ГПУ решетке, представлен на рис.2. Седловые точки S_1 и S_2 расположены в центрах граней октаэдров и тетраэдров, образующих междуузлия [3]. Видно, что атомные перескоки между междуузлиями одного сорта осуществляются с участием седловых точек S_2 , а между междуузлиями разного типа – через S_1 . При указанной форме профиля частоты перескоков в выражении (1) связаны следующим соотношением:

$$\Gamma_{TO}/\Gamma_{TT} = \Gamma_{OT}/\Gamma_{OO}. \quad (3)$$

В случае $c/a = (8/3)^{1/2}$ потенциальные энергии $E(S_1)$ и $E(S_2)$ совпадают и температурная зависимость анизотропии коэффициентов диффузии отсутствует.

Результаты обработки экспериментальных данных по анизотропии коэффициентов диффузии углерода в α -Ti представлены в таблице.

Отметим, что из существующих теорий для предэкспоненциальных множителей коэффициентов диффузии наиболее успешно себя зарекомендовала теория Зинера [5]. В данном случае она дает для $\Gamma_{OT}^0/\Gamma_{OO}^0$ диапазон значений от 1.0 до 1.6. Представленная в таблице величина $\Gamma_{OT}^0/\Gamma_{OO}^0$ лежит в указанном интервале.

Экспериментальные [2] и расчетные данные, использованные при идентификации механизма атомных перескоков углерода в α -Ti

T, K	D_{zz}/D_{xx}	Γ_{OT}/Γ_{OO} или Γ_{TO}/Γ_{TT}	$E(S_1) - E(S_2)$, эВ	$\Gamma_{OT}^0/\Gamma_{OO}^0$ или $\Gamma_{TO}^0/\Gamma_{TT}^0$
856	0.274 ± 0.003	0.1386		
1100	0.434 ± 0.009	0.2144	-0.208	1.45 ± 0.15

Идентификация механизма перескоков для атомов кислорода в α -Ti была проведена в работе [6]. Он аналогичен установленному здесь для атомов углерода с точки зрения типов седловых точек, через которые осуществляется миграция междоузельных атомов. При этом не зафиксировано локализации атомов кислорода в тетраэдрических междоузлиях.

3. Проведенный анализ анизотропии коэффициентов диффузии позволил выразить изменения D_{zz}/D_{xx} с температурой через разность потенциальных энергий $E(S_1) - E(S_2)$ диффундирующих атомов в седловых точках различного типа. Полученные значения $E(S_1) - E(S_2)$ составили 0.057 эВ для атомов кислорода и -0.208 эВ для углерода. Схематически это различие отражено на рис.2.

В седловых точках S_1 имеет место более плотная упаковка атомов Ti, чем в S_2 . Поэтому можно было ожидать, чей знак параметра $E(S_1) - E(S_2)$ окажется положительным для атомов как кислорода, так и углерода. Такой результат следует из традиционной упругой модели диффузионных потенциальных барьеров. При этом наибольшая величина $E(S_1) - E(S_2)$ должна иметь место для атомов углерода, так как они сильнее растягивают решетку α -Ti при растворении, чем атомы кислорода [7]. Аналогичные результаты можно получить при использовании различных моделей парных взаимодействий Ti-Ti, Ti-C, Ti-O, если принять, что на расстояниях, соответствующих положению атомов внедрения в седловой точке, доминируют силы отталкивания.

С этих позиций различие для атомов кислорода и углерода знаков величин $d(D_{zz}/D_{xx})/dT$ и $E(S_1) - E(S_2)$ является неожиданным результатом²⁾. Он требует ревизии взглядов на природу активированного состояния при диффузии междоузельных атомов, по крайней мере, для атомов углерода.

Остановимся на этом вопросе более детально. В упругой модели потенциального барьера при диффузии атомов внедрения обычно считается, что энергия примеси в решетке пропорциональна квадрату разности $(D-d)$ диаметров внедренного атома D и соответствующей полости d (прохода для седловой точки) (см., например, [3,8]). В результате уменьшение размера прохода приводит к росту упругой энергии примеси. Если принять, что изменение параметра d связано с отклонением упаковки α -Ti от

²⁾ Формально возникшие затруднения могут быть преодолены в рамках предположения об уменьшении объема системы при переходе атома углерода из равновесной позиции в седловую точку. В принципе эта гипотеза, при всей ее искусственности, может быть проверена с помощью опытов по влиянию гидростатического давления на коэффициенты диффузии междоузельных атомов.

идеальной, то разность энергий активированных состояний $E(S_1)$ и $E(S_2)$ составляет

$$E(S_1) - E(S_2) \cong -2E(S_1)\Delta d/(D - d) = -2\epsilon E(S_1)d/(D - d) > 0, \quad (4)$$

где Δd – изменение диаметра d прохода, а соответствующая деформация ϵ пропорциональна $\{c/a - (8/3)^{1/2}\}$ и отрицательна.

При невырожденном энергетическом состоянии примеси внедрения в позиции S_1 такой линейный по $\{c/a - (8/3)^{1/2}\}$ эффект может быть связан только с полносимметричной (A_1) деформацией $\epsilon \equiv \epsilon(A_1)$. Роль параметра взаимодействия $V(A_1)$ ($V(A_1) < 0$) примеси с указанной деформацией в возбужденном состоянии играет в (4) величина $-2E(S_1)d/(D - d)$, где $E(S_1) \cong 2\text{эВ}$ [2]. Влияние изменений формы полости (а не ее размера) на энергию $E(S_1)$ является эффектом второго порядка и может не учитываться.

Совершенно иная ситуация имеет место в случае энергетического вырождения активированных состояний диффундирующих атомов. Появляется дополнительное линейное взаимодействие вырожденного терма с неполносимметричными деформациями. Это приводит к расщеплению примесного уровня и понижению энергии примеси. При отклонении ГПУ решетки от идеальной такие деформации возникают за счет изменения симметрии окружения седловой точки атомами титана. Указанный эффект имеет место в седловой точке S_1 , где три ближайших к этой позиции атома матрицы образуют равнобедренный треугольник. Ближайшее окружение седловой точки S_2 представлено равносторонним треугольником.

Поскольку в позициях с тригональной симметрией возможно лишь двукратное вырождение (E -терм), соответствующий эффект понижения энергии может быть описан выражением

$$\Delta E(S_1) = -(k_B T) \ln\{2\cosh[V(E)\epsilon_1/k_B T]\} \cong -|V(E)\epsilon_1|, \quad |V(E)\epsilon_1| > k_B T, \quad (5)$$

где $V(E)$ – константа взаимодействия вырожденного терма с неполносимметричной деформацией ϵ_1 .

В результате суммарный эффект для $E(S_1) - E(S_2)$, пропорциональный $\{c/a - (8/3)^{1/2}\}$, может оказаться отрицательным:

$$E(S_1) - E(S_2) \cong V(A_1)\epsilon - |V(E)\epsilon_1|. \quad (6)$$

Отметим, что при рассмотренной симметрии окружения седловой точки S_1 деформации ϵ_1 и ϵ оказываются равными. Отрицательный знак $E(S_1) - E(S_2)$ и соответственно положительные значения $d(D_{zz}/D_{xx})/dT$ имеют место при $|V(A_1)/V(E)| < 1$. Это условие для ян-теллеровских состояний не является экзотическим.

Таким образом, предположение о возможности энергетического вырождения в активированном состоянии способно устранить отмеченное ранее противоречие между экспериментальными данными и теорией.

Кратко остановимся на возможных причинах различий в структуре активированных состояний атомов углерода и кислорода. Наиболее просто рассмотреть возбужденные локализованные состояния примесей в кристаллическом поле. Примесные $2p$ -уровни в тригональном кристаллическом поле расщепляются на дублет и синглет. При нижайшем синглетном состоянии энергия конфигурации $p^2(C)$ оказывается двукратно вырожденной, а конфигурации $p^4(O)$ – невырожденной. Наоборот,

при низжайшем дублете вырождена конфигурация $p^4(O)$ и невырождена $p^2(C)$. Как следствие, при сильном взаимодействии вырожденного терма с деформациями должны иметь место различные знаки величин $d(D_{zz}/D_{xx})/dT$ для углерода и кислорода независимо от характера расщепления p -уровней тригональным полем. Положительный знак $d(D_{zz}/D_{xx})/dT$ для атомов углерода требует более низкой энергии в синглетном p -состоянии.

4. В рамках проведенного исследования установлено существенное отличие активированных энергетических состояний углерода и кислорода в α -Ti. Показано, что наблюдающееся для атомов углерода уменьшение потенциальной энергии в седловых точках с более плотной упаковкой окружения скорее всего обусловлено эффектом Яна-Теллера. Обычно результаты диффузионных измерений давали возможность определить только значения разности энергий диффундирующего атома в седловой и равновесной позициях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 96-03-32106.

-
1. В.Б.Выходец, С.М.Клоцман, Т.Е.Куренных, ДАН **302**, 1357 (1988).
 2. Chr. Minkwitz and Chr. Herzig, Defect and Diffusion Forum **143-147**, 61 (1997).
 3. Y.A.Bertin, J.Parisot, and J.L.Gacougnolle, J.Less-Common Metals **69**, 121 (1980).
 4. S.Ishioka and M.Koiwa, Phil. Mag. **A52**, №2, 267 (1985).
 5. P.Shewmon, *Diffusion in solids*, Ohio State University, 1989.
 6. В.Б.Выходец, Т.Е.Куренных, ФММ **78**, 116 (1994).
 7. E.Fromm and E.Gerbracholt, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1976.
 8. J.D.Eshelby, Solid State Physics **3**, 79 (1956).