

МЕХАНИЗМ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ КОНТАКТНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Павленко Т.П., к.т.н., доц.

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"

Украина, 61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, НТУ "ХПИ", кафедра "Электрические аппараты"

тел. (057) 707-68-64

У роботі розглядаються фізичні процеси в кристалевій решітці, які впливають на механізм переміщення заряджених частиць та властивості композиційних контактних матеріалів. Цей механізм розкриває причини взбудження атомних стрибків, їх зміщення у рамках вакансії та міжвузлії, а також відображає вплив процесів дифузії та самодифузії.

В данной работе рассматриваются физические процессы в кристаллической решетке, которые влияют на механизм перемещения заряженных частиц и на свойства композиций контактных материалов. Данный механизм раскрывает причины возникновения атомных скачков, их смещение в пределах вакансии и междуузлиях, а также определяет влияние процессов диффузии и самодиффузии.

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемый контактный материал, результаты исследования которого показаны в работах [1-3], обладает особыми эмиссионными свойствами, благодаря активирующей добавке. Взаимодействие этой добавки и материала-основы значительно уменьшает износ рабочей поверхности контакта.

Исследуя физические процессы на контактах новой композиции, автор пришел к выводу, что на характер износа рабочей поверхности контактов влияют не только внешние факторы, а главным образом – физические процессы внутри кристаллической решетки, которые влияют на работу выхода электронов, скорость движения дуги по рабочей поверхности, распределение температуры и т.д.

Для решения данной проблемы были поставлены следующие задачи:

- определение причины перемещения заряженных частиц в кристаллической решетке;
- определение частоты скачков в решетке.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

В процессе диффузии атомы кристаллов совершают скачки из одного узла решетки в другой. Существуют системы с малым содержанием примесей в основном металле, в которых примесный атом проводит большую часть времени в междуузлии, совершая малые колебания около своего равновесного состояния. Однако время от времени примесный атом в результате локальной флуктуации температуры поглощает большое количество энергии и перепрыгивает в соседнее междуузлие. Следовательно, примесь блуждает в кристалле по извилистой траектории, состоящейся из большого числа случайных скачков.

Аналогичным образом происходит смещение вакансий, причем элементарный скачок вакансии – это скачок соседнего с ней атома в пустой узел. Во всех этих случаях длина вектора смещения диффундирующего объекта за некоторый период времени равна сумме элементарных скачков одинаковой длины. Таким образом, если R – полное смещение диффундирующего объекта за единицу времени, то

$$R = \sum_{i=1}^{\Gamma} r_i, \quad (1)$$

где Γ – число атомных скачков в единицу времени; r_i – вектор элементарного скачка i .

Возведя обе части равенства (1) в квадрат, получим:

$$R^2 = \sum_{i,j} r_i \cdot r_j. \quad (2)$$

Перепишем последнее равенство, выделяя в сумме члены с $i=j$ и $i \neq j$

$$R^2 = \sum_{i=1}^{\Gamma} r_i^2 + \sum_{i \neq j} r_i \cdot r_j. \quad (3)$$

Вторую группу (3) выражаем следующим образом:

$$\sum_{i \neq j} r_i \cdot r_j = 2 \sum_{i=1}^{\Gamma-1} r_i \cdot r_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{\Gamma-2} r_i \cdot r_{i+2} + \dots, \quad (4)$$

Так что равенство (3) приобретает вид:

$$R^2 = \sum_{i=1}^{\Gamma} r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{\Gamma} \sum_{i=1}^{\Gamma-j} r_i \cdot r_{i+j}. \quad (5)$$

В кристалле все векторы r_i равны по модулю

$$r_i \cdot r_{i+j} = r^2 \cos \theta_{i,i+j}, \quad (6)$$

где $\theta_{i,i+j}$ – угол между направлениями скачков i и $i+j$; таким образом (5) запишется в следующем виде:

$$R^2 = \Gamma \cdot r^2 + 2r^2 \sum_{j=1}^{\Gamma-1} \sum_{i=1}^{\Gamma-j} \cos \theta_{i,i+j}. \quad (7)$$

В этом уравнении R – величина смещения мигрирующего объекта в единицу времени. Чтобы получить среднеквадратичное смещение, необходимо только усреднить уравнение (7) по набору из большого числа атомов, каждый из которых совершает Γ скачков в единицу времени. Результат усредненный имеет вид:

$$\langle R^2 \rangle = \Gamma \cdot r^2 \cdot f, \quad (8)$$

где f – фактор корреляции

$$f \equiv 1 + \frac{2}{\Gamma} \cdot \sum_{j=1}^{\Gamma-1} \sum_{i=1}^{\Gamma-j} \langle \cos \theta_{i,i+j} \rangle. \quad (9)$$

Его значение определяется типом кристаллической структуры и механизмом диффузии. Число скачков Γ довольно велико. В случае диффузии примеси внедрения в кристалле $\langle \cos \theta \rangle = 0$, т.к. каждому скачку атома в данном направлении соответствует возможный скачок в противоположном направлении. Диффузия осуществляется некоррелированным случайным блужданием атомов примеси. Это говорит о том, что последовательные скачки атомов примеси внедрения совершенно независимы. Эта независимость является следствием того обстоятельства, что частота скачков атомов много меньше, чем частота колебаний в кристалле. Таким образом, примесный атом находится в междоузлии достаточно долгое время.

Другая ситуация может возникнуть при диффузии меченого атома замещения, осуществляемой при помощи вакансионного механизма. После того, как меченый атом перескакивает в вакантный узел, вакансия все еще остается его ближайшим соседом. Вероятность того, что атом вернется в свое прежнее положение, больше, чем вероятность того, что он перепрыгнет в какой-то другой узел. Это означает, что вероятности совершения скачков в разных направлениях не равны друг другу и направление скачка зависит от направления предыдущего скачка. Таким образом, $\langle \cos \theta \neq 0 \rangle$ и скачки являются коррелированными. Коэффициент диффузии определяется как:

$$D = \frac{f}{6} \cdot r^2 \cdot \Gamma. \quad (10)$$

В случае диффузии по междоузлиям $f=1$, $\Gamma=\Gamma_I$ - частота скачков по междоузлиям, а $r=r_I$ - расстояние между соседними междоузлиями. Следовательно, коэффициент диффузии внедренных атомов равен:

$$D_I = \frac{r_I^2 \cdot \Gamma_I}{6} \text{ - (диффузия по междоузлиям),} \quad (11)$$

$$D_V = \frac{r_L^2 \cdot \Gamma_V}{6} \text{ - (диффузия по вакансиям),} \quad (12)$$

где r_L - расстояние между двумя ближайшими узлами решетки; Γ_V - частота скачков вакансий.

В случае самодиффузии, происходящей посредством вакансионного механизма, т.е. путем скачков атомов в пустой узел, частота $\Gamma = \Gamma_V \cdot C_V$ (C_V - атомная доля вакантных узлов решетки). Это выражение справедливо, т.к. атом не может двигаться по решетке, если рядом с ним нет вакансии. Таким образом, в случае самодиффузии:

$$D_s = \frac{f \cdot r_L^2 \cdot \Gamma_V \cdot C_V}{6}. \quad (13)$$

Экспериментально обнаружено, что коэффициент диффузии зависит от температуры и давления. Тогда:

$$D = D_0 \cdot e^{-(Q^* + PV^*)/kT}, \quad (14)$$

где D_0, V^*, Q^* - постоянные предэкспоненциального множителя, активационного объема, энергии активации.

Таким образом, на условия перемещения заряженных частиц влияют примесные атомы, которые находятся в междоузлиях основного материала и перемещение вакансий за счет явления диффузии.

В процессе скачка атом переходит из одного состояния в другое. При совершении скачка атом испытывает сильное отталкивание со стороны своих соседей, так что он должен преодолеть потенциальный барьер. Мигрирующий атом только время от времени приобретает достаточную энергию, чтобы "взобраться" на этот барьер. Энергия приобретается за счет локальной термической флуктуации, возникающей при одновременном столкновении атома с несколькими фононами, обладающими достаточной энергией и импульсом в нужном направлении, чтобы перебросить этот атом через барьер.

Для разработки метода, позволяющего исследовать эту ситуацию, рассмотрим одномерный аналог процесса скачка, как показано на рис. 1.

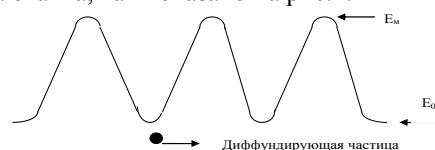


Рис. 1. Диффузия частицы в одномерном периодическом потенциале

На рисунке изображена одна частица массы m , движущаяся в одном направлении в одномерном периодическом потенциале. Частица моделирует диффундирующий атом, а периодический - есть аналог потенциала взаимодействия этого атома с остальными атомами кристалла. Равновесные положения атома соответствуют точкам минимума периодического потенциала, а разность максимальной E_m и минимальной E_0 энергий есть барьер активации. Значение $E_m - E_0$ взято достаточно большим так что большую часть времени частица совершает малые колебания вблизи дна ямы, в соответствии с законом Гука. Когда частица за счет теплового взаимодействия со своим окружением приобретает энергию равную или большую $E_m - E_0$ она покидает потенциальную яму и движется над барьером, занимая в конечном итоге новое равновесное положение, соседнее с первоначальным. Для того, чтобы определить как часто происходит такое движение, рассмотрим следующий механизм. Предположим, что каждый потенциальный барьер имеет достаточно плоскую вершину, так что можно определить малое, но конечное расстояние l , на протяжении которого потенциал барьера вблизи его максимума очень мало изменяется по величине. Средняя скорость определится как:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v \cdot e^{-mv^2/2kT} \cdot dv}{\int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} \cdot dv}. \quad (15)$$

Выполнив интегрирование, получим:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{k \cdot T}{2\pi \cdot m}}. \quad (16)$$

В течении некоторого большого интервала времени τ частица проводит большую часть времени вблизи дна потенциальной ямы, и короткое время она

находится в одной из областей длины вблизи вершин барьеров. Частота скачков определится как:

$$\Gamma = \frac{\tau(l)}{\bar{\tau} \cdot \tau}, \quad (17)$$

где $\tau(l)$ - суммарное время ее пребывания вблизи вершин потенциальных барьеров; $\bar{\tau}$ - среднее время, за которое частица проходит расстояние l ; $\tau(l)/\bar{\tau}$ - полное число перескоков частицы из ямы в яму за интервал τ .

Учитывая, что

$$\bar{v} = l / \bar{\tau} \quad (18)$$

выражение (17) приобретает вид:

$$\Gamma = \frac{\bar{v}}{l} \cdot \frac{\tau(l)}{\tau} \quad (19)$$

Полное время τ почти равно времени τ_B , которое частица проводит вблизи минимума потенциальной энергии, поскольку атом совершает скачки довольно редко. Используя этот факт и (16), преобразуем выражение (19) и получим:

$$\Gamma = \sqrt{\frac{kT}{2\pi \cdot m}} \cdot \frac{1}{l} \cdot \frac{\tau(l)}{\tau_B} \quad (20)$$

Величину отношения $\tau(l)/\tau_B$ можно оценить, используя основную аксиому статистической механики об эквивалентности усреднения по времени и усреднения по ансамблю; согласно этой аксиоме, время, которое система проводит в некоторой группе состояний, пропорционально статистической сумме этих состояний. Следовательно,

$$\frac{\tau(l)}{\tau_B} = \frac{\sum_{l} e^{-E(l)/kT}}{\sum e^{-E_B/kT}} \quad (21)$$

В числителе стоит статистическая сумма состояний, в которых частица находится вблизи дна потенциальной ямы. Интегралы по импульсам совпадают для обеих статистических сумм, так что выражение (17) имеет вид:

$$\frac{\tau(l)}{\tau_B} = \frac{\int_{x_M-l/2}^{x_M+l/2} e^{-\varphi(x)/kT} \cdot dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varphi(x)/kT} \cdot dx}, \quad (22)$$

где x_M - координата максимума потенциальной энергии; $\varphi(x)$ - энергия частицы, зависящая от расстояния, измеряемого от положения минимума энергии. В области l эта энергия почти не зависит от координаты, т.е.

$$\varphi(x) = E_m \quad (\text{в области } l). \quad (23)$$

Таким образом, интеграл в числителе (22) равен:

$$l \cdot e^{-E_m/kT} \quad (24)$$

В области вблизи дна потенциальной ямы при отклонении частицы от равновесного положения возникают квазиупругие силы, так что:

$$\varphi(x) = E_0 + \frac{B}{2} \cdot x^2, \quad (25)$$

где B - силовая постоянная в законе Гука.

Интеграл в знаменателе выражения (22) берется по интервалу, включающему дно потенциальной ямы и оканчивающемуся где-то в области повышения потенциала. Подставляя (15) в (22) получим,

$$e^{-E_0/kT} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Bx^2/kT} \cdot dx = e^{-E_0/kT} \cdot \sqrt{\frac{2\pi \cdot kT}{B}} \quad (26)$$

Подставляя (24) и (26) в (22), определим:

$$\frac{\tau(l)}{\tau_B} = e^{-(E_m-E_0)/kT} \cdot l \sqrt{\frac{B}{2\pi \cdot kT}} \quad (27)$$

Объединяя выражения (27) и (20), получаем формулу, определяющую частоту скачков атома:

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{B}{m}} \cdot e^{-(E_m-E_0)/kT} \quad (28)$$

Но предэкспоненциальный множитель представляет собой как раз частоту колебаний ν частицы, находящейся вблизи дна потенциальной ямы, так что (28) выглядит так: $\Gamma = \nu \cdot e^{-E^m/kT}$ (E^m - энергия активации миграции).

$$E^m \equiv E_m - E_0 \quad (29)$$

Физическая интерпретация выглядит таким образом: частица колеблется вблизи дна ямы с частотой ν . Чтобы покинуть потенциальную яму, ей необходимо получить энергию равную или большую E^m , соответствующей высоте барьера. Вероятность того, что это произойдет равна экспоненциальному множителю Больцмана. Частота совершения скачков равна произведению этой вероятности на частоту колебаний.

Таким образом, рассмотренный одномерный случай иллюстрирует применение рассмотренного механизма к вычислению частоты скачков атомов по решетке, который можно применять для многомерных случаев композиций.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дугостійкий електричний контакт. Патент 6960 від 30.03.95. Кригіна Т.П., Павленко Ю.П.
- [2] Крыгина Т.П., Павленко Ю.П., Гапоненко Г.Н. Электрические контакты высокой эрозионной стойкости. Сб. науч. тр. "Низковольтные аппараты управления и защиты", Харьков, 1993.
- [3] Павленко Т.П. Анализ явлений дугового разряда. //Электротехника- Электромеханика. Сб.науч.тр. НТУ"ХПИ", №3, Харьков, 2005.

Поступила 19.09.2006