

## 5. Měření aktivační energie tvoření vakancí v kovech.

### Úvod

Rovnovážná koncentrace vakancí  $n$  v kovu při teplotě  $T$  je dána vztahem

$$\frac{n}{N} = A.e^{-\frac{E_V}{kT}} \quad (1)$$

kde  $N$  je koncentrace atomů,  $A = e^{\frac{\Delta S}{k}}$ ,  $\Delta S$  jen přírůstek tepelné entropie při vzniku jedné vakance,  $E_V$  je *aktivační energie* vytvoření jedné vakance a  $k$  je Boltzmannova konstanta. Jak je vidět z (1) lze vakance generovat zvýšením teploty kovu. Při dostatečně velké rychlosti ochlazování, tzv. kalení, nadbytečné vakance „zamrznou“ a chovají se jako rozptylová centra pro elektrony a tak zvyšují elektrický odpor kovu.

Podle Matthiessenova pravidla můžeme měrný odpor kovu  $\rho$  s malým množstvím příměsí vyjádřit vztahem

$$\rho = \rho_m(T) + \rho_p \quad (2)$$

kde  $\rho_m(T)$  je složka měrného odporu závislá na teplotě a  $\rho_p$  je konstanta pro danou látku.

Teorie elektrické vodivosti kovů dokazuje, že vlnový vektor elektronu pohybujícího se v dokonale periodickém potenciálu zůstává beze změny, je-li vnější pole nulové. Vlnová povaha elektronů jim dovoluje procházet dokonalým krystalem zcela bez odporu. To znamená, že střední volná dráha pro elektronový rozptyl by byla nekonečně velká, kdyby byla všechna jádra atomů v klidu. Příčina elektrického odporu je tedy v odchylkách od periodičnosti potenciálového pole krystalu. Odchylky od periodičnosti potenciálu mohou být způsobeny

1. kmity mříže,
2. mřížovými poruchami, jako jsou vakance, intersticiály, dislokace,
3. atomy příměsí nebo nečistot.

První příčina způsobuje složku měrného odporu  $\rho_m(T)$ , druhá a třetí je vyjádřena ve složce  $\rho_p$ . V kovech s poruchami jsou elektrony rozptylovány jednak kmity atomů (fonony), jednak těmito poruchami. Označíme-li relaxační doby příslušné těmto dějům  $\tau_m$ ,  $\tau_p$  a výslednou relaxační dobu  $\tau$ , budou jejich převrácené hodnoty vyjadřovat pravděpodobnosti rozptylových procesů a za předpokladu nízké koncentrace poruch, kdy lze rozptylové procesy považovat za nezávislé, bude výsledná pravděpodobnost rovna součtu pravděpodobností jednotlivých procesů

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_p} \quad (3)$$

Vynásobením této rovnice efektivní hmotností elektronu a vydělením součinem koncentrace elektronů a kvadrátem elementárního náboje obdržíme Matthiessenovo pravidlo (2).

O pravděpodobnosti rozptylu elektronů na poruchách můžeme předpokládat, že bude přímo úměrná koncentraci vakancí v kovu. Pak převrácená hodnota  $\tau_p$  a tedy i složka měrného odporu  $\rho_p$  bude přímo úměrná koncentraci vakancí takže podle (1) bude

$$\rho_p = B.e^{-\frac{E_V}{kT}} \quad (4)$$

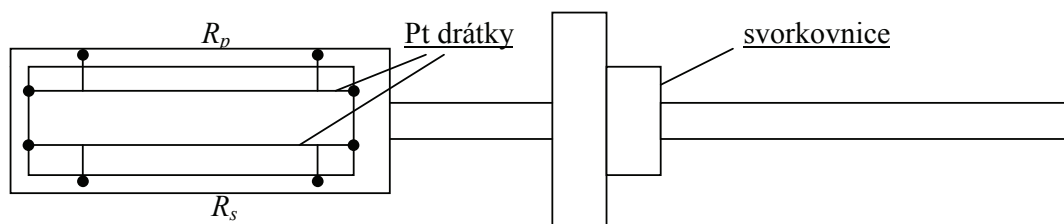
kde  $B$  je konstanta úměrnosti.

Z naměřených hodnot  $\rho_p$ , resp. jejich změn, při různých teplotách kalení  $T$  lze určit aktivační energii vytvoření jedné vakance  $E_V$ .

Žiháním kovu při různých teplotách se nadbytečná koncentrace vakancí zmenšuje migrací na povrch krystalu nebo k dislokacím. Z křivek zotavení elektrického odporu s časem při známých teplotách žihání lze stanovit *aktivační energii pohybu vakancí*.

### Metoda měření.

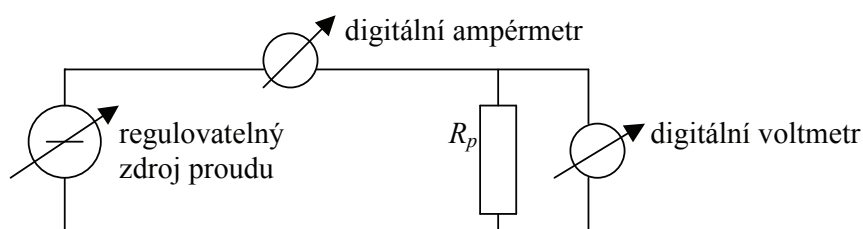
Stanovíme aktivační energii vzniku vakancí v platině. K tomu použijeme drátky z čisté platiny o průměru 0,1 mm. V držku (obr. 1) jsou mezi měděnými svorkami upevněny dva platinové drátky s přibodovanými napěťovými přívody. Proudové i napěťové přívody jsou vyvedeny na svorky vně držáku. Celý držák můžeme umístit v Dewarově nádobě.



Obr. 1. Schéma držáku dvou platinových vzorků s odpory  $R_p$  a  $R_s$  mezi napěťovými kontakty.

### **1. Žihání.**

Zkoumaný vzorek můžeme zbavit vakancí žiháním při teplotě menší než je teplota kalení po dobu závislou na teplotě žihání a následným pomalým ochlazením. Žihání můžeme také provést pomalým ochlazením z teploty kalení. Vzorek se ohřívá Jouleovým teplem průchodem proudem. Schéma zapojení pro žihání je na obr. 2. Ochlazování uskutečňujeme pomalým snížením proudu v obvodu z hodnoty, která dává potřebnou teplotu žihání, na hodnotu, při které měříme odpor drátku.



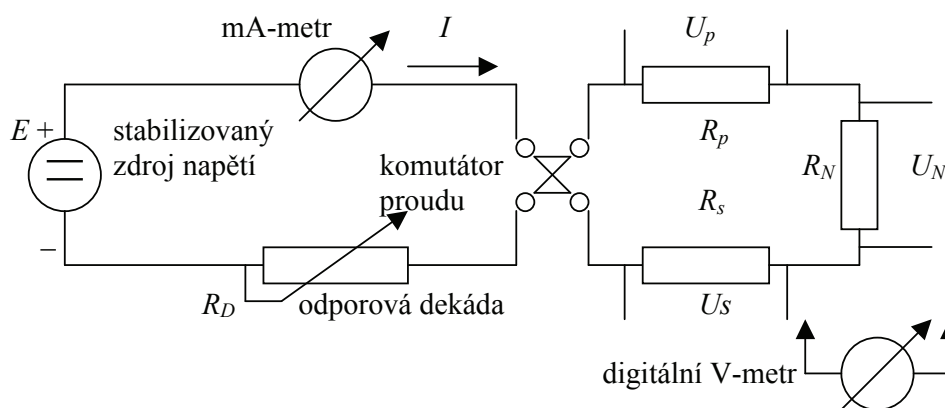
Obr. 2. Schéma zapojení pro žihání, kalení a určení teploty vzorku měřením jeho odporu přímou metodou.

### **2. Měření teploty.**

Teplotu vzorků při kalení a při žihání určíme z jeho odporu. K tomu je třeba znát odpor vzorku při zjišťované teplotě  $T$  a při teplotě  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ . Odpor  $R_p(0)$  při teplotě  $0^\circ\text{C}$  změříme malým proudem srovnávací metodou podle zapojení na obr. 3. Odpor  $R_p(T)$  při teplotě  $T$  změříme přímou metodou podle zapojení na obr. 2.

### 3. Měření odporu.

Jak vyplývá z úvodu je pro stanovení aktivační energie vzniku vakancí potřeba měřit malé změny malého odporu. Typická hodnota celého odporu vzorku je přibližně  $1\Omega$  a část příslušná vakancím je menší než tisícina této hodnoty. Její změny při různých teplotách kalení musíme určit s postačující přesností, tedy odpor musíme změřit s přesností asi na pět platných míst. Použijeme srovnávací metodu měření odporu a vhodný postup měření, který omezí vliv nežádoucích termoelektrických napětí na kontaktech, nestabilitu teploty vzorků a pomalé změny proudu v měřeném obvodu. Schéma zapojení je na obr. 3.



Obr. 3. Schéma zapojení pro měření odporů  $R_p$  a  $R_s$  srovnávací metodou pomocí odporového normálu  $R_N = 1\Omega$  a digitálního voltmetru, který se pomocí přepínače (není zakreslen) připojuje na odpory  $R_p$ ,  $R_s$ ,  $R_N$  a měří na nich úbytky napětí  $U_p$ ,  $U_s$  a  $U_N$  při konstantním proudu  $I$ .

### 4. Měření geometrického faktoru.

Měrný elektrický odpor platiny  $\rho$  lze určit z elektrického odporu vzorku  $R$  a jeho geometrických rozměrů podle vztahu

$$\rho = \frac{1}{c} R \quad (5a)$$

$$c = \int_0^l \frac{1}{S(l')} dl' \quad (5b)$$

kde  $S(l')$  je průřez vzorku a  $l$  jeho délka (vzdálenost mezi napěťovými kontakty). Předpokládáme, že geometrický faktor je konstantní pro celou sérii měření. Jelikož vzorek má tvar tenkého drátku není možné určit tento faktor podle (5b) s dostatečnou přesností. Můžeme jej však určit podle (5a), změříme-li odpor vzorku  $R$  při teplotě  $T=0^\circ\text{C}$ , nebo jiné teplotě, při které je hodnota měrného odporu  $\rho$  známá.

### Experimentální uspořádání.

V držáku jsou upevněny dva vzorky označené A a B. Jeden z těchto vzorků vybereme a označíme  $R_p$  - zkoumaný (pravý) vzorek, druhý označíme  $R_s$  - srovnávací vzorek. Oba vzorky zbavíme vakancí, které v nich zůstaly od předcházejících měření, žiháním při proudu  $I = 1,2\text{ A}$  po dobu pěti minut a pomalým ochlazováním zmenšováním proudu až na hodnotu  $I = 30\text{ mA}$  v zapojení podle obr. 2.

Připravíme v Dewarově nádobě lázeň žádané teploty ( 0 °C) a ponoříme do ní držák s oběma vzorky. Zapojíme obvod podle obr. 3 a změříme odpory  $R_p$  a  $R_s$  následovně:

V pravidelných časových intervalech odečítáme na číslicovém voltmetru napětí postupně na pravém vzorku, srovnávacím vzorku a odporovém normálu. Změníme směr proudu (-) obvodem a ve stejném pořadí měření opakujeme. Znovu změníme směr proudu (+) a měření opakujeme ještě jednou ve stejném pořadí. Získáme tak tři trojice napětí:

$$\begin{aligned} &\text{v } t_1, \quad \text{proud (+)} \quad U_p^{1+}, U_s^{1+}, U_N^{1+} \\ &\text{v } t_2=t_1+\Delta t, \quad \text{proud (-)} \quad U_p^{2-}, U_s^{2-}, U_N^{2-} \\ &\text{v } t_3=t_2+\Delta t, \quad \text{proud (+)} \quad U_p^{3+}, U_s^{3+}, U_N^{3+} \end{aligned}$$

Budeme-li předpokládat, že napětí na měřených odporech se mění v závislosti na čase pomalu a lineárně, buď změnou teploty vzorků, odporů a kontaktů v obvodu, nebo změnou proudu v obvodu, pak bude průměrná hodnota napětí změřených v časech  $t_1$  a  $t_3$  odpovídat napětí, které bychom naměřili v čase  $t_2$  při směru proudu (+). Toto napětí označíme  $U_i^{2+}$

$$U_i^{2+} = \frac{1}{2}(U_i^{1+} + U_i^{3+}), \quad i = p, s, N \quad (6a)$$

Napětí na vzorcích a odporovém normálu určíme jako průměrnou hodnotu při obou směrech proudu

$$U_i = \frac{1}{2}(U_i^{2+} + U_i^{2-}), \quad i = p, s, N \quad (6b)$$

Odpor vzorků určíme z naměřených napětí a hodnoty odporového normálu

$$R_p = \frac{U_p}{U_N} R_N \quad (7a)$$

$$R_s = \frac{U_s}{U_N} R_N \quad (7b)$$

Nyní zvýšíme v pravém vzorku koncentraci vakancí tak, že v zapojení podle obr. 2 vzorek zahřejeme průchodem proudu  $I_1$  při napětí  $U_1$  na teplotu  $T_1'$  a po minutovém žhání vzorek zakalíme rychlým ochlazením vypnutím proudu. Odpor vzorku pro určení teploty kalení stanovíme přímou metodou

$$R_p(T_1') = \frac{U_1}{I_1} \quad (8)$$

Zakalený vzorek s koncentrací vakancí odpovídající teplotě  $T_1'$  zapojíme do obvodu podle obr. 3 vložíme do Dewarovy nádoby a výše uvedeným postupem určíme odpor pravého a srovnávacího vzorku. Tento postup několikrát opakujeme tak, aby následující teplota kalení byla vyšší než předcházející. Maximální proud platinovým vzorkem musí být menší než 1,8 A, aby nedošlo k roztavení drátku. Před zahříváním vzorku je vhodné nastavit na regulovaném zdroji zvolenou hodnotu při níž dojde k omezení a stabilizaci proudu.

Provádíme-li všechna měření v tajícím ledu máme po uvedeném postupu všechny potřebné údaje pro zpracování výsledku, tj. nalézt dvojice hodnot  $\rho_p$  a  $T'$  ve vztahu (4).

Měříme-li přírůstky odporu v kapalném dusíku, kde je efekt podstatně výraznější v důsledku malé hodnoty členu  $\rho_m(T)$  v (1), pak pro zpracování potřebujeme ještě hodnotu  $R_p$  při teplotě varu kapalného dusíku, tj.  $T_0 = 77$  K. Při tomto měření není třeba používat srovnávací vzorek.

### Vyhodnocení.

Pomocí hodnot odporů pravého a srovnávacího vzorku  $R_p$  a  $R_s$  v základním stavu bez vakancí a hodnot  $R_p'$  a  $R_s'$  po kalení, které určíme ze vztahů (7a) a (7b), vyjádříme ze vztahů (2) a (5a) část měrného odporu  $\rho_p$  způsobeného vakancemi:

$$R_p = c_p \rho_m(T) \quad (9a)$$

$$R_s = c_s \rho_m(T) \quad (9b)$$

Po kalení při teplotě  $T'$  dostaneme

$$R'_p = c_p [\rho_m(T) + \rho_p(T')] \quad (10a)$$

$$R'_s = c_s \rho_m(T) \quad (10b)$$

kde  $\rho_p(T')$  je měrný odpor způsobený rozptylem elektronů na vakancích „zamrzlých“ při teplotě kalení  $T'$ .

Z rovnic (10) vyjádříme  $\rho_p$  a vyloučíme geometrický faktor srovnávacího vzorku  $c_s$  pomocí rovnic (9). Dostaneme pak pro  $\rho_p$  vztah

$$\rho_p(T') = \frac{1}{c_p} \left( R'_p - \frac{R'_s}{R_s} R_p \right) \quad (11)$$

Geometrický faktor  $c_p$  vypočítáme pomocí (5a) z naměřeného odporu pravého vzorku  $R_p$  při teplotě  $T_0 = 0^\circ\text{C}$  a tabelované hodnoty měrného odporu platiny při této teplotě  $\rho_0 = 9,81 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ . Z (11) vypočítáme přírůstky měrného odporu při všech teplotách kalení  $T'$ .

Teplotu kalení určíme z odporu pravého vzorku  $R_p(T')$  stanoveného z (8) při teplotě kalení, odporu  $R_p$  a teplotního součinitele odporu  $\alpha$  ze vztahu

$$R_p(T') = R_p [1 + \alpha(T' - T_0)], \quad (12)$$

kde hodnotu teplotního součinitele odporu platiny  $\alpha$  vezmeme podle [1]. Autoři uvádí hodnotu  $\alpha = 3,34 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ .

Získané hodnoty přírůstku měrného odporu v závislosti na převrácené hodnotě absolutní teploty kalení vyneseme do grafu a určíme hodnotu aktivační energie vytvoření vakancí. Je vhodné použít semilogaritmickou formu grafu.

### Úkol

- Pro pět hodnot teploty kalení určete přírůstky měrného odporu Pt drátku.
- Určete aktivační energii tvoření vakancí v platině.

### Dodatek

- V případě, že se nemění teplota lázně, je možno použít metody jednoho vzorku.
- Geometrický faktor  $c_p$  lze také stanovit tak, že z tabelovaných hodnot měrného odporu při různých teplotách  $\rho = \rho(T)$  se interpolací určí hodnota  $\rho$  při teplotě, při níž bylo prováděno měření odporu.
- „Zamrzání“ vakancí je možno provádět také kalením do vody. Rozdíl je vyložen v [1].
- Lze brát v úvahu změnu geometrického faktoru vzorku.
- Studium vzniku vakancí můžeme provádět i na jiných kovech.
- V průběhu žhání je možné sledovat kinetiku vakancí v drátcích.

### Literatura:

- [1] Polák J., Čížek A.: *Čs. čas. fys.* **12** (1962), 226
- [2] Mišek K.: *Čs. čas. fys.* **12** (1962), 332
- [3] Polák J.: *Čs. čas. fys.* **16** (1966), 321
- [4] Mišek K., Polák J.: *Čs. čas. fys.* **13** (1963), 88
- [5] Bauerle J. E., Koehler J. S.: *Phys. Rev.* **107** (1957), 1493
- [6] Dekker A. J.: *Fyzika pevných látek*, Academia, Praha 1966, (kap. 3 a 11)