

Исследование градиента концентрации и экстракции атомов гелия из меди, деформированной в среде жидкого гелия

© О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 февраля 2010 г.)

Проведено комплексное исследование проникновения, накопления и экстракции атомов гелия в образцах пористой меди, деформированных в среде жидкого гелия. В экспериментах использованы возможности трех масс-спектрометрических методик: 1) ионизации атомов гелия электронным ударом в масс-спектрометре МСХ-6; 2) вторично-ионной масс-спектроскопии; 3) оригинальной высокоразрешающей методики с порогом чувствительности по $\text{He}^4 \sim 10^9$ атомов. Полученные результаты позволили определить важные характеристики механодинамической диффузии атомов гелия: глубину их проникновения, истинную величину концентрации гелия, захваченного при деформации, и ее градиент по мере удаления от поверхности, а также оценить энергию связи гелия в ловушках.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-08-00349-а) и Программы Президиума РАН (П-03).

1. Введение

Явление механодинамической диффузии (МДД), т.е. атермического проникновения атомов и молекул окружающей среды в глубь твердого тела в процессе его пластической деформации, исследовано авторами в ряде работ [1–10]. Наиболее наглядные результаты получены при деформировании твердых тел в среде жидкого и газообразного гелия в области температур $T = 1.3\text{--}300\text{ К}$. Показано, что проникновение частиц среды происходит по зарождающимся и движущимся дефектам структуры. Общность явления МДД была доказана на широком круге материалов с различной кристаллической решеткой (ГЦК: медь, свинец, алюминий и сплавы на его основе; ОЦК: железо, ниобий; тетрагональной: Sn , TiO_2 , BaSO_4 ; ионной кубической: NaCl , LiF ; а также ГПУ– Cd) [2–8], с различной дефектной структурой (моно-, поликристаллы, в том числе нанокристаллы) [2,6,8] и на аморфных материалах: $\text{Pd}_{84.5}\text{Si}_{15.5}$ и $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ [9]. Кроме атомного гелия исследовался захват твердым телом молекул воды [10] и азота [11]. Общая микроскопическая теория явления МДД на атомном уровне еще не построена. К настоящему времени методом молекулярной динамики проведен ряд количественных расчетов взаимодействия атомов гелия и углерода с движущейся винтовой [12] и краевой [13] дислокацией в ОЦК-решетке железа и предложена качественная микроскопическая модель переноса примесного атома перегибами на движущейся краевой дислокации [14].

В [2] было показано, что интенсивность проникновения гелия в нанокристаллическую медь, деформируемую сжатием при $T = 4.2\text{ К}$, определяется типом деформационных дефектов (дислокации, двойники, границы зерен), участвующих в процессе ее пластической деформации

на различных стадиях. При этом в противоположность монокристаллической меди для нанокристаллической структуры отсутствует корреляция между видом кривых сжатия и количеством гелия в образцах в зависимости от степени их деформации. Это связано с последовательным включением в пластическую деформацию образцов наномеди дислокационных процессов, двойникования и межзеренного скольжения, по-разному влияющих на МДД атомов гелия. Интенсивность накопления гелия в деформируемых образцах оказалась максимальной при межзеренном скольжении, которое наблюдается при больших степенях деформации. Проникновения гелия не происходит при деформировании меди путем двойникования, возникающего после прохождения начальной стадии деформации наномеди. Более того, при двойниковании возможен даже выход некоторого количества гелия, запасенного на предыдущих участках деформации путем скольжения дислокаций.

В [11] исследовалась МДД молекул азота в армко-железо. Молекулы азота являются основной частью (78%) воздушной среды, в которой происходит пластическая деформация и разрушение различных материалов и конструкций при их эксплуатации. Как показано в [11], при деформировании образцов армко-железа в жидком азоте молекулы азота проникают в материал даже в большем количестве, чем атомы гелия при деформировании образцов армко-железа в жидком гелии [6].

Несмотря на большое число накопленных экспериментальных результатов, многие важные проблемы явления МДД остаются неясными. В настоящей работе сделана попытка оценить глубину проникновения атомов внешней среды в деформируемое твердое тело, распределение их концентрации по глубине, а также обсудить вопросы связи атомов среды с ловушками. Были получены и проанализированы данные по экстрак-

ции гелия при нагревании, измеренные различными масс-спектрометрическими методами, дающими разную информацию о свойствах МДД. Для исследования распределения атомов гелия по глубине образца был использован метод вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

2. Материалы и методика исследований

Исследования проводились на пористой меди, которая была получена испарением цинка из латуни. Средний размер пор составил $\sim 25 \mu\text{m}$, объемная концентрация пор была 13%, остаточное содержание цинка 14 wt.% [7]. Образцы в форме прямоугольного параллелепипеда размером $2.5 \times 2.5 \times 6 \text{ mm}$ деформировались сжатием на универсальной испытательной машине Instron 1342 до различных степеней деформации со скоростью $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ в среде жидкого гелия при температуре $T = 4.2 \text{ K}$.

Для определения содержания гелия и его распределения по образцу использовались три масс-спектрометрических метода. Так, обнаружение ловушек гелия в деформированных металлах исследовалось по экстракции гелия при постоянной скорости нагрева образцов в области $T = 300\text{--}1400 \text{ K}$. Для этого использовался оригинальный высокоразрешающий по He метод с порогом чувствительности по $\text{He}^4 \sim 10^9$ атомов, разработанный в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [15]. Этим методом и методикой ионизации атомов гелия электронным ударом с энергией 75 eV в масс-спектрометре МСХ-6 получены спектры выделения гелия из образцов в диапазоне скоростей нагрева 4–150 K/min.

Глубина проникновения и распределение атомов в глубине исследовались с помощью метода ВИМС, который представляет собой чрезвычайно чувствительный способ измерения малых концентраций примесей. ВИМС использует пучок ускоренных ионов, который распыляет поверхность образца. Для ВИМС-измерений использовался пучок ионов O^+ с энергией 10 keV и плотностью тока 15 mA/cm^2 . Регистрировались положительные вторичные ионы. Для уменьшения эффекта нежелательного распыления с краев кратера травления применялся метод электронного диафрагмирования, так что анализировалась область диаметром $120 \mu\text{m}$ в центральной части кратера размером $500 \times 500 \mu\text{m}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Распределение концентрации атомов гелия, вошедших при деформировании меди, по глубине. В масс-спектрометрических методах определения состава поверхностного слоя твердых тел серьезной проблемой является точный количественный

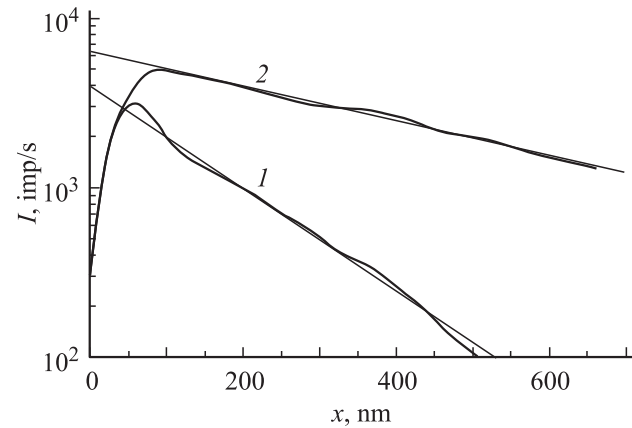


Рис. 1. Полученные методом ВИМС зависимости сигнала от расстояния от поверхности образца пористой меди. Деформация в среде жидкого гелия $\varepsilon = 0$ (1) и 40% (2). Прямые — линейное приближение зависимости сигнала от глубины. Оба образца находились в жидком гелии одинаковое время.

анализ элементов, присутствующих в малых концентрациях. В настоящей работе эта задача решалась путем сравнения результатов, полученных при одновременном использовании двух приборов: оригинального высокоразрешающего масс-спектрометра и типового ВИМС. Для каждого прибора приготавливались два образца: деформированный и исходный. Все четыре образца были идентичны. Деформирование осуществлялось сжатием в криостате с жидким гелием при $T = 4.2 \text{ K}$ до $\varepsilon \sim 40\%$, при этом парный исходный образец во время испытания находился рядом, в тех же условиях.

Первая пара образцов нагревалась поочередно в камере высокоразрешающего по гелию масс-спектрометра. Полное количество выделившегося гелия, приходящееся на единицу поверхности образца, составило $2.1 \cdot 10^{16}$ и $4 \cdot 10^{11} \text{ at/cm}^2$ соответственно. Полученные величины хорошо согласуются с данными [7]. Вторая пара образцов исследовалась методом ВИМС. Результаты представлены на рис. 1.

Будем считать, что концентрация гелия пропорциональна измеренному методом ВИМС сигналу. Тогда, аппроксимируя зависимость сигнала I (в imp/s) от расстояния от поверхности x (в см) прямой, получим $I_1 = 5940 \exp(-2.2 \cdot 10^4 x)$ для деформированного образца и $I_2 = 4000 \exp(-6.97 \cdot 10^4 x)$ для недеформированного, но находившегося в жидком гелии во время нагружения первого образца. Концентрация гелия в этих образцах будет соответственно $c_1 = AI_1$ и $c_2 = BI_2$, причем A и B учитывают различные факторы (параметры первичного пучка ионов, сканируемую площадь и др.). Чтобы оценить полное количество гелия (N_1 и N_2 в at/cm^2), выделившегося при нагревании каждого образца и приходящееся на единицу площади его поверхности, нужно проинтегрировать эти выражения по расстоянию от поверхности до некоторого расстояния d , на котором содержанием гелия в образце можно пренеб-

речь. Тогда получим

$$N_1 = 5940A \int_0^{d_1} \exp(-2.2 \cdot 10^4 x) dx$$

$$= 2.7 \cdot 10^{-2} A (1 - \exp(-2.2 \cdot 10^4 d_1)) \quad (1a)$$

для деформированного образца и

$$N_2 = 4000B \int_0^{d_1} \exp(-6.97 \cdot 10^4 x) dx$$

$$= 5.7 \cdot 10^{-2} B (1 - \exp(-6.97 \cdot 10^4 d_2)) \quad (1b)$$

для недеформированного.

Поскольку экспонента быстро спадает с расстоянием, пределы интегрирования можно считать $d_1 \rightarrow \infty$ и $d_2 \rightarrow \infty$. Значения N_1 и N_2 , полученные в экспериментах по измерению экстракции гелия при нагревании образцов, оказались $N_1 = 2.1 \cdot 10^{16}$ и $N_2 = 4 \cdot 10^{11}$ at/cm². Отсюда $A = 8 \cdot 10^{16}$ и $B = 7 \cdot 10^{12}$ at · s/cm³ · imp. Таким образом, распределение атомов гелия по глубине проникновения, или зависимость их концентрации от глубины для деформированного сжатием на 40% образца из пористой меди имеет вид

$$c_1 = 4.6 \cdot 10^{20} \exp(-2.2 \cdot 10^4 x), \quad (2a)$$

а для недеформированного образца

$$c_2 = 3 \cdot 10^{16} \exp(-6.97 \cdot 10^4 x). \quad (2b)$$

Полученные распределения концентрации гелия по глубине представлены на рис. 2. Из него следует, что максимальная концентрация гелия вблизи поверхности для деформированного образца составляет $4.6 \cdot 10^{20}$, а для исходного $3 \cdot 10^{16}$ at/cm³. Большую концентрацию атомов He в деформированном образце можно объяснить наличием пор. Определенная нами величина концентрации He соответствует 2.3% при средней пористости 13%. Если учитывать, что кроме пор есть и другие ловушки гелия, а также что более 70% всего He выделяется при нагревании до температур, больших 1000 К [7], то можно предположить, что при высоких степенях деформации основная часть He находится в порах, которые являются наиболее эффективными ловушками для атомов He.

Оценку глубины проникновения можно в первом приближении провести, если приравнять значения концентрации гелия к порогу чувствительности масс-спектрометрического метода [15], который составлял 10^9 at, или с учетом площади поверхности образцов — $2 \cdot 10^9$ at/cm². Подстановка этих значений в (1a) и (1b) с заменой N_1 и N_2 на $2 \cdot 10^9$ at/cm² дает значения концентрации $4.4 \cdot 10^{13}$ и $1.4 \cdot 10^{14}$ at/cm³ для деформированного и недеформированного образцов соответственно (штриховые линии на рис. 2). Это позволяет оценить глубину проникновения гелия порядка $1 \mu\text{m}$ для недеформированного образца и $7 \mu\text{m}$ для деформированного

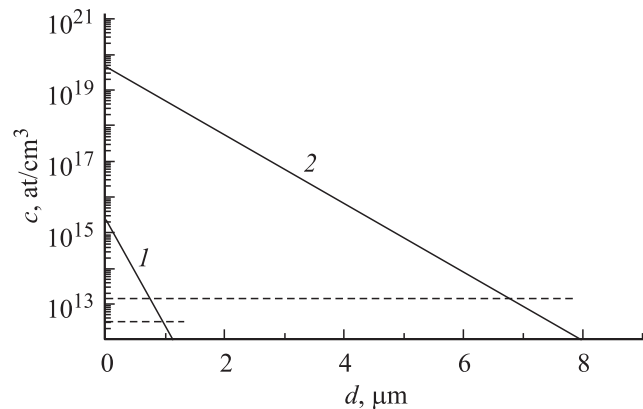


Рис. 2. Расчетные распределения концентрации гелия по глубине для недеформированного (1) и для деформированного до ~40% (2) образцов пористой меди. Штриховые линии — минимальные концентрации гелия, соответствующие порогу чувствительности 10^9 at.

(рис. 2). Другим критерием оценки глубины проникновения могло бы быть достижение некоторой постоянной низкой концентрации гелия, которой можно было бы пренебречь. Если за таковую принять $\sim 10^{14}$ at/cm³, то результаты будут близки к полученным в первой оценке.

В приведенной выше оценке мы пренебрегали начальными участками экспериментальных кривых ВИМС в непосредственной близости к поверхности, которые составляют слои глубиной 100 nm для деформированного и 60 nm для исходного образцов. Обнаруживаемое в этих областях уменьшение концентрации гелия, возможно, связано с облегченным его выходом из ловушек, расположенных у самой поверхности, или с уменьшением концентрации закрытых пор вблизи поверхности, или с влиянием сил изображения. Последний эффект наблюдался, например, для дислокаций, плотность которых в приповерхностных слоях щелочно-галогидных кристаллов была ниже, чем в глубине образца [16].

3.2. Влияние скорости нагревания на выделение гелия из образцов, деформированных в среде жидкого гелия. На рис. 3, a, b сравниваются участки кривых выделения гелия из образцов пористой меди, деформированных в среде жидкого гелия до $\varepsilon = 40\%$, при нагревании их со скоростью $V_1 = 4$ (кривая 1) и $V_2 = 150$ K/min (кривая 2). Данные представлены не в масштабе, поскольку измерения производились на разных масс-спектрометрах, и скорость выхода гелия определялась различными способами. Однако для анализа смещения пиков выделения гелия в зависимости от скорости нагревания и оценки энергии закрепления атома гелия в ловушке это принципиального значения не имеет. В расчете сравнивались температуры начала подъема кривой выделения гелия при повышении температуры для разных пиков [17]. На рис. 3, a показан начальный участок низкотемпературного пика с небольшим выделением гелия, а на

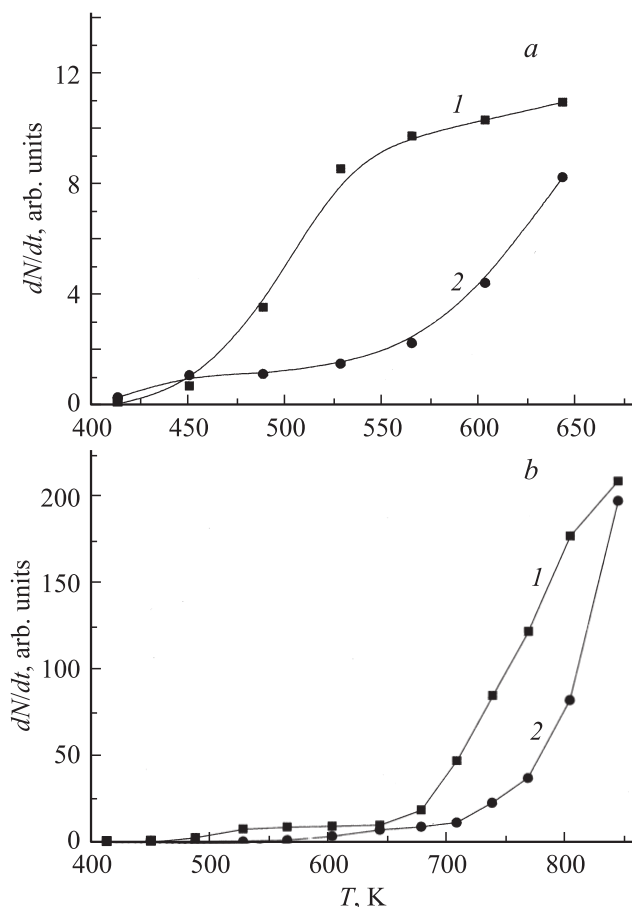


Рис. 3. Кривые выделения гелия из образцов пористой меди, деформированных до $\varepsilon = 40\%$, при нагревании со скоростью 4 (1) и 150 К/мин (2). Приведены участки кривых (а и б), соответствующие разным по температуре максимумам скорости выделения гелия.

рис. 3, б — то же для пика при повышенной температуре, где наблюдается более интенсивное выделение гелия. Более точно было бы рассматривать температуры, соответствующие максимумам пиков, однако для этого потребовалось бы проводить разделение перекрывающихся пиков (полная кривая экстракции атомов гелия из деформированных образцов пористой меди при их нагревании со скоростью $V_1 = 4$ К/мин приведена в [7]). Процедура разделения пиков на кривых экстракции гелия является сложной и во многом неопределенной задачей (в частности, неизвестно точное число пиков), поэтому для приближенной оценки энергии связи атома гелия с ловушкой мы воспользовались низкотемпературными ветвями двух пиков, характеризующих два типа ловушек гелия.

Энергия связи гелия в ловушках U , которая рассчитывалась по формуле $U = k(\ln V_2 - \ln V_1)/(1/T_1 - 1/T_2)$, где k — постоянная Больцмана, а T_1 и T_2 определялись по началу подъема кривой выделения гелия при разных скоростях нагревания. Оценки показали, что для низкотемпературных ловушек $U = 0.7 \pm 0.1$ эВ,

а для ловушек, из которых гелий освобождается при повышенной температуре, $U = 2.0 \pm 0.2$ эВ.

Проблема связи атомов гелия с дефектами (ловушками) и выхода гелия при нагревании давно исследуется в радиационной физике [18]. В результате ядерных реакций, а также при облучении металлов α -частицами в зависимости от дозы облучения и энергии α -частиц образуются различные комплексы, которые могут состоять из атомов гелия, вакансий, междоузельных атомов и др. Наиболее устойчивыми из таких комплексов являются поры, заполненные гелием, или пузырьки. Тот факт, что в пористой меди, деформированной в жидком гелии, ловушками было захвачено на 4–5 порядков больше атомов гелия, чем в моно- и поликристаллической меди, причем основная часть гелия выделяется из пористой меди при предплавиельных температурах [7], подтверждает сделанный выше вывод о том, что при механодинамической диффузии атомов гелия основная его часть находится в закрытых приповерхностных порах. Транспортом для атомов гелия могут служить движущиеся при деформировании дислокации, которые сами по себе ловушками не являются из-за слабой связи с атомами гелия [18]. Другими возможными ловушками атомов гелия в радиационной физике рассматриваются кластеры в границах зерен, состоящие из атома гелия и нескольких вакансий, и более сложные кластеры, содержащие атомы гелия, вакансии, междоузельные атомы и др. По данным [18,19] энергия выхода гелия из таких ловушек близка к полученной нами.

Таким образом, в настоящей работе впервые определены основные характеристики механодинамического проникновения атомов гелия в деформируемый материал (истинная концентрация атомов и ее распределение по глубине) и произведена оценка энергии связи атомов гелия в ловушках двух типов. К сожалению, полученные результаты не позволяют определить энергию связи атомов гелия в порах, в которых находится основная часть гелия. Как следует из [7], при медленном нагревании пик выделения гелия из пор расположен при температуре, близкой к температуре плавления. При увеличении скорости нагревания температуры максимумов выделения гелия смещаются в область более высоких температур, и температура пика его выделения из пор может оказаться выше температуры плавления. Выделение гелия из расплавленных образцов при нагревании их со скоростью 4 К/мин наблюдалось нами для алюминия [5]. Условия эксперимента при высокой скорости нагревания не позволяют провести подобные измерения.

Авторы выражают благодарность А.А. Лаврентьеву за проведение измерений методом ВИМС.

Список литературы

- [1] О.В. Клявин. ФТТ **35**, 513 (1993).
- [2] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **45**, 2187 (2003).

- [3] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов. ФТТ **44**, 291 (2002).
- [4] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов. ФТТ **47**, 837 (2005).
- [5] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **51**, 473 (2009).
- [6] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **49**, 1590 (2007).
- [7] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **50**, 794 (2008).
- [8] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **50**, 1402 (2008).
- [9] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.З. Бенгус, Е.Д. Табачникова, С.Э. Шумилин. ФТТ **42**, 1256 (2000).
- [10] Г.И. Швец, А.Г. Банщиков, О.В. Клявин. ФТТ **27**, 2618 (1985).
- [11] О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. Изв. РАН Сер. физ. **73**, 1503 (2009).
- [12] О.В. Клявин, Н.П. Лиходедов, А.Н. Орлов. ФТТ **27**, 3388 (1985).
- [13] А.С. Бакенов, В.В. Кирсанов, О.В. Клявин, Н.П. Лиходедов, А.Н. Орлов. ФТТ **30**, 2459 (1988).
- [14] А.Н. Орлов. ФТТ **29**, 3676 (1987).
- [15] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.С. Юденич. ФТТ **18**, 1281 (1976).
- [16] T.S. Orlova, T.V. Samoiloa, V.I. Smirnov. Czech. J. Phys. **47**, 441 (1997).
- [17] C. Moirihan, A. Eastel, J. Wilder. J. Phys. Chem. **78**, 2673 (1974).
- [18] И.М. Неклюдов, Г.Д. Толстолуцкая. Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиацион. повреждений и радиацион. материаловедение **3**, 3 (2003).
- [19] H. Ullmaier. Nuclear Fusion **24**, 1039 (1984).