

С. Н. КРЮКОВ и А. А. ЖУХОВИЦКИЙ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

(Представлено академиком Н. Т. Гудцовым 23 III 1953)

При изучении диффузионных процессов большое значение имеет знание таких важных характеристик системы, как коэффициент диффузии и энергии активации.

Как показал впервые А. М. Заглубский⁽¹⁾, измерение этих величин существенно упрощается при использовании искусственных радиоактивных элементов. Существующие методы определения коэффициента диффузии с помощью меченых атомов можно разделить, в основном, на три группы⁽²⁾: 1) метод снятия слоев, 2) абсорбционный метод, 3) метод продольного разреза.

Метод снятия слоев заключается в том, что после проведения диффузионного отжига образец разделяется на слои, параллельные нанесенному активному слою. На основе определения концентрации активного вещества в каждом слое возможно рассчитать величину коэффициента диффузии.

Абсорбционный метод имеет в своей основе измерение убывания со временем излучения с одной стороны образца, на который был нанесен слой активного вещества, и определение коэффициента поглощения излучения в данном веществе. Совместное решение диффузионной задачи и уравнения для поглощения излучения в слое позволяет найти зависимость между интенсивностью потока с одной стороны образца и временем диффузионного отжига.

Метод продольного разреза заключается в том, что торец прямоугольного образца покрывается слоем радиоактивного вещества и после проведения диффузионного отжига определяется распределение активного вещества в образце в плоскости, перпендикулярной нанесенному активному слою.

Известные методы определения коэффициента диффузии имеют определенные недостатки. Методы первой группы требуют снятия тонких и параллельных слоев образца, что экспериментально трудно выполнимо. Методы второй группы требуют знания коэффициента поглощения μ для β -излучателей и длины пробега α -частиц для α -излучателей. Третий метод связан с изготовлением больших образцов, а следовательно, и длительным временем отжига; измерение расстояний должно быть очень точным. Опубликованные теории двух последних методов не учитывают эффекта отражения излучения от слоя вещества.

Целью настоящей работы является изложение нового метода определения коэффициента диффузии. К новому методу были предъявлены следующие требования: 1) быстрота и простота определения; 2) возможность определения коэффициента диффузии при низких температурах; 3) возможность использования малых образцов.

Предлагаемая методика определения коэффициента диффузии заключается в следующем. На одну сторону тонкого образца (30—100 μ) наносится слой радиоактивного элемента. Затем, после проведения диффузионного отжига, определяется активность с обеих сторон образца как функция времени.

Излагаемая далее теория дает следующее выражение для зависимости величины излучений I_1 и I_2 с обеих сторон пластинки от времени диффузионного отжига t :

$$\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \ln K - \frac{\pi^2 D}{l^2} t, \quad (1)$$

где K — постоянная, не зависящая от времени и коэффициента диффузии.

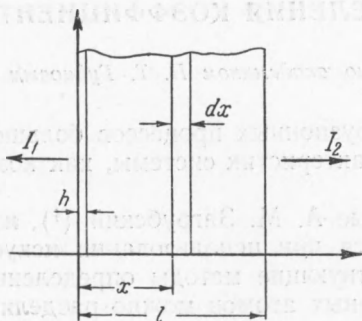


Рис. 1

На основе уравнения (1) возможно определение коэффициента диффузии. Графически коэффициент диффузии определяется из $\operatorname{tg} \alpha$, если за координаты взять $\ln \left(\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \right)$ и t .

Решением уравнения диффузии (3)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

для граничных условий:

$$\begin{aligned} C &= C_0 & \text{для } 0 < x < h, \\ C &= 0 & \text{для } h < x < l \end{aligned}$$

при $t = 0$ является

$$C = C_0 \left(\frac{h}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{1}{n} e^{-(\pi n/l)^2 D t} \cos \frac{\pi n x}{l} \cdot \sin \frac{\pi n h}{l} \right).$$

Для достаточно большого времени отжига и малых толщин можно ограничиться первым членом ряда. Тогда для $h \ll l$ получим:

$$C = C_0 \frac{h}{l} \left(1 + 2 e^{-(\pi/l)^2 D t} \cos \frac{\pi x}{l} \right).$$

Пусть dI — излучение, выходящее с одной стороны пластинки от слоя dx ; тогда

$$dI_1 = C_{(x)} B f(x, l - x) dx,$$

где B — величина, пропорциональная числу импульсов, излучаемых единицей объема нанесенного активного слоя в единицу времени; $f(x, l - x)$ — функция, учитывающая поглощение и отражение.

Для полного потока можно написать:

$$I_1 = \int_0^l C(x) B f(x, l-x) dx,$$

$$I_2 = \int_0^l C(x) B f(l-x, x) dx.$$

Из отношения потоков

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\int_0^l f(x, l-x) dx + 2e^{-mt} \int_0^l \cos \frac{\pi x}{l} f(x, l-x) dx}{\int_0^l f(l-x, x) dx + 2e^{-mt} \int_0^l \cos \frac{\pi x}{l} f(l-x, x) dx}$$

получим

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1 + Ke^{-mt}}{1 - Ke^{-mt}}$$

или

$$\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \ln K - mt,$$

$$\text{где } K = \frac{2 \int_0^l \cos \frac{\pi x}{l} f(x, l-x) dx}{\int_0^l f(x, l-x) dx} = \frac{2 \int_0^l \cos \frac{\pi x}{l} f(l-x, x) dx}{\int_0^l f(l-x, x) dx}, \quad m = \frac{\pi^2 D}{l^2},$$

t — время отжига.

Таким образом, по измерению (I_1 и I_2) = $f(t)$ можно определить коэффициент диффузии.

Остановимся кратко на анализе возможных ошибок измерения. Наиболее опасной является ошибка в определении и регулировке температуры. Действительно, из температурной зависимости коэффициента диффузии следует, что ошибка в определении коэффициента диффузии, связанная с измерением и регулировкой температуры, выражается уравнением

$$\gamma_D = \frac{Q}{RT} \gamma_T$$

где γ_D — ошибка в определении коэффициента диффузии, γ_T — ошибка в определении температуры.

Из уравнения видна важность точной регулировки температуры. Так, например, для серебра $Q = 47400$ кал/моль; для $T = 1000^\circ$ $\gamma_D \approx 20 \gamma_T$. Таким образом, если желательно иметь $\gamma_D \approx 2\%$, то должно быть $\gamma_T \approx 0,1\%$ или $\pm 0,5^\circ$.

Второй опасной ошибкой является ошибка в измерении интенсивности излучения. Как следует из уравнения (1), ошибка в определении коэффициента диффузии, связанная с измерением активности образцов, приближенно выражается следующим уравнением:

$$\gamma_D = \frac{2}{V I_1 - V I_2} \frac{1}{\ln \frac{I_1^0 - I_2^0}{I_1 + I_2}},$$

где γ_D — ошибка в определении коэффициента диффузии; I_1 и I_2 — интенсивности излучения с обеих сторон образца; I_1^0 и I_2^0 — начальные интенсивности излучения.

На ошибку в определении активности, кроме обычной статистики, в сильной мере влияет геометрический фактор. Поэтому удаление образца от счетной трубки на расстояние 5—10 мм снижает ошибки, связанные с изменением расположения образца относительно трубки.

Ошибка в определении коэффициента диффузии, связанная с измерением активности, может быть снижена до 2—3%.

Ошибки, связанные с измерением толщины образца и времени отжига, составляют не более 3%.

Таким образом, анализ ошибок показывает, что коэффициент диффузии может быть определен с точностью 10—15%.

Задача может быть осложнена также из-за испарения и поверхностной диффузии. Однако для больших времен отжига, когда выполняется указанная линейная зависимость, ошибки, обусловленные этим эффектом, будут малы.

Испытание методики проводилось на серебре. Образцы готовились из серебра (99,9%) толщиной 50—100 μ , $S = 5$ см². Перед нанесением активного слоя образцы подвергались рекристаллизационному отжигу при $t = 925^\circ$ в течение 2 час. Радиоактивное серебро Ag^{110} наносилось электролитически на одну сторону образца. Толщина нанесенного слоя не превышала 0,5 μ . Толщина образцов измерялась на вертикальном компараторе типа ИЗВ-1 с точностью $\pm 0,25$ μ . Регулировка температуры производилась терморегулятором сопротивления с точностью $\pm 0,5^\circ$. Были определены коэффициенты самодиффузии серебра для температур 726, 775, 825, 875, 924°.

Результаты приведены на рис. 2.

Изменение коэффициента самодиффузии с температурой представлено на рис. 3. Экспериментальные точки ложатся вдоль прямой линии, уравнение которой

$$D = 1,80 e^{-47400/RT} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

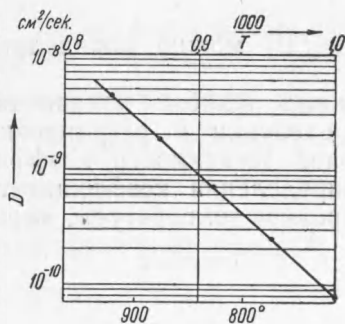


Рис. 3

Полученные результаты хорошо совпадают с данными⁽⁴⁾, полученными для серебра ($Q = 45\,900$ кал/моль, $D_0 = 0,895$ см²/сек).

Таким образом, предлагаемый метод сочетает, как нам кажется, простоту измерения с возможностью получения точных результатов.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступило
23 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Загубский, Изв. АН СССР, сер. физ., 6, 903 (1937). ² А. А. Лбов, Усп. физ. наук, 42, в. 3, 409 (1950). ³ Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, 1948. ⁴ W. C. Johnson, Met. Techn., Techn. publ., N 1272, 1 (1941).