

УДК 533.15, 548.4

**ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ КРИСТАЛЛОВ LiF ГЕЛИЯ,  
ВВЕДЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ***О. В. Клявин, Б. А. Мамырин, Л. В. Хабарин, Ю. М. Чернов, В. С. Юденич*

Изучены закономерности выделения  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  из кристаллов LiF, введенного в них различными методами: диффузией, пластической деформацией и облучением ионами гелия. Показано, что спектры выделения гелия имеют различный характер и зависят от метода его введения. При изотермическом и динамическом отжиге кристаллов LiF наиболее низкотемпературные ловушки гелия обнаруживаются при введении его методом пластической деформации (интервал температур его выделения 320—620 К). Далее следуют методы диффузии (320—1120 К) и облучения (750—970 К). По спектрам выделения гелия можно судить о механизмах его проникновения в кристаллы LiF.

В [1-7] был обнаружен и изучен ряд закономерностей явления дислокационно-динамической диффузии (ДДД) — проникновение атомов и молекул внешней среды в кристаллические тела (ГЦКИ — кристаллы и металлы) в процессе их пластической деформации по зарождающимся и движущимся дислокациям. Это явление исследовано в широком интервале температур (0.5—300 К) на примере среды гелия [1-4]. Показано, что оно имеет атермическую природу, так как проникновение гелия происходит в условиях очень низких температур, когда процессы термической диффузии полностью подавлены. Общность явления ДДД была подтверждена при 300 К для кристаллов LiF, деформированных в среде тяжелой воды [6, 7]. Установлено, что концентрация и глубина проникновения молекул  $\text{D}_2\text{O}$  в поверхностный слой кристаллов зависят от типа возникающих в нем дислокаций (краевые или винтовые), а плотность дислокаций в поверхностном слое и его прочность коррелируют с глубиной проникновения молекул  $\text{D}_2\text{O}$ . Динамический отжиг кристаллов LiF, деформированных в жидком гелии, показал сложный характер выделения гелия [2] с основным пиком при 620 К, температура которого совпадает с температурой максимума скорости уменьшения (аннигиляции) плотности дислокаций при отжиге этих кристаллов. Этот факт указывает на то, что гелий в основном содержится в дислокациях, а не в объеме кристалла.

В настоящей работе исследованы спектры выделения гелия при динамическом и изотермическом отжиге кристаллов LiF, введенного различными методами (ДДД, термической диффузией и имплантацией ионов гелия) с целью обнаружения их особенностей и сравнения друг с другом.

**1. Экспериментальные методики**

Исследовались отожженные кристаллы LiF (отжиг 1020 К, 48 ч, охлаждение 6 К/ч) с содержанием примеси магния  $5 \cdot 10^{-4}$  вес.%. Из них выкалывались образцы ( $4 \times 4 \times 12$  мм), которые деформировались сжатием на 0.5 % со скоростью  $5 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$  в жидком  $^3\text{He}$  при 3 К и  $^4\text{He}$  при 4.2 К, а затем отогревались в течение суток до 300 К. Из деформированных образцов выкалывалась средняя часть (4 мм), которая исследовалась в масс-спектрометрической установке для получения кривых выделения гелия путем динамического и изотермического отжига кристаллов. Иссле-

довались также образцы, содержащие в основном либо краевые, либо винтовые дислокации с использованием поляризационно-оптического метода. Вторая серия образцов использовалась для введения гелия в их объем путем термической диффузии. Для этого недеформированные образцы выдерживались в течение 7 ч при 573 К в газообразном  $^4\text{He}$  при нормальном давлении. Третья серия образцов подвергалась облучению ионами  $^4\text{He}^+$  с энергией 180 кэВ ( $10^{15}$ – $10^{16}$  частиц/см $^2$ ), что соответствовало глубине их проникновения порядка 1 мкм.

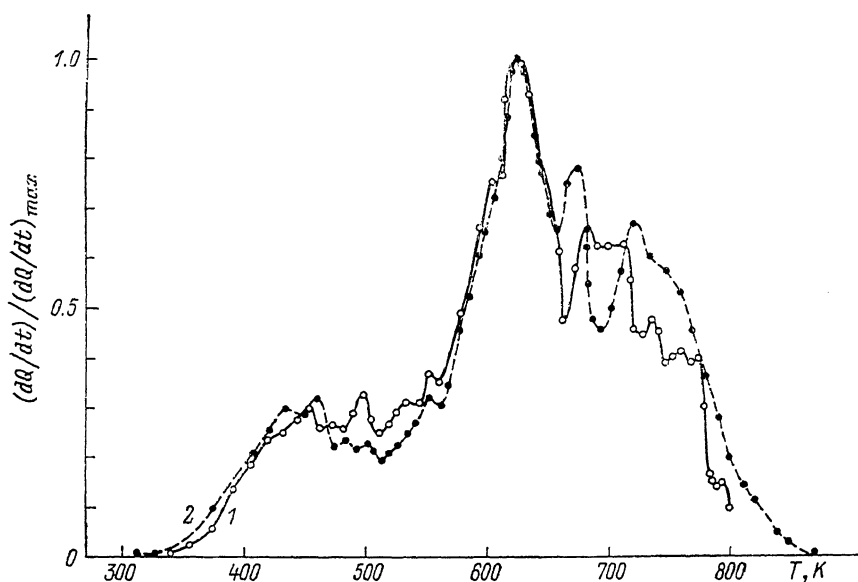


Рис. 1. Скорость выделения  $^3\text{He}$  из кристаллов LiF, содержащих краевые дислокации. Скорость нагрева  $\alpha=0.78$  К/мин, общее количество гелия  $Q=1.9 \cdot 10^{12}$  (1) и  $1.5 \cdot 10^{12}$  ат./см $^2$  (2).

Анализ количества гелия осуществлялся на масс-спектрометрической установке [8, 9], обеспечивающей порог чувствительности по  $^4\text{He}$   $10^{-9}$  см $^3$ , по  $^3\text{He}$   $10^{-14}$  см $^3$  и низкий уровень фона газовыделительной установки. Относительная погрешность единичного измерения при динамическом отжиге составляла несколько процентов, а при изотермическом — меньше процента. Цикл измерений длительностью 4–5 мин выдерживался с точностью 3–4 с.

## 2. Результаты исследований

1) Кристаллы, деформированные в жидком гелии. На рис. 1 приведены кривые экстракции гелия из кристаллов, содержащих в основном краевые полосы скольжения (КПС) и подвергнутых динамическому отжигу. Они хорошо совпадают друг с другом, что указывает на идентичность процессов дегазации гелия из различных образцов, содержащих примерно одинаковое количество гелия. Кинетика выделения гелия из кристаллов с винтовыми полосами скольжения (ВПС) заметно отличается от краевых (рис. 2): кривые являются совокупностью ряда крупных и мелких пиков, причем каждый из мелких пиков определяется меньшими количествами гелия ( $10^7$ – $10^8$  ат.), чем на рис. 1 ( $10^9$ – $10^{10}$  ат.). Малая ширина этих пиков на рис. 1, 2 в сравнении с диффузионной шириной [10] и шириной крупных пиков, а также непостоянство амплитуды и температуры появления указывают на их недиффузионный характер.

В КПС содержание гелия примерно на два порядка больше, чем в ВПС, а основное количество гелия выделяется при более высоких тем-

пературах по сравнению с ВПС (ср.рис. 1, 2). В интервале температур 373—573 К из КПС выделяется примерно 20—25 % гелия, а остальное

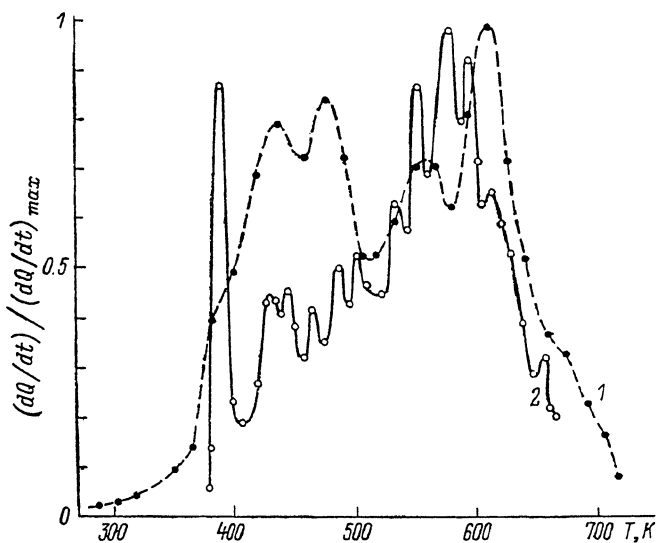


Рис. 2. Скорость выделения  $^3\text{He}$  из кристаллов LiF, содержащих винтовые дислокации.  
 $\alpha$  (К/мин),  $Q$  (ат./см $^2$ ): 1 — 1.62,  $3.1 \cdot 10^{12}$ ; 2 — 0.78,  $4.4 \cdot 10^9$ .

количество при 573—773 К. Из ВПС гелий начинает выделяться практически уже при 300 К, а низко- и высокотемпературные области его выделения (373—523 и 523—673 К) по количеству гелия являются примерно

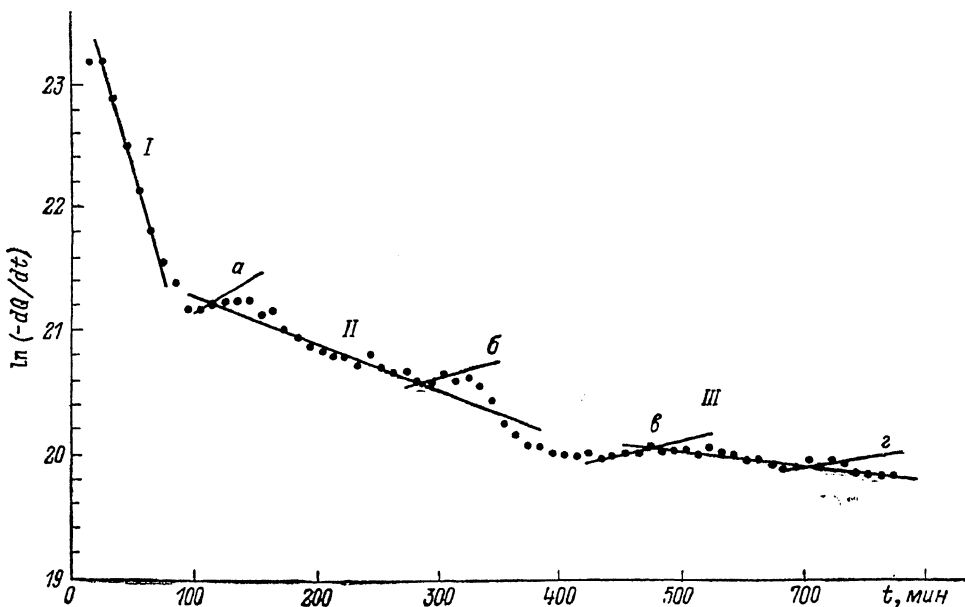


Рис. 3. Изменение скорости выделения  $^3\text{He}$  из кристалла LiF, содержащего  $3 \cdot 10^{12}$  ат./см $^2$ , при изотермическом отжиге (423 К).

одинаковыми, и прекращение его выделения происходит при температуре на 100—150 К более низкой, чем из КПС.

Изотермический отжиг кристаллов LiF, деформированных в жидком  $^3\text{He}$  и содержащих как краевые, так и винтовые полосы скольжения, позволил обнаружить характерные стадии и тонкие особенности выделения

гелия (рис. 3). Оказалось, что количество прямолинейных участков при изотермическом отжиге соответствует количеству крупных пиков при динамическом отжиге этих же кристаллов. Сравнивая количество гелия, относящееся к каждому участку, с количеством, полученным при интегрировании каждого из пиков на кривой динамического отжига, можно приписать каждый участок определенной пику. Однако воспроизвести все участки в одном опыте не представляется возможным из-за большого числа пиков и широкого интервала спектра выделения гелия. На рис. 3 приведены первые три участка кривой газовой выделенности (423 К). Начальные точки графика соответствуют газовой выделенности образца в процессе его нагрева до 423 К. Важно отметить, что точки участка I хорошо ложатся на прямую, в то время как на участках II и III они существенно отклоняются от прямых, аппроксимирующих эти «волнообразные» кривые. При этом величины отклонений значительно превышают погрешность измерений. В ряде мест этих кривых можно построить касательные (а, б, в, г), угол наклона которых является положительным и противоположным по знаку для участков II и III, что указывает на наличие недиффузионных процессов выделения гелия.

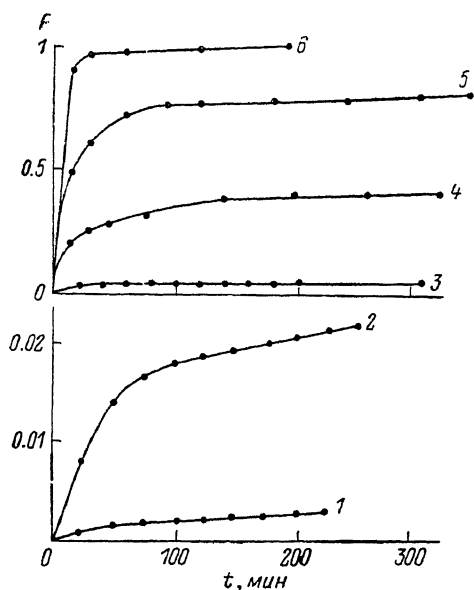


Рис. 4. Изменение доли выделившегося  $^3\text{He}$  из кристаллов LiF, деформированных при 3 К, при изотермическом отжиге.

1 — 373, 2 — 423, 3 — 483, 4 — 573, 5 — 773, 6 — 973 К.

Анализ кривых изотермического отжига позволил рассчитать коэффициенты диффузии для первых трех пиков [11]. Коэффициент диффузии  $D$  был определен методом выделения газа из твердого тела. Для этого обычно пользуются решением уравнения Фика для образцов различной формы. Для нас представляло интерес выделение газа из тонкого приповерхностного слоя [12]. С этой целью были получены зависимости доли  $F$  выделившегося  $^3\text{He}$  от времени при изотермическом отжиге кристаллов LiF (рис. 4), деформированных в жидком  $^3\text{He}$ . Графики показывают характерные кривые выделения: ни одна зависимость при всех температурах, даже для  $F < 0.01$  (при  $T=373$  К) в координатах  $F^2(t)$  или  $F_0$ , где  $F_0 = (D/R^2)t$ , не является прямой линией. Это означает, что выделение гелия описывается совокупностью энергий активации  $E$ . Подобного рода кривые интерпретируются по-разному. Поэтому диффузионные параметры, определенные различными авторами даже для одних и тех же материалов, дают разброс значений  $D$  до шести порядков, так как анализируются разные участки кривой.

В ряде работ для определения диффузионных параметров экспериментальные данные по изотермическому отжигу обрабатываются в координатах  $\ln(-dQ/dt) \sim t$ . Если процесс выделения протекает с несколькими энергиями активации, то на кривой должно быть соответствующее число прямолинейных участков. Такая обработка кривых для шести температур позволила нам определить величины  $D, D_0, E$ :  $D_1 = 2 \cdot 10^{-7} \exp(-0.32/kT)$ ,  $D_2 = 3 \cdot 10^{-6} \exp(-0.63/kT)$ ,  $D_3 = 5 \cdot 10^{-8} \exp(-0.43/kT)$ , где энергия активации выражена в эВ,  $D$  — в  $\text{см}^2/\text{с}$ .

2) Кристаллы, выдержанные в атмосфере  $^4\text{He}$ . Выбор длительности и температуры нагрева образцов определялся глуби-

ной диффузии гелия, которая должна быть сопоставимой с таковой при внедрении его методом ДДД.

Из рис. 5 видно, что выделение гелия определяется рядом крупных пиков. Заметим, что выявить более тонкую структуру спектра не удалось из-за более высокого уровня фона  $^4\text{He}$  по сравнению с фоном  $^3\text{He}$ . Кривые выделения гелия, введенного методом термической диффузии, существенно отличаются от кривых, полученных для образцов, деформированных в жид-

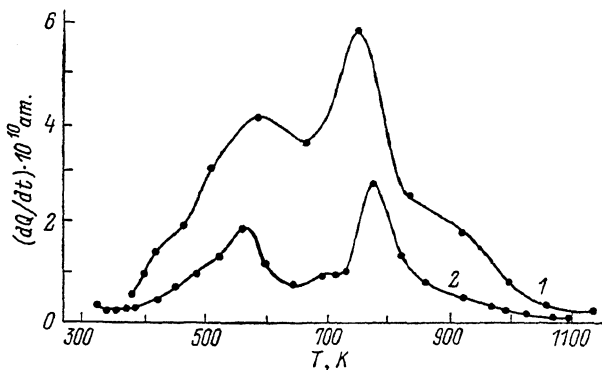


Рис. 5. Скорость выделения  $^4\text{He}$  из кристалла LiF, выдержанного 7 ч в атмосфере гелия при 573 К.

$\alpha$  (К/мин),  $Q$  (ат./см $^2$ ): 1 — 7.8,  $2.1 \cdot 10^{11}$ ; 2 — 3,  $1.1 \cdot 10^{11}$ .

ком гелия. При относительной близости характера спектров в низкотемпературной области (до 650 К) спектр в рассматриваемом случае расширен вплоть до температуры плавления кристалла LiF (ср. кривые на рис. 1, 2, 5).

3) Кристаллы, облученные ионами  $^4\text{He}^+$ . Кривые динамического отжига этих кристаллов радикально отличаются как по

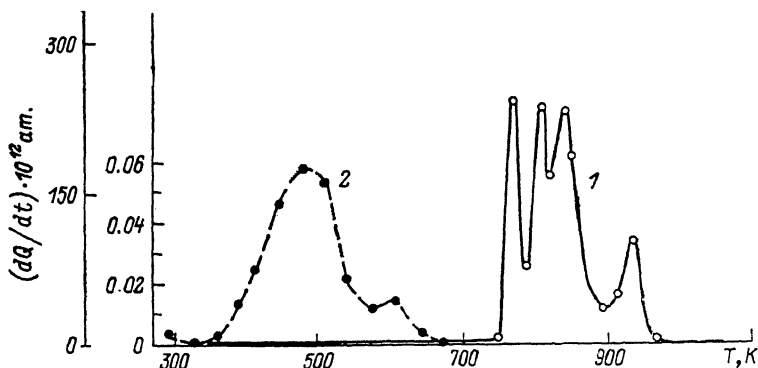


Рис. 6. Скорость выделения  $^4\text{He}$  из кристаллов LiF, облученных ионами  $^4\text{He}^+$ .

Левая шкала относится к кривой 1, образец с исходной поверхностью; правая шкала — к кривой 2, образец со снятым слоем толщиной 1 мкм.  $\alpha=7.8$  К/мин,  $Q=6.5 \cdot 10^{16}$  (1) и  $4.5 \cdot 10^{12}$  ат./см $^2$  (2).

температуре появления пиков, так и по характеру спектра выделения гелия от соответствующих кривых, полученных для образцов, в которые гелий был введен методами диффузии и ДДД. Выделение гелия из кристалла (рис. 6, 1) начинается не плавно, а скачкообразно при высокой температуре, достигающей 750 К. Спектр ограничен сравнительно узким интервалом температур (740—980 К) и представляет собой совокупность интенсивных трехточечных пиков, ширина которых определяется аппаратной величиной — частотой отбора газа для измерения его количества. Были также исследованы образцы, у которых методом химической полировки снимался поверхностный слой порядка 1 мкм (рис. 6, 2) толщина

которого соответствовала примерно глубине проникновения гелия. В таком образце количество гелия уменьшилось на 4 порядка и он весь выделился в интервале низких температур 370—670 К с основным пиком при 470 К.

### 3. Обсуждение результатов

Какова причина того, что в краевых полосах скольжения гелия содержится значительно больше, чем в винтовых? Согласно [1], плотность дислокационных ямок травления в краевых полосах скольжения для кристаллов LiF, деформированных в жидком гелии, примерно на порядок выше, чем в винтовых, достигая  $10^8$  см<sup>-2</sup>. Число подвижных дислокаций в КПС составляет не более 10—15 %, а остальные ямки травления представляют собой краевые диполи [13], которые являются неподвижными дислокационными конфигурациями. Таким образом, плотность подвижных краевых дислокаций, которые могут поглощать гелий, равна примерно плотности винтовых. Однако ядро краевой дислокации является значительно более рыхлой атомной конфигурацией (в нем имеются две лишние полуплоскости) по сравнению с симметричной и менее искаженной конфигурацией ядра винтовой дислокации. Кроме того, скользящая краевая дислокация в отличие от винтовой не испытывает поперечного скольжения, препятствующего проникновению атомов гелия по всей длине дислокации в глубь кристалла. Поэтому можно ожидать, что в КПС атомы гелия будут проникать более легко, чем в ВПС, а следовательно, и в большем количестве. Это объяснение подтверждается данными [7], полученными для кристаллов LiF, деформированных в тяжелой воде. Содержание молекул D<sub>2</sub>O и глубина их проникновения в КПС в этих кристаллах оказались значительно выше, чем в ВПС. Кривые отжига кристаллов LiF показывают, что экстракция из них гелия, внедренного методом пластической деформации, определяется совокупностью нескольких процессов его диффузии. Два низкотемпературных пика (420 и 480 К) выделения газа, соответствующих участкам I и II (рис. 3), обусловлены диффузией гелия из различного типа ловушек (моно- и бивакансий), что подтверждается расчетом энергий активации гелия в этих кристаллах [14]. Третий высокотемпературный пик (620 К) связан с отжигом краевых дислокаций, содержащих основное количество гелия.

Возникновение «волнообразных» кривых, характеризующих наличие недиффузионных процессов выделения гелия (рис. 3), для случая его объемного распределения можно легко объяснить выделением пузырьков. Однако для нашего случая распределения гелия в тонком поверхностном слое (несколько мкм) необходимо другое объяснение, ибо диффундирующие атомы гелия быстрее покинут кристалл, чем соберутся в количестве  $10^8$ — $10^9$  атомов в пузырек. Ввиду того что в полосах скольжения дислокации расположены вблизи поверхности кристалла неравномерно [15] и образуют группы с расстоянием между дислокациями до 1 мкм [5], то такие группы могут состоять из мелких дислокационных петель, возникающих при работе источников дислокаций, расположенных вблизи поверхности кристалла и не захлопывающихся благодаря наличию атомов гелия в ядрах дислокаций. При отжиге они легко аннигилируют, стимулируя выход на поверхность атомов гелия. Количество гелия в одной дислокации (при их плотности  $10^8$  см<sup>-2</sup>) составляет  $10^4$  атомов, если считать, что дислокационная петля имеет радиус порядка 3 мкм (глубина проникновения гелия в кристалл), а количество гелия в поверхностном слое около  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Следовательно, число аннигилирующих петель, дающих один узкий пик выделения гелия ( $10^7$ — $10^8$  атомов), может составить  $10^3$ — $10^4$ . Помимо мелких дислокационных петель в полосах скольжения содержатся также и длинные петли, возникающие при работе объемных источников дислокаций и выходящие одним концом на поверхность кристалла. Эти дислокации, поглотившие гелий, при своем движении на длине несколько мкм от поверхности до задержавшего их сто-

пора,<sup>1</sup> также могут аннигилировать, оставляя гелий в поверхностном слое. В этом случае атомы гелия выделяются из кристалла путем термической диффузии с различной энергией активации по моно- или бивакансиям.

Выделение гелия, введенного методом диффузии (рис. 5), характеризуется наличием двух широких максимумов (570 и 770 К), т. е. в основном двух типов ловушек атомов гелия, имеющих в недеформированном кристалле LiF, с малой и большой энергией активации гелия в решетке. Первый максимум обусловлен перестройкой при этой температуре примесной структуры магния из фазы Судзуки в более стабильную фазу [16] с выделением избытка вакансий, по которым может диффундировать гелий. Она сопровождается появлением максимума на кривой зависимости предела текучести кристалла LiF от температуры [17]. Второй максимум связан, вероятно, с выделением гелия из более глубоких ловушек, образующихся, например, путем коагуляции его в поры. Узкий высокотемпературный пик выделения гелия (750—930 К), полученный для кристаллов, облученных ионами  $^4\text{He}^+$ , указывает на то, что гелий содержится в основном в одного сорта, но весьма глубоких ловушках. При концентрации гелия в облученных кристаллах  $10^{15}$ — $10^{16}$  ат./см<sup>2</sup> и глубине его проникновения 1 мкм он может коагулировать в пузырьки достаточно больших размеров. Этому процессу помогает высокая концентрация вакансий, образующихся при облучении, которые при отжиге выходят на поверхность кристалла, приводя к скачкообразному характеру выделения гелия. После удаления поверхностного слоя толщиной 1 мкм выделение оставшегося очень малого количества гелия ( $10^{10}$  атомов) из кристалла характеризуется наличием одного низкотемпературного пика (470 К), обусловленного диффузией гелия по моновакансиям (рис. 6, 2), как это было получено для II пика (480 К) при динамическом отжиге кристаллов, деформированных в жидком гелии (рис. 1, 1).

Из проведенного анализа следует, что введение гелия в кристаллы LiF различными методами приводит к различному характеру его выделения при их отжиге. Этот факт говорит о том, что метод введения гелия в значительной мере определяет тип ловушек, в которых он может находиться. Введение гелия по движущимся дислокациям обеспечивает его попадание в наиболее низкотемпературные ловушки по сравнению с методами диффузии и облучения, так как спектр выделения гелия находится в области более низких температур (320—620 К) по сравнению с методами диффузии (320—1120 К) и облучения (750—970 К). Вместе с тем имеется частичное совпадение температурных максимумов выделения гелия, что может быть связано с одинаковым типом ловушек, в которых находится гелий (например, моно- и бивакансии, поры). Следует, однако, при этом учитывать, что тип ловушек может зависеть и от количества введенного в кристалл гелия. Полученные в работе результаты показывают также, что можно решать и обратную задачу: по спектру выделения гелия из кристаллов при их динамическом и изотермическом отжиге можно судить о механизме проникновения в них гелия.

Авторы выражают признательность Б. А. Дьячкову, В. Я. Павлову, В. А. Агафоновой за облучение образцов ионами гелия.

#### Список литературы

- [1] Клявин О. В., Перминова А. И., Чернов Ю. М. // Динамика дислокаций. Киев: Наукова думка, 1975. С. 345—349.
- [2] Клявин О. В., Мамырин Б. А., Хабарин Л. В., Чернов Ю. М., Юденич В. С. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 5. С. 1281—1285.
- [3] Клявин О. В., Чернов Ю. М., Правдина Н. Н., Рыкова И. И. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 3100—3106.

<sup>1</sup> Расстояние между стопорами составляет несколько микрон, если считать, что в кристаллах LiF ( $\text{Mg}^{2+} \sim 5 \cdot 10^{-4}$  вес.%), исследованных в работе, примесные комплексы состоят из десятков ионов  $\text{Mg}^{2+}$ .

- [4] Клявин О. В., Мамырин Б. А., Хабарин Л. В., Чернов Ю. М., Юденич В. С. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 7. С. 2001—2005.
- [5] Швец Г. И., Клявин О. В., Попов И. С. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 4. С. 1054—1062.
- [6] Швец Г. И., Банщиков А. Г., Клявин О. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2618—2663.
- [7] Клявин О. В., Швец Г. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1034—1037.
- [8] Мамырин Б. А., Шустров В. Н., Ануфриев Г. С., Болтенков Б. С., Загулин В. А., Каменский И. Л., Толстихин И. Н., Хабарин Л. В. // ЖТФ. 1972. Т. 42. № 12. С. 2577—2583.
- [9] Акулов Ю. А., Мамырин Б. А., Хабарин Л. В., Юденич В. С. // ПТЭ. 1985. № 2. С. 173—175.
- [10] Vand V. // Pros. Phys. Sos. 1943. V. 55. № 1. P. 222.
- [11] Морозова И. Н., Ашкинадзе Г. Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. Л.: Наука, 1971. 328 с.
- [12] Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 599 с.
- [13] Смирнов Б. А. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л.: Наука, 1981. 235 с.
- [14] Вараксин А. Н., Колмогоров Ю. Н., Волобуев П. В. // Изв. вузов, физика. 1987. Т. 30. № 7. С. 8—12.
- [15] Владимиров В. И., Кусов А. А. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 3171—3173.
- [16] Lilley E., Newkirk J. B. // J. Mater. Science. 1967. V. 2. № 2. P. 567—582.
- [17] Клявин О. В. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. М.: Наука, 1987. 254 с.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
6 декабря 1988 г