Zur Kinetik der thermischen Bildung von Leerstellen in Platin

Von R. SIZMANN und H. WENZL

Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **18 a**, 673—674 [1963]; eingegangen am 19. April 1963)

In Metallen sind Gitterleerstellen die vorherrschenden Punktfehler. Ihre thermodynamische Gleichgewichtskonzentration c_l ist im allgemeinen unterhalb des Schmelzpunktes infolge der hohen Bildungsenthalpie ΔH sehr gering (beispielsweise in Kupfer bei Zimmertemperatur etwa 10^{-16} Leerstellen/Gitterplatz). Mit steigender Temperatur nimmt ihre Konzentration nach dem exponentiellen Gesetz $c_l = c_0 \exp(-\Delta H/k\,T)$ stark zu. (c_0 hat die Größenordnung 1.) Durch rasches Abkühlen (Abschrecken) von hoher Temperatur läßt sich erfahrungsgemäß die jeweilige Leerstellenkonzentration einfrieren, denn die Leerstellen können nicht spontan verschwinden, sondern müssen zu Gitterfehlern oder Grenzflächen wandern, an denen sie sich erst auszuscheiden vermögen.

Während nun der Reaktionsmechanismus des Abbaus eines Überschusses an Leerstellen vielfach untersucht wurde [1], sind noch keine einschlägigen Messungen über ihre *Bildungskinetik* bekannt geworden. Man vermutet, daß wiederum nur bestimmte größere Gitterstörungen als Leerstellenquellen wirken, von denen aus die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration in den ungestörten Gitterbereichen eingestellt wird.

In dem vorliegenden Beitrag werden erste Messungen über die Bildungskinetik von Leerstellen in Reinst-Platin mitgeteilt. Ein 10 cm langer, 100 μ starker Platindraht wurde in strömender Luft durch eine Kondensatorentladung kurzzeitig aufgeheizt. Die im Kondensator ursprünglich gespeicherte elektrostatische Energie wird dabei im Platindraht nahezu vollständig in Wärme umgesetzt. Durch Änderung des Betrages der Kondensatorladung lassen sich verschiedene, reproduzierbare Maximaltemperaturen erreichen. Mittels eines Oszillographen konnte die Anstiegsgeschwindigkeit zu rd. $2\cdot10^6$ °/s, die Abkühlgeschwindigkeit zu rd. $2\cdot10^5$ °/s bestimmt werden. Die wirksame Impulsdauer war rd. 1 ms; sie war praktisch unabhängig von der Kondensatorladung.

Nach jedem Aufheizimpuls wurde die Änderung des elektrischen Restwiderstandes des Platins als Maß der erzeugten und eingefrorenen Leerstellen bestimmt (Thomson-Brücke, Meßtemperatur −183 °C). Zur Umrechnung von Kondensatorladung auf die zuzuordnenden Maximaltemperatur T während eines Aufheizimpulses wurde nach Abschluß einer Meßreihe die elektrische Entladungsenergie soweit gesteigert, bis der Platindraht gerade durchschmolz, also 1771 °C erreichte. Von diesem Eichpunkt aus wurde unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des Metalls die Ladung-Temperatur-Beziehung aufgestellt. Unabhängig hiervon wurden auch die Maximaltemperaturen an Hand des Oszillographenbildes aus der bekannten Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Platin bestimmt. Beide Umrechnungsverfahren Ladung-Temperatur gaben übereinstimmende Werte.

In Tab. 1 sind Ergebnisse zusammengestellt.

Maximaltemperatur T °K	Impulszahl n	Restwiderstandsänderung $\Delta R/R_0\cdot10^5$ bei −183 °C *	$s=\dfrac{\Delta R/R_0\cdot10^5}{\sqrt{n}}$	Mittelwert $\bar{s}(T)$
1473	1	6	6	
	2	10	7	6,5
1653	1	48	48	
	1	47	47	
	2	64	45	
	2	67	47	47
1749	1	116	116	
	2	168	119	117
1847	1	180	180	
	1	199	199	
	2	270	191	
	2	268	190	190
1945	1	377	377	
	2	508	360	369

* Nach jeder Restwiderstandsänderung wurde der Platindraht bei rd. 600 °C geglüht und somit die eingefrorenen Leerstellen wieder ausgeschieden.

Tab. 1.

In der vorletzten Spalte der Tabelle ist das Verhältnis s der relativen Restwiderstandsänderung $\Delta R/R_0$ zu der Wurzel aus der Impulszahl n angegeben. Da jeder Impuls eine konstante zeitliche Länge t_1 hatte, ist damit das Verhältnis s proportional zu $\Delta R/\sqrt{t}$, mit $t=$ Gesamtdauer der Erhitzung. Man erkennt, daß für jede Temperatur $\Delta R/\sqrt{t}$ konstant ist; die Mittelwerte $\bar{s}(T)$ sind in der letzten Spalte aufgeführt. Die Konstanz von s gilt bis $t=4\,t_1$, also bis zu vier Aufheizimpulsen, wie Messungen zeigten. Höhere Impulszahlen bewirkten ein langsameres Ansteigen des Restwiderstandes als proportional zu $\sqrt{t}$. Die $\sqrt{t}$-Abhängigkeit war jedoch immer vorherrschend, solange die mittlere Leerstellenkonzentration nicht höher als bis 10% des entsprechenden Gleichgewichtswertes angestiegen war.

In Abb. 1 ist schließlich log $\bar{s}$ gegen $1/T$ aufgetragen. Es ergibt sich eine Gerade. Stellt man die Beziehung zwischen Temperatur T und Bildungs-„Geschwindigkeit" $s \sim \Delta R/\sqrt{t}$ dar durch

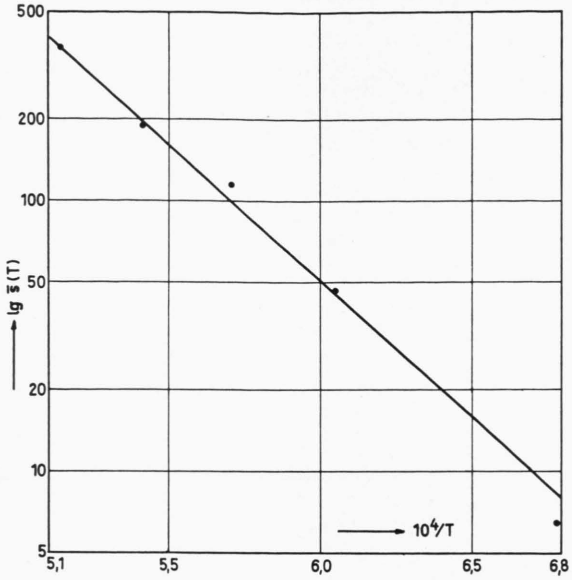
$$s \sim \Delta R/\sqrt{t} \sim \exp(-q/k\,T), \qquad (1)$$

so wird für die Aktivierungsenthalpie q der Wert

$$q = (1{,}95 \pm 0{,}1)\,\text{eV}$$

gefunden.

[1] H. DE JONG u. J. S. KOEHLER, Phys. Rev. **129**, 49 [1963]. Insbesondere für Messungen an Platin: G. L. BACCHELLA, E. GERMAGNOLI u. S. GRANATA, J. Appl. Phys. **30**, 748 [1959]; G. R. PIERCY, Phil. Mag. **5**, 201 [1960].



Die $\sqrt{t}$-Abhängigkeit der Zahl der eingewanderten Leerstellen deutet auf eine diffusionsbestimmte Reaktionsgeschwindigkeit hin. Im einfachsten Fall ist nämlich die von einer ausgedehnten Leerstellenquelle in das (anfangs leere und unendlich ausgedehnt angenommene) ungestörte Metallgitter während einer Zeit t eindiffundierte Leerstellenzahl M

$$M \sim \Delta R \sim C \cdot (D\,t)^{1/2}, \qquad (2)$$

D = Diffusionskoeffizient für Leerstellen, C = Leerstellenkonzentration an der Grenzfläche Quelle – ungestörtes Gitter.

D und C sind temperaturabhängige Größen. Es gilt $C \sim \exp(-\Delta H/k\,T)$, mit ΔH = Bildungsenthalpie für Leerstellen; $D \sim \exp(-Q/k\,T)$, mit Q = Aktivierungsenthalpie für Leerstellendiffusion.

Aus den Gln. (1) und (2) ist somit für die gefundene Aktivierungsenthalpie q die Beziehung zu erwarten

$$q = \Delta H + Q/2\,. \qquad (3)$$

Von mehreren Autoren[2–4] wurde übereinstimmend $\Delta H = 1{,}2$ eV gefunden; nach [3; 4] ist $Q = 1{,}4$ eV. Setzt man diese Werte in Gl. (3) ein, so erhält man $q = 1{,}9$ eV, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem hier experimentell gefundenen Wert $q = 1{,}95$ eV.

Der Zustand des Platins, der z. B. abhängig ist von der Vorbehandlung, insbesondere von der Ausglühdauer des ursprünglich kaltgezogenen Drahtes, hatte erheblichen Einfluß auf die Quellenstärke der Leerstellenbildung. Hierüber wird später berichtet werden.

Die oben angeführten Ergebnisse sind Messungen, die vor allem zur Klärung der Größenordnung der Einstellgeschwindigkeit der thermodynamisch geforderten Leerstellenkonzentration vorgenommen wurden. Eingehendere Untersuchungen werden nach Fertigstellung einer elektronischen Temperaturpulsregelung vorgenommen werden, die den bei der einfachen Kondensatorentladung auftretenden sägezahnförmigen Temperaturpuls durch einen zeitlich variablen Rechteckimpuls ersetzen läßt.

[2] B. G. Lazarev u. O. N. Ovcharenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR **100**, 875 [1955].

[3] F. Ascoli, R. Asdente, E. Germagnoli u. S. Manara, J. Phys. Chem. Solids **6**, 59 [1958].

[4] G. L. Bacchelli, E. Germagnoli u. S. Granata, J. Appl. Phys. **30**, 748 [1959].

BERICHTIGUNG

Zu D. T. Hayes, Zur Lösung der Bethe-Goldstone-Gleichung bei nicht-verschwindendem Gesamtimpuls I, Band **18 a**, 531 [1963].

Gl. (37) ist zu ersetzen durch $\Delta \cong 4\, e^{-(\mu+1)} - \varrho$; in der folgenden Zeile muß es heißen $\mathrm{d}\Delta/\mathrm{d}\varrho = -1$. Die Diskussion der Abb. 3 muß lauten „α) Die Näherung Gl. (37) ist von $\varrho = 0$ bis fast $\varrho = \hat{\varrho}$ praktisch brauchbar.“ β) bleibt unverändert. während γ) zu streichen ist. Abb. 3 bleibt gültig.

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Gesamtherstellung: Konrad Triltsch, Würzburg