

УДК 532.61 : 621.039.3

## ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ДИФФУЗИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

*А. Н. Мурин, И. В. Мурин, В. И. Портнягин*

Рассмотрены теория изотопного эффекта и его применение для изучения миграционных процессов в металлах, ионных кристаллах, окислах и в ряде других твердых тел. Дано краткое описание методики измерения изотопного эффекта.

Библиография — 96 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1963
II. О теории изотопного эффекта	1967
III. Самодиффузия в чистых металлах	1971
IV. Изотопные эффекты при гетеродиффузии в металлах	1975
V. Диффузия в щелочногалогенидных кристаллах и галогенидах серебра	1976
VI. Диффузия в окислах переходных металлов	1981
VII. Другие применения изотопного эффекта диффузии	1984
VIII. Методика измерения изотопного эффекта диффузии	1985

## I. ВВЕДЕНИЕ

История изучения диффузионных процессов в твердом теле насчитывает не одно десятилетие — полученные результаты изложены в тысячах оригинальных работ, в прекрасных монографиях и обзорах <sup>1-4</sup>. В то же время следует согласиться с мнением одного из авторов очерков по диффузии в кристаллах галогенидов щелочных металлов <sup>1</sup>: «Можно показать, что несмотря на обширные и тщательно выполненные работы у нас нет детального понимания диффузионных процессов даже в таких прекрасно изученных материалах, как NaCl». Развитие теоретических моделей и экспериментальных методов исследования, необходимо для дальнейшего углубления представлений о природе миграционных процессов в твердых телах.

Миграция структурных единиц в процессе переноса (будь то диффузия, ионная проводимость, термическая диффузия и т. п.) осуществляется серией прыжков из одного состояния равновесия в другое. Модели, предложенные для описания подобных элементарных актов диффузии, многообразны, однако в основном они сводятся к перемещению двух типов дефектов — вакансий (свободных, незанятых узлов кристаллической решетки) и межузельных атомов или ионов, а также их комбинаций (дивакансий, межузельных конфигураций, краудинов и т. п.).

В дальнейшем мы ограничимся (за исключением случая электрической проводимости) рассмотрением прямых методов определения коэффициентов диффузии, основанных на перераспределении тех или других диффундирующих «примесных» атомов в твердом теле. Естественно, что при этом под примесными атомами можно, в частном случае, понимать «меченые» атомы, т. е. изотопные индикаторы (например <sup>22</sup>Na или <sup>24</sup>Na), химически почти неотличимые от собственных атомов или атомов матрицы (<sup>23</sup>Na). В некоторых случаях (применение ядерных изомеров) химическое и массовое тождество атома индикатора и атома матрицы

следует считать полным. Макроскопический смысл коэффициента диффузии  $D$  определяется из общеизвестных законов Фика, а микроскопический (для простейшего случая изотропной среды) — из соотношения Эйнштейна:  $D = \langle R^2 \rangle / 6t$ , где  $\langle R^2 \rangle$  — среднеквадратичное смещение за время  $t$ . Рассматривая перемещение диффундирующего атома в простой кубической решетке, можно написать

$$\langle R^2 \rangle = \omega a^2 t + \left\langle 2 \sum_{i,k} (a_i a_k) \right\rangle, \quad (1)$$

где  $a_i$  — элементарное смещение,  $(a_i a_k)$  — скалярное произведение векторов,  $a = |a_i|$ ,  $\omega$  — частота «прыжков» диффундирующего атома в единицу времени.

В случае диффузии «меченого» атома последний проделывает путь, в котором каждый последующий скачок коррелирован с предыдущим и только часть скачков приводит к случайной диффузии. Легко понять, например, что при вакансионном механизме вероятность диффузионного скачка в том или ином направлении зависит от направления предыдущего скачка, так как всякий скачок диффундирующего «меченого» атома оставляет по соседству вакансию, увеличивая тем самым вероятность скачка в обратном направлении. Ясно, что, если атом совершает сначала скачок «вперед», а затем коррелированный скачок «назад» — в свое первоначальное положение, то эти скачки взаимно компенсируют друг друга. Таким образом, входящий в правую часть равенства (1) член  $2 \sum_{i,k} (a_i a_k)$ , равный нулю в случае хаотического движения, в общем случае отличен от нуля.

Введем понятие коэффициента корреляции  $f$ , который равен доле скачков, вносящих эффективный вклад в хаотическую диффузию:  $\omega_{эфф} = f\omega$ . Тогда вместо (1) можно написать:

$$D_T = \omega_{эфф} a^2 t = f \omega a^2 t. \quad (2)$$

Корреляционный множитель  $f$  входит также в эквивалентное (2) выражение

$$D_T = D_{реальн} = f D_{случ},$$

где  $D_{случ}$  — коэффициент диффузии атома в предположении полной хаотичности (пространственной независимости) последовательных диффузионных скачков. Во избежание недоразумений в дальнейшем мы будем подразумевать под коэффициентом самодиффузии «реальный» коэффициент диффузии изотопных «меченых» атомов или ионов —  $D_T$ . В большинстве случаев эта величина в первом приближении не зависит от различия масс атомов индикатора (например,  $^{23}\text{Na}$  или  $^{24}\text{Na}$ ) и матрицы ( $^{23}\text{Na}$ ), хотя в дальнейшем мы как раз и будем говорить об изотопных эффектах диффузии.

Для самодиффузии в кубических кристаллах фактор корреляции в этом приближении по сути дела чисто геометрический коэффициент, зависящий только от механизма диффузии и кристаллической структуры матрицы. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты расчета факторов корреляции для самодиффузии в гранецентрированной кубической решетке (ГЦК).

Ясно, что экспериментальное определение численного значения фактора корреляции может по меньшей мере помочь установлению элементарного механизма процесса диффузии. Для изотропной самодиффузии частиц, имеющих одну частоту прыжка  $\omega$ , коэффициент диффузии имеет

вид:  $D = A\omega f$ , где  $A$  включает в себя геометрические и другие факторы, не зависящие от частоты скачков.

Сравним теперь коэффициенты диффузии для атомов двух изотопов, имеющих массы  $m_\alpha$  и  $m_\beta$ . Их соотношение запишется в виде:

$$D_\alpha/D_\beta = f_\alpha \omega_\alpha / f_\beta \omega_\beta. \quad (3)$$

Различие изотопных масс приводит к разным частотам скачков  $\omega_\alpha$  и  $\omega_\beta$  и тем самым к различным факторам корреляции  $f_\alpha$  и  $f_\beta$ , зависящим от  $\omega_\alpha$  и  $\omega_\beta$ . Это верно как для самодиффузии, так и для диффузии примеси, поскольку при самодиффузии «меченый» атом (вследствие различия масс) является примесным по отношению к атомам решетки, в которой происходит диффузия. Поэтому  $f_\alpha$  и  $f_\beta$  являются в действительности коэффициентами корреляции для примесных атомов. О факторе корреляции «истинной» самодиффузии  $f = f_0$  (см. табл. 1), строго говоря, можно говорить лишь в идеальном случае при равенстве частот скачка диффундирующего атома и атома матрицы. Приближенное равенство  $f_\alpha \simeq f_\beta \simeq f_0$  в большинстве случаев выполняется удовлетворительно.

Для обычно рассматриваемых систем фактор корреляции примеси имеет вид:  $f = (u/\omega + u)$ , где  $u$  представляет собой частоту скачков только атомов матрицы. Предполагая, что это выражение верно для любого «меченого» атома, т. е. что  $u$  не зависит от массы «меченого» атома,  $f_\alpha$  и  $f_\beta$  можно выразить в виде:

$$f_\alpha = u/(\omega_\alpha + u); f_\beta = u/(\omega_\beta + u). \quad (4)$$

Исключая  $u$  и один из факторов корреляции, из (3) и (4) получаем для относительной разности  $D_\alpha$  и  $D_\beta$ :

$$\Delta D/D_\beta = f_\alpha \Delta\omega/\omega_\beta, \quad (5)$$

где  $\Delta D = D_\alpha - D_\beta$ ;  $\Delta\omega = \omega_\alpha - \omega_\beta$ .

Поскольку абсолютную величину частоты прыжка в диффузионном эксперименте определить нельзя, для практического использования выражений типа (5) отношение  $\Delta\omega/\omega$  следует представить как функцию изотопных масс  $m_\alpha$  и  $m_\beta$ . Рассматривая процесс диффузионного скачка как движение атома через потенциальный барьер, можно написать:

$$\omega = \nu \exp(-Q/kT),$$

где  $Q$  — энергия (энтальпия) активации скачка,  $\nu$  — средняя колебательная частота мигрирующего атома.

Поскольку  $Q$  есть высота потенциального барьера, то эта величина должна быть одинаковой для химически идентичных изотопов. Атомные колебательные частоты изменяются с массой по закону  $\nu \propto m^{-1/2}$ . Тогда:

$$\Delta\omega/\omega_\beta = [(m_\alpha/m_\beta)^{-1/2} - 1]. \quad (6)$$

Объединяя (5) и (6), получаем для изотопного эффекта диффузии:

$$E_\beta^\alpha = \frac{\Delta D/D_\beta}{(m_\beta/m_\alpha)^{1/2} - 1} = f_\alpha \simeq f_0. \quad (7)$$

ТАБЛИЦА 1

Расчетные значения факторов корреляции для самодиффузии по различным механизмам в ГЦК-решетке

Механизмы диффузии	$f_0$
По вакансиям	0,781
По дивакансиям	0,475
Междоузельный	1,000
Эстафетный:	
коллинеарные прыжки	0,667
неколлинеарные прыжки	0,969

Выражения типа (6), (7) были выведены при условии, что в процессе скачка принимает участие только мигрирующий атом, а изменение состояния решетки во внимание не принималось. Очевидно, что учет участия соседей диффундирующего атома в акте миграции приведет к изменению зависимости (6), снижая величину изотопного эффекта. При введении поправочного коэффициента

$$\Delta K = \Delta\omega/\omega_\beta \left[ \left( \frac{m_\beta}{m_\alpha} \right)^{1/2} - 1 \right]^{-1}$$

(7) переходит в

$$E_\beta^\alpha = \frac{\Delta D/D_\beta}{(m_\beta/m_\alpha)^{1/2} - 1} \simeq f_0 \Delta K. \quad (8)$$

Выражение изотопного эффекта диффузии в виде (8) впервые было предложено Мулленом<sup>4</sup>. На основе классической теории скоростей реакций  $\Delta K$  можно интерпретировать как долю кинетической энергии в седловой точке, ассоциированной с движением в направлении скачка, которая приходится на диффундирующий атом. Таким образом, значения  $\Delta K$  меняются в пределах от нуля до единицы. Из равенства (8) следует, что измерение изотопного эффекта  $E_\beta^\alpha$  позволяет определить численные значения произведения  $f\Delta K$ , и, следовательно, для установления величины  $f$  (и тем самым механизм диффузии) необходимо привлечь дополнительные данные и соображения. Прежде всего остановимся на возможностях измерения и интерпретации физико-химического значения таких величин, как коэффициент электропроводности  $\sigma$  (в случае ионных проводников) и активационные объемы процессов диффузии или ионной проводимости.

Известно соотношение Эйнштейна — Нернста между подвижностью  $\mu$  и коэффициентом диффузии  $D$  заряженной частицы:

$$\mu/D = q/kT \quad (9)$$

здесь  $q$  — заряд частицы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Коэффициент электропроводности (обусловленный миграцией заряженных частиц в электрическом поле) равен  $\sigma = \mu q N$ , где  $N$  — число токнесущих частиц в единице объема. Рассмотрим для простоты случай униполярной ионной электропроводности. Тогда

$$D/\sigma = kT/q^2 N. \quad (10)$$

В равенствах (9) и (10)  $D$  есть не что иное, как коэффициент «случайной» или «хаотичной» диффузии, а реальный коэффициент диффузии, измеряемый в опытах с радиоактивными индикаторами, —  $D_T$  связан с  $\sigma$  обобщенным соотношением:  $D_T/\sigma = (kT/q^2 N) f$ .

Сравнительное измерение реальных коэффициентов самодиффузии  $D_T$  и коэффициентов ионной электропроводности  $\sigma$  позволяет в некоторых случаях определить величину  $f$ . Для установления механизма диффузии важным является также измерение так называемых активационных объемов. Коэффициент диффузии  $D_T$  в достаточно общем случае может быть представлен в виде<sup>2</sup>:

$$D_T = \gamma a^2 f \nu \exp(-\Delta g/kT) = \gamma a^2 f \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right),$$

где  $\gamma$  зависит от геометрии кристаллической решетки,  $\nu$  — частота;  $\Delta g$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta H$  — изменения термодинамического потенциала, энтропии и энтальпии при диффузионном скачке. Следуя обычному термодинамиче-

скому равенству  $(\partial g/\partial p)_T = V$  (здесь  $p$  — давление, а  $V$  — объем), можно в хорошем приближении написать:

$$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial p}\right)_T \simeq \left(\frac{\partial \Delta g}{\partial p}\right)_T = \Delta V,$$

где  $\Delta V$  носит название активационного объема. Как следует из соотношения Эйнштейна — Нернста, определение активационного объема в случае ионных солей возможно также из данных по электропроводности. Возможно представление величины  $\Delta g$  (а также  $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) как суммы свободной энергии (энтальпии, энтропии) образования дефекта решетки, необходимого для диффузии, —  $\Delta g_f$ ,  $\Delta H_f$ ,  $\Delta S_f$  и соответствующей величины для самого процесса миграции —  $\Delta g_m$ ,  $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$ . Точно так же  $\Delta V$  можно разбить на слагаемые  $\Delta V_f$  (активационный объем образования) и  $\Delta V_m$  (активационный объем миграции).

Существуют теоретические модели влияния высокого давления на процессы миграции в твердых телах, допускающие некоторые оценки. Так, например, в случае самодиффузии в металлах величина  $\Delta V^{10}$  для диффузии по одиночным вакансиям составляет  $\sim 1/2 - 3/4$  атомного объема, а  $\Delta V^{20}$  для дивакансионного механизма несколько меньше  $2\Delta V^{10}$ ; для межузловой диффузии соответствующие величины относительно малы.<sup>2</sup>

Существует целый ряд других физико-химических параметров, измерение которых существенно для определения природы точечных дефектов в твердых телах и тем самым для идентификации механизма диффузии. Полезным оказывается, например, изучение аномального термического расширения, аномалий теплоемкости, прецизионные определения плотности и параметров кристаллической решетки, релаксационные методы, изучение оптических свойств и т. д. При обсуждении данных изотопных опытов мы в некоторых случаях будем привлекать соответствующие результаты, полученные иными методами.

## II. О ТЕОРИИ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА

Проблема диффузии в твердых телах вообще, и элементы теории изотопных эффектов диффузии, в частности, рассмотрены в многочисленных теоретических работах, как с точки зрения теории абсолютных скоростей реакций Эйринга, так и в динамических вариантах теории в гармоническом и ангармоническом приближениях. Общая теория кинетического изотопного эффекта Эйринга и Бюгельзэйзена показывает, что изотопный эффект имеет максимальное значение, когда изотопные атомы весьма непрочны связаны в активированные комплексы.

Зинер<sup>5</sup> и другие, развивая теорию скоростей реакций Эйринга, представляли процесс диффузии как движение атома через потенциальный барьер. Ими показано, что средняя частота скачков атома связана с его массой соотношением  $\omega \propto m^{-1/2}$ . В этой модели элементарный акт диффузии выполняется единственной частицей, непосредственно совершающей скачок; участие кристаллической решетки не рассматривается. Другие допущения модели: 1) полагают, что на вершине потенциального барьера существует активированное состояние, время жизни которого достаточно велико, чтобы определить его термодинамические свойства; 2) необратимость диффузии вводится через некий необъясненный механизм, в результате которого атом, пересекающий потенциальный барьер, теряет большую часть своей энергии до того, как он смог бы пересечь в обратном направлении.

Пригожин и Бак<sup>6</sup> предложили теорию, в которой необратимость диффузии следует из негармонических взаимодействий нормальных мод

матрицы и движущейся частицы. Их модель не учитывает участия атомов решетки в активированном комплексе седловой конфигурации; из нее также следует, что коэффициент диффузии обратно пропорционален квадрату массы мигрирующей частицы.

Участие в активированном комплексе ближайших соседей диффундирующего атома заставляет считать, что частота скачков в вакансию пропорциональна  $(m^*)^{-1/2}$ , где  $m^*$  — эффективная масса, величина которой определяется наибольшей и наименьшей массами всей конфигурации. Райс и сотр.<sup>7</sup> учитывали участие решетки в седловой конфигурации и использовали динамическую модель, не содержащую допущений классической теории. Согласно данной модели, скачок диффундирующего атома является следствием флуктуаций его энергии и момента количества движения, происходящих в результате тепловых колебаний. Для оценки величины этих флуктуаций вводится понятие координаты реакции, которая учитывает смещение как мигрирующих, так и барьерных атомов. Указанную величину можно рассматривать как меру степени, в которой термическое смещение превзошло силу сопротивления соседних атомов, препятствующих проходу мигрирующей частицы. Предполагается, что скачок происходит всякий раз, когда координата реакции превосходит некую критическую величину. Таким образом, основным допущением динамической теории является предположение о том, что для выполнения скачка необходим определенный тип флуктуации координаты реакции, определяемый геометрией решетки. Однако количественной оценке энергии этой флуктуации пока не поддается. Динамическая теория диффузии разрабатывалась и другими авторами<sup>8-12</sup>.

Рассмотрение изотопного эффекта диффузии в рамках динамической теории приводит к результатам, аналогичным полученным на основе классической модели. Таким образом, для практической интерпретации можно использовать обе теории. Классическая модель предпочтительнее вследствие ее простоты и предоставляемой ею возможности расчета термодинамических характеристик диффузионного прыжка. Дальнейшее рассмотрение изотопного эффекта проводится ниже в рамках этой теории.

Проблема, которая до сих пор еще не полностью решена, связана с рассеянием энергии активированного атома после того, как он прошел седловую точку. Если энергия рассеивается недостаточно быстро, то атом может сохранить энергию, достаточную для обратного скачка. Ясно, что проблема диффузии связана с той или иной интерпретацией изотопного эффекта, т. е. с физическим смыслом величины  $\Delta K$ , входящей в уравнение (8).

Частота скачков атома, находящегося в так называемой седловой конфигурации (на вершине потенциального барьера), должна определяться выражением, в которое входят частоты нормальных мод решетки для исходной конфигурации ( $\nu_i$ ) и для активированного комплекса ( $\nu_i'$ ). Леклер<sup>13</sup> показал, что одна из нормальных мод, соответствующих седловой конфигурации (с частотой  $\nu_1'$ ), является нестабильной и приводит к разрушению указанной конфигурации и завершению акта перескока. Изменение массы мигрирующего атома приводит к изменению частоты только этой нестабильной моды. Рассмотрение процесса скачка как движения атома, находящегося в седловой точке, через потенциальный барьер, показывает в соответствии с изложенным ранее, что  $\Delta K$  есть доля общей кинетической энергии всей системы, находящейся в седловой точке, которая приходится только на мигрирующий атом. Таким образом, величина  $\Delta K$  дает информацию об энергетике единичного акта диффузии, которую невозможно получить иным способом.

Выражения (7), (8) применимы лишь к механизмам, в которых акт миграции выполняется только одной частицей (вакансионный, прямой междоузельный механизм и т. п.). Если же элементарное смещение предполагает одновременное движение  $n$  атомов (как в непрямом междоузельном или кольцевом механизмах), то (7), (8) принимают вид<sup>2</sup>:

$$E_{\beta}^{\alpha} = \frac{\Delta D}{D_{\beta}} \left[ \left( \frac{m_{\beta} + (n-1)m_0}{m_{\alpha} + (n-1)m_0} \right)^{1/2} - 1 \right]^{-1} = f_{\alpha} \Delta K, \quad (11)$$

где  $m_0$  — средняя масса атомов матрицы.

Поскольку  $\Delta K$  учитывает участие атомов решетки в элементарном акте диффузии, интересно найти связь этой величины с релаксацией атомов, соседних с дефектом. Впервые подобная корреляция была прослежена Барром и Манди<sup>14</sup>, которые, выражая активационный объем диффузии  $\Delta V$  в единицах атомного объема, обнаружили весьма близкие значения  $\Delta K$  и  $\Delta V/V$ . Леклер<sup>13</sup>, рассматривая связь между кинетической энергией атома, находящегося в седловой точке и колеблющегося с частотой  $\nu_1'$ , и расстоянием, на которое он перемещается при завершении прыжка, получил выражение для  $\Delta K$ :

$$\Delta K = \left[ 1 + \frac{n}{3} |1 - \Delta V_f| \right]^{-1}, \quad (12)$$

где  $n$  — число релаксированных атомов, участвующих в седловой конфигурации. Для самодиффузии атомов Na в металлическом натрии  $\Delta K = 0,50$ <sup>15</sup>,  $\Delta V_f = 0,52$ <sup>16</sup>. Тогда из (12) получается  $n = 6$ , что соответствует числу соседей мигрирующего атома в объемно-центрированном кубическом (ОЦК) кристалле. К подобному совпадению следует, однако, относиться с известной осторожностью; по всей вероятности, релаксирует больше чем шесть атомов, и их вклад в  $\Delta K$  неравноценен. При самодиффузии в металлическом серебре  $\Delta K = 0,86$ <sup>17</sup>, а  $\Delta V_f = 0,70$ . В этом случае  $n = 1,6$ , что неудивительно, так как в более плотно упакованной ГЦК-структуре число релаксированных атомов должно быть меньше, чем в ОЦК-решетке.

Интересно проверить, является ли  $n$  постоянным числом, характеризующим данный тип кристаллической структуры. Если это так, то выражение (12) можно было бы использовать для оценки  $\Delta K$  при интерпретации данных по изучению изотопного эффекта примесной диффузии. В большинстве случаев обычно принимают  $\Delta K_c$  самодиффузии равным  $\Delta K_{\text{прим}}$  (примесной диффузии). В пользу этого можно привести экспериментальный факт — малое различие активационных объемов диффузии примеси и самодиффузии ( $\Delta V_{\text{In/Ag}}$  отличается от  $\Delta V_{\text{Ag/Ag}}$  на 5%, а  $\Delta V_{\text{Sb/Ag}}$  от  $\Delta V_{\text{Ag/Ag}}$  — на 10%)<sup>2</sup>. Это подтверждается и теоретическими расчетами для структур, в которых  $\Delta K_c$  не слишком отличается от 1. Для ГЦК-решеток, где  $\Delta K_c = 0,9$ <sup>17</sup>, примеси замещения должны иметь  $\Delta K$ , отличающийся от  $\Delta K_c$  не более, чем на 8%<sup>9-11</sup>. Это, однако, не выполняется для кристаллов, у которых  $\Delta K_c \ll 1$ .

Для ряда кристаллических структур  $\Delta K$  был рассчитан теоретически. Браун и сотр.<sup>18</sup> нашли для NaCl  $\Delta K = 0,998$ , что в пределах ошибки опыта прекрасно согласуется с результатами эксперимента<sup>19</sup>:  $\Delta K = 0,93 \pm 0,09$ . Эти же авторы рассчитали  $\Delta K$  для меди<sup>20</sup>. Сравнительные значения  $\Delta V$  и  $\Delta K$  представлены в табл. 2.

Используя динамическую теорию диффузии, Ашар<sup>12</sup> рассчитал  $\Delta K$  для нескольких ГЦК- и ОЦК-металлов; результаты расчетов находятся в согласии с экспериментальными данными.

ТАБЛИЦА 2

Расчетные и экспериментальные значения  $^2\Delta K$  и  $\Delta V/V$ 

Матрица	Изотопная пара	$\Delta K_{\text{расч}}$	$\Delta K_{\text{эксп}}$	$\Delta V/V$
Ag	$^{105}, ^{111}\text{Ag}$	$0,80^{12}$	$0,86 \pm 0,05^{17}$	$0,90^{34}$
$\gamma\text{-Fe}$	$^{55}, ^{59}\text{Fe}$	—	$0,74 \pm 0,08^{29}$	$0,77^{35}$
Cu	$^{64}, ^{67}\text{Cu}$	$0,82^{12}$	$0,87 \pm 0,02^{30}$	$0,90^{36}$
			$0,92^{20}$	
Na *	$^{22}, ^{24}\text{Na}$	$0,54^{12}$	$0,50 \pm 0,05^{15}$	$0,52^{16}$
$\alpha\text{-Fe}^*$	$^{52}, ^{59}\text{Fe}$	$0,51^{12}$	$0,56 \pm 0,05^{31}$	—
Zn **	$^{65}, ^{69}\text{Zn}$	—	$0,93 \pm 0,08^{32}$	$0,43^{37}$
NaCl	$^{22}, ^{24}\text{Na}$	$0,99^{18}$	$0,93 \pm 0,09^{19}$	$1,20^{38}$
AgBr	$^{105}, ^{111}\text{Ag}$	—	$0,66 \pm 0,02^{33}$	$0,69^{33}$

\* — ОЦК-структура, \*\* гексагональная плотно упакованная, в остальных случаях — ГЦК.

Выражение (8) получено в результате классических статистико-механических расчетов, без учета квантовых эффектов. Эксперимент показывает, что (8) хорошо описывает изотопный эффект диффузии для большинства исследованных систем. Исключением является диффузия изотопов водорода. В этом случае (8) приводит к чрезвычайно малым значениям  $E$ . В работах <sup>13</sup> и <sup>21, 22</sup> показано, что при диффузии столь легких изотопов следует учитывать квантовые эффекты. Вклад квантовых поправок в величины изотопного эффекта диффузии водорода рассматривался для Pt <sup>23</sup> и Nb <sup>24</sup>. При исследовании диффузии водорода, дейтерия и трития в Ni и Cu <sup>25</sup> показано, что наряду с квантовыми поправками следует учитывать и ангармоничность колебаний решетки.

В ряде работ по изотопному эффекту самодиффузии обнаружена температурная зависимость экспериментально измеренной величины  $E$  (например, при самодиффузии  $^{105}, ^{110}\text{Ag}$  в металлическое серебро <sup>17</sup> и при самодиффузии  $^{22}, ^{24}\text{Na}$  в NaCl <sup>26</sup>). Поскольку  $E = f\Delta K$ , то причиной изменения изотопного эффекта с температурой может быть температурная зависимость либо одной из этих величин  $f$  или  $\Delta K$ , либо обеих вместе. Фактор корреляции самодиффузии — чисто геометрический параметр и зависит лишь от типа решетки и от механизма диффузии; с другой стороны, как было теоретически показано на примере Ag и Al <sup>12</sup>, значение  $\Delta K$  также с температурой не изменяется. Объяснением подобного влияния температуры на величину изотопного эффекта является предположение об одновременной диффузии по нескольким механизмам. Изменение вклада каждого механизма в общий процесс диффузии может привести к наблюдаемой температурной зависимости  $E$ .

Баккер <sup>27</sup> предложил выражение для величины изотопного эффекта при наличии двух одновременно действующих механизмов (вакансионного и дивакансионного) в ГЦК-решетке:

$$E = \frac{D_1}{D_1 + D_2} f_1 \Delta K_1 + \frac{D_2}{D_1 + D_2} f_2 \Delta K_2; \quad (13)$$

здесь  $D_i$ ,  $f_i$ ,  $\Delta K_i$  — коэффициенты диффузии и изотопные эффекты для каждого из этих двух механизмов. В наиболее общем виде выражение для изотопного эффекта диффузии в случае систем, в которых диффузия протекает по нескольким механизмам, запишется:

$$\frac{\Delta D}{D_\beta} = \sum p_i \Delta K_i f_i \delta m_i. \quad (14)$$



Здесь  $p_i$  — доля диффузии по данному механизму,  $\delta_{m_i}$  — массовый член (для вакансионного и прямого межузлового механизмов  $\delta_{m_i} = [(m_b/m_a)^{1/2} - 1]$  <sup>27</sup>. Выражения (13), (14) используют для оценки вклада отдельных механизмов в общий процесс диффузии.

Обратимся теперь к границам применимости выражений типа (8), (11), (14). При выводе и практическом использовании этих и подобных им соотношений сделан ряд допущений:

а)  $\Delta f/f_0$  мало по сравнению с 1, т. е.  $f_a = f_b = f_0$ ;

б) в выражении (2) изменение массы влияет лишь на  $\omega$ , тогда как  $u$  остается постоянным;

в) количество меченых атомов, вводимых в кристалл в результате диффузии, чрезвычайно мало по сравнению с числом атомов матрицы, так что вероятность того, что два примесные атома являются ближайшими соседями, бесконечно мала.

Леклер<sup>13</sup> показал, что все принятые допущения слабо влияют на измеряемую величину изотопного эффекта диффузии, так как величина необходимых поправок не превышают 2% и находится за пределами чувствительности эксперимента, дающего результат с точностью 5—10%.

### III. САМОДИФфуЗИЯ В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ

#### 1. Гранецентрированные кубические металлы

К настоящему времени проведены исследования изотопных эффектов диффузии для большого числа металлов с гранецентрированной кубической решеткой. Большинство авторов делает заключение, что в ГЦК-металлах самодиффузия идет преимущественно по моновакансионному механизму. Вблизи температуры плавления наблюдается также вклад дивакансионного механизма.

Самодиффузия в меди изучалась неоднократно <sup>30, 36</sup>. Нами обсуждаются в основном данные Ротмана и Петерсона <sup>30</sup>, полученные при исследовании температурной зависимости изотопных эффектов. В высокотемпературной области (698—1061°С) диффузия описывается следующими параметрами:  $D_0 = 0,78 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $Q = 2,18 \text{ Эв}$ . Изучение диффузии <sup>64, 67</sup> Si в монокристаллах Cu дает среднее значение  $D_{64}/D_{67} = 0,0155 \pm 0,0003$ , которое не зависит от температуры. Анализ результатов приводит к значению  $\Delta K = 0,87 \pm 0,02$  и к выводу о доминирующем моновакансионном механизме самодиффузии. Незначительная температурная зависимость  $E_{67}^{64}$  указывает на малый вклад дивакансий в процессе самодиффузии.

Зависимость коэффициента диффузии от давления для самодиффузии в Cu, полученная в работах <sup>36, 39</sup>, дает активационный объем, равный 0,9 атомного объема, что соответствует диффузии по моновакансионному механизму или комбинации моно- и дивакансионного механизмов. Мерер и Сегер <sup>40</sup>, комбинируя данные по температурной зависимости  $D$  и по значениям изотопных эффектов, а также данные <sup>41</sup> по исследованию высокотемпературного равновесия дефектов, получили оптимальную серию параметров дефектов в Cu:  $H_f^{1v} = 1,03 \text{ эВ}$ ;  $\Delta S_f^{1v} = 0,3 \text{ к}$ ;  $H_m^{1v} = 1,06 \text{ эВ}$ ;  $v^{1v} \exp(\Delta S_m^{1v}/k) = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ;  $H_m^{2v} - H_b^{2v} = 0,54 \text{ эВ}$ ;  $\Delta S_f^{2v} = 2 \text{ к}$ ;  $v_{\text{exp}}^{2v} \cdot (\Delta S_f^{2v}/k) = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . Электронно-микроскопические наблюдения Боудена <sup>42</sup> подтверждают интерпретацию Мерера и Сегера, учитывающую миграцию по дивакансиям.

Рядом авторов исследована самодиффузия Ag. Данные Ротмана <sup>17</sup> обнаруживают небольшое систематическое отклонение от аррениусов-

ской зависимости  $\ln D$  от  $1/T$ . Автор интерпретирует его наличием второго механизма диффузии. Исследование температурной зависимости изотопного эффекта самодиффузии в Ag (рис. 1) дает дополнительное подтверждение наличия двух механизмов диффузии<sup>17</sup>. Значение  $E$  при низких температурах соответствует диффузии по моновакансионному механизму ( $\Delta K^{1v}=0,92$ ), а уменьшение  $E$  при более высоких температурах указывает на увеличение вклада дивакансий. Авторы<sup>43</sup> сообщают менее точные результаты измерения температурной зависимости  $E$ , но и их данные находятся в согласии с выводами Ротмана.

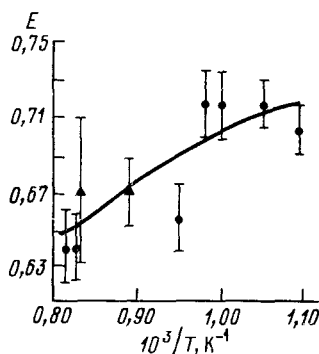


Рис. 1. Изотопный эффект самодиффузии в Ag<sup>17</sup>, <sup>33</sup>; кривая — по результатам анализа, проведенного Мерером<sup>44</sup>

Можно предположить два предельных случая вклада дивакансий в самодиффузию серебра. Во-первых, различие между  $E$  и величиной  $f^{1v}$  можно приписать исключительно вкладу дивакансий (т. е.  $\Delta K^{1v}=1$ ). Полагая, что  $\Delta K^{1v}=\Delta K^{2v}=1$  при  $f^{2v}=0,475$ , получаем, что при высоких температурах ( $E=0,639$ ) имеется максимальный вклад дивакансий ( $D^{2v}/D^{1v}=0,872$ ), а при низких температурах ( $E_{111}^{105}=0,718$ ) этот вклад составляет лишь 0,263. Считая, что при низких температурах диффузия идет только по моновакансионному механизму, т. е.  $\Delta K^{1v}=0,918$ , а вклад дивакансий проявляется в изменении  $E$  только при высоких температурах, и полагая, что  $\Delta K$  не зависит от температуры, а минимальный вклад дивакансий у точки плавления наблюдается при  $\Delta K^{2v}=0$ , можно получить  $D^{2v}/D^{1v}=0,12$ . Анализ совокупности экспериментальных результатов<sup>44</sup> дает следующий набор термодинамических параметров дефектов и их подвижности в металлическом серебре:  $H_f^{1v}=0,99$  эВ;  $H_m^{1v}=0,86$  эВ;  $\Delta S_f^{1v}=0,5$  к;  $H_m^{2v}-H_b^{2v}=0,34$  эВ;  $H_m^{2v}=0,58$  эВ;  $\Delta S_f^{2v}=2,6$  к.

Изотопные эффекты самодиффузии в Pd и  $\gamma$ -Fe измерены достаточно точно для того, чтобы сделать заключение о механизме диффузии, однако точность, с которой исследована температурная зависимость  $E$ , недостаточна, чтобы провести анализ термодинамических свойств дефектов. Петерсон<sup>45</sup> исследовал изотопный эффект самодиффузии в Pd и нашел значение  $E=0,79\pm 0,04$  в небольшой области температур вблизи точки плавления. Так как  $\Delta K$  не может быть более единицы, самодиффузия в Pd должна идти по моновакансионному механизму с  $(1-\Delta K)\leq 0,02$ . Вследствие узости исследованного температурного интервала вклад дивакансий не мог быть обнаружен, однако значение изотопного эффекта указывает на то, что такой вклад должен быть крайне мал.

В работах<sup>29</sup> и<sup>46</sup> изучен изотопный эффект самодиффузии в  $\gamma$ -Fe. Результаты работ<sup>29, 46</sup> ( $E_{59}^{55}=0,53-0,57$ ) согласуются между собой и указывают на преимущественный моновакансионный механизм диффузии. Наблюдаемая температурная зависимость  $E$  допускает участие дивакансий в процессе переноса в  $\gamma$ -Fe<sup>29</sup>.

## 2. Объемно-центрированные кубические металлы

Результаты исследования самодиффузии в ОЦК-металлах наиболее противоречивы, и в настоящее время не существует однозначной интерпретации диффузионных параметров в этих системах. Для большинства ОЦК-металлов коэффициенты диффузии вблизи температуры плавления составляют  $\sim 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, тогда как для ГЦК-металлов  $\sim 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Интересные результаты получены при исследовании изотопных эффектов самодиффузии в натрии. Модель самодиффузии в Na более сложна, чем в ГЦК-металлах, и может оказаться типичной для большинства металлов с объемно-центрированной кубической решеткой. Уже в ранних работах <sup>14</sup> отмечена аномально низкая величина  $\Delta D/D_{24} = 0,016$ . Подобное значение масс-эффекта может отвечать непрямому межузловому механизму с диффузией по расщепленным межузлиям. Однако, поскольку в других экспериментах показано <sup>16</sup>, что преобладающим дефектом в Na являются вакансии, авторы предлагают модель диффузии по релаксированным вакансиям, что снижает величину  $f$  и позволяет объяснить малое значение  $E$ .

Продолжение работ в этом направлении выявило уменьшение изотопного эффекта вблизи точки плавления натрия <sup>15</sup>:  $\Delta D/D_{24} = 0,016$  (40—84° С);  $\Delta D/D_{24} = 0,013$  ( $t > 84^\circ$  С). Очевидно, что в интервале высоких температур диффузия идет не по одному механизму, однако природа этих механизмов в области точки плавления не установлена. Что касается области с постоянным значением  $E$ , то авторы предлагают две модели релаксированной вакансии с  $f_1 = 0,5$ ;  $\Delta K_1 = 0,72$  и  $f_2 = 1$ ;  $\Delta K_2 = 0,36$ , указывая, что различить их не представляется возможным.

В работе <sup>18</sup> проведен теоретический расчет изотопного эффекта в Na для различных типов дефектов. Наилучшее согласие с экспериментом получено для межузловых механизмов диффузии.

С целью окончательного выяснения механизма самодиффузии в натрии Манди <sup>28</sup> провел его комплексное исследование при различных гидростатических давлениях. Результаты эксперимента, в частности, искривления графика зависимости  $\ln D = f(1/T)$ , указывают на присутствие по меньшей мере двух механизмов диффузии — высоко- и низкотемпературного. В высокотемпературной области в свою очередь также можно различить два разных механизма; таким образом, общее число действующих во всем исследованном температурном интервале механизмов равно трем. Зависимость самодиффузии от давления при 14,8 и 91,3° С указывает на то, что при 14,8° С  $\sim 2/3$  всей диффузии протекает по низкотемпературному механизму; при 91,4° С этот механизм обеспечивает лишь 40% диффузии. При наличии нескольких механизмов увеличение давления приводит к возрастанию вклада низкотемпературных процессов. Поэтому обнаруженное ранее падение величины изотопного эффекта вблизи 91,4° С при 7 кбар оказывается менее ярко выраженным, хотя возможно это обусловлено тем, что при 7 кбар температура плавления натрия возрастает до 145° С.

Таким образом, экспериментальные данные позволяют утверждать, что самодиффузия в натрии протекает посредством по меньшей мере двух механизмов. Для модели, в которой диффузия осуществляется двумя процессами, предложены такие пары: 1) вакансионный и междоузельный механизмы, 2) вакансионный и дивакансионный механизмы. Принимая в первом варианте междоузельный механизм за низкотемпературный, а вакансионный — за высокотемпературный, удается удовлетворительно объяснить ряд экспериментальных данных. Однако с помощью этой модели изменение  $E$  с температурой объяснить нельзя.

Температурную зависимость изотопного эффекта легко объяснить, допустив существование двух типов дивакансий, вклад которых в перенос вещества изменяется с температурой. В пользу данной модели свидетельствует близость активационных объемов для двух высокотемпературных процессов ( $\Delta V_2/V=0,68\pm 0,21$ ;  $\Delta V_3/V=0,68\pm 0,25$  при  $91,3^\circ\text{C}$ )<sup>28</sup>.

Для модели, включающей три механизма самодиффузии, Манди<sup>28</sup> предлагает следующие процессы: низкотемпературный — междоузельный с  $\Delta D/D=0,018$ , и два высокотемпературных с  $\Delta D/D=0,014$  и  $\Delta D/D=0,003$ . Последняя величина чрезвычайно мала, поэтому следует использовать уравнение (11) для оценки числа участвующих в элементарном скачке атомов; получаем  $n=20$ . Такой результат не слишком удивителен, так как в опытах по диффузии нейтронов в жидком натрии при температуре несколько выше точки плавления обнаружено, что в процессе прыжка принимает участие  $\sim 30$  атомов. Можно предположить, что вблизи температуры плавления резко увеличивается концентрация вакансий, и релаксация вокруг одной из них может сказаться и на других вакансиях. Подобные взаимодействия могут привести к появлению в кристалле областей, где диффузия становится полиатомным процессом.

Проводились исследования изотопных эффектов самодиффузии в  $\alpha$ -Fe<sup>34, 46</sup> и в  $\delta$ -Fe<sup>47</sup>. Результаты всех экспериментов находятся в хорошем согласии между собой, причем значения  $E$  в  $\alpha$ -Fe и  $\delta$ -Fe подобны значениям  $E$  в Na при одинаковых сравнительных температурах, отнесенных к температуре плавления соответствующего металла ( $T/T_{\text{пл}}$ ). Сходный характер температурной зависимости изотопного эффекта самодиффузии в  $\alpha$ -Fe,  $\delta$ -Fe и в Na позволяет предположить, что миграция атомов в этих ОЦК-металлах происходит по одинаковым механизмам. Для проверки данной гипотезы на более тугоплавком ОЦК-металле авторы<sup>48</sup> исследовали изотопный эффект в хроме и также наблюдали уменьшение величины  $E_{51}^{48}$  эффекта с ростом температуры (в области  $1440$ — $1810^\circ\text{C}$  значение  $E_{51}^{48}$  оставило  $0,52$ — $0,31$ ). Высокие значения параметров уравнения Аррениуса, как и при самодиффузии в ванадии, указывают на преимущественно дивакансионный характер миграции в хроме с крайне малым вкладом моновакансионного механизма. Температурная зависимость изотопного эффекта, как и в случае Na, объясняется участием в переносе двух типов дивакансий.

Очевидно, что дальнейшие исследования изотопных эффектов диффузии в других ОЦК-металлах помогут решить проблему аномальной диффузии в этих материалах, представляющих особый технологический интерес.

### 3. Гексагональные плотноупакованные металлы

В работах<sup>32</sup> и<sup>49</sup> исследованы изотопные эффекты самодиффузии в цинке, решетка которого анизотропна. Обнаружено, что в интервале  $289$ — $418^\circ\text{C}$  коэффициенты самодиффузии в направлениях, параллельном ( $\parallel$ ) и перпендикулярном ( $\perp$ ) оси симметрии шестого порядка, различны, тогда как изотопные эффекты в пределах ошибки опыта одинаковы для обоих направлений и не зависят от температуры. Численные значения изотопного эффекта диффузии позволяют предположить перенос по моновакансионному механизму в обоих направлениях без заметного вклада дивакансий, т. е.  $f_{\parallel}=f_{\perp}$  и  $\Delta K_{\parallel}=\Delta K_{\perp}$ . Из геометрических соображений можно было бы предположить различные конфигурации барьерных атомов для этих двух случаев. Однако измеренные экспери-

ментально значения  $\Delta V$  оказались одинаковыми для обоих направлений<sup>37</sup>.

В работе<sup>50</sup> предложен метод расчета фактора корреляции для самодиффузии в гексагональных плотноупакованных металлах по моно- и дивакансионному механизмам. Полученные результаты сравнены с экспериментальными данными<sup>49</sup> по измерению изотопного эффекта самодиффузии в цинке. Показано, что величина фактора корреляции служит верхним пределом для значения изотопного эффекта диффузии.

#### IV. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ГЕТЕРОДИФфуЗИИ В МЕТАЛЛАХ

Манди и Мак Фолл<sup>51</sup>, изучая диффузию меди в металлический литий, обнаружили нелинейный характер зависимости  $\ln D = f(1/T)$ , что свидетельствует о наличии двух механизмов диффузии. Результаты измерения изотопного эффекта диффузии исключают возможность диффузии как по вакансионному, так и по прямому междоузельному механизмам ( $E_{\text{Cu/Li}} = 0,11 \pm 0,03$ ). Для вакансионного механизма значение  $E$  должно быть  $\approx 0$  (т. е.  $f_{\text{Cu/Li}} \rightarrow 0$ ), тогда как для междоузельной диффузии  $E$  близко к единице. Принимая диссоциативный механизм растворения меди в литии, когда устанавливается равновесие между количеством атомов меди, попавших в нормальные узлы, и количеством атомов меди в межузлиях, авторы<sup>51</sup> считают, что в данном случае диффузия идет одновременно по прямому междоузельному и вакансионному механизмам. Сравнительная близость энергий активации диффузии по этим механизмам указывает на их равноценный вклад в процесс переноса. Исходя из этих предположений, авторы находят для этих механизмов  $E = 0,17$  и  $E = 0,05$  соответственно. Измерения изотопного эффекта диффузии<sup>105, 110</sup> Ag и<sup>22, 24</sup> Na в литии позволили Манди и Мак Фоллу<sup>52</sup> сравнить результаты эксперимента с выводами, полученными на основе динамической теории диффузии.

Интересным примером использования изотопного эффекта для идентификации механизма диффузии примеси является исследование быстрой диффузии<sup>105, 110</sup> Ag в свинце<sup>53</sup>. В настоящее время для подобных быстро диффундирующих примесей общепринятым считается межузловой механизм диффузии. Вакансионный механизм исключается вследствие чрезвычайно малого влияния добавок примеси на скорость самодиффузии. Однако наличие этого влияния необъяснимо, если принять, что вся диффузия осуществляется лишь по межузловому механизму. Для выяснения этого вопроса проведено измерение изотопного эффекта диффузии Ag в Pb. Авторы<sup>53</sup> получили  $E_{\text{Ag/Pb}} = 0,25 \pm 0,05$  и не обнаружили ни влияния примеси Ag на  $E_{\text{Ag/Pb}}$  (при добавлении 0,08 ат% в Pb значение  $E = 0,26 \pm 0,02$ ), ни изменения  $E_{\text{Ag/Pb}}$  с температурой. Экспериментальные факты авторы объясняют тем, что диффузия Ag в Pb идет по двум механизмам, причем доминирующим является междоузельный — его доля составляет 80%. Остальные 20% приходятся на какой-либо из механизмов, при котором диффузия примеси непосредственно связана с диффузией растворителя. Таким механизмом может быть диффузия по парам примесь — вакансия, где атом серебра находится в межузлии. Относительная малость вклада диффузии по парам (20%) позволяет объяснить незначительное ускорение самодиффузии Pb в присутствии добавок Ag; с другой стороны, столь небольшое участие пар примесь — вакансия в общей диффузии приводит к малому влиянию этого механизма на изотопный эффект и к отсутствию температурной зависимости изотопного эффекта.

Таким образом, можно считать доказанным, что основная часть переноса Ag в Pb осуществляется по междоузельному механизму. Известно, однако, что в этом случае  $E \approx 1$ , тогда как на опыте  $E = 0,25$ . Нет причин считать, что  $\Delta K$  и  $f$  для этого случая сильно отличны от единицы; тогда, согласно (11),  $n \neq 1$ , т. е. в элементарном акте миграции участвует несколько частиц. Основным дефектом в растворе серебра в свинце считается расщепленное межузлие. Если в данном случае этот дефект образован двумя атомами Ag, то наличие примеси должно было бы ускорить диффузию серебра значительно больше, чем наблюдается на опыте. Если же расщепленное межузлие образовано одним атомом Ag и одним атомом Pb, то акт миграции атома Ag завершается при прыжке атома из этого дефекта в нормальный узел решетки свинца. Тогда  $n=3$ , и если  $f=1$ ,  $\Delta K=1$ , то значение  $E$ , вычисленное по выражению (11), составит 0,20, что соответствует экспериментально полученному<sup>53</sup>.

С аналогичной целью, т. е. для идентификации механизма гетеродиффузии, проводились исследования изотопного эффекта диффузии кадмия ( $E_{115}^{109}$ )<sup>54</sup> и меди ( $E_{67}^{64}$ )<sup>55</sup> в свинце. В последнем случае значение изотопного эффекта  $E_{67}^{64} = 0,23 \pm 0,08$  оказалось близким к соответствующей величине изотопного эффекта для диффузии<sup>105, 110</sup> Ag в Pb<sup>53</sup>; это приводит к предположению об аналогичном механизме миграции примеси в обеих системах. Следует отметить, что слабая растворимость меди в свинце не позволяет выполнить полный цикл исследований по влиянию концентрации примеси на скорость ее диффузии. Таким образом, измерение изотопного эффекта оказывается здесь единственным методом, дающим возможность идентифицировать механизм гетеродиффузии.

Напомним, что в чистом виде фактор корреляции  $f_0$  является величиной постоянной и зависит лишь от типа кристаллической структуры и механизма диффузии, тогда как фактор корреляции примесной диффузии зависит от частот скачков атомов примеси и растворителя. Поэтому полученная в экспериментах по измерению изотопного эффекта диффузии величина  $f_{\text{прим}}$  при наличии дополнительных данных, например, по зависимости коэффициента самодиффузии от концентрации примеси, позволяет оценить соотношение частот скачков атомов примеси и матрицы. Так, например, данные по исследованию изотопного эффекта диффузии цинка в серебре<sup>2</sup> и результаты изучения влияния примеси цинка на скорость самодиффузии в Ag дали возможность провести такую оценку для различных температур. Подобным образом интерпретировались также результаты исследования изотопных эффектов гетеродиффузии Fe в Ag и Cu<sup>4</sup>, кадмия в цинке<sup>49</sup> и т. п.

## V. ДИФФУЗИЯ В ЩЕЛОЧНОГАЛОГЕНИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ И ГАЛОГЕНИДАХ СЕРЕБРА

Работы по исследованию изотопных эффектов диффузии в щелочногалогенидных кристаллах и галогенидах серебра в основном посвящены оценке вклада пар вакансий в общую диффузию, оценке величины  $n$  в уравнении (11) для случая одновременного движения двух или более ионов (в галогенидах серебра, видимо, реально осуществляется непрямой межузловой механизм). Результаты этих исследований также использовались для определения термодинамических параметров миграции при гетеродиффузии. Данные экспериментов представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Экспериментальные значения изотопных эффектов диффузии в монокристаллах галогенидов щелочных металлов и серебра

Растворитель	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$E_\beta^{\alpha*}$	Ссылки
$^{22}, ^{24}\text{Na}$			
NaCl	644	0,727	13
NaCl	600—750	0,75	67
NaCl	622—797	0,695—0,485	26
NaBr	730—798	0,65	68
KCl	574—772	0,441—0,689	67
KBr	600—695	0,523—0,637	67
RbCl	380—707	0,407—0,362	65
AgCl	180—450	0,989	69
$^{131}, ^{137}\text{Cs}$			
CsI	470—600	0,54	60
$^6, ^7\text{Li}$			
LiF	600—750	0,42	59
AgCl	250—400	0,75	70
$^{105}, ^{111}\text{Ag}$			
AgCl	239—253	0,0076	33
AgBr	175—337	0,0045	33

\* Для  $^{105}, ^{111}\text{Ag}$  указаны величины  $\Delta D/D_\beta$ .

### 1. Исследование вклада дивакансионного механизма

Как уже отмечалось выше, в ряде кристаллических структур при температурах, близких к точке плавления, возрастает концентрация пар вакансий и увеличивается их вклад в процессе диффузии. Наличие второго механизма диффузии должно сказаться и на величине изотопного эффекта.

В последние годы делались попытки оценить вклад пар в диффузию иона  $\text{Na}^+$  в хлориде натрия. Авторы работы<sup>56</sup> измеряли коэффициенты самодиффузии ионов  $\text{Na}^+$  в NaCl и одновременно их миграцию в электрическом поле, и оценивали вклад пар у точки плавления в  $\sim 40\%$ . Несмотря на то, что контакт между кристаллами во время проведения опытов в электрическом поле был неидеальным, результаты этих авторов более точны, чем при получении аналогичных данных из отдельных измерений  $D$  и  $\sigma$ .

В работе<sup>57</sup> на основании измерений  $D_{\text{Cl}}$  в NaCl, содержащем небольшие количества двухвалентных катионных примесей, оценили вклад вакансионных пар в диффузию иона натрия в хлориде натрия в  $\sim 10\%$ . Известно, что введение примеси двухвалентного катиона снижает концентрацию анионных моновакансий и при достаточной концентрации  $M^{2+}$  анионы будут мигрировать преимущественно по парам вакансий. При обработке результатов эксперимента авторы<sup>57</sup> использовали расчетные данные работы<sup>58</sup> о равноценной диффузии катионов и анионов по дивакансионному механизму. Принимая это по меньшей мере спорное положение, из собственных экспериментальных данных по  $D_{\text{Cl}}$ ,  $D_{\text{Na}}$  и  $\sigma$  авторы<sup>57</sup> заключили, что  $f^{1v} = 1$ .

Ротман и сотр.<sup>26</sup> предприняли исследование изотопного эффекта самодиффузии Na в NaCl. Измерения  $E_{24}^{22}$  в NaCl проводились и ранее<sup>19</sup>,

однако зависимости  $E_{24}^{22}$  от температуры не наблюдалось, а авторы работы<sup>57</sup> вообще пришли к выводу об отсутствии корреляции при диффузии Na в NaCl ( $f=1$ ). Авторы<sup>26</sup> обнаружили изменение  $E_{24}^{22}$  в NaCl от 0,484 при 796,6° С до 0,624 при 589,3° С. Предполагая, что причиной непостоянства значения изотопного эффекта является увеличивающийся вклад дивакансий в диффузионный процесс, авторы<sup>26</sup> определили величину этого вклада для различных температур. Подобная оценка в случае ионного кристалла сложнее, чем для металлов, так как в данном случае  $f$  является функцией отношения частот прыжков аниона  $\omega_a$  и катиона  $\omega_k$  в дивакансию и может меняться от нуля до 0,782. Величина  $\Delta K^{2v}$  для диффузии по дивакансиям также неизвестна.

Авторы<sup>26</sup> пытаются установить возможные пределы участия дивакансий в процессе переноса и рассматривают два случая: 1) полагая, что у точки плавления  $E^{2v}=0$  и считая, что  $E^{1v}=0,624$ , они оценивают минимальный вклад пар вакансий у точки плавления в 22%; 2) если принять, что при 796,6° С вся диффузия осуществляется по дивакансиям, то  $E^{2v}=0,484$ . Тогда, если  $\Delta K_2 \leq 0,8$ , то величина  $f^{2v} \leq 0,6$  и  $\omega_a/\omega_c < 0,5$ . Используя эти значения, авторы<sup>26</sup> получают при 589° С максимальную величину  $D_2/(D_1+D_2)=53\%$ . Тщательный анализ результатов эксперимента приводит к выводу, что среди всех возможных значений  $E^{2v}$  наиболее разумным оказывается  $E^{2v} \leq 0,2$ ; в этом случае  $f^{2v} \leq 0,25$  и  $\omega_a/\omega_c \leq 0,1$ . Принимая эти значения, получают разность энергий активации для двух механизмов диффузии  $\Delta Q = Q^{2v} - Q^{1v} = 0,82 - 0,9$  эВ, а вклад пар вакансий в диффузию у точки плавления составляет 30—45%.

Если полученное таким образом соотношение  $\omega_a/\omega_c \leq 0,1$  использовать для интерпретации результатов работы<sup>57</sup>, то вклад пар при 800° С окажется равным 50%, т. е. близким к найденному в<sup>26</sup>. При этом значении  $D_2/(D_1+D_2)$  данные<sup>57</sup> приводят к значению  $f_{1v}$ , более близкому к 0,78, чем к 1, а также к соответствию с данными работы<sup>56</sup>.

Проводились также исследования изотопных эффектов самодиффузии в монокристаллах LiF<sup>59</sup> и CsI<sup>60</sup>. В том и в другом случае авторы пришли к заключению о моновакансионном механизме миграции.

## 2. Изотопный эффект самодиффузии в системах с дефектами по Френкелю

Во всех рассматривавшихся ранее системах преобладающими дефектами являлись вакансии. Применение изотопного эффекта для исследования структур с дефектами по Френкелю можно показать на примере диффузии<sup>105, 111</sup> Ag в AgCl<sup>32</sup>.

В исследованиях ионной проводимости AgCl и AgBr, выполненных различными авторами<sup>61-63</sup> как на чистых материалах, так и на монокристаллах с примесями двухвалентных катионов, обнаружено, что по прямому междоузельному механизму в чистых AgCl и AgBr мигрирует значительная доля ионов Ag. Рядом авторов показана также зависимость величины  $\Phi = \mu_i/\mu_v$  ( $\mu_i$  и  $\mu_v$  — подвижности межузловых ионов и вакансий) от температуры и давления<sup>61, 62</sup>. По непрямому междоузельному механизму самодиффузия может осуществляться в процессе коллинеарных (с частотой  $\nu_1$ ) и неколлинеарных прыжков. Причем неколлинеарные прыжки могут быть двух типов — с частотами  $\nu_2$  и  $\nu_3$ . Авторы<sup>33</sup> рассматривают лишь прыжки  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , считая, что неколлинеарный перескок  $\nu_3$  энергетически невыгоден, и предлагают выражение



для масс-эффекта самодиффузии в галогенидах серебра:

$$\frac{D_{\alpha}}{D_{\beta}} - 1 = \frac{\Delta D_{\text{общ}}}{D_{\beta, \text{общ}}} = \frac{\Delta D_v}{D_v} \left( \frac{D_v}{D_{\text{общ}}} \right) + \frac{\Delta D_i}{D_i} \left( 1 - \frac{D_v}{D_{\text{общ}}} \right);$$

здесь  $\Delta D_v/D_v$ ,  $\Delta D_i/D_i$  — относительные разности коэффициентов самодиффузии двух изотопов для вакансионного и междоузельного механизмов, а  $\Delta D_{\text{общ}}/D_{\text{общ}}$  — измеряемый на опыте масс-эффект.

Вводя  $F_1(\chi)$  и  $F_2(\chi)$  — функции, связывающие частоты коллинеарного и неколлинеарного прыжков ( $\chi = v_1/v_2$ ), авторы<sup>33</sup> получают:

$$\Delta D_{\text{общ}}/D_{\text{общ}} = \alpha_1 \Delta K_1 + \alpha_2 \Delta K_2 + \alpha_v \Delta K_v, \quad (15)$$

где

$$\alpha_1 = [1 - (M_{\alpha}/M_{\beta})^{1/2}] F_1(\chi) [1 - D_v/D_{\text{общ}}],$$

$$\alpha_2 = [1 - (M_{\alpha}/M_{\beta})^{1/2}] F_2(\chi) [1 - D_v/D_{\text{общ}}],$$

$$\alpha_v = [1 - (M_{\alpha}/M_{\beta})^{1/2}] f_v D_v/D_{\text{общ}},$$

причем  $M_{\alpha} = [m_{\alpha} + (n-1)m_0]$  и  $M_{\beta} = [m_{\beta} + (n-1)m_0]$  при  $n=2$ . Величина  $D_v/D_{\text{общ}}$  может быть определена из выражения:

$$\frac{D_v}{D_{\text{общ}}} = \frac{f_v}{(D_{\text{общ}}/D_v)(1 - \Phi)},$$

где  $f_v$  — фактор корреляции для вакансионного механизма. В результате с помощью (15) представляется возможным рассчитать  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_v$  для различных температур.

Для определения  $\Delta K_v$  авторы<sup>33</sup> измерили изотопный эффект самодиффузии<sup>105, 111</sup>Ag в AgBr с примесью CdBr<sub>2</sub>, поскольку в этой системе диффузия идет на 100% по вакансионному механизму. Анализ экспериментальных данных показывает, что наилучшее сходство опыта с расчетом наблюдается при  $\Delta K_1=1$ ,  $\Delta K_2=0,1$  ( $\Delta K_v$  во всех случаях величина постоянная и составляет 0,66). Этот результат указывает на то, что в процессе коллинеарного прыжка мигрирующие атомы слабо взаимодействуют с решеткой, тогда как при неколлинеарном перескоке указанное взаимодействие значительно. Подобное заключение подтверждается и данными других экспериментов, согласно которым энергия активации коллинеарного прыжка существенно меньше, чем для неколлинеарного ( $Q_1=0,058$  эВ,  $Q_2=0,274$  эВ). Особенно велико различие предэкспоненциальных множителей ( $D_{01}=6,1$  см<sup>2</sup>/с;  $D_{02}=1090$  см<sup>2</sup>/с), указывающее на большую энтропию активации прыжков типа  $v_2$ , что обусловлено наличием большого числа частиц, выполняющих этот процесс.

### 3. Изотопный эффект гетеродиффузии

Авторы<sup>64</sup> рассчитали энергию образования ( $H_f$ ) и миграции ( $H_m$ ) катионной вакансии в NaCl, KCl, RbCl, энергию миграции примеси Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> в этих хлоридах и энергию связи примесь — вакансия ( $H_b$ ) для этих примесей. Авторы<sup>64</sup> находят очень малое значение энергии миграции примеси Na в RbCl (0,22 эВ) по сравнению с  $H_m$  для миграции Rb<sup>+</sup>.

Энергия активации процесса гетеродиффузии в «собственной» высокотемпературной области описывается соотношением:

$$Q_{\text{собств}} = \frac{1}{2} H_f + H_m - k \left( \partial \ln f / \partial \frac{1}{T} \right)_{\text{собств}} + H_b.$$

В «несобственной» низкотемпературной области, где нет образования

новых дефектов и, следовательно, слагаемое  $1/2 H_f$  не должно учитываться, получаем:

$$Q_{\text{несобств}} = H_m - k \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\text{несобств}} + H_b.$$

Экспериментальное измерение температурной зависимости  $f$  в обеих областях дает значение  $1/2 H_f$  и  $(H_m + H_b)$ , которые можно сравнить с расчетом<sup>64</sup>. В<sup>65</sup> измерены коэффициенты диффузии Na в RbCl и изотопный эффект диффузии  $^{22}, ^{24}\text{Na}$  при различных температурах. Температурная зависимость для  $(\partial \ln f / \partial 1/T)_{\text{собств}}$  приведена на рис. 2. Из экспериментальных данных следует, что  $Q_{\text{собств}} = 2,06 \pm 0,02$  эВ;  $Q_{\text{несобств}} = 0,59 \pm 0,01$  эВ;  $(\partial \ln f / \partial 1/T)_{\text{собств}} = -0,19 \pm 0,02$  эВ,  $(\partial \ln f / \partial 1/T)_{\text{несобств}} = 0,05 \pm 0,03$  эВ. Далее авторы получают  $(H_m + H_b) = 0,65$  эВ,  $1/2 H_f =$

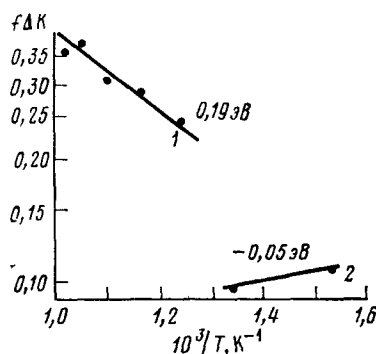


Рис. 2. Изотопный эффект диффузии Na в RbCl в собственной области (1) и в примесной области (2)<sup>65</sup>

$= 1,22$  эВ. По расчетам авторов<sup>64</sup>, энергия взаимодействия иона  $\text{Na}^+$  с вакансией в RbCl составляет 0,1 эВ. Если принять  $H_b = 0,1$  эВ, то  $H_m = 0,55$  эВ, в отличие от  $H_m = 0,22$  эВ по расчету, выполненному в работе<sup>64</sup>. В согласии с теорией энергия миграции иона  $\text{Na}^+$  и в эксперименте оказывается выше, чем энергия миграции для собственных ионов рубидия. Экспериментальное значение  $1/2 H_f = 1,22$  эВ также не соответствует расчету (1,05 эВ<sup>64</sup>, 1,12 эВ<sup>66</sup>), однако по расчетам, проведенным для обычной ионной модели, и в других щелочногалогенидных кристаллах экспериментальные значения энергии миграции обычно выше расчетных. Авторы работы<sup>66</sup> считают, что наблюдаемое расхождение имеет место вследствие переоценки энергии поляризации ионов, находящихся вокруг вакансии.

При определении  $1/2 H_f$  Петерсон и др.<sup>65</sup> полагали, что значение  $H_m + H_b$  одинаково в собственной и несобственной областях, т. е. что энергия, необходимая для обмена  $\text{Na}^+$  с вакансией, и энергия связи одинаковы как для вакансий, связанных с поливалентными примесями, так и для свободных вакансий. Это предположение экспериментально не проверялось.

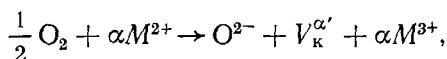
Перемена знака  $(\partial \ln f / \partial 1/T)$ , наблюдаемая при переходе от собственной к несобственной области, качественно объяснена следующим образом<sup>65</sup>. В собственной области ион  $\text{Na}^+$  обменивается с вакансией гораздо быстрее, чем любой соседний ион  $\text{Rb}^+$ . При  $575^\circ\text{C}$  скорость обмена  $\text{Na}^+$  — вакансия ( $\omega_2$ ) в 10 раз выше, чем скорость обмена  $\text{Rb}^+$  — вакансия ( $\omega_0$ ), если принять равенство частот остальных прыжков. С ростом температуры  $\omega_2$  возрастает медленнее, чем  $\omega_0$ , т. е.  $H_m(\text{Na}^+) < H_m(\text{Rb}^+)$ . Это приводит к малым значениям фактора корреляции диффузии примеси, растущим с температурой. В несобственной области

часть вакансий может быть связана с поливалентными ионами примеси. Если эти ионы обмениваются с вакансией реже, чем ионы натрия, фактор корреляции должен быть гораздо меньше, чем в собственной области. Если же  $H_m$  для поливалентного иона имеет величину, находящуюся между значениями  $H_m(\text{Na}^+)$  и  $H_m(\text{Rb}^+)$ , то фактор корреляции будет независимым от температуры и может даже возрасти при ее уменьшении, что соответствует как наблюдаемому ходу температурной зависимости, так и малому значению  $E$  в несобственной области.

## VI. ДИФфуЗИЯ В ОКИСЛАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В противоположность большинству ионных соединений многие окислы переходных металлов существуют в нестехиометрических составах. Эти окислы содержат нестехиометрические дефекты, концентрация которых зависит от температуры и парциального давления кислорода. Мы рассмотрим лишь окислы  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$  со структурой  $\text{NaCl}$ , которые могут быть описаны общей формулой  $M_{1-x}\text{O}$  и в которых основным нестехиометрическим дефектом считаются катионные вакансии. Для сохранения электронейтральности кристаллов необходимо образование эквивалентного числа электронных дырок. При высоких температурах локализованные электронные дырки могут перемещаться с одного катионного узла на другой, приводя к полупроводниковой проводимости  $p$ -типа.

В отсутствие ассоциации дефектов образование катионной вакансии в  $M_{1-x}\text{O}$  может быть выражено следующей реакцией:



где  $V_{\text{K}}^{\alpha'}$  — катионная вакансия с отрицательным зарядом по отношению к решетке,  $M^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  — катион металла и анион кислорода, находящиеся в соответствующих узлах решетки,  $M^{3+}$  — катион с локализованной электронной дыркой. Очевидно, что концентрация катионных вакансий и электронных дырок пропорциональна  $p_{\text{O}_2}^{1/n}$  при данной температуре, где  $p_{\text{O}_2}$  — равновесное парциальное давление кислорода, и  $n=2(\alpha+1)$ . Таким образом, если электропроводность и самодиффузия катионов определяются исключительно электронными дырками и катионными вакансиями, то значения коэффициентов самодиффузии катионов и электропроводности должны быть функцией  $p_{\text{O}_2}$ .

### 1. Самодиффузия в $\text{NiO}$ и $\text{CoO}$

Влияние парциального давления кислорода на самодиффузию катионов в  $\text{NiO}$  и  $\text{CoO}$  исследовано в работе <sup>71</sup>. Для зависимости  $D \propto p_{\text{O}_2}^{1/n}$  значения  $n$  для  $\text{CoO}$  составили 2,9; 3,3; 3,6 при 1000, 1150 и 1350° С соответственно, и для  $\text{NiO}$  6,25 и 5,0 при 1245 и 1380° С. Отличие  $n$  от 4 и 6 показывает, что модель одиночных дефектов оказывается неподходящей для адекватной интерпретации экспериментальных данных. Нецелочисленные значения  $n$  могут быть объяснены существованием более чем одного типа ионизованных катионных вакансий. Поскольку подвижность электронных дырок больше подвижности катионных вакансий, то состояние ионизации катионной вакансии может изменяться много тысяч раз за время жизни данной вакансии. Поэтому в случаях, когда более чем один тип ионизованной катионной вакансии находится в равновесии, мигрирующая вакансия может иметь эффективный отрицатель-

ный заряд  $\alpha$ , не обязательно являющийся целочисленным. Исходя из этой точки зрения, невозможно различить подвижности нейтральных, одно- или двухзарядных вакансий в указанных материалах.

Недавние исследования изотопных эффектов самодиффузии катионов дали дополнительную информацию для идентификации диффузионного механизма в кристаллах  $\text{CoO}$  и  $\text{NiO}$ . При исследовании диффузии  $^{55}, ^{60}\text{Co}$  в  $\text{CoO}$  обнаружено <sup>72</sup>, что  $E_{60}^{55} = 0,58 \pm 0,01$  и не зависит от температуры в области  $1081\text{--}1411^\circ\text{C}$ . Отсутствие температурной зависимости изотопного эффекта указывает на то, что самодиффузия  $\text{Co}$  в  $\text{CoO}$  происходит по единственному механизму, а экспериментальное значение  $E_{60}^{55}$  позволяет заключить, что этим механизмом является моновакансионный с  $\Delta K = 0,75$ . В <sup>73</sup> изучен изотопный эффект самодиффузии  $^{57}, ^{66}\text{Ni}$  в кристаллах  $\text{NiO}$  и найдено значение  $E_{66}^{57} = 0,61 \pm 0,02$ , не зависящее от температуры в интервале  $1201\text{--}1678^\circ\text{C}$ . В более ранней работе <sup>71</sup> эти же авторы предполагали, что в окиси никеля наряду с вакансионным механизмом диффузии катионов может также наблюдаться некоторый, зависящий от температуры, вклад междоузельного механизма. Однако измерение изотопного эффекта однозначно указывает на то, что в  $\text{NiO}$ , как и в  $\text{CoO}$ , перенос катионов осуществляется по одному механизму, которым является моновакансионный механизм с  $\Delta K = 0,78$ .

## 2. Самодиффузия в $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$

Известно, что в решетке вюстита всегда наблюдается кажущийся избыток кислорода (при  $1400^\circ\text{C}$  диапазон составов  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$  —  $\text{Fe}_{0,84}\text{O}$ ). Рентгеновские исследования показали, что нестехиометрический избыток кислорода появляется вследствие избытка катионных вакансий <sup>74</sup>. При высоких концентрациях дефектов уже нельзя ограничиваться рассмотрением лишь моновакансий; необходимо учитывать образование их ассоциаций — кластеров. Протяженные дефекты могут образовывать в вюстите целые области со структурой шпинели  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Таким образом, формирование кластеров нарушает прямую зависимость между коэффициентом диффузии и отклонением от стехиометрии ( $x$ ). Ранние исследования этой зависимости давали противоречивые результаты. Так, при

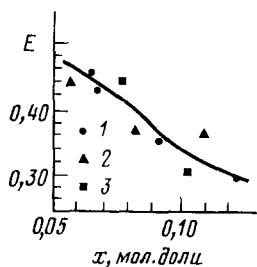


Рис. 3. Зависимость изотопного эффекта самодиффузии  $^{52}, ^{59}\text{Fe}$  в  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  от  $x$  <sup>76</sup> при  $1200$  (1),  $1000$  (2) и  $807^\circ\text{C}$  (3)

исследовании диффузии в  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  с помощью радиоактивных индикаторов обнаружено, что значения  $D$  увеличиваются с ростом отклонений от стехиометрии <sup>75</sup>, тогда как значения  $D$ , рассчитанные через коэффициенты химической диффузии, с ростом  $x$  уменьшаются.

Для подробного исследования механизма диффузии катионов и выяснения влияния образования кластеров на диффузию в вюстите авторы <sup>76</sup> предприняли измерение коэффициентов диффузии и изотопного эффекта диффузии  $^{52}, ^{59}\text{Fe}$  в  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . Результаты экспериментов указывают на отсутствие линейной зависимости между  $D$  и  $x$ . При высоких

температурах ( $1200^\circ\text{C}$ ) в диапазоне составов  $0,05 \leq x \leq 0,10$  значения  $D$  с ростом  $x$  возрастают на 20%, при  $800^\circ\text{C}$  — падают на 40%, а при  $1000^\circ\text{C}$  практически не зависят от  $x$ . Результаты исследования изотопного эффекта представлены на рис. 3, где приведена экспериментальная зависимость  $E=f(x)$  для различных температур.

Как уже упоминалось, для NiO и CoO численные значения  $E$  соответствуют моновакансионному механизму ( $f=0,78$  и  $\Delta K=0,78$  и  $0,75$  соответственно) и не зависят от температуры и состава. В вюстите для данного состава величина  $E$  от температуры не зависит, однако уменьшается с ростом отклонений от стехиометрии. Это изменение можно приписать изменению фактора корреляции, если для вюстита и для NiO и CoO считать  $\Delta K$  постоянным, что вполне правомочно, так как все три окисла имеют одну кристаллическую структуру. Меньшие по сравнению с NiO и CoO значения  $E$  для FeO указывают на вклад в диффузию дивакансий и ассоциаций более высокого порядка. Результаты экспериментов указывают на то, что катионы железа диффундируют, обмениваясь со свободными подвижными вакансиями, причем во всей области составов доминирует один и тот же механизм, о чем свидетельствуют постоянные значения изотопного эффекта диффузии при различных температурах, но при одном  $x$ <sup>76</sup>.

При высокой концентрации вакансий образуются кластеры, различные модели которых рассматриваются в работе<sup>77</sup>. Эти ассоциаты дефектов менее подвижны и более коррелированы, чем моновакансии, что приводит к меньшим значениям  $E$  при больших  $x$ . Макродиффузия по свободным вакансиям в общем случае падает с ростом отклонений от стехиометрии. При определенной температуре  $D$  не зависит от  $x$ , так как рост концентрации свободных вакансий компенсируется снижением их подвижности и ростом корреляционного эффекта (т. е. уменьшением  $f$ ). И, наконец, при дальнейшем росте температуры наблюдается распад кластеров высокого порядка, что и приводит к возрастанию  $D$  с увеличением  $x$ .

### 3. Диффузия Co в NiO

Для того, чтобы выяснить подробности процессов примесной диффузии, а также изучить влияние взаимодействия катионов примеси с дефектом на самодиффузию катиона в окислах, авторы<sup>78</sup> исследовали изотопный эффект диффузии Co в NiO, а также одновременную совместную диффузию Co и Ni в кристаллах  $(\text{Ni}_{1-c}\text{Co}_c)\text{O}$ . Экспериментальные значения  $(f\Delta K)_{\text{Co}}$  в NiO увеличиваются от  $0,45 \pm 0,01$  при  $1179^\circ\text{C}$  до  $0,61 \pm 0,01$  при  $1649^\circ\text{C}$ . Используя значение  $\Delta K=0,78$ , полученное для самодиффузии Ni в NiO, авторы<sup>78</sup> рассчитали значения  $f_{\text{Co}}$  в данном температурном интервале (см. рис. 4). Полученные таким образом значения  $f_{\text{Co}}$  использовались для расчета соотношения частот прыжков ионов примеси и растворителя, которые в свою очередь привлекались для оценки отношения коэффициентов диффузии кобальта и никеля ( $D_{\text{Co}}/D_{\text{Ni}}$ ) в чистом NiO. Рассчитанные по данным изотопного эффекта диффузии значения  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Ni}}$  находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными при одновременной диффузии Co и Ni в NiO. Совпадение результатов эксперимента с расчетом свидетельствует о правомочности сделанных при расчете допущений с малой энергии взаимодействия катиона примеси с вакансией ( $H_b$ ), т. е.  $H_b \ll kT$ .

## VII. ДРУГИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА ДИФФУЗИИ

Все рассматривавшиеся примеры являются типичными образцами практического использования изотопного эффекта диффузии для детального изучения процессов миграции в металлах и ионных кристаллах. Этим, однако, не исчерпываются возможности изотопного метода. Известно его использование для изучения ван-дерваальсовых и молекулярных кристаллов.

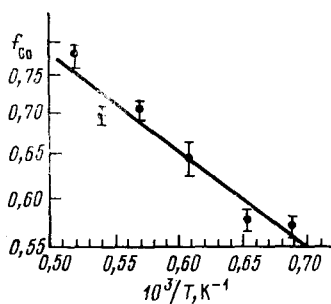


Рис. 4. Зависимость  $f_{Co}$  от  $1/T$  при диффузии Co в  $NiO^{76}$

Авторы работы<sup>79</sup> исследовали диффузию изотопов криптона  $^{78}, ^{86} Kr$  в твердом аргоне и нашли  $E_{86}^{78} = 0,48 \pm 0,25$ . Этот результат позволяет предположить, что диффузия Kr в твердом Ar идет либо по дивакансионному, либо по моновакансионному механизму с  $f=0,78$  и  $\Delta K=0,6$ . Малая величина  $\Delta K$  не вызывает особого удивления, так как расчет показывает, что для тяжелых примесей значение  $\Delta K$  чрезвычайно мало. В<sup>80</sup> теоретически рассчитан изотопный эффект для этой же системы и найдено, что  $\Delta K=0,75-0,85$ , т. е. расчет соответствует верхнему пределу экспериментальных данных. Расчетная величина  $E_{86}^{78}$  для дивакансионного механизма также не слишком сильно отличается от экспериментальной<sup>79</sup>. Однако в рамках использованной модели отдать предпочтение какому-либо механизму не представляется возможным.

В работе<sup>81</sup> масс-эффект использован для идентификации механизма диффузии в твердом монокристаллическом бензоле<sup>81</sup>. В качестве меток авторы использовали  $^{14}C^{12}C_5H_6$  и  $^{12}C_6^2H_5^3H$ , оба эти вещества имеют близкие молярные объемы, а их спектральные характеристики почти те же, что и для обычного бензола. Все это позволило авторам считать «меченые» молекулы «изотопами» бензола. Величина  $E=0,8$  приводит к выводу о моновакансионном характере переноса в указанной системе с  $f=0,78$   $\Delta K=1$ . Аналогичная работа выполнена на монокристаллическом нафталине<sup>82</sup>. В работе<sup>83</sup> уравнения изотопного эффекта диффузии, выведенные для диффузии в твердых телах, используются при интерпретации данных исследования изотопного эффекта в жидкостях. Исследована диффузия пердеитеробензола и обычного бензола в хлорбензоле, *n*-октане и циклогексане. Результаты указывают на крайне малый «изотопный эффект» диффузии бензола, что позволило авторам<sup>83</sup> сделать вывод, что диффузия в рассматриваемых системах определяется в первую очередь вязкостью растворителя.

Исследования изотопного эффекта диффузии проводились также в стеклах — системах, не обладающих дальней упорядоченностью структурных единиц. Леклер<sup>84</sup> сообщает о малом значении изотопного эффекта диффузии натрия в натриево-силикатном стекле ( $E_{24}^{22}=0,24$ ) и делает вывод об эстафетном механизме переноса. Аналогичные работы, проведенные либо с целью определения фактора корреляции, либо для

идентификации механизма диффузии в стекле, выполнялись и позднее<sup>85, 86</sup>.

Примером использования изотопного эффекта диффузии при исследовании процессов переноса в кристаллических системах с нарушенной упорядоченностью является работа<sup>87</sup>, посвященная измерению изотопного эффекта при диффузии серебра по границам зерен в металлическом серебре. Экспериментальное значение  $\Delta K=0,46$  позволяет отобрать серию значений  $f$  и  $\Delta K$ , отвечающих как опыту, так и теоретическим расчетам<sup>88</sup>. Наилучшее совпадение эксперимента с расчетом получено для  $\Delta K=0,70-0,76$  и фактора корреляции, значение которого соответствует следующим энергиям связи вакансия — дислокация:  $0,2 \text{ эВ}$  — вакансия в центре дислокации;  $0,15 \text{ эВ}$  — вакансия находится на одном межатомном расстоянии от центра дислокации. Выполненное авторами<sup>87</sup> измерение изотопного эффекта диффузии серебра в поликристаллах меди дает существенно меньшие значения ( $E=0,16$ ), что указывает на большую корреляцию диффузии примеси серебра в меди, т. е. на большие различия в энергиях связи вакансия — дислокация, следствием чего и является преимущественное скопление серебра вдоль дислокаций.

Исследование явления изотопного фракционирования при диффузии нашло применение и в геохимии, поскольку оно дает информацию о физико-химических условиях протекания природных процессов и об их протяженности во времени. С этой целью изучались изотопные вариации Mg, Ca, K, Li<sup>89</sup> в горных породах. Найденные в результате подобных исследований параметры миграции позволяют восстановить термическую историю минерала, определить температуру и длительность процессов его образования.

### VIII. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА ДИФфуЗИИ

Как следует из выражения (8), измерение изотопного эффекта диффузии на практике сводится к определению относительной разности коэффициентов диффузии мигрирующих изотопов. Для получения величины  $E$  с точностью 5% отношение  $\Delta D/D_B$  должно быть измерено с погрешностью, не превышающей 0,1%. В большинстве опытов абсолютные значения  $D_a$ ,  $D_B$  нельзя определить с точностью более  $\pm 1 \div 2\%$ , тогда как различие коэффициентов диффузии составляет 2—3%, т. е. находится в пределах ошибки эксперимента и не может быть обнаружено на опыте.

Это затруднение снимается при изучении одновременной диффузии двух изотопов. Вследствие идентичных условий миграции ошибки в измерении времени и температуры диффузии не сказываются на величине отношения  $\Delta D/D_B$ . В таком эксперименте точность измерения  $\Delta D/D_B$  определяется точностью измерения концентрации изотопов  $c_a$ ,  $c_B$ . Радиоизотопный и масс-спектральный методы позволяют определить  $c_a/c_B$  с ошибкой не более 0,1%. Наиболее доступным, а потому и наиболее часто применяемым, является метод радиоактивных индикаторов, который ниже будет рассмотрен подробно.

Масс-спектральная методика получила широкое распространение в геохимии для изучения природного соотношения стабильных изотопов<sup>89</sup>. Этот метод применяется также при изучении изотопного эффекта диффузии элементов, не имеющих подходящих радиоактивных изотопов. Так, выполнены измерения  $E_7^6$  для диффузии<sup>6, 7</sup> Li в Na<sup>90</sup>, AgCl<sup>70</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>91</sup>. При использовании масс-спектрального анализа величина изотопного эффекта диффузии может быть рассчитана по методикам, пред-

ложенным Наумовым и Пташником<sup>70, 82</sup>. Важным обстоятельством при интерпретации результатов изотопного эффекта диффузии, полученных масс-спектрометрическим методом, является правильный учет изотопного фракционирования, которое происходит в ионном источнике в процессе измерения образца. Пренебрежение этим фактором может привести к завышению истинного эффекта в десятки и даже сотни раз.

Применение радиометрической методики позволяет определить концентрацию мигрирующих изотопов одним из трех способов.

1. Если периоды полураспада  $T_{1/2}^{\alpha}$  и  $T_{1/2}^{\beta}$  значительно различаются, величина  $c_{\alpha}/c_{\beta}$  может быть определена из анализа изменения суммарной активности во времени:

$$c_{\text{общ}} = c_{\alpha} \exp(-\lambda_{\alpha} t) + c_{\beta} \exp(-\lambda_{\beta} t),$$

где  $c_{\text{общ}}$  — измеренная суммарная активность,  $\lambda_{\alpha}$ ,  $\lambda_{\beta}$  — постоянные полураспада,  $t$  — время, прошедшее от начала измерения.

В настоящее время эта методика является наиболее распространенной. В том случае, когда период полураспада одного из изотопов, например  $T_{1/2}^{\alpha}$ , достаточно мал, измерения образца проводят дважды, причем второй раз через время  $t \geq 10 T_{1/2}^{\alpha}$ , когда короткоживущий изотоп распадается практически нацело и измеряемая активность соответствует активности долгоживущего изотопа  $c_{\beta}$ . Тогда активность короткоживущего изотопа определится из разности  $c_{\alpha} = c_{\text{общ}} - c_{\beta}$ .

2. Если используемые изотопы являются  $\gamma$ -излучателями, а наиболее интенсивные линии в спектре каждого изотопа достаточно отличаются друг от друга по энергии, тогда как сами индикаторы заметно распадаются в процессе измерения, то отношение активностей изотопов может быть определено согласно выражению:

$$\frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} = \frac{(\lambda_{\alpha}/\lambda_{\beta}) (A_{\alpha}/A_{\beta}) \exp[(\lambda_{\alpha} - \lambda_{\beta}) t] [1 - \exp(-\lambda_{\beta} \tau)]}{1 - \exp(-\lambda_{\alpha} \tau)};$$

здесь  $A_{\alpha}$ ,  $A_{\beta}$  — площади  $\gamma$ -линии за вычетом фона;  $t$  — время, прошедшее от начала измерения данной серии образцов;  $\tau$  — время измерения данного образца.

3. Если природа излучений применяемых изотопов различна (один  $\beta$ , а второй —  $\gamma$ -излучатель и т. д.), то возможно одновременно определить концентрацию каждого из них, помещая образец между соответствующими регистрирующими устройствами.

Выше указывалось лишь на измерение отношения активностей мигрирующих изотопов  $c_{\alpha}/c_{\beta}$ . Покажем, что этого достаточно для определения  $E_{\beta}^{\alpha}$ . Для диффузии из тонкого слоя концентрация изотопа  $c$  меняется с глубиной проникновения  $x$  за время диффузионного отжига  $t$  согласно уравнению:

$$c = c_0 \exp(-x^2/4Dt),$$

где  $D$  — коэффициент диффузии изотопа. Для двух изотопов получаем отношение:

$$\frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} = \frac{c_{0\alpha}}{c_{0\beta}} \exp\left[-\frac{x^2}{4D_{\alpha}t} + \frac{x^2}{4D_{\beta}t}\right] = \frac{c_{0\alpha}}{c_{0\beta}} \exp\left[\frac{x^2}{4D_{\alpha}t} \left(\frac{D_{\alpha}}{D_{\beta}} - 1\right)\right];$$

$$\ln \frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} = \text{const} + \frac{x^2}{4D_{\alpha}t} \left[\frac{D_{\alpha}}{D_{\beta}} - 1\right] = \text{const} - \left[\frac{D_{\alpha}}{D_{\beta}} - 1\right] \ln c_{\alpha}.$$

Таким образом, относительная разность коэффициентов диффузии изотопов может быть получена из анализа графической зависимости  $\ln(c_{\alpha}/c_{\beta}) = f(\ln c_{\alpha})$ . При этом точность определения величины  $[D_{\alpha}/D_{\beta} - 1]$



зависит в первую очередь от точности, с которой были измерены отношения активностей изотопа  $c_\alpha/c_\beta$ .

Вследствие малости величины изотопного эффекта диффузии в большинстве экспериментов наряду с измерением концентраций продиффундировавших изотопов проводят холостой опыт, в котором определяются активности аликвот исходной смеси изотопов. Отсутствие наклона графической зависимости  $\ln(c_\alpha/c_\beta) = f(\ln c_\alpha)$  для холостого опыта является подтверждением чисто диффузионного происхождения наблюдаемого эффекта.

Изотопный эксперимент должен выполняться с максимальной тщательностью. При измерении активности для уменьшения статистической ошибки следует набирать не менее  $10^6$  импульсов. Наряду с зависимостью  $\ln(c_\alpha/c_\beta) = f(\ln c_\alpha)$  полезно всякий раз строить зависимость  $\ln c_{\alpha,\beta} = f(x^2)$ , которая графически должна выражаться прямой. Диапазон изменения активности с глубиной проникновения должен составлять не менее трех порядков, так как лишь на значительной глубине могут проявляться отклонения от объемной диффузии, выражающиеся в искривлении линейной зависимости. Постановка контрольного холостого опыта также представляется необходимой. Важность соблюдения всех перечисленных условий можно проиллюстрировать на примере определения изотопного эффекта диффузии Ag в Pb. В работе <sup>93</sup> нашли  $E_{111}^{105} = 1$ ; предпринятое позднее повторное измерение изотопного эффекта в этой системе <sup>53</sup> дало  $E_{111}^{105} = 0,25$ . Использование последней величины изотопного эффекта позволяет достаточно хорошо объяснить быструю диффузию Ag в Pb. Причиной столь разительного несовпадения экспериментально определенных значений изотопного эффекта является невыполнение в работе <sup>93</sup> всех указанных выше условий.

В ряде случаев диффузия изотопов проводилась в электрическом поле <sup>59</sup>. Разделение изотопов в данном случае велико и может быть использовано для практического обогащения исходной смеси одним из них. Точность измерения изотопного эффекта диффузии повышается с увеличением измеряемого на опыте эффекта разделения. В этих случаях вместо относительной разности коэффициентов диффузии изотопов эксперимент дает ей относительную разность подвижностей изотопов:  $\Delta D/D_\beta = \Delta\mu/\mu_\beta$ . Подробное описание методики определения изотопного эффекта диффузии при электропереносе и ее преимуществ можно найти в работах <sup>70, 92</sup>.

\* \* \*

В заключение отметим, что признание исследований изотопного эффекта диффузии как нового метода, дающего информацию о деталях процессов миграции в твердом теле, проявляется в том, что во все литературные обзоры и монографии, касающиеся изучения диффузии, регулярно включаются главы, в которых рассматриваются достоинства этого метода и области его применения <sup>94-96</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Физика электролитов, ред. Дж. Хладик, пер. под ред. Я. М. Колотыркина, М., 1978.
2. Diffusion in Solids (Recent Developments), ed. A. S. Nowick, J. J. Burton, Acad. Press, N. Y., 1975.
3. Дж. Маннинг, Кинетика диффузии атомов в кристаллах, «Мир», М., 1971.
4. J. G. Mullen, Phys. Rev., 121, 2649 (1961).
5. C. Zener, Imperfection in Nearly Perfect Crystals, J. Wiley, N. Y., 1952.
6. I. Prigogine, T. Bak, J. Chem. Phys., 31, 1368 (1959).
7. S. Rice, H. Frisch, Там же, 32, 1026 (1960).
8. C. Flynn, Phys. Rev., 171, 682 (1968).
9. M. D. Feit, Там же, B3, 1223 (1971).

10. M. D. Feit, Там же, B5, 2145 (1972).
11. H. R. Glyde, Там же, 180, 722 (1969).
12. B. N. Achar, Там же, B2, 3848 (1970).
13. A. D. Le Claire, Phil. Mag., 14, 1271 (1966).
14. Л. Барр, Диффузия в металлах с объемно-центрированной решеткой, ред. С. Бокштейн, «Металлургия», М., 1969, с. 180.
15. J. Mundy, L. Barr, F. Smith, Phil. Mag., 14, 785 (1966).
16. N. Nachtrieb, J. Weil, E. Catalano, A. Lowson, J. Chem. Phys., 20, 1189 (1952).
17. S. Rothman, N. Peterson, J. Robinson, Phys. Stat. Sol., 39, 635 (1970).
18. R. Brown, J. Vorster, N. March, R. Perrin, R. Bullough, Phil. Mag., 23, 555 (1971).
19. L. Barr, A. D. Le Claire, Proc. Brit. Ceram. Soc., 1, 109 (1964).
20. R. Brown, Z. Naturforsch., 26a, 77 (1971).
21. J. Ebisuzaki, W. Kass, M. O'Keeffe, Phil. Mag., 15, 1071 (1967).
22. J. Ebisuzaki, W. Kass, M. O'Keeffe, J. Chem. Phys., 46, 1375 (1967).
23. J. Ebisuzaki, W. Kass, M. O'Keeffe, J. Chem. Phys., 49, 3329 (1968).
24. J. Sussmann, J. Wersmann, Phys. Stat. Sol., 53(b), 419 (1972).
25. R. Katz, M. Guinan, R. Borg, Phys. Rev., B4, 331 (1971).
26. S. Rothman, A. Lascar, J. Phys. Chem. Sol., 33, 1061 (1972).
27. N. Bakker, Phys. Stat. Sol., 31, 271 (1969).
28. J. Mundy, Phys. Rev., B3, 2431 (1971).
29. T. Neumann, R. Imm, J. Phys. Chem. Solids, 29, 1613 (1968).
30. S. Rothman, N. Peterson, Phys. Stat. Sol., 35, 305 (1969).
31. V. Irmer, Feller-Kniepmeier, J. Appl. Phys., 43, 953 (1972).
32. N. Peterson, S. Rothman, Phys. Rev., 163, 645 (1967).
33. N. Peterson, L. Barr, A. Le Claire, J. Phys., C6, 2020 (1973).
34. C. Tomizuka, Progress in Very High Pressure Research, Proc. Intern. Conference, (France, 1960), Wiley, N. Y., 1961.
35. R. Hannemann, R. Ogilvie, H. Gatos, Trans. AIME, 233, 691 (1965).
36. M. Beyeler, J. Adda, J. Phys. (Paris), 29, 345 (1968).
37. M. Norton, C. Tomizuka, Bull. Am. Phys. Soc., 15, 390 (1970).
38. D. Yoon, D. Lazarus, Phys. Rev., B5, 4935 (1975).
39. P. McArdle, Bull. Am. Phys. Soc., 13, 489 (1968).
40. H. Mehrer, A. Seeger, Phys. Stat. Sol., 35, 313 (1969).
41. R. Simmons, R. Balluffi, Phys. Rev., 129, 1533 (1963).
42. H. Bowden, R. Balluffi, Phil. Mag., 19, 1001 (1969).
43. P. Reimers, D. Bartdorff, Phys. Stat. Sol., 50, 305 (1972).
44. H. Mehrer, A. Seeger, Там же, 39, 647 (1970).
45. N. Peterson, Phys. Rev., 136A, 568 (1964).
46. C. Walter, N. Peterson, Там же, 178, 922 (1969).
47. C. De Gonzalez, N. De Recca, J. Phys. Chem. Solids, 32, 1067 (1971).
48. J. Mundy, C. Tse, W. McFall, Phys. Rev., B13, 2349 (1976).
49. A. Batra, Там же, 159, 487 (1967).
50. E. Stein, H. Mehrer, A. Seeger, Phys. Stat. Sol. (b), 75, 361 (1976).
51. J. Mundy, W. McFall, Phys. Rev., B8, 5477 (1973).
52. J. Mundy, W. McFall, Там же, B7, 4363 (1973).
53. J. Miller, J. Mundy, L. Robinson, R. Loess, Там же, B8, 2411 (1973).
54. J. Miller, W. Edelstein, Там же, 188, 1081 (1969).
55. J. Mundy, J. Miller, S. Rothman, Там же, B10, 2275 (1974).
56. V. Nelson, R. Friauf, Chem. Solids, 31, 825 (1970).
57. F. Beniere, M. Beniere, M. Chemla, Там же, 31, 1205 (1970).
58. K. Tharmalingam, A. Lidiard, Phil. Mag., 6, 1157 (1961).
59. В. Б. Пташник, Физ. тв. тела, 13, 3212 (1971).
60. S. M. Klotzman, J. P. Polikarpova, G. A. Tatarinova, A. N. Timofeev, Phys. Stat. Sol. (b), 63, 153 (1974).
61. H. Abbink, D. Martin, J. Phys. Chem. Solids, 27, 205 (1966).
62. А. Н. Мурин, И. В. Мурин, В. П. Сивков, Физ. тв. тела, 15, 142 (1973).
63. Б. Г. Лурье, А. Н. Мурин, И. В. Мурин, Вестн. Ленингр. ун-та, 1968, вып. 4, № 22, стр. 131.
64. M. Tosi, M. Doyama, Phys. Rev., 151, 642 (1966).
65. N. Peterson, S. Rothman, Там же, 177, 1329 (1969).
66. J. Boswara, A. Lidiard, Phil. Mag., 16, 805 (1967).
67. F. Nicolas, These de doctorat, faculte de science de Paris, 1971.
68. А. Н. Мурин, И. В. Мурин, В. И. Портнягин, А. М. Андреев, Физ. тв. тела, 15, 2838 (1973).
69. P. Süptiz, Phys. Stat. Sol., 12, 555 (1965).
70. В. Б. Пташник, Физ. тв. тела, 13, 1066 (1971).
71. M. Volpe, J. Reddy, J. Chem. Phys., 53, 1117 (1970).
72. W. Chen, N. Peterson, W. Reeves, Phys. Rev., 186, 887 (1969).
73. M. Volpe, N. Peterson, J. Reddy, Там же, B3, 1417 (1971).

74. M. Hayakawa, J. Cohen, T. Reed, J. Am. Ceram. Soc., 55, 100 (1972).
75. P. Hembree, J. Wagner, Trans. Met. Soc. AIME, 245, 1547 (1969).
76. W. Chen, N. Peterson, J. Phys. Chem. Solids, 36, 1097 (1975).
77. F. Koch, J. Cohen, Acta Cryst., B25, 275 (1969).
78. W. Chen, N. Peterson, J. Phys. Chem. Solids, 33, 881 (1972).
79. E. Parker, B. Smith, H. Glyde, Phys. Rev., 188, 1371 (1969).
80. J. Barton, Там же, B2, 5010 (1970).
81. R. Fox, J. Sherwood, Trans. Faraday Soc., 67, 3364 (1971).
82. E. Hampton, J. Sherwood, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 71, 1392 (1975).
83. J. Shankland, P. Dunlop, L. Barr, Phys. Rev., B12, 2249 (1975).
84. A. Le Claire, in Physical Chemistry, ed. by H. Eyring, D. Henderson, W. Iost, v. 10, ch. 5, Acad. Press, N. Y., 1970.
85. В. А. Жабров, В. В. Мусеев, В. Н. Сугаев, Физ. химия стекла, 1, 475 (1975).
86. C. Lim, D. Day, J. Am. Ceram. Soc., 60, 473 (1977).
87. J. Robinson, N. Peterson, Surface Sci., 31, 586 (1972).
88. M. Doyama, R. Cotterill, Supl. Jap. Inst. Met., 9, 55 (1968).
89. А. А. Алферовский, Канд. дисс., Технологический ин-т им. Ленсовета, 1974.
90. А. Н. Наумов, Г. А. Рыскин, Физ. тв. тела, 7, 695 (1965).
91. O. Johnson, H. Krause, J. Appl. Phys., 37, 668 (1966).
92. А. Н. Наумов, В. Б. Пташник, Физ. тв. тела, 8, 3590 (1966).
93. C. Herzig, T. Neumann, D. Wolter, Z. Naturforsch., 26a, 1477 (1971).
94. А. Н. Мулин, в кн. Химия несовершенных ионных кристаллов, Изд-во ЛГУ, Л., 1975, с. 270.
95. Festkörperchemie (Beitrage aus Fofschung und Praxis), Herausgegeben von V. Boldyrev und K. Meyer, VEB, Leipzig, 1973.
96. Б. С. Бокштейн, С. З. Бокштейн, А. А. Жуховицкий, Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах, «Металлургия», М., 1974.

Ленинградский государственный  
университет