

STUDIUM KINETIKY VAKANCIÍ V PLATINĚ

J. POLÁK*), A. ČÍŽEK**)

Katedra fyziky pevné fáze přírodovědecké fakulty UJEP, Brno

Měřením přírůstku elektrického odporu platinových drátků po zakalení z vysokých teplot byla určena aktivační energie vzniku vakancí $E_F = (1,20 \pm 0,05)$ eV. Podrobnější studium žhacího procesu po zakalení ukázalo, že exponenciální pokles nadbytečného elektrického odporu nastane pouze po zakalení z nižších teplot. Po zakalení z vyšších teplot než 1400°C nebyl pokles exponenciální a aktivační energie pohybu vakancí se snížila. Tyto jevy byly interpretovány jako spojování vakancí v dvojité vakance, popř. ve shluky vakancí. Aktivační energie pohybu jednoduchých vakancí byla odhadnuta vyšší než 1,25 eV, u dvojitých vakancí kolem 1,0 eV.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВАКАНСИЙ В ПЛАТИНЕ

С помощью измерения приращения электрического сопротивления платиновых проволок после закалки с высоких температур была определена энергия активации возникновения вакансий $E_F = (1,20 \pm 0,05)$ eV. Подробное изучение процесса отжига после закалки показало, что экспоненциальный отход происходит только после закалки с низких температур. После закалки с температуры более высокой чем 1400°C , процесс не был экспоненциальным, и энергия активации движения вакансий понизилась. Эти явления объяснены как объединение вакансий в двойные вакансии или в колонии вакансий. Энергия активации движения одиночных вакансий, согласно сделанной оценке, больше 1,25 eV, у двойных вакансий около 1,0 eV.

ON THE KINETICS OF VACANCIES IN PLATINUM

The activation energy of the formation of vacancies $E_F = (1.20 \pm 0.05)$ eV was determined by measuring the increase of the electric resistivity of platinum wires quenched from high temperatures. A more detailed study of the annealing process after quenching showed that the exponential decrease in the extra electric resistivity occurs only after quenching from lower temperatures. After quenching from temperatures higher than 1400°C there was no exponential decrease and the activation energy of the motion of vacancies decreased. These effects were interpreted as the joining up of vacancies into divacancies or clusters of vacancies. The activation energy of motion of single vacancies was estimated higher than 1.25 eV, and with divacancies around 1.0 eV.

ÚVOD

Pozornost fyziky pevné fáze se upírá značnou měrou ke studiu poruch krystalové mřížky v reálných krystalech. K nejvýznamnějším mřížkovým poruchám náleží poruchy bodové. Na mechanismus jejich vzniku a pohybu lze usuzovat např. ze změn elektrického odporu tenkých kovových drátků. V této práci sledujeme kinetiku vakancí v platině a užíváme resistometrické metody, která je jednoduchá a poměrně přesná.

*) Nyní v Ústavu fyziky pevných látek ČSAV, Praha.

**) Nyní v Laboratoři pro studium vlastností kovů ČSAV, Brno.

Pozn.: Tato práce je částí diplomové práce konané na katedře fyziky pevné fáze přírodovědecké fakulty UJEP v Brně v r. 1961.

Princip metody studia vakancí vypracovali KAUFFMAN a KOEHLER [11]. Zahřívají tenké kovové drátky na vysokou teplotu a potom je zakalili buď na vzduchu vypnutím topného elektrického proudu, nebo ponořením do vhodné kapaliny.

Za vysoké teploty T je rovnovážná koncentrace vakancí v kovu dána vztahem

$$(1) \quad c = c_0 \exp \left[-\frac{E_F}{kT} \right].$$

Konstanta c_0 souvisí s přírůstkem entropie při vzniku vakance, k je Boltzmannova konstanta a E_F značí aktivační energii vzniku vakance. Při dostatečně velké rychlosti ochlazování „zamrznou“ nadbytečné vakance v kovu a chovají se jako příměs v tuhém roztoku — zvyšují elektrický odpor kovu. Přírůstek měrného odporu $\Delta\varrho$ je úměrný nadbytečné koncentraci vakancí, takže podle vztahu (1) je

$$(2) \quad \Delta\varrho = \varrho' \exp \left[-\frac{E_F}{kT} \right].$$

Z hodnot $\Delta\varrho$, naměřených při různých teplotách, se určí aktivační energie vzniku vakancí E_F .

Žiháním drátku na různých teplotách se nadbytečná koncentrace vakancí zmenšuje migrací vakancí k dislokacím nebo na povrch krystalu. Pro koeficient difuze platí

$$(3) \quad D = D' \exp \left[-\frac{E_M}{kT} \right],$$

je-li E_M aktivační energie pohybu vakancí. Z křivek zotavení elektrického odporu s časem (žihacích křivek) lze stanovit při známých teplotách žihání T_1 a T_2 pomocí druhého Fickova zákona se zřetelem na vztah (3) aktivační energii pohybu vakancí z výrazu

$$(4) \quad \left[\frac{d}{dt}(\Delta\varrho) \right]_1 / \left[\frac{d}{dt}(\Delta\varrho) \right]_2 = \exp \left[-\frac{E_M}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right].$$

Jako dobu života vakance τ označíme čas potřebný k tomu, aby se původní koncentrace vakancí snížila na polovinu. Platí pro ni

$$(5) \quad \tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E_M}{kT} \right].$$

Také z tohoto vztahu lze určit aktivační energii pohybu vakancí.

Součet aktivačních energií vzniku a pohybu vakancí

$$E_F + E_M = E_D$$

dává v podstatě aktivační energii samodifuze E_D .

Aktivační energie vzniku a migrace vakancí při zakalení a žihání tenkých kovových drátků měřili četní autoři. Podrobně byly studovány zejména drahé kovy. KAUFFMAN, BAUERLE a KOEHLER [2, 3, 11, 12] zkoumali zlato, BRADSHAW a PEARSON [5, 6]

a LAZAREV a OVČARENKO [14, 15] sledovali zlato a platinu, ASCOLI et al. [1], BACCHELLA et al. [4] měřili platinu a DOYANA a KOEHLER [9] a QUÉRÉ [16] se zabývali stříbrem. Přehled naměřených aktivačních energií u platiny uvádí tab. 1. Pro srovnání jsou v ní citovány i hodnoty, které zjistili GERCRIKEN a NOVIKOV [10] z měření termoelektrických sil a aktivační energie samodifuze naměřená Kidsonem a Rossem [13] pomocí radioaktivních izotopů.

EXPERIMENTÁLNÍ POSTUP

Měření byla prováděna na platinových drátcích o průměru 0,1 mm, dodaných n. p. Safina. Materiál byl značně znečištěn, čemuž nasvědčoval průběh teplotní závislosti elektrického odporu. Množství a druh nečistot nebyly stanoveny. Teplota vzorku před kalením a při žíhání byla určována z jeho odporu. K tomuto účelu bylo nutno znát poměr R_T/R_0 ; R_T je odpor vzorku za teploty $T^\circ\text{C}$ a R_0 odpor vzorku při teplotě 0°C . Teplotní závislost byla změřena při ohřevu v peci až do teploty 1000°C , naměřenými body byla proložena křivka a extrapolována k vyšším teplotám. Konstanty A a B kvadratické závislosti elektrického odporu platiny na teplotě – ve smyslu mezinárodní teplotní stupnice z r. 1948 –,

$$(7) \quad R_T/R_0 = 1 + AT + BT^2,$$

měly hodnoty

$$A = 3,34 \cdot 10^{-3} \text{ deg}^{-1}, \quad B = -4,42 \cdot 10^{-7} \text{ deg}^{-2}.$$

Tato teplotní závislost mohla být ovlivněna při vyšších teplotách chybou vzniklou extrapolací. Proto byla ověřena správnost měření vyšších teplot pyrometrem.

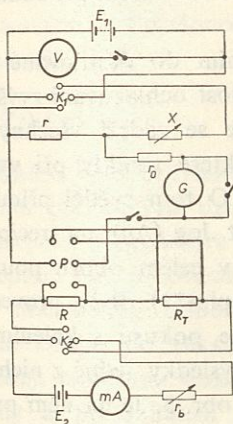
Délka vzorků byla volena 6–7 cm, neboť při ní bylo rozložení teploty podél vzorku příznivé pro měření. K vzorkům byly přivařeny potenciálové a proudové přívody z téhož materiálu. Měřený vzorek byl uchycen v jednoduchém držáku, který dovozoval rychlé ponoření do vody i do kapalného kyslíku. Přívody z měděného drátu měly průměr 0,75 mm.

Přírůstky elektrického odporu byly měřeny potenciálovou metodou, které užil ČÍŽEK [7] a jejíž princip záleží ve srovnání úbytků napětí vyvolaných na měřeném vzorku s odporem R_T a na odporovém normálu R pomocným zdrojem E_2 , jak ukazuje obr. 1. Komutace proudu rtuťovými komutátory K_1 a K_2 vylučovala vliv termoelektrických sil. Metoda dovozuje detekovat změny měrného odporu platiny řádové velikosti $10^{-10} \Omega\text{cm}$.

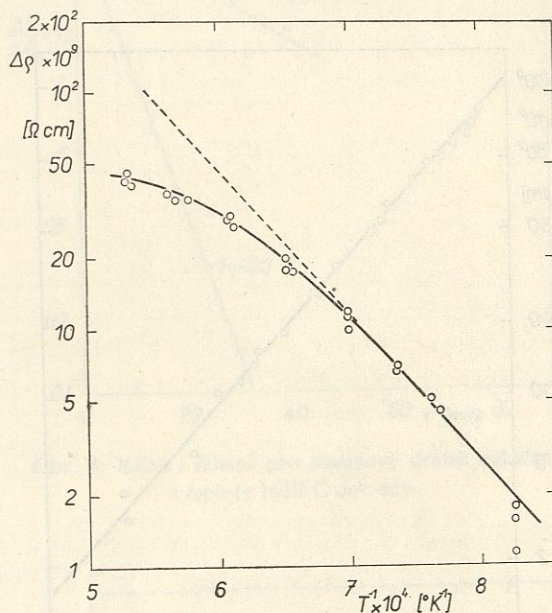
Měření elektrického odporu vyžaduje velmi dobrou reprodukovatelnost teploty, při které je odpor měřen. Bylo prováděno v lázni jednak tajícího ledu a jednak kapalného kyslíku. Lázeň kapalného kyslíku se ukázala mnohem vhodnější, protože teplotní rovnováha se ustalovala velice rychle, teplota byla velmi dobře reprodukovatelná a relativní přírůstek elektrického odporu platinových drátků byl asi třikrát větší než při měření v lázni tajícího ledu.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Nejdříve byl platinový drátek pečlivě vyžíhán procházejícím elektrickým proudem na teplotě asi 1000°C po dobu 20 hodin. Pak byly navařeny potenciálové přívody a vzorek byl upevněn v držáku. Potom byl vzorek vyhříván 3 minuty na teplotě 1500°C, zakalen vypnutím proudu a vyžíhán po dobu 5 minut na teplotě 1000°C. Tento postup byl opakován desetkrát a byl volen proto, aby se ustálila krysta-



Obr. 1. Schéma zapojení potenciálové metody měření elektrického odporu.



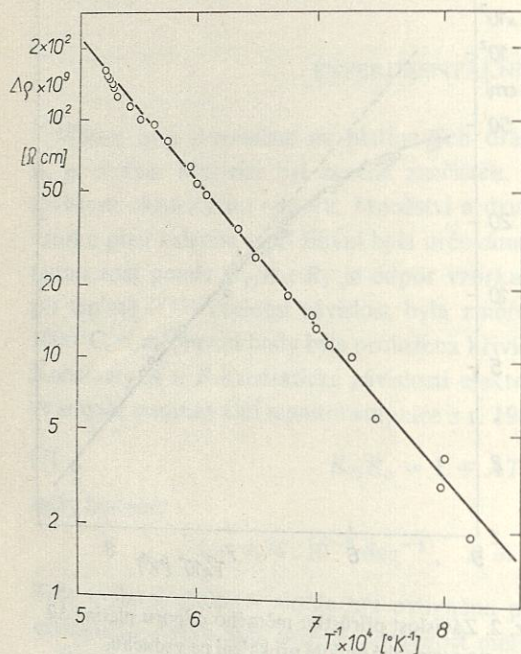
Obr. 2. Závislost přírůstku měrného odporu platiny $\Delta \rho$ na reciproké teplotě při kalení na vzduchu.

lová struktura drátku. Avšak ani v takto připraveném drátku nebylo vyžíháním dosaženo hodnoty elektrického odporu naměřené před zakalením. Toto nevratné zvýšení odporu lze vysvětlit částečným zmenšením průřezu drátku, vyvolané vypařováním platiny při teplotách nad 1000°C, a obohacením vzorku nečistotami, o čemž svědčí vzrůst poměru R_{-183}/R_0 .

a) Kalení

Kalení bylo prováděno jednak na vzduchu pouhým vypnutím topného elektrického proudu, jednak vnořením vzorku do destilované vody laboratorní teploty a okamžitým vypnutím proudu. Vzorek byl vždy 5 minut vyhříván na dané teplotě a pak zakalen. Žíhání po dobu 10 minut na teplotě 800°C a pomalé chlazení z této teploty bylo dostatečné, aby unikly všechny vakance, neboť dalším žíháním na této teplotě se ani po zakalení z nejvyšších teplot elektrický odpor neměnil. Za přírůstek odporu ΔR , způsobený vakancemi, byl vzat rozdíl odporů po zakalení a po zakalení a ná-

sledujícím vyžeháním. Obrázek 2 ukazuje, jak závisí logaritmus přírůstku měrného odporu na reciproké teplotě při kalení na vzduchu. Body odpovídající nižším teplotám leží na přímce, u vyšších teplot se projevuje odchylka od přímkové závislosti*). Tuto skutečnost lze vysvětlit tím, že rychlost ochlazování na vzduchu není dostatečně velká, aby byly zadrženy všechny vakance, takže unikají již během kalení



Obr. 3. Závislost přírůstku měrného odporu platiny $\Delta\rho$ na reciproké teplotě při kalení do vody.

následkem probíhající difuze. Přírůstek měrného odporu se zvětšuje se vzrůstající teplotou jen nepatrně a blíží se mezní hodnotě, kterou lze odhadnout na $\Delta\rho = 5 \cdot 10^{-8} \Omega\text{cm}$ při bodu tání platiny.

Kalením do destilované vody se rychlost ochlazování zvýší natolik, že se zadrží všechny vakance, které vznikly při vysoké teplotě. O tom svědčí přímková závislost $\log(\Delta\rho)$ na reciproké teplotě v celém oboru používaných teplot**). Byly provedeny dvě série pokusů s kalením do vody. Výsledky jedné z nich zachycuje obr. 3. Je na něm proložena přímka naměřenými body tak, aby její směrnice souhlasila s hodnotou vypočtenou z naměřených hodnot metodou nejmenších čtverců. Z obou sérií měření jsme stanovili aktivační energii

vzniku vakancí $E_F = 1,16 \text{ eV}$ a $E_F = 1,21 \text{ eV}$. Druhá hodnota byla určena s menší chybou, takže konečná hodnota aktivační energie vzniku vakancí v platině je

$$E_F = (1,20 \pm 0,05) \text{ eV}.$$

Na základě těchto měření lze psát přírůstek měrného odporu platiny, způsobený vakancemi, po dosažení konstanty ve tvaru

$$\Delta\rho = 2,4 \cdot 10^{-4} \exp\left[-\frac{1,20}{kT}\right] \quad [\Omega\text{ cm}].$$

Odtud plyne přírůstek měrného odporu platiny při jejím bodu tání

$$\Delta\rho_0 = 2,6 \cdot 10^{-7} \Omega\text{cm}.$$

*) Přímka v obr. 2 byla proložena podle závislosti na obr. 3, získané při zakalování do vody.

**) Doby potřebné k ochlazení vzorku na teplotu nepřevyšující 5% původního rozdílu teplot byly měřeny Ascolim [1] a činily 800 ms pro kalení na vzduchu a 35 ms pro kalení ve vodě.

Hodnota entropického faktoru c_0 ve výrazu (1) se udává [15] v mezích 0,5 až 2,0; položíme-li $c_0 = 1$, dostáváme přírůstek měrného odporu na 1 at.% vakancí

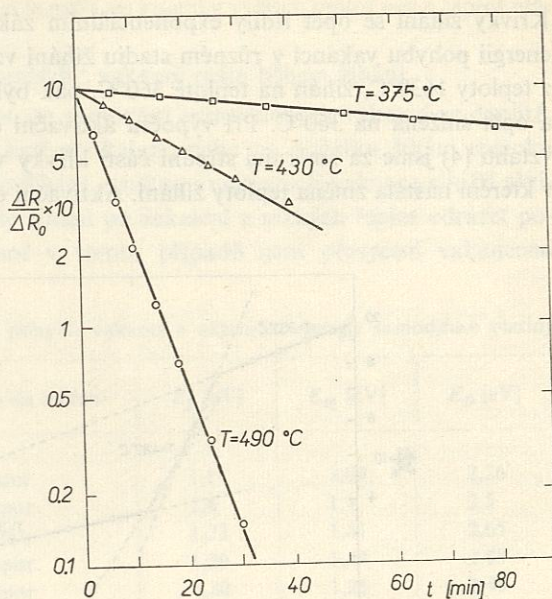
$$\Delta \rho = 2,4 \mu\Omega\text{cm/at.\% vak.}$$

Koncentrace vakancí při bodu tání platiny je tedy 0,1 at.%, což souhlasí se závěry Lazarevovými a Ovčarenkovými [14, 15], Bradshawovými a Pearsonovými [5] a Ascoliho [1].

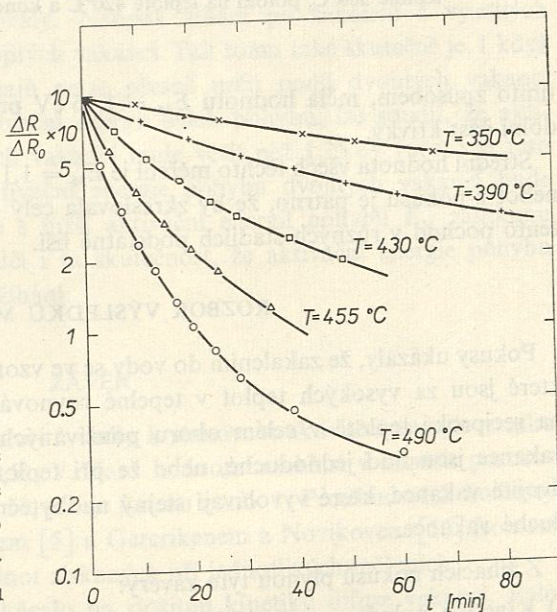
b) Žihání

Žihání bylo prováděno zahříváním platinových drátků procházejícím elektrickým proudem a teplota byla určována z poměru elektrických odporů R_T/R_0 . Bylo žiháno po zakalení z nejvyšších teplot na vzduchu a do vody a po zakalení z teploty 1400°C do vody.

Typické křivky žihání po kalení z 1630°C do vody ukazuje obr. 4. Z jejich tvaru lze vidět, že žihání neprobíhá exponenciálně, zejména při vyšších teplotách. Z průběhu těchto křivek byla podle vztahu (5) stanovena aktivační energie pohybu vakancí $E_M = 0,97$ eV. Žihání po zakalení ze 1400°C má exponenciální průběh i při teplotě žihání 490°C, jak je vidět z obr. 5. Aktivační energie pohybu vakancí, určená z těchto křivek, je $E_M = 1,24$ eV. Byla měřena i aktivační energie pohybu vakancí vzniklých po zakalení z 1630°C na vzduchu. Dostali jsme pro ni hodnotu $E_M = 1,10$ eV.

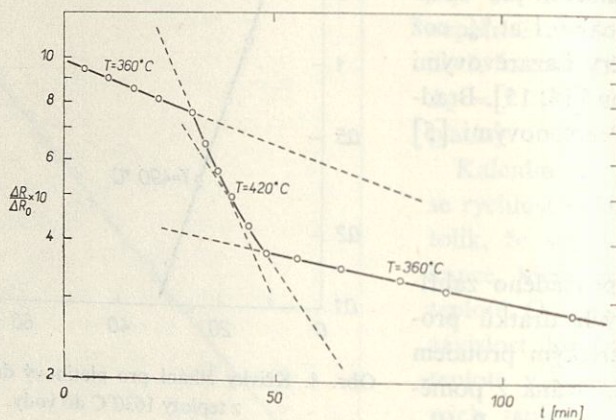


Obr. 4. Křivky žihání pro platinový drátek zakalený z teploty 1630°C do vody.



Obr. 5. Křivky žihání pro platinový drátek zakalený z teploty 1400°C do vody.

Křivky žíhání se opět řídily exponenciálním zákonem. Měřili jsme také aktivační energii pohybu vakancí v různém stadiu žíhání vzorku (obr. 6). Vzorek byl zakalen z teploty 1630°C, žíhán na teplotě 360°C, pak byla teplota žíhání zvýšena na 420°C a opět snížena na 360°C. Při výpočtu aktivační energie pohybu vakancí E_M podle vztahu (4) jsme za směrnici střední části křivky vzali vždy tečnu ke křivce v bodě, v kterém nastala změna teploty žíhání. Aktivační energie pohybu vakancí, vypočtená



Obr. 6. Vliv teploty žíhání na jeho rychlost. (Platinový vzorek byl zakalen z 1630°C, žíhán na teplotě 360°C, potom na teplotě 420°C a konečně opět na teplotě 360°C).

tímto způsobem, měla hodnotu $E_M = 1,15$ eV pro horní část a $E_M = 1,25$ eV pro dolní část křivky.

Střední hodnota všech těchto měření je $E_M = 1,14$ eV. Nelze ji ovšem brát v úvahu, neboť z pokusů je patrné, že by zkreslovala celý obraz pochodu žíhání, protože se tento pochod v různých stadiích podstatně liší.

ROZBOR VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ

Pokusy ukázaly, že zakalením do vody se ve vzorku zadrží téměř všechny vakance, které jsou za vysokých teplot v tepelné rovnováze. Z lineární závislosti $\log(\Delta Q)$ na reciproké teplotě v celém oboru používaných teplot lze soudit, že „zamrzlé“ vakance jsou buď jednoduché, nebo že při teplotách blízkých bodu tání vznikají dvojité vakance, které vyvolávají stejný nadbytečný měrný odpor jako dvě jednoduché vakance.

Z žíhacích pokusů plynou tyto závěry:

- Kinetika pohybu „zamrzlých“ vakancí není jednoduchá. Po rychlém ochlazení z vyšších teplot nastávají odchylky od exponenciálního zákona. Neexponenciální průběh křivek žíhání roste se zvyšováním teploty žíhání.

b) Aktivační energie pohybu vakancí je nižší po kalení z vyšších teplot než z teplot nižších.

c) Aktivační energie pohybu „zamrzlých“ vakancí roste během žhání.

Zjištěné skutečnosti svědčí o tom, že spojování jednoduchých vakancí ve dvojité, popř. ve shluky vakancí, nastává buď při kalení, nebo na počátku žhání roztoku přesyceného vakancemi. V průběhu žhání zaniknou nejrychleji vakance s nižší aktivační energií pohybu. Mělo by tedy žhání po zakalení z nízkých teplot odrážet povahu jednoduchých vakancí, neboť v tomto případě není přesycení vakancemi

Tabulka 1. Aktivační energie vzniku a pohybu vakancí a aktivační energie samodifuse platiny

Autor	Metoda měření	E_F [eV]	E_M [eV]	E_D [eV]
LAZAREV et al. [14]	el. odpor	1,17	1,09	2,26
BRADSHAW et al. [5]	el. odpor	1,4	1,1	2,5
ASCOLI et al. [1]	el. odpor	1,23	1,41	2,65
BACCHELLA et al. [4]	el. odpor	1,20	1,48	2,68
tato práce	el. odpor	1,20	1,25	2,45
GERCRIKEN et al. [10]	termoel. síly	1,42	1,31	2,73
KIDSON et al. [13]	radioisotopy	—	—	2,96

tak velké, aby se vakance shlukovaly. Naopak žhání po zakalení z vysokých teplot by mělo odrážet povahu dvojitých vakancí. Tak tomu také skutečně je. I když ze získaných experimentálních údajů nelze přesně určit podíl dvojitých vakancí na difusi vakancí a vypočítat aktivační energii jejich pohybu, lze soudit, že aktivační energie pohybu jednoduchých vakancí bude větší než 1,25 eV (proto je tato hodnota uvedena v tab. 1) a aktivační energie pohybu dvojitých vakancí bude kolem 1,0 eV. Že dvojité vakance s nižší aktivační energií pohybu E_M zaniknou dříve než jednoduché, o tom svědčí i ta skutečnost, že aktivační energie pohybu vakancí vzrůstá s rostoucí dobou žhání.

ZÁVĚR

Pokusy s kalením platinových vzorků vedly k stanovení aktivační energie vzniku vakancí v platině $E_F = (1,20 \pm 0,5)$ eV. Tato hodnota souhlasí v mezích pozorovacích chyb s výsledky jiných autorů, jak je patrné z tab. 1. Poněkud větší hodnoty naměřené Bradshawem a Pearsonem [5] a Gercrikenem a Novikovem [10] jsou asi důsledkem značného rozptylu hodnot získaných při jednotlivých měřeních.

Žhání platinových drátků poukázalo na složitou kinetiku difuze vakancí. Bylo zjištěno, že „zamrzlé“ vakance nejsou jen jednoduché neboť po kalení z nejvyšších teplot hrají v žhacím procesu důležitou úlohu i dvojité vakance, popř. složitější

seskupení. Závěry, ke kterým jsme dospěli, souhlasí s výsledky G. L. Bacchelly et al. [4], odvozenými pro čistou platinou. I když platina, které jsme k měření použili, byla značně znečištěna, je u ní kinetika žíhání vakancí po zakalení obdobná jako u materiálu čistého. Energie vazby vakancí a atomů nečistoty se zřejmě uplatňuje mnohem méně, než odpovídá předpovědi Damaskové a Dienesové [8]. Toto zjištění souhlasí též s výsledkem Bauerlovým a Koehlerovým [2] u zlata; oba naměřili u znečištěného materiálu stejnou aktivační energii pohybu vakancí jako u čistého a pokles odporu při žíhání v znečištěném zlatě zjistili dokonce rychlejší než v látce čisté.

Studium procesu kalení a žíhání má velký význam pro identifikaci a klasifikaci poruch v krystalech, které významně ovlivňují mechanické i elektrické vlastnosti látek. Stanovení aktivačních energií vzniku a pohybu poruch je východiskem pro sledování druhu a mechanismu difuze.

Závěrem děkujeme dr. K. Míškovi, CSc., za podnětnou diskusi i za pečlivé prohlédnutí rukopisu této práce.

Došlo 1. 12. 1961

Literatura

- [1] ASCOLI A., ASDENTE M., GERMAGNOLI E., MANARA A.: *Phys. Chem. Solids* 6 (1958), 59.
- [2] BAUERLE J. E., KOEHLER J. S.: *Phys. Rev.* 107 (1957), 1493.
- [3] BAUERLE J. E., KLABUNDE C. E., KOEHLER J. S.: *Phys. Rev.* 102 (1956), 1182.
- [4] BACCHELLA G. L., GERMAGNOLI E., GRANATA S.: *J. Appl. Phys.* 30 (1959), 748.
- [5] BRADSHAW F. J., PEARSON S.: *Phil. Mag.* 2 (1956), 812.
- [6] BRADSHAW F. J., PEARSON S.: *Phil. Mag.* 2 (1957), 379.
- [7] ČÍŽEK A.: *Spisy přír. fak. MU č. 334*, Brno 1952.
- [8] DAMASK A. C., DIENES G. J.: *Phys. Rev.* 120 (1960), 99.
- [9] DOYANA M., KOEHLER J. S.: *Phys. Rev.* 119 (1960), 939.
- [10] GERCIKEN S. D., NOVIKOV N. N.: *Fizika metallov i metalloved.* 9 (1960), 224.
- [11] KAUFFMAN J. W., KOEHLER J. S.: *Phys. Rev.* 88 (1952), 149.
- [12] KAUFFMAN J. W., KOEHLER J. S.: *Phys. Rev.* 97 (1955), 555.
- [13] KIDSON G. V., ROSS R.: *Proc. Int. Conf. Radioisotopes in Sci. Res.*, Paris 1957.
- [14] LAZAREV B. G., OVČARENKO O. N.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 100 (1955), 875.
- [15] LAZAREV B. G., OVČARENKO O. N.: *ŽETF* 36 (1959), 60.
- [16] QUÉRÉ Y.: *C. R. (Paris)* 251 (1960), 367.