

## О МИГРАЦИЯХ АКТИВИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ ЭЛЕМЕНТОВ КОНТАКТНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Павленко Т.П., к.т.н., доц.

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"

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

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

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

### ВВЕДЕНИЕ

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

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

### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

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

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

где  $\omega_i$  - угловая частота  $i$ -ой нормальной моды колебаний;  $q_i$  - координата нормальной моды;  $m$  - масса атома;  $\varphi_0$  - энергия системы в том случае, когда все атомы находятся в положении равновесия.

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

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

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

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

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

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

где  $\delta$  - протяженность, соединяющая начальное и конечное состояние областей конфигурации, соответствующих активированному состоянию.

Частота скачков вакансий по решетке равна:

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

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

Используя выражение (2), определим:

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

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

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

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

Среднее значение импульса определится как:

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

или после интегрирования:

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

Перепишем формулу (5) в виде:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Используя теорию канонического ансамбля можно оценить экспоненты со свободными энергиями

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

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

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

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

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

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

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

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

Таким образом:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где  $\varphi_0^+$  - потенциальная энергия состояния, когда мигрирующий атом находится в критической точке между начальным и конечным положениями, а все другие атомы находятся в равновесных положениях, отвечающих области активированных состояний. В выражении (23)  $\omega_i^+$  - частота  $i$ -ой нормальной моды активированного состояния. Подставляя выражение (23) в (22) и выполнив интегрирование, получим:

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

так что выражение (24) приобретает вид:

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

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

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

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

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

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

Выражение (26) можно записать в другом виде,

если исходить из следующих тождеств:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где  $S_v^m \equiv S^+ - S$  (34)

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

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

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

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

Частота скачков междоузельного атома равна:

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

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

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

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

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

При этом выражение (38) принимает вид:

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

Аналогично в случае диффузии по междоузлиям мы можем записать:

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

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

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

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

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

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

Исходя из вышесказанного, атомная концентрация вакансий определяется:

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

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

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

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

Диффузия по междоузлиям:

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

Диффузия вакансий:

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

Самодиффузия:

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

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

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

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

#### ЛИТЕРАТУРА

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

Поступила 20.02.2006