

**ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПЛОСКОГО ФРОНТА ВЗАИМОДИФФУЗИИ
АНИОНОВ БРОМА И ХЛОРА ЧЕРЕЗ КОНТАКТ КРИСТАЛЛОВ
КСI и КBr**

В. Я. ЗЛЕНКО, А. М. КОСТИН

Условия применения второго закона Фика, используемые при исследовании диффузии в бинарных твердофазных системах, требуют, чтобы изоконцентрационные поверхности в образце за весь период диффузионного отжига были параллельны друг другу. В случае применения образцов в виде пластины поверхности равных концентраций (фронт диффузии) должны быть плоскими.

Теоретически условие плоского фронта диффузии выполняется лишь при наличии сплошного контакта между двумя кристаллами. Практически же для обеспечения плоского фронта диффузии сплошной контакт не всегда обязателен. Плоский фронт диффузии будет выполнен, если поток ионов по поверхности образца j^s между ближайшими точками контакта значительно превосходит поток ионов в объеме j^o

$$j^s \gg j^o$$

или для точек равной концентрации

$$\frac{D^s}{l} \gg \frac{D^o}{a}, \quad (1)$$

где D^s и D^o — коэффициенты поверхностной и объемной диффузии, l — расстояние между ближайшими точками контакта, a — параметр решетки.

При изменении температуры основное влияние на величину расстояния l оказывает отношение D^s/D^o . Величина его при температурах, близких к температуре плавления кристалла, порядка 10^3 , а при более низких температурах становится более 10^6 . Простой расчет по (1) показывает, что для $a = 10^{-7}$ см расстояние l при высоких температурах должно быть менее одного микрона, а при низких температурах l может быть порядка 1 мм.

Для металлов задача создания необходимой плотности числа контактов решается несколькими методами. Для технических задач применяется метод горячей прокатки пластин из двух металлов с последующим приготовлением из этих пластин диффузионных образцов [1].

Иногда применяют сварку под небольшим давлением [1]. Много работ выполнено на металлах, один из которых электролитически покрывался слоем другого [2, 3]. Перечисленные методы контактирования образцов для щелочно-галогидных кристаллов не приемлемы.

Методика обеспечения плоского фронта диффузии в щелочно-галогидных монокристаллах не разработана. Для изучения взаимодиффузии ионов в щелочно-галогидных монокристаллах необходимо прежде всего решить задачу обеспечения контакта их. Эту задачу мы пытались решать несколькими методами. Изучение возможности обеспечения плоского фронта диффузии в щелочно-галогидных солях выполнено на монокристаллах КСl и КВг, выращенных по Киропулосу из солей марки ЧДА.

Сжатие при высокой температуре

При комнатной температуре монокристаллы КСl и КВг хрупки. При повышении температуры пластичность щелочно-галогидных кристаллов увеличивается, поэтому можно надеяться, что сжатием их при повышенной температуре можно добиться увеличения числа контактов. Имея в виду эту возможность, мы поставили перед собой задачу изучить влияние внешнего давления на изменение состояния контакта монокристаллов КСl и КВг в нагретом состоянии.

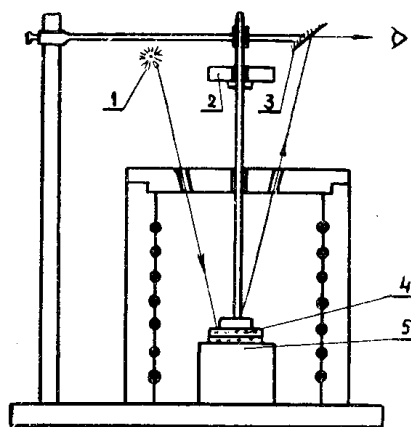


Рис. 1. Схема установки для изучения поведения монокристаллов КСl и КВг при нагревании их.

- 1—источник света, 2—груз,
3—зеркало, 4—монокристаллы,
5—керамическая подставка.

Монокристаллы КСl и КВг размером $15 \times 10 \times 3$ мм приводились в контакт свежесколотыми поверхностями, ориентировались так, чтобы грани (100) обоих кристаллов были параллельны друг другу, обматывались нихромовой проволокой диаметром 0,15 мм и помещались в печь (рис. 1) на керамическую подставку 5. В печи образцы нагревались в течение 2 часов до 700°C и прогревались при этой температуре в течение 1 часа. После прогрева образцов на шток помещался груз для создания внешнего давления на образцы. Под давлением образцы выдерживались от 30 до 60 минут.

После охлаждения образцы раскалывались по плоскости, перпендикулярной плоскости контакта их. Одна половина образца рассматривалась под микроскопом с увеличением 90—480. На второй половине методом травления в метаноле с примесью хлористого аммония [4] определялась плотность дислокаций.

Микроскопические наблюдения показали, что изменение внешнего давления от 0 до 2 кг/см^2 при 700°C приводит к уменьшению зазора между кристаллами в 10 раз. При этом плотного соединения кристаллов не происходит, так как после охлаждения они свободно разнимаются. К тому же в результате пластической деформации внешняя форма кристаллов сильно искажается, плотность дислокаций при этом становится на 2—3 порядка выше, чем у исходных кристаллов. По этим причинам сжатие как метод обеспечения плоского фронта диффузии не может быть рекомендовано для монокристаллов КСl и КВг.

Контактное плавление

Контакт кристаллов КСl и КВг плавится при температуре более низкой, чем температура плавления каждого из кристаллов в отдельности. Это явление, известное под названием контактного плавления [5], мы использовали для соединения монокристаллов КСl и КВг. Минимальная температура, при которой появляется жидкая фаза в контакте кристаллов КСl и КВг, равна 716°C . Понижение температуры контактной жидкости ниже 716°C приводит к кристаллизации ее. При затвердевании жидкости образуются твердые растворы на основе КСl и КВг.

Для соединения монокристаллов КСl и КВг производилось раздельное нагревание их до температуры 720°C . После получасовой выдержки при этой температуре монокристаллы приводились в контакт и выдерживались в печи до тех пор, пока образовавшаяся жидкость не заполняла весь зазор между монокристаллами. Затем монокристаллы извлекались из печи, охлаждались и раскалывались по плоскости, перпендикулярной плоскости контакта их. На плоскости скола монокристаллов алмазным индентором прибора ПМТ-3 проводилась царапина. Ширина царапины в области прослойки твердых растворов оказывалась значительно тоньше, чем в области монокристаллов КСl и КВг (рис. 2).

За ширину прослойки мы принимали длину более тонкой части царапины. Измерения в 89 опытах показали, что ширина прослойки, получаемой описанным методом, колеблется от 30 до 300 микрон.

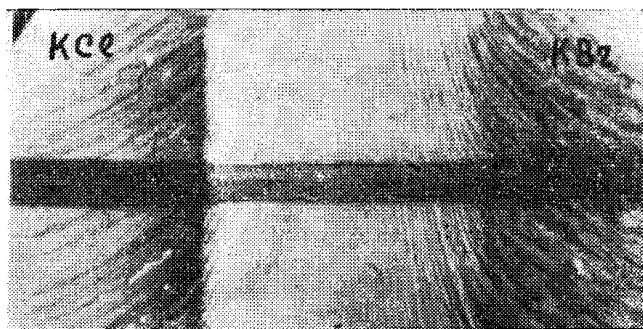


Рис. 2. Прослойка между монокристаллами КСl и КВг.

Мы пытались уменьшить толщину прослойки путем предварительного шлифования и последующего контактного плавления под давлением $0,1 - 0,5 \text{ кг/см}^2$. Однако эта попытка не дала удовлетворительных результатов. Толщина прослойки при давлениях, меньших $0,5 \text{ кг/см}^2$, в пределах разброса значений оставалась постоянной. Повышение внешнего давления свыше $0,5 \text{ кг/см}^2$ приводит к пластическому деформированию монокристалла КВг. Толщина прослойки в различных местах контакта кристаллов КВг и КСl не одинакова. Она плавно увеличивается от середины к краям плоскости контакта. Такое увеличение толщины прослойки связано с увеличением температуры от центра к краям печи.

Методом потенциометрического титрования [6] плоскопараллельных слоев, снятых с монокристаллов КСl и КВг, определялось распределение концентрации иона брома по толщине прослойки. Оказа-

лось, что концентрация иона брома в прослойке изменяется от 50 до 70% мол (рис. 3). Наличие такой концентрационной неоднородности в прослойке препятствует применению контактного плавления для

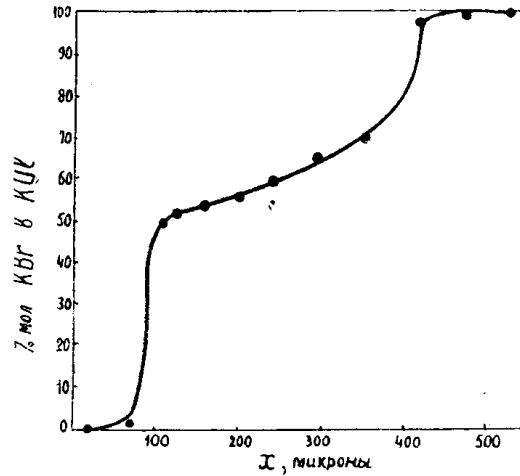


Рис. 3. Химический состав прослойки.

соединения монокристаллов КСl и КВг, если взаимодиффузию предполагается изучать методом Матано или металлографическим методом. Последние требуют, чтобы фазы, находящиеся в контакте, в начале диффузии были однородными по составу.

Отжиг в порошке

При выводе уравнения второго закона Фика имеется в виду, что движение ионов примеси осуществляется только в направлении, перпендикулярном плоскости контакта. Направленный поток ионов примеси вдоль плоскости, параллельной плоскости контакта, считается равным нулю. Это условие может быть нарушено, если сплошной контакт кристаллов отсутствует.

Если неравенство (1) не выполняется, то потоки j^s и j^o создают распределение концентрации примеси в кристалле не плоское, а такое, каким оно показано на рис. 4. В точке А изоконцентрационная кривая параллельна линии контакта кристалла. Поток ионов, входящих в точку А, направлен вдоль оси OX . В точке В положение иное. Поток ионов, входящих в точку В, изменяет свое направление на новое BB' , которое должно быть противоположным направлению максимального градиента концентрации. Разложив этот поток на два составляющих j_x^o и j_y^o , получим $j^o = j_x^o + j_y^o$.

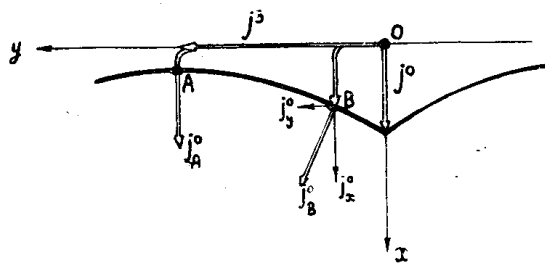


Рис. 4. Схема выравнивания фронта диффузии.

Таким образом, поток ионов, входящих в объем кристалла, идет частично на уменьшение градиента концентрации вдоль оси OX , а частично на уменьшение градиента концентрации вдоль оси OY , т. е. на выравнивание фронта диффузии. Уменьшение потока за счет появления j_y^o ведет к уменьшению скорости переноса ионов вдоль оси

ОХ, а значит, и получению заниженных значений коэффициентов диффузии при эксперименте.

Как было замечено выше, фронт диффузии со временем выравнивается и становится практически плоским. Это обстоятельство может ввести в заблуждение экспериментатора при решении им вопроса о наличии или отсутствии плоского фронта диффузии.

При уменьшении размера зерен порошка расстояние между ближайшими точками контакта уменьшается. Это ведет к уменьшению потока j_y^0 , идущего на выравнивание фронта диффузии. При некотором значении δ величина j_y^0 становится равной нулю, а $j^0 = j_x^0$. При дальнейшем уменьшении δ величина потока j_x^0 остается постоянной. Изучая зависимость потока ионов примеси от среднего линейного размера зерен порошка, можно найти такое значение δ , меньше которого поток не зависит от размера зерна. При этих значениях δ фронт диффузии будет практически плоским.

Таблица 1

Поток ионов хлора в монокристалл КВг после отжига его в контакте с порошком КСl при температуре 640°C

№ п.п.	$\delta_{\text{КСl}}$, микроны	Время отжига, часы	$10^{-13} \cdot j_{\text{Cl}}^0$, ион/см ² ·сек
1	1000	166	6
2	300		9
3	100		12
4	30		14
5	10		16
6	5		15

В табл. 1 приведены численные значения потоков ионов хлора через плоскость контакта монокристалла КВг, отожженного в порошке КСl. Число ионов хлора, продиффундировавших через единицу площади контакта, за все время диффузии определялось методом потенциометрического титрования [6]. Табл. 1 показывает, что при $\delta \leq 30$ микрон поток ионов хлора не зависит от размера зерна. Это говорит о том, что при температуре 640°C плоский фронт имеет место, если расстояние между ближайшими точками контакта менее 30 микрон.

Обсуждение результатов

Изучение взаимодиффузии проводят обычно методом Матано, либо методом Б. Я. Пинеса и Э. Ф. Чайковского [3]. Первый метод требует, чтобы в начале диффузии состав каждого из контактирующих кристаллов был одинаков по всему объему кристалла. Вторым методом допускает наличие концентрационной неоднородности по толщине обоих кристаллов. Однако толщина одного из них порядка нескольких микрон [3]. Удовлетворяют ли требованиям названных методов изучения диффузии полученные нами результаты?

Изучение нескольких методов обеспечения плоского фронта диффузии в монокристаллах КСl и КВг показало, что ни один из этих методов в общем виде не дает удовлетворительного решения задачи. Сжатие кристаллов КСl и КВг при высокой температуре ведет к появлению пластической деформации и увеличению плотности дислокаций. При этом сплошного контакта кристаллов не получается. В свя-

зи с этим метод сжатия как метод обеспечения плоского фронта диффузии ионов в монокристаллах КС1 и КВг не может быть рекомендован.

Контактное плавление позволяет создать образец со сплошным соединением кристаллов КС1 и КВг. Однако при этом между ними возникает прослойка из твердых растворов переменной концентрации. Использование такого образца для изучения диффузии по методу Матано невозможно, так как последний требует, чтобы в начале диффузионного отжига между кристаллами не было никаких прослоек с промежуточной концентрацией.

Образец из монокристаллов КС1 и КВг, соединенных прослойкой, можно использовать для изучения диффузии методом Б. Я. Пинеса и Э. Ф. Чайковского. Для этого необходимо стремиться получить прослойку возможно большей толщины (для уменьшения градиента концентрации в ней), отколоть один из кристаллов и растворением в воде довести толщину прослойки до нескольких микрон.

Отжиг монокристалла в порошке позволяет обеспечить плоский фронт диффузии при условии, если средний линейный размер зерна менее 30 микрон. Этот отжиг следует продолжать до тех пор, пока на толщине слоя половинного поглощения рентгеновских лучей не будет создано некоторое распределение концентрации примеси. После насыщения поверхностного слоя кристалла примесью можно приступить к изучению диффузии методом Б. Я. Пинеса и Э. Ф. Чайковского. Метод Матано в этом случае применить нельзя, так как порошок, в котором отжигался кристалл, после опыта рассыпается и найти распределение концентрации примеси в порошке при этом невозможно.

Таким образом, проверка возможности обеспечения плоского фронта диффузии анионов в монокристаллах КС1 и КВг показала, что из всех изученных нами методов могут найти применение лишь два: метод контактного плавления и отжиг в порошке. Причем оба метода обеспечения плоского фронта диффузии применимы при изучении диффузии лишь рентгенографическим методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Зайт. Диффузия в металлах, М., ИИЛ, стр. 51, 1958.
2. W. Seith, H. Wever, Zs. Elektrochem., **57**, 891, 1953.
3. С. Д. Герцрикен и И. Я. Дехтяр. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе, М., 1958.
4. С. В. Лубенец и Н. Ф. Костин. Кристаллография, **7**, № 2, 328, 1962.
5. Д. Д. Саратовкин и П. А. Савинцев. ДАН СССР, **80**, № 4, 1951.
6. В. А. Киреев. Курс физической химии, М., ГНТИ, 1956.