

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

538.915

**ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ДИФФУЗИЯ
В ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН МЕТАЛЛОВ**

С. М. Клоцман

(Институт физики металлов УрО АН СССР, Свердловск)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	99
2. Диффузионные явления в реальных твердых телах. Преимущественная диффузия вдоль структурных дефектов типа границ зерен	101
2.1. Общие закономерности диффузии в твердых телах. 2.2. Макроскопическое описание диффузионных явлений в поликристаллах. 2.3. Экспериментальные результаты исследования закономерностей ПМД в поликристаллах металлов. 2.4. Заключение	
3. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия (ЯГРС) примесных состояний на границах зерен	118
3.1. «Клиническая картина» ЯГРС, регистрируемая от поликристаллов металлов. 3.2. Природа и свойства L_1 -состояний, обуславливающих основную компоненту ВТ зернограницных ЯГР-спектров. 3.3. Природа и свойства L_2 -состояний, обуславливающих вторую компоненту ВТ зернограницных ЯГР-спектров. 3.4. Происхождение и свойства состояний «атомных зондов» при НТ диффузии в поликристаллических металлах. 3.5. Заключение.	
Список литературы	138

1. Введение. Одно- и двухмерные дефекты типа дислокаций и границ зерен в кристаллах изучаются с неослабевающей интенсивностью в силу ряда причин. Общеизвестна и очевидна их роль в формировании многих практически важных реальных кристаллов.

Развивающийся арсенал экспериментальных и теоретических методов исследований открывает новые возможности углубленного изучения структуры и свойств этих полумикроскопических дефектов. Наконец, в самое последнее время, в связи с настойчивыми усилиями практически использовать потенциальные возможности высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), открылась еще одна область, в которой специфические свойства границ зерен в значительной мере определяют комплекс свойств этих материалов. Оказалось, что поверхности разделов кристаллитов в керамиках и пленках ВТСП обладают качественно другими свойствами, отличными от свойств объема. Обусловлено ли это просто «загрязнением» границ зерен или их специфической структурой, возможно ли устранить эти эффекты при очистке ВТСП—поликристаллов, или придется создавать монокристаллические ВТСП материалы и изделия—эти альтернативы определяются природой и свойствами обсуждаемых типов дефектов в твердых телах.

Существенная трудность экспериментального исследования одно- и двухмерных дефектов в твердых телах обусловлена тем, что плотность специфических состояний электронов и ионов, связанных с ядром этих дефектов, очень низка и поэтому большая часть экспериментальных методов оказывается непригодной для изучения этих физических объектов.

В металлах ситуация еще больше затрудняется тем, что электроны проводимости, эффективно экранируя возмущающие потенциалы дефектов, резко уменьшают геометрические размеры области возмущения вокруг них, которая могла бы служить источником дополнительной информации о структуре и свойствах ядра дефектов, порождающих эти области возмущения.

В связи с этими обстоятельствами особое значение приобретает методология «атомных зондов». Если тем или иным способом оказывается возможным локализовать выделенные атомы (радиоактивные или стабильные изотопы, мессбауэровские ядра и т. п.) в *ядре* структурного дефекта, то тем самым становится возможным получить разнообразную физическую информацию о состояниях этих «атомных зондов» на практически нулевом фоне, несмотря на низкую плотность специфических состояний дефектов.

Одним из самых ранних применений метода «атомных зондов» к исследованиям одно- и двумерных дефектов явилось использование радиоактивных и стабильных индикаторов в исследованиях диффузионных явлений, которые локализуются в ядре этих дефектов. При таком использовании «атомных зондов» в качестве только меток, индикаторов диффузионного потока, используется только макроскопическая информация, которая с помощью моделей дает возможность получить более или менее надежные микроскопические представления. Эта макроинформация излагается в разделе 2 обзора и здесь одновременно обсуждаются соответствующие микроскопические модели и представления, которые не противоречат этим сведениям.

Здесь уместно сделать следующие замечания. Большая часть экспериментальных результатов, излагаемых в обзоре, получена на поликристаллических образцах. Использование поликристаллов твердых тел для изучения усредненных свойств ансамбля границ зерен (ГЗ) является одним из направлений в этой области. Его возникновение, существование и успешное развитие обусловлены несколькими обстоятельствами:

- поликристаллами является подавляющее большинство технических материалов, и поэтому их применение в физических исследованиях дает информацию, прямо используемую в соответствующих практических приложениях;

- структурный анализ поликристаллов некоторых металлов убедительно продемонстрировал, что подавляющее большинство ГЗ в бестекстурных поликристаллах является большеугловыми ГЗ общего типа;

- отмеченные выше ограничения чувствительности физических методов исследования, обусловленные низкой плотностью специфических состояний двумерных дефектов в объеме поликристаллов, могут быть в какой-то степени ослаблены путем использования мелкокристаллических объектов.

При всем этом, однако, описываемое направление естественно ограничено используемыми усреднениями по ансамблю ГЗ поликристаллов.

Другое, успешно развивающееся направление связано с использованием для исследований одиночных, точно аттестованных ГЗ бикристаллов. Наибольшие успехи здесь достигнуты советскими учеными, результаты которых изложены в [1]. Несмотря на всю привлекательность этого подхода и его высокую результативность, продемонстрированную в [1], здесь существует естественный барьер, обусловленный малой протяженностью ГЗ бикристалла. Это очевидным образом накладывает ограничения на используемый арсенал физических методов исследований ГЗ бикристаллов из-за конечной и часто недостаточной чувствительности этих методов.

Как будет показано в дальнейшем, в некоторых случаях, когда удавалось использовать одновременно би- и поликристаллы, была продемон-

стрирована общность свойств этих объектов, в полном соответствии с существующими представлениями о структуре ГЗ. Эти прекрасные сопоставления диффузионных свойств би- и поликристаллов были выполнены на бикристаллах с малоугловыми наклонными границами, которые построены из рядов краевых дислокаций [1]. Поэтому в некоторых обсуждениях свойств ГЗ поликристаллов будут использоваться представления о строении и самых общих свойствах ядра краевых дислокаций. Однако эти образные, наглядные представления, несомненно, не могут использоваться за пределами их применимости, например, в качестве базы для моделирования структуры большеугловых ГЗ общего типа в поликристаллах. В заключение к этому разделу подведены краткие итоги проведенных исследований и излагаются полученные с их помощью модели и представления.

В последнее время большие успехи достигнуты при использовании «атомных зондов» для изучения точечных дефектов с помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС) [2] и с помощью спектроскопии возмущенных угловых корреляций (ВУКС) [3]. В это же время развивались и ЯГРС-исследования границ зерен в металлах [4—10], основные результаты которых излагаются в разделе 3 обзора. Эти спектральные методы обеспечивают получение прямой микроскопической информации о тех состояниях, в которых оказываются «атомные зонды», когда принимаются меры для их локализации вблизи или непосредственно на структурных дефектах. Естественно, что именно эти направления физических исследований открывают наиболее плодотворные возможности в этой области. Заключительные замечания подводят итог изложенному материалу и намечают направления дальнейших исследований.

2. Диффузионные явления в реальных кристаллах. Преимущественная диффузия вдоль структурных дефектов типа границ зерен.

2.1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИФфуЗИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ. В этом разделе будут изложены самые общие результаты диффузионных исследований и представления о закономерностях и механизмах объемной диффузии в твердых телах, которыми придется пользоваться в дальнейшем. Диффузия в твердых телах осуществляется благодаря наличию в них точечных дефектов. Поэтому она является уникальным источником физической информации о тех дефектах, с помощью которых она осуществляется (о точечных дефектах), либо тех дефектов строения реальных твердых тел, где она локализуется (об одно- и двумерных дефектах типа дислокаций, о различных поверхностях раздела, в том числе границах зерен). Именно в таком качестве—источника физической информации о строении и свойствах дефектов в твердых телах — и будут рассматриваться в дальнейшем диффузионные явления.

При создании в однородном твердом теле потока «атомных зондов» (радиоактивных или стабильных индикаторов) их распределение описывается соответствующими законами Фика, в которые входит коэффициент диффузии D , являющийся источником физической информации. В общем случае гетеродиффузии коэффициент D_2 имеет вид

$$D_2 = (D_2)_0 \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right), \quad (1)$$

$$(D_2)_0 = a^2 \nu f_2 \exp \frac{S_2}{R}, \quad (2)$$

$$Q_2 = H_2^m + H_2^f - C; \quad (3)$$

здесь индекс 2 обозначает параметры гетеродиффузии. Величина $(D_2)_0$ — предэкспоненциальный множитель, Q_2 — энтальпия активации,

a —длина диффузионного скачка, ν —«пробная частота», равная по порядку величины частоте локальной моды колебаний «атомного зонда» в направлении перескока, f_2 — корреляционный фактор, отражающий нестochasticность последовательных перескоков «атомного зонда», $S_2 = S_2^m + S_2^f$ — энтропия активации диффузии, равная сумме энтропий образования и миграции точечного дефекта, ответственного за диффузию, H_2^m и H_2^f — энтальпии активации миграции и образования точечного дефекта, $C = -d \ln f_2 / d \xi$ — энтальпия активации корреляционного множителя, $\xi = (RT)^{-1}$, R — газовая постоянная.

Как видно из (1)–(3), температурные зависимости коэффициентов диффузии позволяют получить важный феноменологический параметр — энтальпию активации Q_2 . На основе «пятичастотной модели» вакансионного механизма диффузии можно записать

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{f_2}{f_1} \frac{\omega_2}{\omega_0} \frac{\omega_4}{\omega_0} \frac{\omega_0}{\omega_3}; \quad (4)$$

здесь $\omega_i = (\omega_i)_0 \exp(-H_i \xi)$ — частоты перескоков вакансий: ω_2 — при обмене местами с «атомным зондом», ω_1 — при обмене местами с атомами растворителя, но оставаясь ближайшим соседом «атомного зонда», ω_4 и ω_3 — совершая ассоциирующие и диссоциирующие перескоки по отношению к «атомному зонду». Определенные таким образом частоты элементарных перескоков можно оценить в рамках микроскопической модели.

Одной из наиболее привлекательных и работоспособных оказалась модель вакансионного механизма диффузии Лазаруса—Леклера [11, 12]. Анализируя разность энтальпий активации элементарных перескоков примеси и собственного атома, авторы [11, 12] учитывают кулоновское взаимодействие экранированных избыточных зарядов точечных дефектов, участвующих в элементарном акте диффузии. В рамках такой модели показано, что для примесей с избыточным зарядом по отношению к матрице разность энтальпий активации $Q_{21} = Q_2 - Q_1$ будет

$$Q_{21} = Z_{21} \exp(-qr) - C, \quad (5)$$

где $Z_{21} = Z_2 - Z_1$ — избыточный заряд примеси, равный в простейшем случае разности валентностей примеси и матрицы, q — константа экранирования, r — расстояние от точечного заряда примеси. Как будет отмечаться дальше, этот подход оказался плодотворным в установлении закономерностей и механизмов диффузии в металлах.

Величина f_2 зависит от того же набора частот, который входит в (4):

$$f_2 = \frac{\omega_1 + \omega_3 F}{\omega_2 + \omega_1 + \omega_3 F} = \frac{u}{\omega_2 + u}, \quad (6)$$

и поэтому в общем случае дает неаррениусовский вклад в температурную зависимость D_2 . Для самодиффузии f_1 — геометрическая константа, зависящая от типа решетки и механизма диффузии. Поэтому определение f_1 Широко используется для идентификации механизма диффузии путем измерения изотопического эффекта E при диффузии. Известно [13], что

$$E = \frac{d \ln D}{d \ln m} = f \Delta K, \quad (7)$$

где ΔK — доля кинетической энергии, переносимой «атомным зондом» в направлении перескока. Для экспериментальных определений E необходимо измерение отношений коэффициентов диффузии с точностью до 0,1%, что даже при современном уровне экспериментальной техники удастся осуществить в немногих исследовательских центрах. В работе [14] Показано, как, используя измерения $D_2(T)$ и $E_2(T)$, получить набор микроскопических параметров, характеризующих объемную диффузию ряда примесей.

2.2. МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ. Для того чтобы сделать преимущественную межкуристаллитную диффузию (ПМД) источником физической информации о структуре и свойствах границ зерен, необходимо использовать корректное макроскопическое описание тех диффузионных явлений, которые будут изучаться. Обратимся к наглядной модели ПМД, предложенной в работах [15, 16]. Поликристалл моделируется однородным полупространством, в которое перпендикулярно поверхности вставлена пластина толщиной d . Коэффициент диффузии внутри пластины — $D_{\text{гр}}$, коэффициент диффузии вне пластины $D_{\text{об}}$. Если на поверхности полупространства создается диффузионный источник, то распределение концентрации диффузанта в такой системе вдали от источника с хорошим приближением описывается выражением [15, 16]:

$$c = c_0 \exp(-\beta y) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(D_{\text{об}} t)^{1/2}} \right); \quad (8)$$

здесь c_0 — концентрация «атомных зондов» в источнике диффузии, x и y — координаты, параллельные и перпендикулярные поверхности полупространства,

$$\beta = \left[\frac{2}{d D_{\text{гр}}} \left(\frac{D_{\text{об}}}{\pi t} \right)^{1/2} \right]^{1/2},$$

$$\operatorname{erfc} z = 1 - 2\pi^{-1/2} \int_z^{\infty} \exp(-u^2) du.$$

В монографии [17] изложены все ограничения приближенного описания ПМД с помощью (8), его связь с точными решениями диффузионной задачи. Здесь важно отметить, что неоднородность диффузионной задачи обуславливает двумерность распределения концентрации в диффузионной зоне. В эксперименте для определения величины $dD_{\text{гр}}$ используются значения концентрации в слое dy , перпендикулярном направлению диффузии:

$$\bar{c} = \int_{-\infty}^{\infty} c dx = 4c_0 \left(\frac{D_{\text{об}} t}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\beta y). \quad (9)$$

Как видно, характерной особенностью решения (9) является линейная зависимость $\ln \bar{c}(y)$, в отличие от диффузии в однородное полупространство, для которой характерна линейная зависимость $\ln c(y^2)$. В точных решениях диффузионной задачи оказывается линейной зависимость $\ln c(y^{6/5})$.

При математическом описании ПМД, в отличие от объемной диффузии, приходится различать само- и гетеродиффузию. Это обусловлено изменением граничных условий на поверхности раздела граница—зерно для примеси. Здесь приходится вводить в рассмотрение коэффициент распределения примеси между границей и той областью, куда осуществляется ее «отсос». В случае объемного «отсоса» этот коэффициент принимает стандартную форму:

$$S = S_0 \exp(E_{\text{адс}}/kT). \quad (10)$$

Теперь решения диффузионной задачи вместо комбинации $dD_{\text{гр}}$ будут для примеси содержать комбинацию $sdD_{\text{гр}}$. Предполагается, что если не происходит изменений структуры границы, то коэффициенты ПМД, как и коэффициенты объемной диффузии, экспоненциально зависят

от температуры:

$$D_{\text{гр}} = (D_{\text{гр}})_0 \exp(-Q_{\text{гр}}^*/RT). \quad (11)$$

Используемая модель ПМД вполне пригодна для описания диффузионных явлений в бикристалле с плоской границей, но для поликристаллов она должна быть уточнена. В работах [17, 18] изложены условия осуществления опытов, необходимые для использования прозрачных и простых аналитических зависимостей описания ПМД в поликристалле.

Для описания изотопического эффекта при ПМД авторы [19, 20] использовали корректную аппроксимацию:

$$dD_{\text{гр}} = \left(\frac{d \ln \bar{c}}{dy^{6/5}} \right)^{-5/3} \left(\frac{4D_{\text{об}}}{t} \right)^{1/2} (0,72\beta^{0,008})^{5/3}. \quad (12)$$

Отсюда

$$\frac{d \ln (c_{\alpha}/c_{\gamma})}{d \ln c_{\gamma}} = \left[1 - \left(\frac{D_{\alpha}}{D_{\gamma}} \right)_{\text{об}}^{0,286} \left(\frac{D_{\gamma}}{D_{\alpha}} \right)_{\text{гр}}^{0,592} \right]; \quad (13)$$

здесь индексы α и γ обозначают два одновременно диффундирующих изотопа. Как видно, определение отношения $(D_{\gamma}/D_{\alpha})_{\text{гр}}$ еще значительно труднее, чем в случае объемной диффузии.

2.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПМД В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ МЕТАЛЛОВ.

2.3.1. Температурные зависимости ПМД в серебре. Использование радиоактивных или стабильных индикаторов, послойного анализа диффузионной зоны с измерением интенсивности излучения (относительной концентрации) снятого слоя, промер диффузионной зоны до глубин, где концентрация «атомных зондов» уменьшается на 1,5—2 порядка от значений, характеризующих начало зоны ПМД,— все это обязательные условия получения правильных и пригодных для получения физической информации коэффициентов ПМД. Аналогичные требования предъявляются и к качеству температурных зависимостей коэффициентов диффузии. Имея в виду эти условия, перейдем к рассмотрению результатов, полученных при измерениях граничной самодиффузии в серебре [21—27]. Для этих исследований использовались катаные пластины серебра, рекристаллизованные в вакууме 10^{-3} Па при 850°C . Предполагалось, что ансамбль границ зерен представлял собой набор большеугловых границ общего типа.

На рис. 1 приведены типичные координатные зависимости для самодиффузии в серебре, измеренные в обычно используемом температурном интервале. Как видно, большинство координатных зависимостей измерено на интервале изменения относительной концентрации в 1,5—3 порядка. Все они представляют собой прямые в координатах $\ln c(y)$, что является одним из главных признаков корректного выбора начальных и граничных условий, обеспечивающих применимость обсуждавшихся в предыдущем разделе аппроксимирующих зависимостей.

На автораддиограммах, снятых с сечения, перпендикулярного направлению диффузии, на глубине, примерно половины глубины диффузионной зоны видно, что «атомные зонды» ^{110m}Ag действительно локализованы на границах зерен поликристалла с примерно одинаковой концентрацией вдоль границ в выбранном сечении. Следовательно, предположение об однотипности большеугловых границ в используемых поликристаллах выполняется с хорошим приближением. В табл. 1 представлены параметры ПМД на традиционном (0,45—0,65) $T_{\text{пл}}$ интервале. К этим результатам тесно примыкают данные по ПМД золота в поликристаллическом

серебре [28]. Являясь «изотопической примесью», золото в границах зерен должно вести себя как серебро (см. табл. 1). Здесь следует отметить два обстоятельства. Во-первых, отношение энтальпий активации ПМД $Q_{\text{тр}}$ и объемной $Q_{\text{об}}$ самодиффузии составляет 0,35—0,40. Причем соотношение $Q_{\text{тр}} < 0,5 Q_{\text{об}}$ не зависит от используемых параметров объемной диффузии, поскольку знак наклона зависимости $\ln(\alpha_1^2 t^{1/2}(\xi))$ полностью

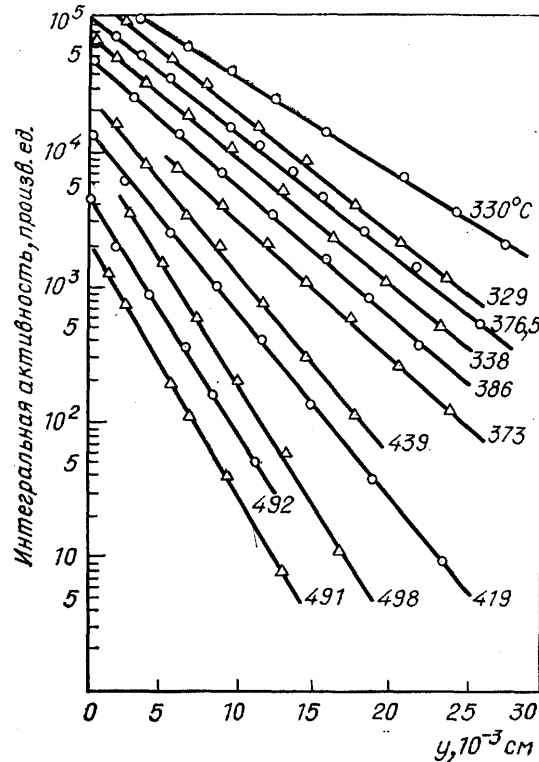


Рис. 1. Координатные зависимости концентрации ^{110}Ag в зоне ПМ самодиффузии в серебре при ВТ

определяется знаком разности $0,5 Q_{\text{об}} - Q_{\text{тр}}$. Во всех обсуждаемых исследованиях величина $d \ln(\alpha_1^2 t^{1/2}) / d\xi$ составляет (2—6,5) ккал/моль, что и создает достоверную разницу между величинами $Q_{\text{тр}}$ и $0,5 Q_{\text{об}}$. Во-вторых, значение предэкспоненциального множителя, если принять без обсуждения значение $d \approx 5 \cdot 10^{-8}$ см, составляет около 10^{-3} см²/с. Это значение примерно на два порядка меньше предэкспоненциального множителя для объемной диффузии. Обратившись к выражению (2) для предэкспоненциального множителя, легко видеть, что различие в два порядка естественно отнести на счет различия энтропийных членов, которые определяются частотами колебательного спектра тех областей кристалла, где осуществляется диффузия. Следовательно, есть основание сделать вывод, что энтропия активации граничной диффузии существенно ниже, чем для объемной диффузии, т. е. частоты колебаний в границах зерен ниже, чем в объеме. Этот вывод будет в дальнейшем дополнительно апробирован при обсуждении свойств примесных состояний в границах зерен.

Для повышения качества температурных зависимостей коэффициентов междофазной самодиффузии в поликристаллах серебра в работе [21] был существенно расширен (в сторону низких температур (НТ)) интервал температур исследования ПМД. Здесь важно отметить, что характер распределения концентрации $^{110\text{m}}\text{Ag}$ в диффузионной зоне при НТ остался неизменным (см. рис. 2), что свидетельствовало о сохранении

двухмерности диффузионных потоков, характерных для ПМД. Однако рассчитанные по ним параметры ПМД обнаружили совершенно неожиданное поведение. Чтобы отразить эту ситуацию, на рис. 3 представлена зависимость $\ln(\alpha^2 t^{1/2}(\xi))$ для всего исследованного нами температурного интервала. Как видно, энтальпии активации диффузионных потоков, определяющих самодиффузию в зоне ПМД, начинают меняться при

Таблица I

Примесь	$(D_{об})_0$, см ² /с	$Q_{об}$, ккал/моль	Q_{21} , ккал/моль	Z_{21}	T , °C	$(\alpha^2 t^{1/2})_0$, см ⁻² с ^{1/2}	$-\frac{d \ln(\alpha^2 t^{1/2})}{d\xi}$, ккал/моль
Au	0,26	45,5±0,9	1,9	-0,2	500÷300		
Ag	0,28	43,4±0,2	0	0	500÷270	5,1·10 ⁹	6,5±0,2
					200÷72	2,8·10 ⁻³	-(7,6±0,4)
Cd	0,50	42,2±0,2	-1,2	1	500÷280	2,4·10 ⁹	5,7±0,3
In	0,55	41,8±0,5	-1,6	2	490÷260	2,1·10 ⁹	5,3±0,2
					180÷100	6·10 ³	-(6,3±0,5)
Sn	0,47	40,8±0,1	-2,6	3	500÷280	1,3·10 ⁹	6,1±0,2
					160÷100	4,1·10 ²	-(8,1±1,7)
Sb	0,27	39,4±0,3	-4,0	4	500÷280	0,8·10 ⁹	5,9±0,2
					180÷100	6,8·10 ²	-(9,0±0,7)
Fe	0,21	36,9±0,2	-6,5	5	700÷350		8,5±0,3
					300÷156		-(10,5±0,5)

Примесь	$(sdD_{гр})_0$, ·10 ¹⁰ , см ² /с	$Q_{гр}^*$, ккал/моль	$Q_{сегр}$, ккал/моль	$Q_{гр}$, ккал/моль	$(D_{гр})_0$, см ² /с	$(D_{дискл})_0$, ·10 ⁷ , см ² /с	$Q_{дискл}$, ккал/моль	$Q_{ЛТ}$, ккал/моль
Au	20	18,0						
Ag	1,2	15,2±0,4	0	15,2	3			26,6
						1	15,2	26,6
Cd	3,3	15,4±0,4	1,5	17	8			
In	3,9	15,2±0,4	-2,5	18	9,5			
						60	13,0	27,5
Sn	6	14,3±0,2	-4	18	15			
						0,6	16,0	27,4
Sb	7,3	13,8±0,3	-6	20	18			
						2,5	18,0	27,6
Fe	17	10,1±0,3	-11	21	41			
							20,0	29,0

$T=0,45T_{пл}$ и формируют устойчивую новую аррениусовскую зависимость параметров ПМД начиная с $T=0,3T_{пл}$, где $T_{пл}$ — температура плавления матрицы.

Для того чтобы подчеркнуть общность открытого нами и ранее не предсказывавшегося явления, забегаая вперед, отметим, что это явление характерно для ПМД всех примесей, исследовавшихся в серебре, включая недавно полученные уникальные результаты с использованием имплантатора радиоактивных «атомных зондов» [29]. Кроме того, оно обнаружено недавно и при исследовании ПМД в других ГЦК металлах. Поэтому выяснение физической природы этого явления представляет достаточно общий интерес.

Отметим, что излом на аррениусовской зависимости $\ln(\alpha^2 t^{1/2}(\xi))$ не связан с использованием каких-либо других посылок, кроме макроскопического описания диффузионных потоков в неоднородном образце. Традиционно предполагалось, что во всем представленном температурном интервале двухмерные диффузионные потоки определяются быстрой диффузией вдоль границ зерен и «отсосом» диффузанта из границ в приле-

гающие к ним области правильной решетки с помощью *объемной* диффузии. Основанием для такого предположения считалось сохранение линейных зависимостей $\ln C(y)$ при всех исследованных температурах. Однако это предположение неверно. Действительно, используя параметры объем-

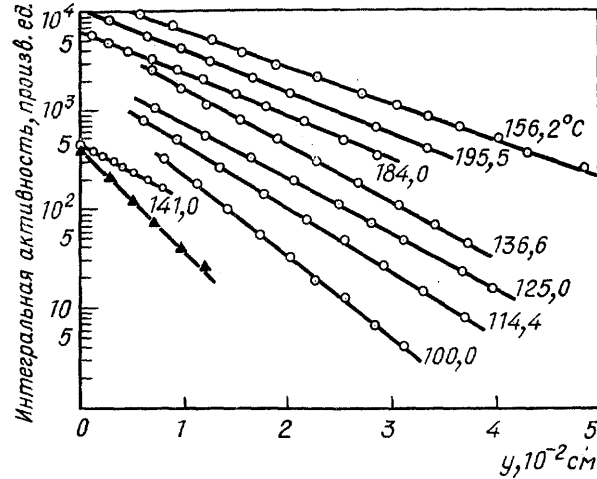


Рис. 2. Координатные зависимости концентрации ^{110}Ag в зоне ПМ самодиффузии в серебре при НТ

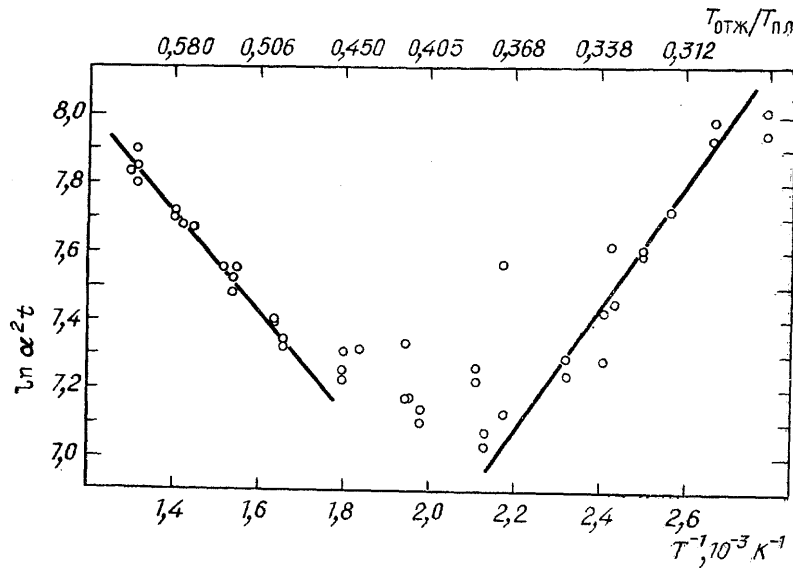


Рис. 3. Температурная зависимость $\ln(\alpha^2 t^{1/2}(\xi))$ для ПМ самодиффузии в серебре

ной самодиффузии в серебре (см. табл. 1), легко показать, что критерий [17]

$$20(D_{\text{об}}t)^{1/2} < d \quad (14)$$

перехода к одномерному диффузионному потоку в зоне ПМД начинает выполняться уже при температурах около $0,38 T_{\text{пл}}$ (примерно 200°C). Следовательно, большая часть «новой» аррениусовской зависимости связана с другим механизмом формирования двухмерного потока в зоне ПМД, т. е. другим механизмом «отсоса» диффундирующего вещества из области собственно границы. Возможны два новых механизма «отсоса»,

которые начнут действовать только тогда, когда объемный «отсос» окажется вымороженным:

— когда фронт диффузионного потока «атомных зондов» из границы зерна окажется локализованным в области слоя адсорбционного обогащения вблизи границы, то свойства именно слоя адсорбционного обогащения станут определять характеристики «отсоса». Отсутствие каких-либо надежных данных о диффузионных свойствах слоя адсорбционного обогащения в серебре не позволило использовать этот механизм для обсуждения экспериментальных результатов;

— когда количество «атомных зондов» в зоне объемного «отсоса» станет достаточно малым, сравнимым с их количеством в собственно границе зерна, на кинетику «отсоса» может начать оказывать влияние поток «атомных зондов» по решеточным дислокациям, которые пересекают границу зерна. В работе [21] сформулировано описание межкристаллитной диффузии с дислокационным «отсосом». Для области температур, где преобладает дислокационный «отсос», при некоторых естественных предположениях справедливо

$$\alpha_2^2 t^{1/2} = 2 (mr_0^2 D_{\text{дисл}})^{1/2} (dD_{\text{гр}})^{-1}, \quad (15)$$

где $\alpha_2 = d \ln C / dy$ — наклон координатной зависимости при НТ, m — плотность решеточных дислокаций, пересекающих границу зерна, r_0 — эффективный: радиус дислокации, $D_{\text{дисл}}$ и $D_{\text{гр}}$ — коэффициенты дислокационной и граничной диффузии соответственно. Как видно, коэффициент $D_{\text{дисл}}$ вошел в той же комбинации, что $D_{\text{об}}$ в выражении (9) для α_1 . Отсюда для энthalпии активации:

$$-\frac{d \ln(\alpha_2^2 t^{1/2})}{d\xi} = \frac{Q_{\text{дисл}}}{2} - Q_{\text{гр}}. \quad (16)$$

Так как $0,5 Q_{\text{дисл}} < Q_{\text{гр}}$ то и наклон зависимости $\ln(\alpha_2^2 t^{1/2}(\xi))$ в области дислокационного «отсоса» изменит знак по сравнению с наклоном в области объемного «отсоса», что и наблюдается.

В табл. I приведены параметры трех диффузионных потоков, реализующихся в поликристаллическом серебре. Как видно, энthalпии активации граничной и дислокационной диффузии совпадают. Этот важный результат служит указанием на то, что пути ускоренной диффузии в границах зерен и в решеточных дислокациях идентичны. Такое представление прекрасно согласуется с дислокационными моделями строения границ зерен в металлах [30].

Перейдем теперь к изложению результатов исследования закономерностей граничной диффузии примесей в серебре. Как отмечалось во введении, использование в качестве «атомных зондов» примесей, отличающихся от растворителя только избыточным зарядом, позволило для систем на основе серебра количественно описать в рамках модели вакансионного механизма диффузии все обследованные диффузионные явления в этих системах. Это дает основание для использования аналогичного подхода к исследованию диффузионных явлений в границах зерен с целью установить атомный механизм диффузии в этих областях поликристалла.

На рис. 4 представлены типичные зависимости диффузионной проницаемости границ зерен серебра $sdD_{\text{гр}}$ для примесей собственного ряда. Как видно, если продолжать пользоваться произвольным представлением об объемном «отсосе» из границ зерен, то излом возникает примерно в одном и том же температурном интервале для всех примесей собственного ряда. Важно подчеркнуть, что температурная зависимость $sdD_{\text{гр}}$ для теллура была получена независимо группой в Мюнстере [29]. Для интерпретации результатов по ПМД примесей необходимо учесть темпе-

ратурную зависимость сегрегации примесей на границах зерен. Оценки $E_{\text{адс}}$ были выполнены для обсуждаемых систем по [31]. Теперь уже основываясь на этих оценках, можно получить значения $Q_{\text{гр}}$ для ПМД примесей. На рис. 5 приведены зависимости разностей $(Q_{\text{гр}})_{21}$ энтальпий активации гетеро- $(Q_{\text{гр}})_2$ и самодиффузии $(Q_{\text{гр}})_1$ от избыточных зарядов Z_{21} примесей собственного ряда. Видно, что с ростом Z_{21} возрастает и

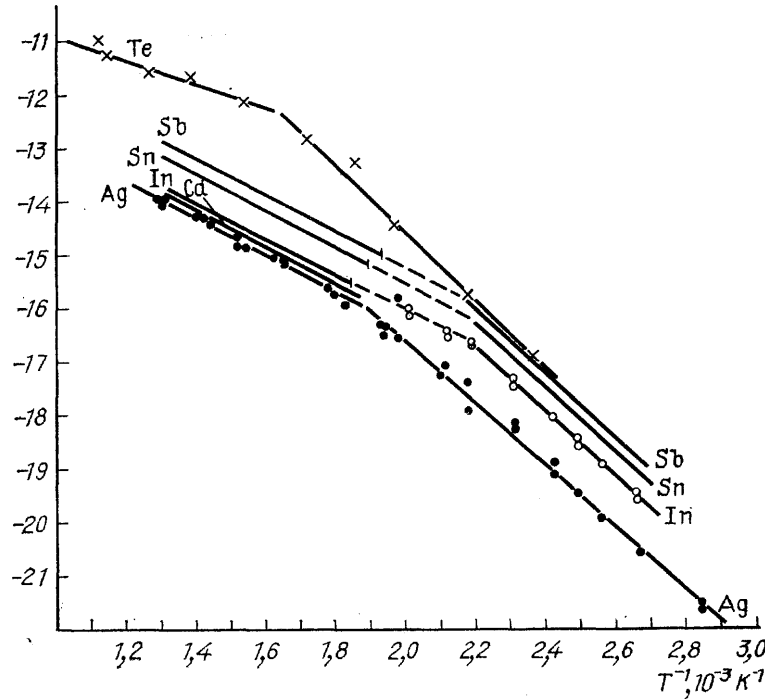


Рис. 4. Температурная зависимость $\lg(sdD_{\text{гр}}(\xi))$ для ПМД в серебре

$(Q_{\text{гр}})_{21}$, в противоположность тому, что имеет место для вакансионного механизма объемной диффузии в серебре (см. рис. 5). Противоположные знаки этих зависимостей несомненно свидетельствуют, что механизмы диффузии в правильной решетке и на путях ускоренной диффузии в границах зерен различны. Аналогично величине $(Q_{\text{гр}})_{21}$ ведет себя и дислокационная энтальпия активации, что является указанием на правильность наших оценок энтальпий сегрегации примесей собственного ряда на границах зерен серебра. Наконец, используем хорошо апробированную эмпирически и модельно обоснованную связь между энтальпией и энтропией активации диффузии [32, 33]:

$$S \propto \frac{H^{\text{м}}}{T_{\text{пл}}}, \quad (17)$$

где S и H — энтропия и энтальпия диффузии соответственно. Отсюда следует, что

$$\ln D_0 \propto S \propto H. \quad (18)$$

Следовательно, характер изменения $\ln D_0$ для рассматриваемого ряда примесей должен совпадать с зависимостью энтальпии активации от их избыточного заряда. На рис. 5 приведена зависимость $\lg(D_{\text{гр}})_0$ от Z_{21} , которая очевидно полностью подтверждает сделанные выше выводы о качественных различиях зарядовых зависимостей энтальпий активации граничной и объемной диффузии.

Какой же механизм диффузии не противоречит описанным закономерностям? По-видимому, наиболее полно все открытые характеристики ПМД можно описать на базе модельных представлений о межузельном механизме диффузии в границах зерен. Как известно, низкая энтальпия активации, составляющая примерно половину от энтальпии активации объемной самодиффузии,—отличительная черта межузельного механизма диффузии. Она обусловлена отсутствием энтальпии образования дефекта, ответственного за элементарные перескоки атома. Другая характерная черта этого механизма диффузии [34] — положительный знак

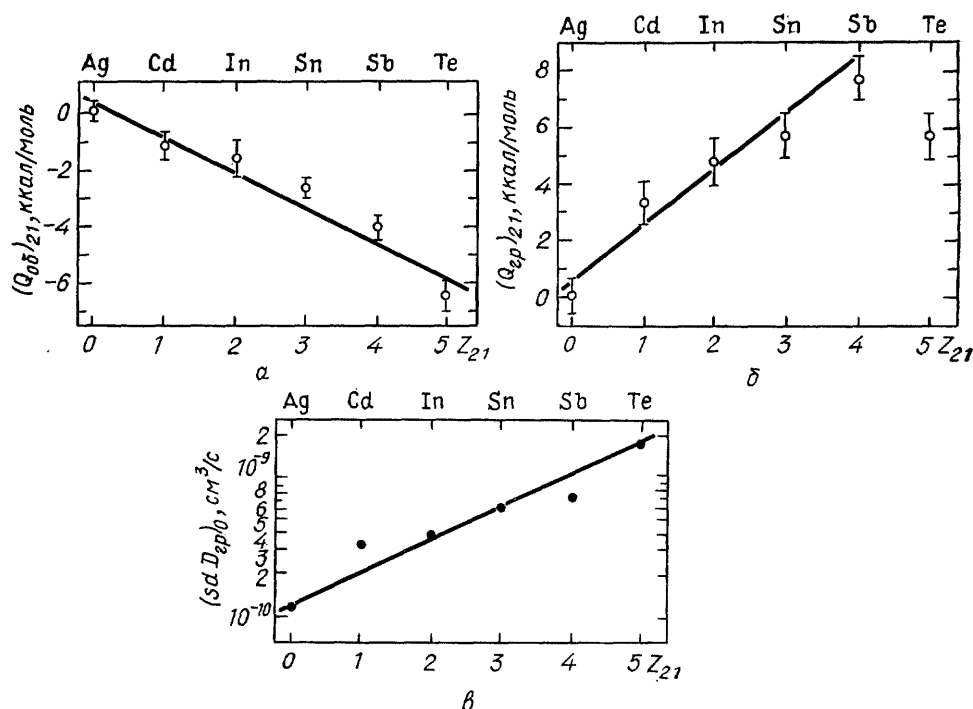


Рис. 5. Зависимость параметров объемной и ПМ диффузии примесей в серебре от их избыточного заряда

производной dQ_{21}/dZ_{21} , что полностью совпадает с открытой нами закономерностью для ПМД примесей собственного ряда в серебре. Наконец, для межузельного механизма диффузии характерны два сильно различающихся значения корреляционного фактора: $f_2 = 1$ для межузельных атомов строго локализованных в междоузлиях решетки и $f_2 = 0,40—0,44$ для расщепленных внедрений, которые возникают, когда в междоузлие попадают собственные ионы [35]. Основываясь пока на изложенном материале, можно зафиксировать, что межузельный механизм полностью объясняет все описанные закономерности, а вакансионный механизм не объясняет большинство из них.

2.3.2. Температурные зависимости ПМД в других ГЦК металлах меди и никеля. Используя описанную в предыдущих разделах технологию эксперимента, в работах [36—42] представлены результаты исследования ПМД примесей собственного ряда в меди. Авторадиограммы сечений диффузионной зоны, координатные зависимости концентрации «атомного зонда» свидетельствуют о строгом выполнении использованных при обработке результатов решений диффузионной задачи. Хотя для этих систем был обследован только традиционный интервал температур $T > 0,46T_{пл}$, из рис. 6 легко видеть, что для этих систем также справедливы основные закономерности, установленные в системах на основе се-

ребра. Действительно, величина $\lg(D_{\text{тр}})_0$ быстро растет с ростом Z_{21} , что указывает на $d(Q_{\text{тр}})_{21}/dZ_{21} > 0$. Использование оценок упругих энтальпий сегрегации примесей собственного ряда в меди дает результаты, представленные на рис. 6. Здесь же представлена зависимость $(Q_{\text{об}})_{21}$ от избыточных зарядов примесей собственного ряда, которая демонстрирует,

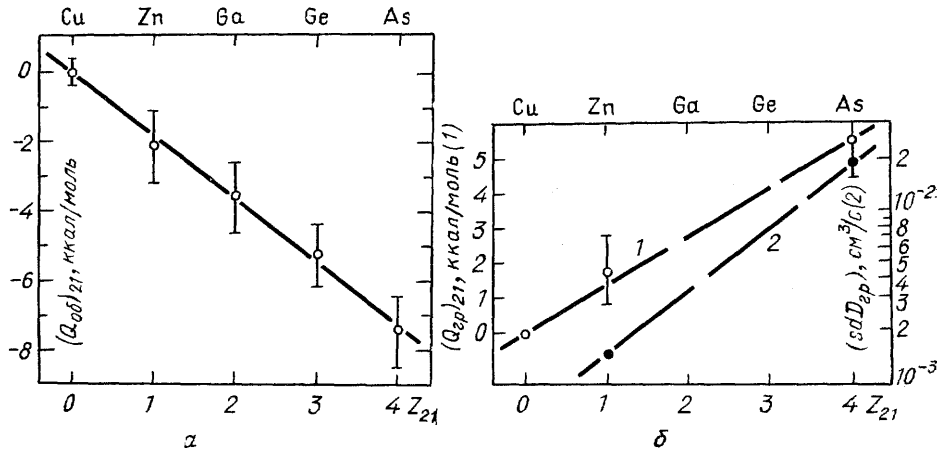


Рис. 6. Зависимость параметров объемной и ПМ диффузии примесей в меди от их избыточного заряда

что для объемной диффузии в меди выполняются следствия вакансионного механизма диффузии. Сравнение с зависимостями для ПМД указывает на качественное различие атомных механизмов диффузии в объеме и границах зерен меди.

Экспериментальные результаты исследования граничной само- и гетеродиффузии в никеле естественно разделяются на две группы. К первой принадлежат результаты [43, 44], полученные на традиционном ВТ-интервале: $(0,5—0,7) T_{\text{пл}}$. Ко второй—полученные в последнее время на существенно более широком интервале температур: $(0,35—0,7) T_{\text{пл}}$. При этом в работах, давших вторую группу результатов [31, 45, 46], использованы наиболее совершенные современные технологии диффузионного эксперимента. Не приводя более типичных координатных зависимостей, отметим только, что в работах второй группы все измеренные зависимости были линейны в координатах $\ln C(\gamma^{6/5})$, что указывает на сохранение двумерности диффузионных потоков в поли- и бикристаллах никеля даже при $(D_{\text{об}} t^{1/2}) \approx (0,3—20) \cdot 10^{-8}$ см. Следовательно, как и в поликристаллическом серебре, при самых НТ в никеле исчезает объемный «отсос» при ПМД, а характерная двумерность диффузионного потока при этом сохраняется.

На рис. 7 приведены температурные зависимости ПМД примесей в никеле. Во всех случаях, когда температурный интервал измерений был достаточно широким, наблюдается излом на температурных зависимостях коэффициентов ПМД. Положение этого излома $T_{\text{изл}}(\text{Ni}) = (0,50—0,53) T_{\text{пл}}$ практически совпадает с положением излома на шкале гомологических температур для коэффициентов ПМД в серебре: $T_{\text{изл}}(\text{Ag}) = (0,45—0,48) T_{\text{пл}}$. Параметры ПМД примесей в никеле приведены в табл. II. Прежде чем обсуждать данные по ПМД примесей в никеле, остановимся на результатах исследований объемной диффузии в никеле.

На рис. 8 приведены энтальпии активации объемной диффузии примесей в никеле в зависимости от избыточных зарядов примесей [47]. Если в серебре и меди определение избыточных зарядов для примесей собственных рядов (sp-примесей) как разностей валентностей представ-

лялось достаточно обоснованным и привычным, то в никеле ситуация существенно осложняется в связи с перераспределением избыточного заряда между электронными энергетическими s- и d-полосами матрицы и возможностью формирования связанных состояний на примесном узле.

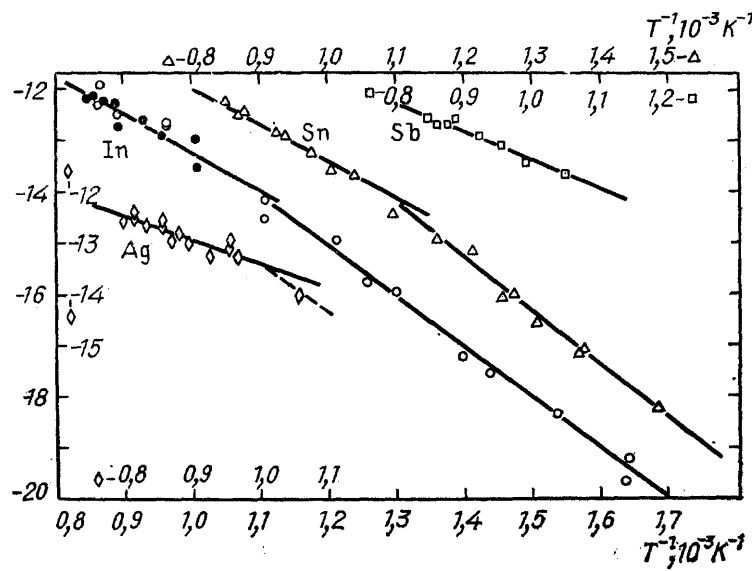


Рис. 7. Температурные зависимости $\lg(sd D_p(\xi))$ для ПМД в никеле

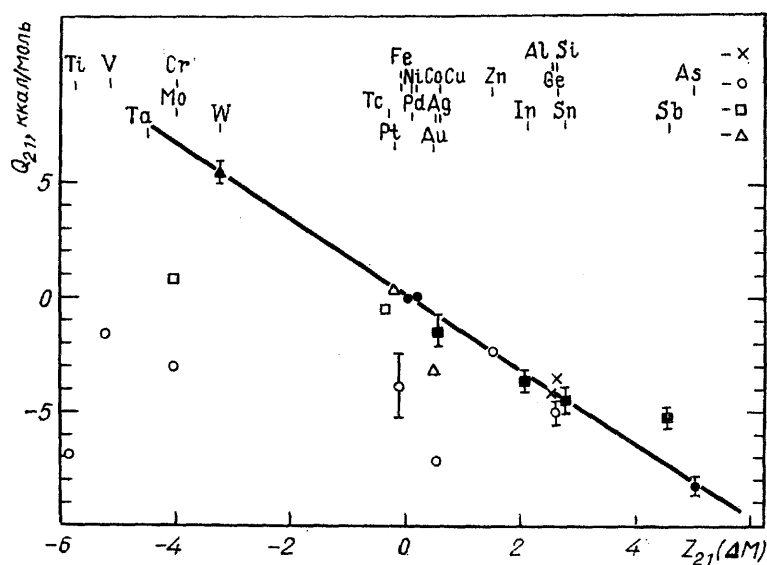


Рис. 8. Зависимость энтальпий активации объемной диффузии от избыточного заряда примесей в никеле

Благодаря детальному теоретическому анализу состояния примесей элементов 3d- и 4d-периодов в никеле [48] оказалось возможным использовать простые и наглядные результаты модели «жесткой полосы» для вычислений избыточных зарядов примесей в никеле по данным намагниченности насыщения соответствующих твердых растворов.

Как видно из рис. 8, для многих переходных примесей и практически всех sp-примесей оказалось возможным установить связь энтальпии гете-

родиффузии с правильно определенным избыточным зарядом. Помимо правильного определения величины Z_{21} , решающую роль в установлении этой зависимости сыграли качественные результаты, полученные при использовании монокристаллов никеля высокой чистоты и современной технологии диффузионного эксперимента.

На рис. 9 приведена зависимость энтальпии активации ПМД в никеле, построенная по данным табл. II. Даже низкие значения Q_{np}^* , описы-

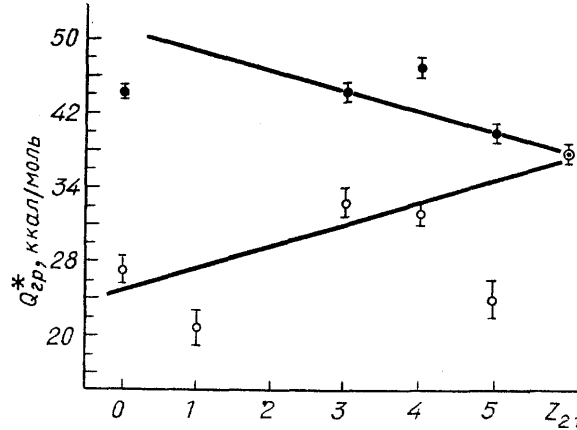


Рис. 9. Зависимость параметров ПМД примесей в никеле от Z_{21}

вающие пологие ВТ части температурных зависимостей коэффициентов ПМД в никеле, нерегулярно разбросаны по широкой полосе значений. Примерно такая же ситуация имеет место и для энтальпий активации, описывающих крутые НТ-ветви этих зависимостей. Поэтому вряд ли имеет смысл искать закономерности на существующем материале по ПМД в никеле. Учитывая большую практическую ценность информации о закономерностях межкуристаллитной диффузии в никеле, следует признать, что систематические исследования закономерностей ПМД в никеле на современном уровне диффузионного эксперимента представляют большой интерес.

Из-за очевидных трудностей использование золота в качестве матрицы для диффузионных исследований крайне ограничено. Не останавливаясь на закономерностях объемной диффузии примесей в золоте, которые в целом совпадают с детально обследованными системами на основе серебра и меди, исследование ПМД самодиффузии в широком интервале температур было осуществлено только в работах [49—51]. В табл. III приведены параметры объемной, межкуристаллитной и дислокационной самодиффузии золота и серебра [52] в золоте. Здесь следует подчеркнуть, что НТ данные [51] были получены не на массивных поликристаллах с рекристаллизационными границами, а на тонких пленках, которые напылялись либо на окись магния, либо на кварц с молибденовым барьерным слоем. Отсутствие контроля за составом пленок после диффузионного отжига не позволяет исключить возможность их легирования как в процессе осаждения, так и в процессе отжига. Кроме того, ансамбль рекристаллизационных границ в массивном поликристалле и в тонкой пленке может быть различным, на что имеются прямые экспериментальные указания.

2.3.3. Температурная зависимость коэффициентов ПМД в вольфраме. Исследование закономерностей ПМД в поликристаллах тугоплавких металлов до самого последнего времени не проводилось из-за двух важных обстоятельств: плавленные поликристаллы тугоплавких металлов не

удавалось получить достаточно чистыми, а деформация с последующей рекристаллизацией исходно чистых монокристаллов были очень затруднены из-за склонности к растрескиванию этих материалов при высоких

Таблица II

Примесь	Z_{21}	$(D_{05})_0$, см ² /с	Q_{05} , ккал/моль	Q_{21}	T , °C	$(SdD_{гр})_0$, см ³ /с
Ni	0	1,8	$68,1 \pm 0,1$	0	$1100 \div 550$ $1000 \div 350$	$4 \cdot 10^{-9}$ $4 \cdot 10^{-5}$
Ag	0,5	8,9	$66,7 \pm 0,6$	-1,4	980 ± 760	$1,3 \cdot 10^{-9}$
In	2,0	6,8	$64,6 \pm 0,4$	-3,5	$910 \div 730$ $635 \div 336$	$8,6 \cdot 10^{-7}$ $5,1 \cdot 10^{-4}$
Sn	2,7	4,6	$63,8 \pm 0,2$	-4,3	$900 \div 680$ $640 \div 400$	$3,6 \cdot 10^{-7}$ $1,6 \cdot 10^{-3}$
Sb	2,7	3,8	$63,1 \pm 0,2$	-5,0	$900 \div 680$ $1000 \div 300$	$1,0 \cdot 10^{-8}$ $1,1 \cdot 10^{-5}$
Te		2,6	$61,0 \pm 0,2$	-7,1	$700 \div 270$	$2,2 \cdot 10^{-11}$

Примесь	$Q_{гр}^*$, ккал/моль	$Q_{сегр}^*$, ккал/моль	$Q_{гр}$	$(D_{гр})_0 \cdot 10^9$, см ² /с	$Q_{дисл}^*$, ккал/моль
Ni	$27,4 \pm 0,8$ $44,7 \pm 0,5$	0	27,4	1,1	21,5
Ag	$21,0 \pm 2,5$	-1,0	22	0,37	
In	$32,7 \pm 1,5$ $44,6 \pm 0,5$	-5,0	38	2,5	25
Sn	$31,5 \pm 1,0$ $47,3 \pm 0,5$	-6,0	37,5	100	31
Sb	$24,1 \pm 2,0$ $40,1 \pm 0,5$	-9,0	33	2,8	19
Te	$38,2 \pm 0,5$	-11,0			15

Таблица III

Примесь	$(D_{05})_0$, см ² /с	$Q_{об}^*$, ккал/моль	Q_{21}	T , °C	$(SdD_{гр})_0 \times 10^{10}$, см ³ /с	$Q_{гр}^*$, ккал/моль	T , °C	$(r^2 D_{дисл})_0$, см ³ /с	$Q_{дисл}^*$, ккал/моль
¹⁹⁵ Au	0,04	$41,4 \pm 0,05$	0	367—444 117—177	3,1 9	$20,3 \pm 0,5$ $23,0 \pm 2,3$	247—352	$2 \cdot 10^{-10}$	$26,7 \pm 0,5$
¹¹⁰ Ag	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$40,4 \pm 0,2$	-1,0	30—260 150—260 275—536	$5 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-4}$ 9,5	14,5 25,3 $16,2 \pm 0,8$			

степенях холодной деформации. Поэтому соответствующие исследования, представляющие очевидный интерес, появились только в самое последнее время.

В работе [53] классическим послойным анализом диффузионных зон исследовалась ПМД ⁵⁷Со в плавленом поликристаллическом вольфраме номинальной чистоты 3N8. Высокотемпературными отжигами в вакууме

10^{-6} Па стабилизировалось зерно размером 150 мкм. Использование ^{57}Co в виде препарата без носителя гарантировало получение результатов, свободных от влияния весьма низкой растворимости кобальта в вольфраме и концентрационных зависимостей измеряемых параметров ПМД.

На рис. 10 приведены для примера координатные зависимости ПМД ^{57}Co в вольфраме, которые являются иллюстрацией высокого разрешения и высокой чувствительности классического послойного анализа. Видно, что при самой НТ диффузионного отжига 963 К распределение концентрации в диффузионной зоне точно соответствует двумерному диффузионному потоку в области границ зерен, хотя эффективная глубина объемной диффузии при этой температуре по данным [53] составляет $(D_{06}t)^{1/2} \approx 5 \cdot 10^{-9}$ см. Есть, однако, основания считать правильным значение $(D_{06}t)^{1/2} \approx 4 \cdot 10^{-12}$ см. Это является еще одним и очень ярким свидетельством отмеченного в предыдущих разделах важного обстоятельства, что при НТ, когда объемный «отсос» из границ зерен полностью «вымораживается», характер распределения концентрации в зоне ПМД остается таким же, как и при ВТ. Столь низкие значения величин $(D_{06}t)^{1/2}$ можно было получить только на тугоплавких металлах типа вольфрама, что делает их важными модельными материалами для изучения физических закономерностей ПМД.

На рис. 11 приведена температурная зависимость диффузионной проницаемости границ зерен вольфрама. Как видно, в отличие от приводившихся ранее данных здесь наблюдается двойной излом. Первый расположен при $0,4 T_{\text{пл}}$, точно при той же гомологической температуре, что и на серебре и на никеле. Для этой температуры эффективная глубина объемного «отсоса» равна $(D_{06}t)^{1/2} = 2 \cdot 10^{-8}$ см. Второй излом, который обнаружен впервые, расположен при гомологической температуре $0,35 T_{\text{пл}}$, которая достигалась и на других системах на основе серебра и никеля, но не выделялась на этих системах особенностями температурной зависимости параметров ПМД.

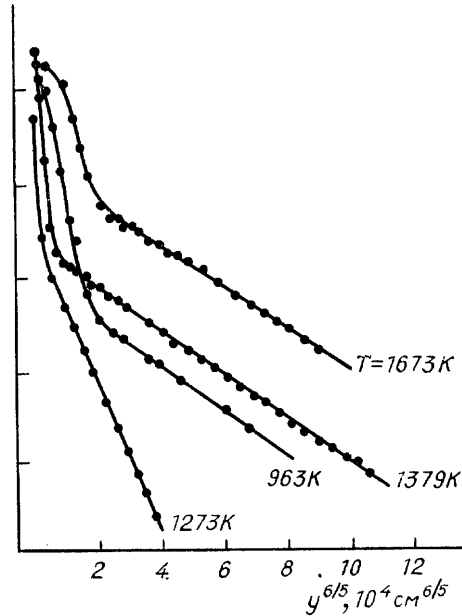


Рис. 10. Координатные зависимости концентрации ^{57}Co в зоне ПМД W

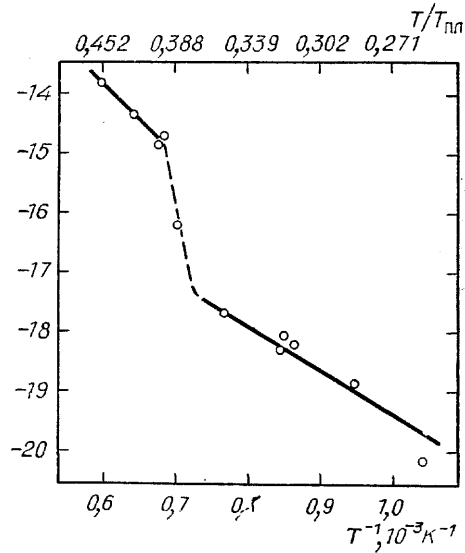


Рис. 11. Температурная зависимость $\lg(sd D_{\text{гп}}(\xi))$ для ПМД ^{57}Co в W

2.3.4. Изотопический эффект при ПМ самодиффузии в серебре.

В разделе 2.2 уже отмечалось, что измерения изотопических эффектов (ИЭ) при диффузии представляют серьезную экспериментальную проблему в связи с необходимостью определять отношения коэффициентов

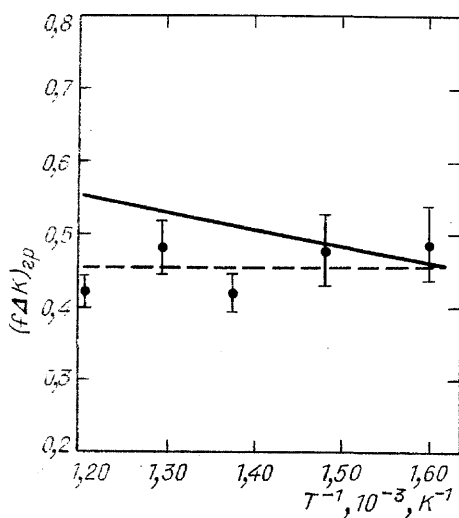


Рис. 12. Температурная зависимость $E_{гр}(\xi)$ для ПМ самодиффузии в серебре

диффузии двух изотопов с точностью в 0,1 %. Что же касается ИЭ при ПМД, то здесь трудности возрастают пропорционально уменьшению концентрации радиоактивных индикаторов в зоне ПМД (на 2—3 порядка) по сравнению с аналогичными условиями в зоне объемной диффузии, из-за соответствующего возрастания трудностей обеспечения необходимой статистической точности измерений отношений концентрации двух одновременно диффундирующих изотопов. В работе [20] представлены результаты уникальных измерений ИЭ при межкристаллитной самодиффузии в серебряных поликристаллах и бикристаллах различной ориентировки. На рис. 12 и в табл. IV представлена температурная зависимость величины $E_{гр} = (f_i \Delta K_{гр})$.

Как видно, в пределах относительно большого разброса величины энтальпия активации $C = -d \ln(E/\Delta K)/d\xi$ равна нулю. Для получения информации о механизме ПМД из данных по изотопическому эффекту при ПМД необходимо:

- либо оценить, либо сделать разумные предположения о величине $\Delta K_{гр}$ и ее возможной температурной зависимости;
- располагать теоретическими расчетами корреляционного фактора для разных механизмов ПМД, которые можно было бы сравнить с экспериментальным результатом.

Таблица IV

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$1 - (D_{110}/D_{100})_{\text{ГР}}$	$(f\Delta K)_{\text{ГР}}$	f ($H^B = 2500$ ккал/моль)
Поликристалл	350,0	$0,011 \pm 0,001$	$0,49 \pm 0,05$	0,56
	400,6	$0,011 \pm 0,001$	$0,47 \pm 0,08$	
	453,3	$0,010 \pm 0,000$	$0,42 \pm 0,03$	
	498,1	$0,011 \pm 0,001$	$0,49 \pm 0,03$	
	555,5	$0,010 \pm 0,000$	$0,42 \pm 0,02$	
[100]	400,6	$0,010 \pm 0,002$	$0,43 \pm 0,10$	0,67
	498,1	$0,012 \pm 0,001$	$0,52 \pm 0,06$	
Монокристалл	640,0	$0,016 \pm 0,000$	$0,70 \pm 0,01$	
[100] — ось разворота кристаллитов бикристалла				

К сожалению, в настоящее время оба эти требования, строго говоря, не выполнены. Правда, сами авторы [19] провели расчет корреляционных эффектов для вакансионного механизма диффузии по границе зерна, приняв границу как выделенную плоскость, на которой концентрация сегрегированных вакансий максимальна, полагая тем самым, что главным фактором, который необходимо учесть в первую очередь, является изменение концентрации вакансий в плоскости границы, обусловленное

понижением энергии их образования из-за энергии связи вакансий с границей (табл. 4). В работе [54] проведен корректный расчет корреляционных эффектов для самодиффузии вдоль дислокаций различных типов для вакансионного механизма диффузии.

Однако, как обсуждалось в предыдущих разделах, закономерности межкуристаллитной гетеродиффузии свидетельствуют в пользу невакансионного механизма диффузии, по-видимому, межузельного. Если использовать это представление для обсуждения ИЭ при ПМД, то полученные авторами результаты получают простое и естественное объяснение. Во-первых, для объема кристаллов уже хорошо известно, что собственные внедрения не могут существовать в виде изолированных атомов в междоузлиях. Они образуют гантельные конфигурации, которые характеризуются рядом уникальных свойств. В частности, корреляционный фактор для диффузии «расщепленного» собственного внедрения в ГЦК решетке составляет 0,45 вместо 1 для одиночного атома в междоузлии. Можно, по-видимому, думать, что и для диффузии «расщепленных внедрений» в ядре зернограничной дислокации корреляционный фактор окажется значительно меньше, чем для одиночного межузельного атома в этой области. Тогда естественно, что величина $E_{\text{гп}}$ существенно меньше $E_{\text{об}}$, так как из теории следует, что

$$f_{\text{гант}} < f_{\text{вак}} < 1 = f_{\text{внедр}}. \quad (19)$$

Во-вторых, при любых вариантах межузельного механизма диффузии работает одна единственная частота перескоков, что обеспечивает независимость корреляционных эффектов этого механизма от температуры.

Таким образом, один из самых чувствительных тестов механизма диффузии — изотопический эффект при диффузии на качественном уровне одинаково хорошо объясняется межузельным и вакансионным механизмами диффузии в ядре зернограничных дислокаций.

2.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Использование «атомных зондов» для исследований закономерностей диффузионных явлений в границах зерен рекристаллизационного типа в металлах позволило установить:

— температурная зависимость диффузионной проницаемости границ зерен в металлах испытывает излом при температурах около $(0,40 — 0,45) T_{\text{пл}}$;

— в ВТ области, где «клиническая картина» ПМД определяется двумя потоками: вдоль границы зерна и из границы в объем выполняется;

$$Q_{\text{гп}} = (0,3 — 0,4) Q_{\text{об}}, \quad (20)$$

что свидетельствует о качественно новом, отличном от вакансионного механизма диффузии в правильной решетке, механизме диффузии в ядре структурных дефектов типа дислокаций и границ зерен;

— в ВТ области:

$$(D_{\text{гп}})_0 = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с} = (10^{-3} — 10^{-2}) (D_{\text{об}})_0, \quad (21)$$

что обусловлено низкой энтропией активации ПМД, отражающей смятие спектра локальных колебаний «атомных зондов» в границе зерна по сравнению с правильной решеткой;

— при гетеро-ПМД энтальпия активации $Q_{\text{гп}}$ возрастает (как и предэкспоненциальный множитель $(D_{\text{гп}})_0$) с ростом избыточного заряда примеси Z_{21} : $d(Q_{\text{гп}})_{21}/dZ_{21} > 0$, в отличие от аналогичной зависимости для вакансионного механизма диффузии, для которого: $d(Q_{\text{гп}})_{21}/dZ_{21} < 0$. Это является свидетельством осуществления в границах зерен межузельного механизма диффузии;

— сочетание межузельного положения «атомных зондов» в границе зерен со смягченным спектром локальных колебаний—характерный признак расщепленных внедрений, в состав которых входит «атомный зонд», диффундируя в ядре границ зерен;

— в НТ области, где сохраняется двухмерность диффузионного потока в поликристалле, «отсос» из границы не исчезает даже при $(D_{\text{отс}}t)^{1/2} \ll 10^{-8}$ см, что свидетельствует о включении нового механизма «отсоса» в этой НТ области;

— в НТ области ПМ самодиффузии открыто:

$$Q_{\text{отс}} = Q_{\text{гр}} \text{ и } (D_{\text{отс}})_0 = (10^{-4} - 10^{-3})(D_{\text{гр}})_0, \quad (22)$$

что послужило основой для построения модели дислокационного «отсоса», хотя не исключено участие слоя адсорбционного обогащения примесями и вакансиями вблизи границы в формировании НТ «отсоса» «атомных зондов».

3. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия (ЯГРС) примесных состояний на границах зерен.

3.1. «Клиническая картина» ЯГРС, регистрируемая от поликристаллов металлов. Как уже отмечалось во введении, использование «атомных зондов» открывает принципиальную возможность получения *прямой микроскопической информации* об электронных и динамических свойствах и строении дефектов в твердых телах. Для использования этой возможности применительно к состояниям на границах зерен необходимо обеспечить эффективную локализацию «атомных зондов» в области *ядра* границ зерен.

Естественным представляется использование явления преимущественной межкуристаллитной диффузии (ПМД) для доставки «атомных зондов» по путям ускоренной диффузии к позициям, относительно которых предполагается получить микроскопическую информацию. На основе изложенных выше результатов и представлений теперь можно предсказать качественную картину ЯГР-спектров, которая возникнет от поликристаллического образца после его диффузионного насыщения при НТ ЯГР-примесью, например, ^{57}Co .

Если диффузионные отжиги проводить при температурах ПМД, но таких, чтобы количество «атомных зондов» в области ядра границы было сравнимо с их количеством в области «отсоса» вблизи границы, то в ЯГР-спектре должны наблюдаться:

— компонента, обусловленная состояниями, которые расположены в зоне «отсоса»;

— одна или несколько компонент, обусловленных состояниями в ядре границ зерен, в которые может попасть диффундирующий «атомный зонд».

На основе результатов II раздела можно ожидать, что при изменении температуры и времени диффузионного отжига должно происходить и изменение соотношений заселенностей обсуждаемых состояний (из-за различий энтальпий активации и коэффициентов диффузии «атомных зондов» по соответствующим позициям) и, соответственно, изменение соотношений интенсивностей между двумя типами этих ЯГР-линий. Так, ЯГР-линия, обусловленная состояниями в зоне «отсоса» (L_1 -линия), должна быть единственной линией в ЯГР-спектре поликристалла до тех пор, пока число занятых состояний в зоне «отсоса» много больше числа занятых состояний в собственно границе зерна. Это обусловлено линейной шкалой интенсивностей в ЯГР-спектроскопии, которая позволяет надежно фиксировать различие компонент, интенсивность которых достигает нескольких процентов от интенсивности основной (основных) компо-

нент. При этих ВТ ($T > 0,45 T_{пл}$) открывается возможность получения информации о состояниях «атомных зондов», расположенных в зоне ВТ, объемного диффузионного «отсоса».

При понижении температур диффузионного насыщения поликристалла «атомными зондами» в интервале $0,35 T_{пл} < T < 0,45 T_{пл}$ количество «атомных зондов» в зоне «отсоса» может стать сопоставимо с их количеством в границе зерна и в ЯГР-спектре должны возникнуть новые компоненты — L_{2f} -линии. Понижение температуры в этом «интервале наблюдаемости» состояний границ должно приводить к понижению интенсивности L_1 -компоненты (относительное уменьшение заселенности «отсосных» состояний из-за меньших коэффициентов диффузии и более высокой энthalпии активации «отсоса» в этом интервале температур).

Наконец, при еще более НТ диффузионных отжигах, где, как мы видели в разделе 2, изменяется механизм «отсоса» из границ зерен, должно произойти еще одно изменение соотношений заселенностей состояний, отражающее эти макроскопически наблюдаемые особенности ПМД.

Теперь обратимся к экспериментальным результатам [4—10]. На рис. 13 и 14 представлены ЯГР-спектры в палладии и вольфраме, измеренные при комнатной температуре с поглотителем ферроцианидом калия, обогащенным ^{57}Fe , в зависимости от температур диффузионного отжига. Здесь следует подчеркнуть два важных обстоятельства, определяющих качество экспериментальных результатов. Во-первых, некоторые исследованные нами матрицы Pt и Pd неограниченно растворяют кобальт. Благодаря этому в этих растворителях не может возникнуть проблем, обусловленных появлением нежелательных компонент ЯГР-спектров из-за возникновения кластеров атомов кобальта. Во-вторых, представленные в этом параграфе результаты были получены путем проведения отжигов при последовательно повышавшихся температурах. Использование одного образца для построения зависимости параметров ЯГР-спектра от температуры диффузионного отжига позволило получить обсуждаемые закономерности.

Как видно из представленных спектров, сформулированные выше прогнозы хотя бы частично оправдались. Площадь линии, которая доминировала при ВТ, уменьшается с понижением температуры. На основании этого можно думать, что это L_1 -линия. А площадь одной-единственной новой компоненты, которую естественно связать с состояниями на границах зерен, L_{2f} -линии — возрастает с понижением температуры.

Прежде чем переходить к рассмотрению количественных зависимостей площадей ЯГР-линий от температур диффузионных отжигов, отметим важное обстоятельство. Прогноз «клинической картины» ЯГР-спектров от поликристаллов основан на утверждении, что в спектре появятся компоненты, связанные с границами зерен, когда количество «атомных зондов» в собственно границе и в прилегающей к ней зоне правильной решетки станут сопоставимы. Учитывая линейность шкалы интенсивностей в ЯГР-спектроскопии, можно принять, что ожидаемое событие *появления зерно-граничных, линий* в ЯГР-спектре поликристалла произойдет, когда количество «атомных зондов» в границах $P_{гр}$ будет больше, например, $0,1P_{об}$, где $P_{об}$ — количество «атомных зондов» в зоне объемного «отсоса». Примем, в первом приближении, что параметры объемной диффузии используемых нами «атомных зондов» и параметры самодиффузии в платине практически совпадают, что хоть в какой-то мере может быть оправдано неограниченной растворимостью кобальта в платине.

Легко видеть, что условие $P_{гр} = 0,1P_{об}$ естественно трансформируется в условие:

$$c_{гр}d = 0,1c_{об} \cdot 2(D_{об}t)^{1/2}, \quad (23)$$

где $c_{\text{гр}}$ и $c_{\text{об}}$ — средние концентрации в рассматриваемых областях, d — ширина границы зерна. Учитывая описанные в разделе 2.2 граничные условия для ПМД, примем, что в зоне объемного «отсоса» средняя концентрация составляет примерно $0,5 c_{\text{гр}}$. Тогда

$$d \approx 0,1 (D_{\text{об}} t)^{1/2} \quad (24)$$

для температуры появления граничной компоненты в ЯГР-спектре поликристалла. Используя наиболее надежные данные по параметрам самодиффузии в платине [55]: $D_0 = 0,0063 \text{ см}^2/\text{с}$ и $Q = 62,2 \text{ ккал/моль}$, для тем-

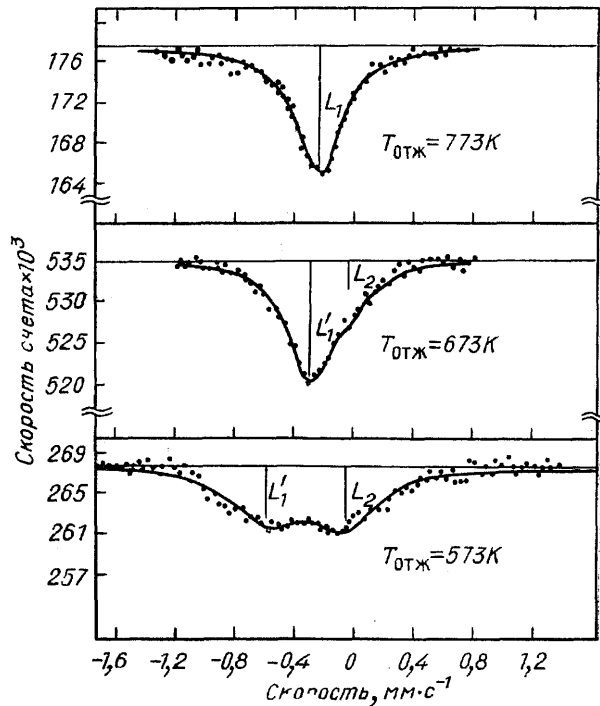


Рис. 13. Зависимость ЯГР-спектров ^{57}Co в границах зерен W от температуры диффузионного отжига

пературы $(1/T)^{-1} = (1,3 \cdot 10^{-3})^{-1} = 769 \text{ К}$ и времени отжига $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ получим

$$d \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ см} \leq 10^{-8} \text{ см}. \quad (25)$$

Таким образом, используя самые общие представления о механизме формирования ЯГР-спектра от поликристалла, мы получили оценку эффективной ширины границы зерна рекристаллизованного поликристалла, практически совпадающую с параметром решетки в платине.

Теперь перейдем к обсуждению количественных закономерностей изменений ЯГР-спектра с изменением температур диффузионных отжигов. На рис. 15 представлены зависимости логарифмов площадей ЯГР-линий от обратных температур диффузионных отжигов для Pt. Как видно, с понижением температуры отжига интенсивность L_1 -линии практически линейно падает, а интенсивность L_2 -линии линейно и быстро возрастает до некоторой температуры, ниже которой относительные интенсивности линий остаются постоянными. Прежде чем обсуждать эту температурную зависимость площадей ЯГР-линий, обратимся к представленной здесь зависимости центральных сдвигов двух компонент ЯГРС платины от обратной температуры. Как видно, на широком температурном интервале

центральные сдвиги обеих компонент остаются практически постоянными. Это свидетельствует о неизменности обнаруженных состояний в интервале температур, доступном для ЯГР-спектроскопии. На представленной зависимости обращает на себя внимание температура своего рода «тройной точки» (ТТ), при которой нормированные площади компонент

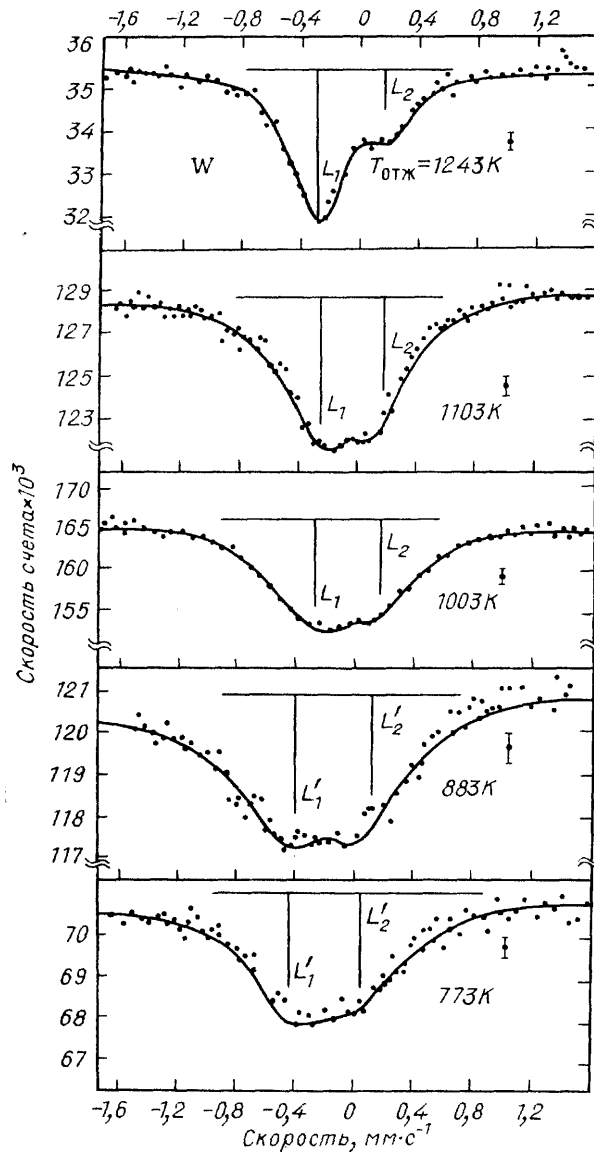


Рис. 14. Зависимость ЯГР-спектров ^{57}Co в границах зерен W от температуры диффузионных отжигов

$\sigma(L_1)$ и $\sigma(L_2)$ становятся равными. Выше ТТ мы имеем дело с неизменными состояниями в границе зерна и в прилегающей к ней области правильной решетки, заселенность которых изменяется с температурой диффузии. Для оценок заселенностей этих состояний используем правильное, но достаточно простое приближение [15, 16] для описания распределения диффузанта в зоне ПМД. В этом приближении концентрация диффузанта в собственно границе зерна

$$c_{\text{гр}} = c_0 \exp(-\beta y) \quad (26)$$

и концентрация диффузанта в зоне объемного «отсоса»

$$c_{об} = c_{гр} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 (D_{отс} t)^{1/2}} \right); \quad (27)$$

здесь

$$\beta = \left[\frac{2}{d D_{гр}} \left(\frac{D_{отс}}{\pi t} \right)^{1/2} \right]^{1/2}.$$

Общее количество диффузанта в зоне ПМД (совпадающее с количеством $P_{об}$ в зоне «отсоса» при $T > 0,45 T_{пл}$):

$$\sigma_1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_0^{\infty} c_{об} dy = 4c_0 (\pi^{-1} D_{отс} t)^{1/2} \beta^{-1}. \quad (28)$$

Для этой L_1 -компоненты ($0,45 T_{пл} < T$), когда $(D_{отс} t)^{1/2} \gg d$, энтальпия активации:

$$Q(\sigma_1) = - \frac{d \ln \sigma_1}{d \xi} = \frac{Q_{гр}}{2} + \frac{Q_{отс}}{4}. \quad (29)$$

Отсюда следует, что понижением температуры диффузионного насыщения σ_1 экспоненциально уменьшается с высокой энтальпией активации. Однако зависимость (28) наблюдать невозможно из-за отсутствия других компонент в ЯГР-спектре поликристалла на этом ВТ интервале.

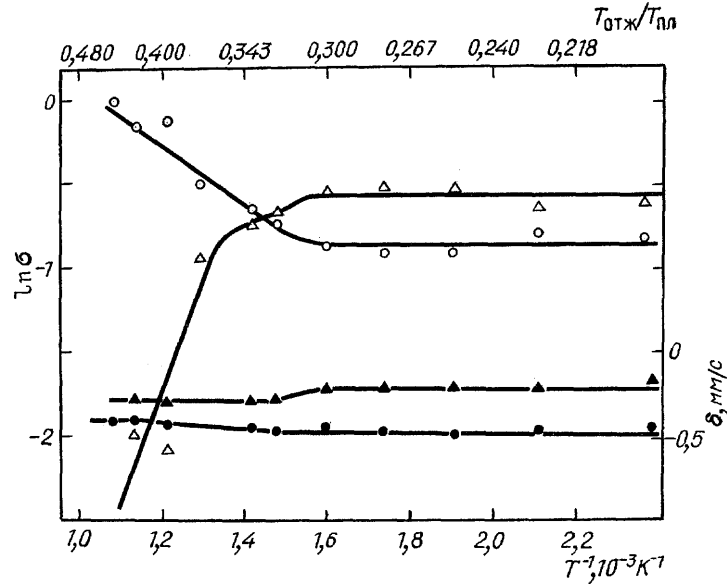


Рис. 15. Температурные зависимости $\ln \sigma(\xi)$ и $\delta(\xi)$ для ^{57}Co в границах зерен Pt

Перейдем теперь к температурному интервалу $0,35 T_{пл} < T < 0,45 T_{пл}$, на котором мы ожидаем сопоставимой заселенности граничных и «отсосных» состояний благодаря достигнутому здесь соотношению

$$d \approx (D_{отс} t)^{1/2};$$

здесь

$$\sigma_1 = \int_0^{\infty} c_{гр} F(D_{отс}, d, x) dy = 4c_0 \beta d \Phi. \quad (30)$$

Энтальпия активации $Q(\sigma_1)$ на этом температурном интервале значительно меньше, чем в (29), что и наблюдается на рис. 15.

Из (26) следует

$$\sigma_2 = \int_0^\infty c_{\text{гp}} dy = c_0 d\beta^{-1}. \quad (31)$$

Отсюда энтальпия активации

$$Q(\sigma_2) = -\frac{d \ln \sigma_2}{d\xi} = \frac{Q_{\text{отс}}}{4} - \frac{Q_{\text{гp}}}{2}. \quad (32)$$

Таким образом, если $\ln \sigma_2$ возрастает с ростом ξ , то $Q(\sigma_2) < 0$ и $Q_{\text{гp}} < Q_{\text{отс}}/2$, что уже фиксировалось при обсуждении экспериментальных результатов по ПМД в разделе 2.

Физический смысл температуры, при которой на рис. 15 наблюдается своеобразная «тройная точка» (ТТ), следует из приведенной выше оценки (25): в ТТ полностью подавляется объемный механизм «отсоса» диффундирующих вдоль границ зерен «атомных зондов».

Рассмотрим еще один эмпирический тест идентификации двух компонент ЯГР-спектров. Этот тест связан с изменениями заселенностей соответствующих состояний при изменениях температуры отжига образца с уже сформированной заселенностью двух типов состояний. Если температура последующего отжига ниже, чем температура, при которой формировалась исходная заселенность, то никакого перераспределения заселенностей не должно наблюдаться. Диффузионные перемещения внутри границы не изменяют распределения по состояниям. А диффузия из зоны объемного «отсоса» обратно в границу зерна при более низкой температуре и против градиента концентрации, сформированного исходным, более высокотемпературным отжигом, очевидно, также не сможет осуществиться. Таким образом, состояния, сформированные при более высоких температурах, являются необратимыми по отношению к более низкотемпературным отжигам. С другой стороны, движение вверх по температурной шкале должно обеспечивать переход от состояний, характерных для низких температур, к состояниям, которые формируются при более высоких температурах. Это обусловлено тем, что направление изменений населенностей этих двух типов совпадает с направлением градиента концентрации вблизи границы и направлением возрастания эффективности транспортировки «атомных зондов» с ростом температуры.

Нами действительно наблюдались необратимость ЯГР-спектров при переходах от высокотемпературных состояний к более низкотемпературным. Но зато при движении в обратном направлении спектры прекрасно воспроизводились. Это обстоятельство было использовано нами для подавления разброса на экспериментальных зависимостях путем использования единственного образца и проведения термообработок при последовательно повышающихся температурах образца, в котором исходное распределение по состояниям создавалось самым низкотемпературным диффузионным отжигом.

Поскольку наши представления о закономерностях ПМД позволили нам дать качественные трактовки наблюдаемых изменений относительных интенсивностей двух компонент ЯГР-спектров только на интервале от появления граничной компоненты до температуры излома (температуры «тройной точки»), которая была определена выше, дальнейшее обсуждение основного массива экспериментальных результатов будет проведено именно для этих состояний.

3.2. Природа и свойства L_1 -состояний, обуславливающих основную компоненту ВТ зернограничных ЯГР-спектров. Используемые нами закономерности:

— зависимость площади L_1 -линии от температуры диффузионного отжига,

— возможность изменения созданных ранее состояний в зависимости от направления изменения температуры отжига позволили выделить L_1 -компоненту ЯГР-спектров, как обусловленную состояниями «атомных зондов» в областях правильной решетки, прилегающих к границе зерна. Если это так, тогда и все другие свойства этой компоненты, которые

обычно могут быть определены в ЯГР-спектроскопии, должны совпадать с соответствующими свойствами объемных ЯГР-линий.

В табл. V приведены центральные сдвиги (δ) L_1 -линий во всех измеренных нами матрицах и соответствующие либо собственные, либо литературные данные по центральным сдвигам одиночных парамагнитных линий от образцов, в которых диффузия велась при температурах, характерных для преимущественно объемной диффузии в соответствующих матрицах. Как видно, центральные сдвиги прекрасно совпадают, что является еще одним аргументом в пользу нашей классификации.

Таблица V

Матрица	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Rh	Ir	Pd	Pt
$\delta^{BT}(L_1)$	+0,07	-0,03	-0,07	+0,12	-0,09	-0,18	-0,24	-0,32	-0,22	-0,40
$\delta_{литер}$	+0,07	-0,02	-0,07	+0,12	-0,10	-0,20	-0,17	-0,30	-0,22	-0,40

Обратимся теперь к динамическим свойствам L_1 -состояний. Для получения информации о динамических свойствах «атомных зондов» нами измерялись температурные зависимости вероятности ЯГР (площади соответствующей компоненты, нормированной на всю площадь ЯГР-спектра) — в интервале температур 5—300 К. На рис. 16 в качестве примера

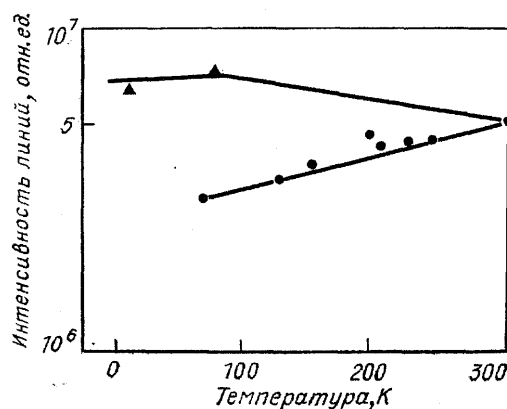


Рис. 16. Зависимость $\sigma(L_1)$ от температуры измерения ЯГР-спектров от ^{57}Co в границах зерен Pd

приведена соответствующая зависимость для палладия. Как видно, здесь обнаружена неожиданная «аномалия»: с понижением температуры вероятность ЯГР не возрастает, а падает, причем для палладия эта температура начала падения близка к комнатной. Для выяснения природы этой «аномалии» были получены спектры наших образцов при гелиевых температурах, но в сжатом по шкале скоростей масштабе.

На рис. 17 приведены соответствующие спектры. Видно, что при НТ на обсуждаемых нами состояниях «атомных зондов» возникает ферромагнитное упорядочение. В таких матрицах, как палладий, оно приводит к достаточно сильному полю на ядре, так что возникает характерный секстет линий, а в родии и иридии наблюдается только уширение линии, свидетельствующее о существенно более слабом поле на ядре. Естественно, что теперь уже в сжатом масштабе скоростей были измерены наиболее характерные ЯГР-спектры и было установлено, что обнаруженная нами «аномалия» уменьшения интенсивности линий с падением темпе-

ратуры измерений есть простое следствие ее «перекачки» из единственной парамагнитной линии в компоненты секстета. Следовательно, мы получаем теперь возможность:

—измерив полную площадь спектра в сжатом масштабе скоростей определить искомую температурную зависимость L_1 -линии и рассчитать соответствующие динамические характеристики L_1 -состояний,

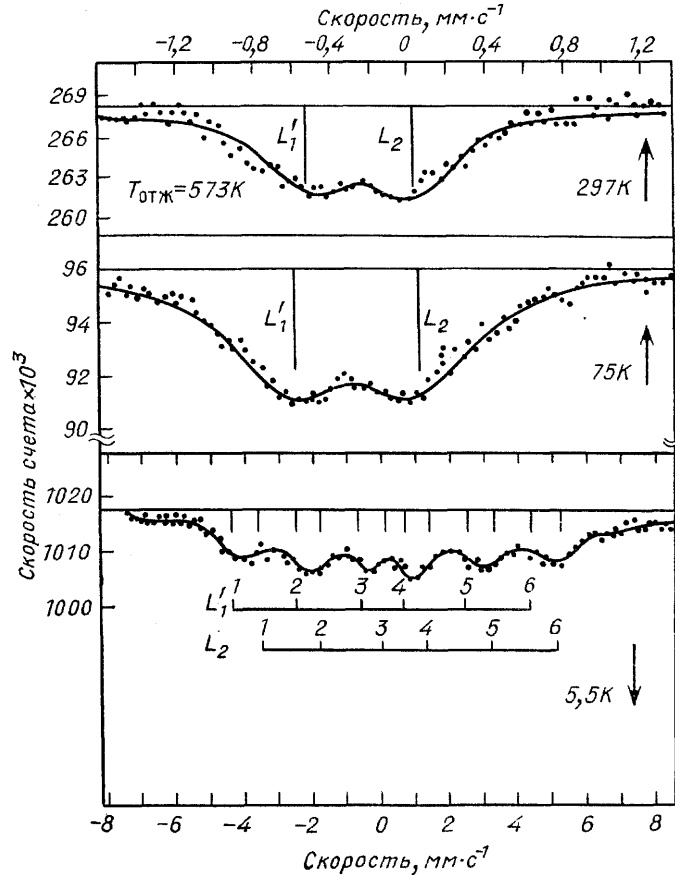


Рис. 17. Зависимость ЯГР-спектров от температуры измерения для ^{57}Co в границах зерен Pd

— использовать характеристики магнитного упорядочения для получения новой, уникальной информации об областях правильной решетки, прилегающих к границам зерен на расстояниях не больших $2(D_{\text{отс}}t)^{1/2} \approx 10^{-8}-10^{-7}$ см.

Чтобы завершить идентификацию наших L_1 -состояний, рассмотрим результаты, представленные в табл. VI. Кроме характеристических дебаевских температур для L_1 -состояний ($\Theta(L_1)$), здесь приведены литературные данные по температурам Дебая для соответствующих объемных спектров. Как видно, для литературных данных температуры Дебая, определенные по вероятности ЯГР (Θ_f) и по величине сдвига Допплера второго порядка (Θ_δ), существенно различаются, хотя всегда $\Theta_f > \Theta_\delta$. Для L_1 -линии сохраняется, за исключением родия, такое же соотношение. Но в целом согласие наших измерений динамических характеристик L_1 -состояний с литературными измерениями следует признать вполне приемлемым для получения еще одного аргумента в пользу представления, что L_1 -линия обусловлена состояниями в правильной решетке вблизи от границ зерен.

Теперь обратимся к характеристикам ферромагнитного упорядочения на L_1 -состояниях. Как известно, именно в обсуждаемых матрицах возникает ферромагнитное упорядочение в разбавленных твердых растворах магнитно-активных примесей [67]. Магнитный порядок в таких системах обусловлен косвенным обменным механизмом, в котором активное участие принимают электроны проводимости матрицы. Для точки Кюри таких сильно разбавленных твердых растворов справедливо [67]

$$T_c = (12\mu_B)^{-1} c_i (s + 1) s \chi_0 a^2, \quad (33)$$

где μ_B — магнетон Бора, c_i — объемная концентрация примеси, s — спиновое квантовое число, χ_0 — парамагнитная восприимчивость электронов проводимости матрицы, a — константа.

Т а б л и ц а VI

Матрица	Pd	Pt	Rh	Ir
$\Theta_f^{BT}(L_1)$	400	420	380	440
$\Theta_\delta^{BT}(L_1)$	330	320	430	400
Θ_f (литер.)	370	360	430	460
Θ_δ (литер.)	250	270	400	400

Т а б л и ц а VII

Матрица	Pd	Pt	Rh	Ir
$T_c^{BT}(L_1)$	280	240	100	100
$H^{BT}(L_1)$	31,5	31,5	19,0	7,5
$c(\text{Fe})$, ат%	12	10	—	—

В свою очередь парамагнитная восприимчивость электронов проводимости матрицы просто пропорциональна их концентрации, что открывает путь для получения дополнительной микроскопической информации об изучаемых состояниях. Прежде чем переходить к оценкам, выясним, какими примесями обусловлено ферромагнитное упорядочение на L_1 -состояниях: остаточными магнитно-активными примесями или примесями, которые попадали в эти области вместе с «атомными зондами» с помощью ПМД. Состав исследованных нами образцов определялся методом вторично-ионной масс-спектрометрии на спектрометре ИМС-3Ф, КАМЕКА, Франция, после завершения всех измерений, чтобы зафиксировать примесные загрязнения, которые могли быть созданы в процессе диффузионных отжигов. Суммарное содержание Sd-примесей в Pt не превышало 130 ppm, а в Pd — 100 ppm.

Если воспользоваться известными зависимостями температур Кюри таких твердых растворов от концентрации магнитно-активных примесей, то можно оценить по ним [56] соответствующие концентрации остаточных примесей в зоне локализации L_1 -состояний. Как видно из табл. VII, для установленных температур $T_c(L_1)$ необходимо обогащение соответствующих областей до уровня 4—10 ат.%, что намного превышает средний состав этих материалов. Отметим, что для обсуждаемых систем теоретически предсказано и экспериментально подтверждено [57], что в матрицах: родии, палладии, иридии и платине примеси 3d-переходных металлов: железо, кобальт и никель не сегрегируют. Следовательно, можно не обсуждать остаточные магнитно-активные примеси.

Еще одна возможность сильного повышения концентрации магнитно-активных примесей вблизи границ зерен связана с доставкой этих примесей вместе с «атомными зондами». Тогда средняя концентрация, определенная ВИМС-методом, в действительности локализована в зоне 2 $(D_{отс}t)^{1/2}$, что при величине зерна $2 \cdot 10^{-3}$ см обеспечивает концентрирование в 10^3 — 10^4 раз. Этого вполне достаточно, чтобы обеспечить 10 ат.% в зоне отсоса при средней измеренной концентрации 100 ppm.

К сожалению, мы не можем воспользоваться чисто ЯГРС способами для установления высокой концентрации 3d-переходных примесей в самой границе зерна и в прилегающих к ней областях правильной решетки.

Действительно, как показано в [58, 59], величины изомерных сдвигов ЯГР-линий слабо чувствительны к составу твердого раствора. Так, в твердых растворах на основе меди она максимально составляет: $1,8 \cdot 10^{-2}$ мм/с. ат.%, а в твердых растворах Fe на основе платины в интересующей нас области концентраций вообще не происходит изменений изомерного сдвига, если примесный атом не оказывается ближайшим соседом «атомного зонда».

3.3. ПРИРОДА И СВОЙСТВА L_2 -СОСТОЯНИЙ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИХ ВТОРУЮ КОМПОНЕНТУ ВТ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ЯГР-СПЕКТРОВ. В разделе 2 было показано, что существующее понимание процесса ПМД, использованного нами для доставки «атомных зондов» в ядро структурных дефектов типа границ зерен, позволяет идентифицировать L_2 -компоненту высокотемпературных (ВТ) ЯГР-спектров, как обусловленную состояниями «атомных зондов» в границах зерен, на путях ускоренной диффузии. Приняв этот вывод, мы можем приступить к обсуждению информации об открытых нами состояниях в границах зерен.

Прежде всего следует еще раз отметить, что во всех исследованных нами матрицах, в которых были сформированы рекристаллизационные границы, мы наблюдали ЯГР-спектры ^{57}Fe , состоящие всего из двух компонент: одной L_1 -компоненты, которая нами уже обсуждена, и L_2 -компоненты, которая во всех случаях по использованным нами эмпирическим критериям соответствует состояниям «атомных зондов» на границах зерен. Обнаруженная «скудость возможностей» размещения использованного нами «атомного зонда» в границе зерна может быть обусловлена двумя обстоятельствами:

- принципиальной ограниченностью числа мест в ядре границы зерна для размещения примеси определенного типа;
- выбором диффузионного пути с минимальной энтальпией активации, который используется «атомным зондом» в процессе его доставки с помощью ПМД.

Установленная в предыдущем разделе закономерность изменения σ_2 (см. рис. 15): экспоненциальный рост с понижением температуры является важным качественным аргументом в пользу представления, что L_2 -состояния обусловлены локализацией «атомных зондов» на путях ускоренной диффузии в границах зерен.

Таблица VIII

Матрица	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Rh	Ir	Pd	Pt
$\delta^{\text{ВТ}}(L_2)$	0,26	0,69	0,30	—0,09	0,58	0,30	0,03	—0,05	—	—0,20
$\delta_{21}^{\text{ВТ}}$	0,19	0,72	0,42	—0,21	0,68	0,48	0,20	0,22	—	0,21

Обратимся к одному из главных «паспортов» ЯГР-линии—центральному сдвигу L_2 -линий. В табл. VIII приведены значения $\delta(L_2)$ для всех обследованных нами матриц. Видно, что во всех, за исключением хрома, матрицах разность центральных сдвигов $\delta(L_2) - \delta(L_1) = \delta_{21}$ положительна. Используя существующие представления о природе изомерного сдвига ЯГР-линий [60, 61], можно сделать вывод, что столь одинаковое поведение величины δ_{21} в столь разных матрицах может быть обусловлено общим для всех этих систем обстоятельством: попаданием «атомного зонда» в состояния на границах зерен, объем которых существенно меньше объема «атомного зонда». Сжатие ^{57}Fe -иона в этих пози-

циях приводит к повышению плотности собственных s-электронов на ЯГР-ядре, о чем и свидетельствует положительная величина δ_{21} .

Только в хроме, где атомный объем матрицы совпадает с объемом «атомного зонда», величина изомерного сдвига отрицательна.

Таким образом, в ядре границы зерна большинства обследованных нами металлов «атомные зонды» ^{57}Fe занимают позиции либо междоузельные, либо в узлах структуры этой области, в которых объем уменьшен не только для собственных ионов, но и для заметно меньших по объему «атомных зондов». В рамках дислокационной модели структуры границ зерен такие состояния соответствуют либо состояниям под краем лишней полуплоскости в краевой дислокации (междоузельные позиции), либо в узлах последнего ряда лишней полуплоскости, где локализована сжатая область ядра краевой дислокации. Первый тип состояний под краем лишней полуплоскости хорошо согласуется с представлением о возможных путях ускоренной диффузии вдоль дислокаций и границ зерен [62]. Второй тип состояний на краю лишней полуплоскости противоречит простейшим представлениям о вакансионном механизме диффузии в таких одномерных структурах. Либо он может рассматриваться как «ловушечные состояния для «атомных зондов», быстро диффундирующих по позициям первого типа. Но это в свою очередь противоречит единственности L_2 -линии, единственности связанного с ней состояния, поскольку трудно представить, что мгновенная концентрация «атомных зондов» в каналах быстрой диффузии много меньше их концентрации в ловушках при любых условиях диффузионных отжигов.

Обратимся теперь к другим характеристикам L_2 -состояний. Как и ранее для L_1 -состояний, нами были проведены температурные измерения ЯГР-спектров в интервале 5—300 К. На рис. 18 приведены зависимости

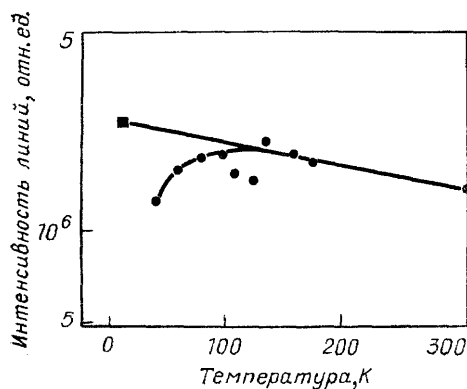


Рис. 18. Зависимость $\sigma(L_2)$ от температуры измерения ЯГР-спектров ^{57}Co в границах зерен Pd

$\sigma_2(T)$. Точно так же, как и для L_1 -состояний, здесь наблюдаются «аномалии», которые исчезли после учета ферромагнитного упорядочения при низких температурах. В табл. IX приведены динамические характеристики L_2 -состояний. Как видно по величинам разностей характеристических температур L_2 - и L_1 -состояний, во всех без исключения случаях динамические характеристики «атомных зондов» на границах зерен существенно ниже, чем в объеме. Учитывая выводы, которые были сделаны ранее относительно природы положительного изомерного сдвига L_2 -состояний, следует признать, что неко-

торые из рассматривавшихся выше альтернативных возможностей придется отбросить, как не соответствующие новым фактам. Действительно, если «атомный зонд» в границах зерен сжат (положительный изомерный сдвиг), то частоты его локальных колебаний должны только повышаться, из-за уменьшения межатомных состояний с окружением. Такое сочетание свойств: межузельно-подобное положение и более низкочастотный спектр локальных колебаний «атомного зонда» — свойственны известному точечному дефекту — расщепленному собственному или смешанному внедрению [63]. Как показали эксперименты и теоретический анализ свойств этих точечных дефектов, в спектре локальных колебаний такого сложного дефекта возникает резонансная полоса у дна

полосы фононного спектра, которая и обуславливает хорошо известные аномалии кристаллов с такими дефектами, высокую подвижность этих дефектов при температурах, близких к гелиевым.

Выше неоднократно подчеркивалось, что для матриц элементов VIII группы Периодической системы используемый нами «атомный зонд» обладает неограниченной растворимостью. Это является несомненным свидетельством образования такой примеси в рассматриваемых матрицах твердых растворов замещения. Что же касается границ зерен, то нет необходимости согласования положительного изомерного сдвига L_2 -состояний с низкими динамическими характеристиками этих состояний привели к необходимости введения представления, что в ядре границы зерна наш «атомный зонд» занимает межузельные позиции в форме расщепленного смешанного внедрения. К сожалению, на исследованных нами системах не проводилось изучения свойств радиационных дефектов с помощью ЯГРС, как это было выполнено в большом цикле работ профессора Г. Фогеля с учениками [64—66]. Прямое сопоставление свойств смешанных гантелей, образующихся в облученной электроном Pt (^{57}Co) с полученными нами зернограничными ЯГР-спектрами, позволило бы внести ясность в возникшую ситуацию.

Перейдем теперь к рассмотрению магнитных свойств L_2 -состояний. В табл. X приведены магнитные характеристики L_2 -состояний, определенные описанным выше способом: температуры Кюри—по началу «аномального падения» вероятности ЯГР при понижении температуры измерения ЯГР-спектров (см. рис. 18), эффективное поле на ядре—по расстоянию между компонентами секстета, измеренного при 5,5 К. В табл. X приведены значения концентрации ферромагнитной примеси, например, железа, формально рассчитанные по объемным зависимостям температур Кюри от содержания магнитно-активных примесей в твердых растворах на основе платины или палладия. Для сопоставления свойств L_2 - и L_1 -состояний в табл. X приведены разности температур Кюри и эффективных магнитных полей на ядре соответственно. Видно, что во всех обследованных нами металлах и температуры Кюри, и эффективные поля на ядре для L_2 -состояний ниже, чем для L_1 -состояний. Чем обусловлено такое различие? Как уже обсуждалось в предыдущем разделе, возможен только один способ повышения концентрации неконтролируемой магнитно-активной примеси на границе и в решетке вблизи нее: диффузия этих примесей совместно с «атомными зондами». В этом случае примесь, обуславливающая наблюдаемое ферромагнитное упорядочение, распределяется так, что ее максимальная концентрация локализована строго на границе зерна, в силу очевидных обстоятельств. Из этого однозначно следует, что характеристики электронного спектра собственно границ зерен, или точнее областей, в которых локализованы состояния, обуславливающие появления L_2 -компонент в ЯГР-спектрах, существенно отличаются от характеристик областей решетки, примыкающих к границе зерна. Если возможно использование выражения (33) для описания магнитного упорядочения на путях ускоренной диффузии «атомных зондов»,

Таблица IX

Матрица	Pd	Pt	Rh	Ir
$\Theta_f^{\text{BT}} (L_2)$	250	220	240	210
Θ_{21}^{BT}	—150	—200	—140	—230

Таблица X

Матрица	Pd	Pt	Rh	Ir
$T_c^{\text{BT}} (L_2)$	—	80	100	80
T_{21}^{BT}	—	—160	0	—20
$H^{\text{BT}} (L_2)$	—	315	190	70
H_{21}^{BT}	—	0	0	0

то следует сделать вывод, что *парамагнитная восприимчивость электронов проводимости в границах зерен* существенно ниже, чем в прилегающих к ним областях решетки. В сильно вырожденном пределе парамагнитная восприимчивость электронов в металле [67]

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{пар}} \sim m\mu_B^2 n^{1/3}, \quad (34)$$

где μ_B — магнетон Бора, n — концентрация электронов проводимости, m — масса электрона.

Представленные в табл. X значения T_{21} и H_{21} означают, что концентрация электронов проводимости, усредненная в плоскости границы на расстояниях порядка расстояния между магнитно-активными примесями, ниже, чем концентрация электронов проводимости в правильной решетке.

Все изложенные выше соображения дают основания сформулировать следующие важные выводы:

— более низкотемпературное ферромагнитное упорядочение L_2 -состояний на границах зерен не может быть обусловлено более низкой концентрацией магнитно-активных примесей в ядре границы зерна;

— понижение температуры ферромагнитного превращения в L_2 -состояниях обусловлено понижением средней концентрации электронов проводимости, обуславливающих механизм упорядочения в объеме таких твердых растворов;

— не исключена возможность, что изменение симметрии и межатомных расстояний в области ядра границы зерна, в области ядра зернограничных дислокаций является причиной возникновения в этой области «зонного» магнетизма.

В заключение этого параграфа обратим внимание на кажущееся Противоречие в свойствах L_2 -состояний. Действительно, если, как следует из магнитных характеристик L_2 -состояний, средняя концентрация электронов проводимости в области, где локализованы L_2 -состояния, ниже, чем в прилегающих областях правильной решетки, то почему в большинстве исследованных матриц наблюдается положительный центральный сдвиг, свидетельствующий о локальном повышении плотности s -электронов на ядре «атомного зонда»? Кажущееся противоречие снимается тем, что повышенная плотность s -электронов на ядре и положительный изомерный сдвиг обусловлены сжатием внутренних оболочек иона «атомного зонда». А пониженная средняя плотность электронов проводимости в этой области практически не сказывается на величине изомерного сдвига. Итак:

— попавший в ядро границы зерна (ядро зернограничной дислокации) «атомный зонд» ^{57}Co оказывается в особом состоянии (L_2), существенно отличном по свойствам от состояний ^{57}Co в узлах правильной решетки (L_1 -состояния);

— L_2 -состояния характеризуют пути ускоренной диффузии в границах зерен (в ядре зернограничной дислокации);

— L_2 -состояния являются состояниями межузельного типа, поскольку положительный изомерный сдвиг L_2 -линий в ЯГР-спектрах обусловлен соответствующим сжатием электронных оболочек иона «атомного зонда»;

— спектр локальных колебаний «атомного зонда» в L_2 -состоянии значительно мягче, чем в узлах правильной решетки. В сочетании с выводом о межузельном положении «атомного зонда» в L_2 -состоянии это означает, что «атомные зонды» в границах зерен представляют собой не одночастичные внедрения, а образуют смешанную расщепленную конфигурацию, которая, как известно, характеризуется широкой резонансной модой у дна полосы колебательного спектра;

—при достаточно низких температурах в области, где локализованы L_2 -состояния, происходит ферромагнитное превращение, приводящее к расщеплению ЯГР-спектра на характерный секстет линий. Параметры этого превращения свидетельствуют о *пониженной средней плотности электронов в области локализации L_2 -состояний*;

— вся совокупность полученных результатов свидетельствует, что созданный нами метод получения микроскопической информации о структуре, электронных и динамических свойствах границ зерен и дислокаций *открывает совершенно новые возможности исследования локальных свойств* этих важных структурных компонент реального кристалла.

3.4. Происхождение и свойства состояний «атомных зондов» при НТ диффузии в поликристаллических металлах. В предыдущих разделах обсуждались свойства и происхождение примесных состояний, в которые попадают используемые нами «атомные зонды» при ВТ диффузионных отжигах $0,35T_{пл} < T$. Как уже указывалось, речь шла о состояниях, ответственных за ЯГР-линии, площади которых быстро изменяются с изменением температуры диффузионных отжигов. Однако при достижении некоторой температуры («ТТ») (см. рис. 15) изменение площадей этих линий прекращается и при всех более низких температурах сохраняется достигнутое при температуре «ТТ» примерное равенство двух компонент ЯГР-спектра поликристалла. В связи с этим возникает вопрос: являются ли НТ состояния новыми, отличными от ВТ состояний? Если обратиться к рис. 15, то можно видеть, что в первом приближении изомерные сдвиги двух компонент ЯГР-спектров поликристаллов остаются практически постоянными. Этот важнейший аргумент в пользу неизменности природы состояний, обуславливающих компоненты ЯГР-спектров поликристаллов, дает основание искать причину того, почему прекратилось изменение площадей L_1 - и L_2 -линий при низких температурах.

Сам факт неизменности площадей ЯГР-линий на широком температурном интервале диффузионных отжигов означает просто, что на этом интервале достигнуто равенство:

$$Q_{гр} = Q_{отс}, \quad (35)$$

которое уже обсуждалось в разделе 2 в связи с изломами на температурных зависимостях коэффициентов междислокационной само- и гетеродиффузии в серебре и никеле. Там в качестве гипотезы относительно быстрого перехода от механизма объемного «отсоса», при котором

$$Q_{отс} = Q_{об}, \quad (36)$$

к новому механизму «отсоса», при котором начинает выполняться соотношение (35), была выдвинута гипотеза о включении при достаточной НТ механизма дислокационного «отсоса», для которого соотношение (35) естественно. Появление гипотезы «дислокационного отсоса» на базе данных только о параметрах ПМД представляется вполне оправданным, так как в параметрах ПМД неразрывно замешаны характеристики диффузии вдоль собственно границ зерен и характеристики «отсоса» диффундирующего вещества из границ и разделить их невозможно. Теперь же мы имеем совершенно независимую информацию о состояниях внутри границы и о состояниях в зоне «отсоса», что позволяет выяснить причину возникновения соотношения (35) при НТ вместо привычного, общепринятого соотношения (36), несомненно работающего при относительно ВТ. Подчеркнем, что и гипотеза «дислокационного отсоса» и посылки предлагаемой трактовки основаны на факте, что при всех до сих пор исследованных температурах сохраняется двухмерность диффузионного потока в ПМД. Это значит, что всегда имеется тот или иной механизм

«отсоса» диффундирующего вещества из границ, что, собственно, и обеспечивает характерную всегда фиксируемую линейную зависимость $\ln C(y)$ (см. рис. 1 и 2) вместо $\ln C(y^2)$ для диффузии в однородной среде.

Мы уже неоднократно обсуждали диффузионное значение температуры «ТТ» на зависимости рис. 15: при этой температуре эффективная диффузионная длина $(D_{\text{отс}}t)^{1/2}$ «атомного зонда» в зоне «отсоса» становится порядка параметра решетки 10^{-8} см. И именно при этой температуре наступает смена механизма «отсоса», начинает выполняться соотношение (36). Следовательно, именно свойства одноатомного слоя, прилегающего к границе зерна, обуславливают наблюдаемые нами изменения «клинической картины» ПМД и выход на горизонталь зависимости на рис. 15. Итак, когда вклад первого атомного слоя, прилегающего к границе зерна, становится определяющим в диффузионной миграции «атомного зонда» за пределами границы, то происходит быстрая смена наблюдаемых параметров «отсоса». Естественно предположить, что именно *измененные свойства этого слоя*, прилежащего к границе, и обуславливают появление соотношения (35). Какие же свойства правильной решетки, Прилежащей к границе зерна, нужно так кардинально изменить, чтобы примерно в 2 раза уменьшилась энтальпия активации диффузии «атомных зондов», мигрирующих из границы в этот слой? Нужно:

— столь существенно понизить потенциальные барьеры в этом слое, чтобы при неизменной концентрации вакансий обеспечить понижение энтальпии активации примерно в 2 раза;

— обеспечить повышение концентрации вакансий в области решетки, Прилежащей к границе зерна, настолько, чтобы диффузия в этой области определялась уже не равновесной концентрацией в решетке, а их локальной концентрацией в этой области.

Нам представляется, что нет причин, которые могли бы изменить существенно потенциальный рельеф решетки вблизи границы зерна. Существующие в этой области упругие искажения если и изменяют сколь-нибудь заметно высоту потенциальных барьеров для диффузии, то эти изменения могут играть, по нашему мнению, лишь роль поправок второго порядка малости. Что же касается повышения концентрации вакансий в этой области, то на первый взгляд мы располагаем достаточно известным и физически обоснованным механизмом: внутренней адсорбцией вакансий (сегрегацией вакансий) на структурных неоднородностях, в том числе и на границах зерен. Однако известные в настоящее время энтальпии активации сегрегации вакансий на границах зерен или на дислокациях [19] составляют около 0,2—0,5 эВ (5—12 ккал/моль), что, естественно, не может обеспечить экспериментально наблюдаемое соотношение для этой области температур: $Q_{\text{отс}} \approx Q_{\text{гр}}$. Действительно, если мы полагаем, что все изменения диффузионных свойств тонкого слоя адсорбционного обогащения вакансиями вблизи границы обусловлены только повышением их концентрации за счет сегрегации, то энтальпия активации самодиффузии в этом слое просто уменьшится на величину энтальпии сегрегации, что совершенно недостаточно.

Необходимо найти такой механизм изменения диффузионных свойств, который, как минимум, свел бы к нулю энтальпию образования вакансий в этом одноатомном слое, прилежащем к границе зерна. И так как в ГЦК металлах $H^f \geq H^m$, то механизм, обеспечивающий $H \approx 0$, не будет противоречить наблюдениям.

К счастью, такой механизм известен. Речь идет об образовании сильно связанных комплексов примесь—вакансия, которые обеспечивают при достаточно высоких энтальпиях активации связи столь высокие концентрации вакансий при низких температурах, что самодиффузия в таких кристаллах с примесями осуществляется с энтальпией активации, не содержащей энтальпии образования вакансий. Эти закономерности самодиффузии в «примесной области» хорошо изучены на двухатомных ионных кристаллах, где энергии связи вакансий с полиатомными примесями достаточно велики. Считалось, что в металлах такие ситуации не могут возникать. Однако, как показано в [68, 69], в платине и в никеле,

где растворимость углерода достигает 10 ат.% в платине и 2 ат.% в никеле, энергии связи углерод—вакансия составляют 0,6—0,8 эВ. Причем в платине обнаружено, что комплексы вакансия—углерод локализуются вблизи границ зерен [69], где, как справедливо отмечают авторы, диффузия, обусловленная вакансиями, резко ускоряется благодаря этим комплексам. Не исключено, что такие же или еще большие энергии связи с вакансиями реализуются в комплексах кислород—или азот—вакансия, которые до сих пор не исследованы. Учитывая, что упругие взаимодействия для этих примесей только увеличат энергии связи с вакансиями, для последующих оценок примем, что в использованных нами образцах существуют комплексы вакансия—примесь внедрения с энергией связи 1,0—1,2 эВ (23—28 ккал/моль). Следовательно, прилегающий к границе зерна слой адсорбционного обогащения примесями и вакансиями может содержать сильно связанные комплексы, которые приводят к появлению температурной области «примесной диффузии», близкой по свойствам к аналогичному явлению в ионных кристаллах, где энтальпия активации вакансионного механизма диффузии снижается примерно в два раза, до уровня энтальпии активации миграции вакансий.

3.4.1. Свойства НТ L_1 -состояний. Если справедливо приведено выше объяснение природы НТ L_1 -состояний, то достаточно сильное легирование прилегающего к границе слоя должно проявиться и в других параметрах ЯГР-спектров. В первую очередь обратимся к главному паспорту ЯГР-линий—центральному сдвигу. Хотя мы и пользовались представлением, что величина $\delta(L_1)$ практически постоянная, при более внимательном рассмотрении можно увидеть, что с понижением температуры, в районе ТТ, $\delta(L_1)$ уменьшается. Учитывая слабую чувствительность величины δ к легированию твердых растворов, о чем уже говорилось выше, можно заключить, что на этом интервале температур слой адсорбционного обогащения оказывается достаточно сильно легированным, в полном соответствии с приведенным выше объяснением. Более того, наше предположение, что в слое адсорбционного обогащения концентрируется примесь внедрения, генерирующая комплексы примесь—вакансия, прекрасно подтверждается знаком изменения $\delta(L_1)$ ниже ТТ. Очевидно, что примесь внедрения увеличивает параметр решетки. И «атомные зонды», попавшие в эту область, окажутся в условиях эффективного «растяжения», по сравнению с узлами решетки вдали от границы и слоя адсорбционного обогащения. Поэтому центральный сдвиг L_1 -состояний в таких областях, обогащенных примесями внедрения, должен быть более отрицателен, чем в узлах правильной решетки. В табл. XI приведены значения центральных сдвигов L_1 -состояний при температурах ниже ТТ и их

Таблица XI

Матрица	W	Rh	Ir	Pd	Pt
$\delta^{\text{НТ}}(L_1)$	—0,40	—0,50	—0,55	—0,55	—0,50
$\Delta\delta(L_1)$	—0,22	—0,23	—0,23	—0,33	—0,10

отличия $\Delta\delta(L_1)$ от соответствующих величин для L_1 -состояний при температурах выше ТТ. Видно, что найденная для платины закономерность выполняется для всех исследованных нами металлов. Учитывая уже отмечавшуюся выше общность свойств исследованных систем, эта закономерность представляется естественной.

Обратимся теперь к динамическим и магнитным характеристикам ЦТ L_1 -состояний. Как и ранее, при измерениях температурной зависимо-

сти ЯГР-вероятности возникло «аномальное» уменьшение этой вероятности с понижением температуры, которое оказалось обусловленным возникновением ферромагнитного упорядочения как внутри самой границы, так и вблизи нее. Учет этого перераспределения интенсивностей ЯГР-линий привел к устранению «аномалии» и позволил определить динамические характеристики этих состояний. В табл. XII приведены характеристические дебаевские температуры ($\Theta_f^{\text{HT}}(L_1)$) HT L_1 -состояний и их отличия от соответствующих параметров ВТ состояний.

Таблица XII

Матрица	Pd	Pt	Rh	Ir
$\Theta_f^{\text{HT}}(L_1)$	320	400	310	370
$\Delta\Theta(L_1)$	-80	-20	-70	-70

Таблица XIII

Матрица	Pd	Pt	Rh	Ir
$T_c^{\text{HT}}(L_1)$	130	100	110	100
$\Delta T(L_1)$	-150	-140	+10	0

Видно, что для всех матриц динамические свойства HT L_1 -состояний оказались ниже, чем ВТ L_1 -состояний. Это различие легко понять на базе той же гипотезы о сильном легировании примесями внедрения слоя адсорбционного обогащения, так как известно, что в твердых растворах, например, углерода в металлах, межатомные взаимодействия ослаблены, о чем свидетельствуют изменения термодинамических параметров соответствующих твердых растворов.

Обратимся теперь к рассмотрению магнитных свойств HT Li-состояний. В табл. XIII приведены температуры Кюри HT Li-состояний, разности $\Delta T_c(L_1)$, эффективные поля на ядре «атомных зондов» в указанных состояниях и их разности. Следует отметить, что, в силу уже обсуждавшихся выше причин, магнитные параметры для родия и иридия определены с относительно большой погрешностью, особенно значения величин T_c . Как видно из таблицы, характеристики ферромагнитного состояния в слое «адсорбционного обогащения» существенно ниже при HT. Это может явиться следствием сильного легирования этой области углеродом или другими подобными примесями внедрения. Как хорошо известно, в твердых растворах Pt и Pd с ферромагнитными примесями любое легирование приводит к понижению температур Кюри [70]. Возможно, однако, что в этих ситуациях мы имеем дело с легированием магнитно-активной примесью собственно границы зерна и прилегающего к ней объема путем диффузионной доставки этой примеси с «атомными зонами».

Еще раз суммируем наблюдения относительно магнитных свойств обсуждаемых примесных состояний в поликристаллах

$$T_c^{\text{ВТ}}(L_1) > T_c^{\text{ВТ}}(L_2) \approx T_c^{\text{HT}}(L_2) \approx T_c^{\text{HT}}(L_1); \quad (37)$$

здесь верхние индексы ВТ и HT указывают интервал температур. Известно, что

$$T_c \approx c_i \chi_0. \quad (38)$$

Для дальнейших оценок запишем отношения заселенностей (отношения концентраций «атомных зондов») обсуждаемых состояний. Из (28) и (31) следует, что

$$c(L_1) = \frac{\sigma_1}{2(D_{\text{отс}}t)^{1/2}} = \frac{4c_0}{\sqrt{\pi}\beta}, \quad (39)$$

$$c(L_2) = \frac{\sigma_2}{d} = c_0\beta^{-1}, \quad (40)$$

$$c(L_1) < c(L_2) \text{ при } T = \text{const.} \quad (41)$$

Теперь легко получить наглядные следствия. Для состояния $L_1 T_c^{BT}(L_1)/T_c^{HT}(L_1) = T_c^{BT}/T_c^{HT} \sim c_1^{BT}/c_1^{HT}$ из-за очевидного $\chi^{BT} = \chi^{HT}$. Используя (39), имеем

$$\frac{T_1^{BT}}{T_1^{HT}} \sim \frac{c_1^{BT}}{c_1^{HT}} \sim \frac{\beta^{HT}}{\beta^{BT}}. \quad (42)$$

Но хорошо известно (см. раздел 2), что для ПМД величина β быстро возрастает с понижением температуры. Следовательно,

$$T_1^{HT} \ll T_1^{BT}, \quad (43)$$

в полном соответствии с (37). Рассмотрим соотношения для разных состояний при одной температуре диффузионного отжига:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\chi_1 c_1}{\chi_2 c_2}. \quad (44)$$

Так как при $T = \text{const}$ $c_1 \leq c_2$, то

$$\frac{T_1}{T_2} \frac{c_2}{c_1} = \frac{\chi_1}{\chi_2}. \quad (45)$$

Для высоких температур, где $(T_1/T_2)^{BT} > 1$, следует, что $\chi_1 \gg \chi_2$ и

$$n(L_1) \gg n(L_2). \quad (46)$$

Результат для низких температур, где $(T_1/T_2)^{HT} \geq 1$, полностью согласуется с приведенными оценками.

Главный вывод проведенного анализа: *в границе зерна концентрация электронов проводимости более низкая по сравнению с прилегающим к этой области объемом решетки.*

Таким образом, можно заключить, что НТ- L_1 -состояния отличаются от своих ВТ-аналогов только тем, что они локализованы в зоне адсорбционного обогащения комплексами вакансия—примесь внедрения и диффузионного легирования этой зоны магнитно-активной примесью.

3.4.2. Свойства НТ L_2 -состояний. Перейдем теперь к рассмотрению отличий НТ L_2 -состояний от их ВТ-аналогов. Схема анализа будет такой же, как и для НТ L_1 -состояний. Здесь нам нет необходимости обсуждать существенные изменения диффузионных свойств области локализации L_2 -состояний — границы зерна. По существу, неизменность диффузионных свойств границы является базовой гипотезой проводимого анализа. Но необходимо последовательно провести учет следствий тех посылок, которые были использованы в предыдущем обсуждении.

Обратимся к величинам центральных сдвигов НТ L_2 -состояний (см. рис. 15). В этом случае происходит увеличение центрального сдвига в области ТТ при понижении температуры и в дальнейшем величина δ остается постоянной на новом, более высоком уровне. Если, как и для НТ L_1 -состояний, изменение центрального сдвига при низких температурах диффузионных отжигов обусловлено легированием, то нам следует заключить, что при НТ диффузионных отжигах граница зерна оказывается преимущественно легированной примесью, которая уменьшает межатомные расстояния, приводя к росту плотности s -электронов на ядре «атомного зонда», к росту центрального сдвига НТ L_2 -линии. Такой примесью, естественно, является, по-видимому, железо, которое попадает в границу зерна при диффузии вместе с «атомными зондами».

По существу, и в границе и в прилегающей к ней областях решетки возникает конкуренция изменений, обусловленных примесью внедрения, которая увеличивает параметр решетки, и примесью замещения, которая его уменьшает. В решетке выигрыш остается за примесью внедрения, так как обусловленные ею изменения межатомных расстояний существенно превышают изменения от примеси замещения. В границе ситуация усложняется из-за наличия областей с различной плотностью упаковки. В результате этого примеси внедрения локализуются в «растянутых» областях границы и их влияние на межатомные расстояния и на состояние «атомных зондов» резко ослабляется. А примесь замещения меньшего атомного объема локализуется в «сжатых» областях решетки, там же, где располагаются «атомные зонды», что и обуславливает преимущественное влияние этих примесей на изомерные сдвиги НТ L_2 -состояний.

Относительно НТ L_1 -состояний не возникает сомнений, что их характеристики должны отличаться от характеристик ВТ L_1 -состояний из-за двух обстоятельств:

— формирования комплексов примесь внедрения—вакансия при относительно низких температурах, определяемых энергией связи комплекса;

— сокращением эффективной глубины диффузионного отсоса «атомных зондов» до толщины слоя адсорбционного обогащения, которое, естественно, осуществляется тоже при низких температурах.

Аналогичная ситуация реализуется и для НТ L_2 -состояний. При НТ зона «отсоса» мала, локализована в пределах слоя адсорбции комплексов примесь внедрения—вакансия. Поэтому при сохранении примерно одинакового количества «атомных зондов» в образце их концентрация в границе зерна окажется существенно выше при НТ и начнет падать выше ТТ, когда заметно расширится емкость зоны «отсоса» благодаря уходу эффективной диффузионной длины за пределы слоя адсорбции.

Таблица XIV

Матрица	Pd	Pt	Ir
$\Theta^{\text{НТ}}(L_2)$	250	240	210
$\Delta\Theta(L_2)$	—	—20	0
$\Theta_{21}^{\text{НТ}}$	—70	—160	—160

Таблица XV

Матрица	Pd	Pt	Rh	Ir
$T^{\text{НТ}}(L_2)$	120	90	45	60
$\Delta T(L_2)$	—	0	—50	—20
$H^{\text{НТ}}(L_2)$	275	270	150	50
$\Delta H(L_2)$	—	—45	—40	—20
$H^{\text{НТ}}$	0	0	0	0

Обратимся теперь к анализу других свойств НТ L_2 -состояний. Как видно из табл. XIV, динамические свойства НТ L_2 -состояний не отличаются от свойств ВТ L_2 -состояний, хотя мы ожидаем значительного легирования границ зерен как за счет адсорбционного обогащения, так и за счет диффузионного легирования. Однако переход к многопараметрическим условиям делает сколь-нибудь детальное обсуждение бесперспективным. Отметим, что различие динамических свойств L_1 - и L_2 -состояний на этом интервале температур ослабевает (см. табл. IX) из-за изменения свойств НТ L_1 -состояний. В табл. XV приведены магнитные характеристики L_2 -состояний. Видно, что магнитные свойства L_2 -состояний практически не изменяются на всем исследованном интервале температур. Но, по-прежнему, сохраняется отрицательная разность температур Кюри для НТ L_2 - и L_1 -состояний. Как это обсуждалось в предыдущих разделах, эта разность отражает уменьшенное значение средней плотности

электронов проводимости в границе зерна, по сравнению с прилегающим к ней объемом зерен.

3.5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Более полное использование возможностей, заложенных в методологии «атомных зондов», позволило:

- создать новый метод получения *микроскопической информации* о структуре, электронных и динамических свойствах ядра дефектов типа границ зерен и дислокаций;

- независимо определить размер ядра этих дефектов, в котором локализованы пути ускоренной миграции «атомных зондов»: он составляет примерно 10^{-8} см;

- открыть единственное, характерное для широкого круга ГЦК и ОЦК металлов состояние «атомных зондов» в границах зерен рекристаллизационного типа;

- установить характеристическую температуру диффузионного насыщения поликристалла «атомными зондами» («тройную точку»), в которой происходит смена механизма диффузионного «отсоса» с вакансионного при ВТ на примесно-вакансионный при НТ;

- открыть новый метод исследования свойств областей сегрегации примесей вблизи границ зерен по НТ L_1 -состояниям «атомных зондов»;

- открыть более низкую среднюю концентрацию электронов проводимости в ядре границ зерен и дислокаций;

- установить сложный набор динамических и электронных свойств «атомных зондов» в границах зерен, который может быть обусловлен только участием «атомного зонда» в составе смешанного расщепленного внедрения;

- открыть магнитные фазовые переходы в двумерных областях: в плоскости границ зерен и в одноатомных слоях правильной решетки, прилегающих к границам зерен.

Переходя к наиболее актуальным задачам в обсуждаемой области физических исследований структуры, свойств дефектов типа границ зерен и дислокаций, назовем самые очевидные.

Поскольку многие характеристики и свойства границ зерен и прилегающих к ним областей решетки были получены благодаря открытым нами ферромагнитным фазовым превращениям в этих областях платины, палладия, родия и иридия, необходимо найти альтернативные подходы для таких матриц, в которых не реализуется косвенное обменное взаимодействие магнитно-активных примесей через электроны проводимости.

Самая настоятельная необходимость — получение прямой микроскопической информации о механизмах и характеристиках диффузионных перескоков в ядре дислокации или границе зерна (в L_2 -состояниях) по диффузионному уширению ЯГР-линий при ВТ и по анизотропии вероятности ЯГР в этих условиях.

Очевидно, что использование границ зерен разного типа в ЯГРС-экспериментах позволит по-новому подойти к изучению связи свойств границ зерен с их атомной структурой.

Наконец, как уже было показано, изменение состава всего поликристалла или локально границ зерен с помощью ПМД позволит исследовать влияние легирования на все измеряемые новым методом характеристики границ зерен: их структуру, электронные и динамические свойства, диффузионные микроскопические параметры.

Автор глубоко благодарен академику С. В. Вонсовскому за постоянное внимание, поддержку и многочисленные обсуждения, стимулировавшие написание этого обзора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Бокштейн Б. С., Копецкий Ч. В., Швиндлерман Л. С. Границы зерен в металлах.—М.: Наука, 1984.
2. *Vogi G.*//Phys. Stat. Sol. Ser. **B**. **1987**. V. 144. P. 259.
3. *Sielemann R.*//Mater. Sci. Forum. **1987**. V. 15—18. P. 25.
4. Кайгородов В. Н., Клоцман С. М.//Письма ЖЭТФ. 1978. Т. 28. С. 386.
5. Кайгородов В. Н., Клоцман С. М., Шляпников С. Н.//Поверхность. **1982**, № 5. С. 57.
6. Кайгородов В. Н., Клоцман С. М., Колосков В. М.//ФММ. **1987**, Т. 63. С. 614.
7. Кайгородов В. Н., Клоцман С. М., Колосков В. М., Шляпников С. Н.//Поверхность. **1987**, № 3. С. 124.
8. Кайгородов В. Н., Клоцман С. М., Шляпников С. Н., Татаринова Г. Я.//ФММ. **1988**. Т. 66. С. 958.
9. Кайгородов В. Н., Клоцман С. М., Шляпников С. Я.//Ibidem. С. 200.
10. *Kaigorodov V. N., Klotzman S. M., Koloskov V. M., Shiyapnikou S. N.*//Mater. Sci. Forum. **1989**. (in press)
- [11] *Lazarus D.*//Phys. Rev. **1954**. V. 93. P. 973.
12. *LeClaire A. D.*//J. Nucl. Mater. **1978**. V. 69[^]-70. P. 245.
13. *Koiwa M., Ishioka S., Nakajima H.*//Phil. Mag. **1987**. V. 55. P. 359.
14. *Klotzman S. M., Polikarpova I. P., Tatarinova G. N., Timofeev A. N.*//Phys. Rev. Ser. B. **1988**. V. 38. P. 7765.
15. Гольдштейн Т. Ю. Автореферат диссертации ... канд. физ.-мат. наук.—Свердловск: Уральский гос. университет, 1951.—К сожалению, полученное здесь математическое описание ПМД, полностью идентичное результату [16], не было опубликовано.
16. *Fisher J. C.*//J. Appl. Phys. **1951**. V. 22. P. 74.
17. *Kaur I., Gust W.* Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion.—Stuttgart, FRG: Ziegler Press, 1988.
18. *Levine H. S., MacCallum C. J.*//J. Appl. Phys. **1960**. V. 31. P. 595.
19. *Robinson I. T., Peterson N. L.*//Acta Metall. **1973**. V. 21. P. 125.
20. *Robinson J. T., Peterson N. J.*//Surface Sci. **1972**. V. 31. P. 586.
- [21] Кайгородов В. Н., Клоцман С. М., Тимофеев А. Н., Трахтенберг И. Ш.//ФММ, **1968**. Т. 25. С. 910.
22. Кайгородов В. Н., Клоцман С. М., Тимофеев А. Н., Трахтенберг И. Ш. //Ibidem. С. 1099.
23. Кайгородов В. Н., Рабовский Я. А., Талинский В. К.//ФММ. **1967**. Т. 24. С. 661.
24. Кайгородов В. Н., Рабовский Я. А., Талинский В. К.//Ibidem. С. 117.
25. Кайгородов В. Н., Клоцман С. М., Тимофеев А. Я.//ФММ. **1969**. Т. 27. С. 627.
26. Кайгородов В. Н., Клоцман С. М., Тимофеев А. Н., Трахтенберг И. Ш.//Ibidem. С. 1048.
27. Кайгородов В. Н., Клоцман С. М., Тимофеев А. Н., Трахтенберг И. Ш. //Ibidem. Т. 28. С. 120.
28. Владимиров А. Б., Кайгородов В. Н., Клоцман С. М., Трахтенберг И. Ш.//ФММ. **1989**. Т. 68. С. 123.
29. *Geise I., Mehrer H., Herzig C., Weyer G.*//Mater. Sci. Forum. **1987**. V. 15—18. P. 443.
30. Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В. Границы зерен в металлах.— М.: Металлургия, 1980.
- [31] *Neuhaus P., Herzig C.* Preprint Universitat Munster.— 1988.
32. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах.—М.: Металлургия, 1966.
33. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах.—М.: Металлургия, 1978.
34. *Fujita S.*//J. Phys. Chem. Sol. **1988**. V. 49. P. 41.
35. *Wolf D.*//Phil. Mag. Ser. A. **1983**. V. 47. P. 147.
36. Клоцман С. М., Рабовский Я. А., Талинский В. К., Тимофеев А. Я.//ФММ. **1969**. Т. 28. С. 1025.
37. Клоцман С. М., Рабовский Я. А., Талинский В. К.; Тимофеев А. Я.//ФММ. **1970**. Т. 29. С. 803.
38. Клоцман С. М., Рабовский Я. А., Талинский В. К.; Тимофеев А. Я.//ФММ. **1971**. Т. 31. С. 429.
39. Горбачев В. А., Клоцман С. М., Рабовский Я. А., Талинский В. К.; Тимофеев А. Я.//ФММ. **1972**. Т. 34. С. 879.
40. Горбачев В. А., Клоцман С. М., Рабовский Я. А., Талинский В. К.; Тимофеев А. Я.//ФММ. **1973**. Т. 35. С. 889.
- [41] Горбачев В. А., Клоцман С. М., Рабовский Я. А., Талинский В. К.; Тимофеев А. Я.//ФММ. **1977**, Т. 44. С. 213.
42. Клоцман С. М., Рабовский Я. А., Талинский В. К., Тимофеев А. Я.//ФММ. **1978**. Т. 45. С. 1104.
43. Владимиров А. Б., Клоцман С. М., Трахтенберг И. Ш.//ФММ. **1989**. Т. 68. С. 529.
44. Бокштейн Б. С., Кишкин С. Т., Мишин Ю. М., Разумовский И. М.//Поверхность. **1986**, № 3. С. 119.

45. Neuhaus P., Herzig C.//Acta Metall. **1987**. V. 35. P. 881.
46. Neuhaus P., Herzig C., Gust W.//Ibidem. **1988**. V. 36. P. 643.
47. Klotzman S. M.//Mater. Sci. Forum. **1989** (in press).
48. Stefanou N., Oswald A., Zeller R., Dederichs P. H.//Phys. Rev. Ser. **B. 1987**. V. 35. P. 6911.
49. Gupta D.//J. Appl. Phys. **1973**. V. 44. P. 4455.
50. Gupta D.//Phys. Rev. Ser. B. **1973**. V. 7. P. 586.
- [51] Gupta D.//Thin. Sol. Films. **1975**. V. 25. P. 231.
52. Клоцман С. М., Архипова Н. К.; Тимофеев А. Н., Трахтенберг И. Ш.//ФММ. **1965**. Т. 20. С. 390.
53. Lee J. S., Vieregge K.; Herzig C. Preprint Universitat Miinster.— 1988.
54. Stark J. P., Clark G.//J. Appl. Phys. **1987**. V. 61. P. 438.
55. Клоцман С. М.//ФММ. **1983**. Т. 55. С. 297.
56. Trousdale W. L., Longworth G., Kitchens T. A.//J. Appl. Phys. **1967**. V. 38. P. 922.
57. Mukherjee S., Moran-Lopez J. //Surface Sci. **1987**. V. 188. P. L742.
58. Cathey W. N.//J. Phys. Ser. F. **1978**. V. 8. P. 315.
59. Bemski G., Danon J., DeGraaf A. M., DaSilva X. A.//Phys. Lett. **1965**. V. 18. P. 213.
60. Axel S.//Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 2693.
- [61] Watson R. E., Bennett L. //Phys. Rev. Ser. B. 1978. V. 17. P. 3714.
62. Клоцман С. М., Тимофеев А. Н., Трахтенберг И. Ш.//ФММ. **1967** Т. 23. С. 257.
63. Schilling W.//J. Nucl. Mater. **1978**. V. 69—70. P. 465.
64. Sassa K.; Petry W., Vogl G.//Phil. Mag. **1983**. V. 48. P. 41.
65. Wahl D. M., Mansel W., Marangous J.//Rad. Effects. **1987**. V. 103. P. 59.
66. Steinmetz K. H., Vogl G., Petry W., Schroeder K.//Phys. Rev. Ser. B. 1986 V. 34. P. 107.
67. Вонсовский С. В. Магнетизм.—М.: Наука, 1971.—С. 174.
68. Kostler C., Faupel F., Hehenkamp T.//Scr. Metall. **1986**. V. 20. P. 1755.
69. Dahmen U., Westmacott K. H., Witcomb M.//Met. Trans. Ser. A. **1986**. V. 17. P. 807.
70. Угодникова Л. А., Бейлин В. М., Циовкин Ю. Я.//Письма ЖЭТФ. **1974**. Т. 19. С. 433.