

05.3

## ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ГАЗЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ АРГОН-ВАКАНСИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ОБЛУЧАЕМОГО МЕТАЛЛА

Ю.Н. Девятко, А.М. Панеш,  
В.А. Стороженко, В.Н. Тронин

В результате облучения металлов ( $Ni$  и  $Co$ ) при температуре  $T_{обл} = 890$  К пучком  $Ar^+$  с энергией  $E = 0.6$  кэВ, дозой  $D = 5 \cdot 10$  ион/см<sup>2</sup> после снижения температуры методом просвечивающей микроскопии (ПЭМ) наблюдались ( $T = 300$  К) кристаллические ГЦК включения  $Ar$  в матрице металла [1]. Размер включений  $d \approx 3$  нм, постоянная решетки  $a = 0.495$  нм. Аналогичные включения, но при энергии пучка  $E \lesssim 100$  кэВ  $T = 300$  К, обнаружены при облучении различных металлов ионами тяжелых инертных газов [2]. Методом ПЭМ наблюдалось плавление кристаллических включений аргона в интервале температур 575–875 К [2]. В этом же интервале температур ( $T = 860$  К) в [1] наблюдался значительный пик аномальной термодесорбции аргона при охлаждении облученного аргоном при  $T_{обл} = 890$  К образца. При нагревании облученного аргоном образца до  $T = 1350$  К наблюдается мощный пик термодесорбированного аргона. Если образец не нагревать до столь высоких температур, то при его охлаждении кристаллическая структура включений аргона восстанавливается.

Известно, что при воздействии на металл ионов тяжелых благородных газов с энергиями  $E > 0.1$  кэВ вследствие их упругих соударений с атомами металла образуются пары Френкеля – вакансии ( $V$ ) и междоузельные атомы ( $I$ ). В результате квазихимических реакций атомов  $Ar$  с вакансиями типа  $Ar_n V_k + V \rightleftharpoons Ar_n V_{k+1}$  образуются различные комплексы, простейшими из которых являются ( $ArV$ ) и ( $ArV_2$ ).

Комплексы, как любые точечные дефекты, представляют собой классические объекты (частицы), движущиеся по решетке металла (при соответствующей температуре), и, будучи центрами дилатации, взаимодействуют между собой на больших расстояниях упругим образом ( $\sim 1/r^3$ ) [3]. На малых расстояниях их взаимодействие характеризуется коровым отталкиванием, являющимся следствием отталкивания заполненных электронных оболочек атомов аргона и металла. Наличие дальнего притяжения в системе классических частиц приводит при определенных условиях к фазовым превращениям в этой системе [4].

Цель настоящей работы – показать, что экспериментально наблюдаемые явления можно объяснить как результат фазовых превращений типа Ван-дер-Ваальса в системе взаимодействующих комплексов: вакансии – атомы инертных газов.

При достаточно высоких температурах аргон-вакансионные комплексы становятся подвижными [5], что с учетом их взаимодействия друг с другом позволяет рассматривать их совокупность как неидеальный газ. Получим выражение для свободной энергии такого газа. Для этого представим потенциал парного взаимодействия комплексов в виде

$$u(\vec{r}) = u_{л.д.}(\vec{r}) + u_{упр}(\vec{r}), \quad (1)$$

где  $u_{л.д.}(\vec{r})$  - потенциал типа Ленарда-Джонса,  $u_{упр}(\vec{r})$  - потенциал, описывающий упругое взаимодействие комплексов в металле [3]:

$$u_{упр}(\vec{r}) = g \frac{S(\vec{n})}{r^3}; \quad \int S(\vec{n}) d\vec{n} = 0. \quad (2)$$

Величина  $g$  выражается через упругие константы металла и дилатационный объем комплексов. Свободную энергию газа комплексов, используя вириальное разложение, можно записать в виде:

$$F = F_{иг.} + \frac{N^2}{V} B(T), \quad (3)$$

где  $F_{иг.}$  - свободная энергия идеального газа комплексов;  $N, V, T$  - число комплексов, объем и температура газа соответственно, а

$$B(T) = \frac{1}{2} \int \left\{ 1 - \exp[-u(\vec{r})/T] \right\} d\vec{r}. \quad (4)$$

С учетом (1) величину  $B(T)$  можно представить в виде:

$$B(T) = b - \frac{\alpha}{T} - \frac{\mathcal{X}}{T^2}, \quad (5)$$

где  $\alpha, b$  - постоянные Ван-дер-Ваальса, выраженные через потенциал  $u_{л.д.}(\vec{r})$ , а параметр  $\mathcal{X}$  связан с потенциалом упругого взаимодействия  $u_{упр}(\vec{r})$ . В итоге, аналогично приближению Ван-дер-Ваальса, можно получить свободную энергию газа взаимодействующих аргон-вакансионных комплексов и уравнение состояния для него:

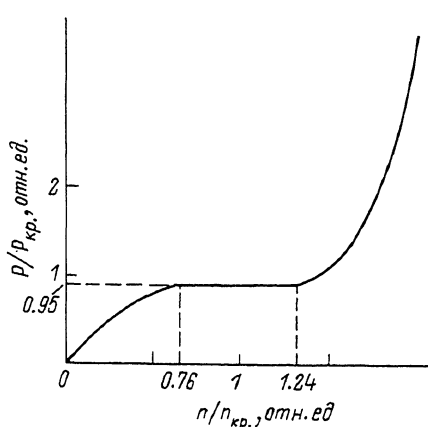
$$F = F_{иг.} - NT \ln \left( 1 - b \frac{N}{V} \right) - \alpha \frac{N^2}{V} \left( 1 + \frac{\mathcal{X}}{\alpha T} \right), \quad (6)$$

$$p \left( \equiv - \frac{\partial F}{\partial V} \right) = \frac{nT}{1 - nb} - \alpha n^2 \left( 1 + \frac{\mathcal{X}}{\alpha T} \right); \quad n \equiv \frac{N}{V}. \quad (7)$$

В неидеальном газе, описываемом уравнением состояния (7), происходит фазовый переход первого рода газ-жидкость при плотностях  $n > n_{кр}$  и температурах  $T < T_{кр}$

$$T_{кр} = \frac{4\alpha}{27b} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{27b\mathcal{X}}{2\alpha^2}} \right]. \quad (8)$$

Изотерма газа аргон-вакансионных комплексов, отвечающая переходу газ-жидкость ( $T = 1340$  К,  $T_{кр} = 1350$  К,  $n_{кр} = 1 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>,  $P_{кр} = 71$  атм.).



В рамках рассматриваемой модели естественно предположить, что пик термодесорбции аргона, наблюдаемый при температуре  $T = 1350$  К, является следствием фазового перехода жидкость-газ, в системе аргон-вакансионных

комплексов. Из экспериментальных данных [1] (в частности, дозы и распределения аргона в металле) можно найти параметры критической изотермы уравнения состояния (7). Эти величины составляют  $n_{кр} = 1 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>,  $T_{кр} = 1350$  К,  $P_{кр} = 71$  атм. Отвеча-

ющая наблюдаемым экспериментальным данным изотерма приведена на рисунке. Соответствующие значения равновесных параметров равны:  $n = (0.8-1.2) \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>,  $P = 67.5$  атм.,  $T = 1340$  К. Эти значения отвечают следующим значениям  $\alpha, \beta, \alpha$ :  $\alpha = 0.134$  Дж/м<sup>3</sup>·моль<sup>2</sup> [6],  $\beta = 2 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/моль,  $\frac{\alpha}{\alpha T_{кр}} = 54.6$ .

Последнее число указывает на подавляющую роль упругого взаимодействия комплексов в рассматриваемом фазовом переходе.

Возможность рассмотрения аргон-вакансионных комплексов как газа взаимодействующих частиц связана прежде всего с наличием у них подвижности. Подвижность комплексов носит диффузионный характер, т.е. экспоненциально зависит от температуры:  $D = D_0 e^{-\epsilon_m/T}$ , где  $\epsilon_m$  - энергия активации процесса диффузии комплекса. Значение энергии активации можно оценить, если учесть, что за время эксперимента ( $10^2-10^3$  с) [1] комплексы успевают собраться в компактную фазу. Учитывая распределение аргона по глубине и температуру облучения ( $T_{обл} = 890$  К), легко получить значение энергии активации  $\epsilon_m \approx 2$  эВ. Отметим, что близкое значение энергии активации имеет самый легкий из подвижных комплексов  $ArV_2$ :  $\epsilon_m^{экс} = 1.8$  эВ [5]. Из вычисленного по значению критической плотности параметра  $\beta$  следует, что размер комплексов, испытывающих рассматриваемый фазовый переход, близок к размеру комплекса  $ArV_2$ .

Таким образом, учет упругого взаимодействия между точечными дефектами позволяет качественно объяснить всю совокупность явлений, наблюдаемых при бомбардировке металла ионами тяжелых инертных газов. В случае воздействия на металл ионов  $Ar^+$  предлагаемая

модель полностью описывает экспериментально наблюдаемый при  $T = 1350$  К фазовый переход как фазовый переход газ-жидкость в системе взаимодействующих комплексов.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Кузьминов Д.В., Черников В.Н., Герчиков Н.Ю., Панеш А.Н., Симонов А.П. // Письма в ЖТФ. Т. 14. Вып. 21, С. 1952-1957.
- [2] Hashimoto H., Yorikava G., et al. // J. Nucl. Mat. 1987. V. 149. P. 69-73; Tempier F., Garenns H., Riviere J.R. // Phil. Mag. A. 1986. V. 53. P. 667-675.
- [3] Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. М.: ИЛ, 1962.
- [4] Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир. 1980.
- [5] Melius C.F., Wilson W.D., Bissson C.L. // Rad. Eff. 1980. V. 53. P. 111.
- [6] Таблицы физических величин. М.: Атомиздат. 1976.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л.Я. Карпова,  
Москва

Поступило в Редакцию  
16 мая 1989 г.  
В окончательной редакции  
29 июля 1989 г.