

Диффузия и растворимость гелия в монокристаллах фторида свинца в области суперионного перехода

© А.Г. Дудоров, А.Я. Купряжкин

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 30 сентября 1997 г.
В окончательной редакции 10 ноября 1997 г.)

Методом термодесорбции гелия из предварительно насыщенных кристаллов получены температурные зависимости коэффициентов диффузии и растворимости гелия в чистых и с примесью гольмия кристаллах фторида свинца в области суперионного фазового перехода. Обсуждаются возможные механизмы взаимодействия гелия с ионами, а также механизмы растворимости и диффузии гелия в кристалле.

В настоящей работе для изучения диффузии и растворимости гелия в PbF_2 использовались два типа монокристаллов. Общее содержание примесей в образце № 1 составляло не более $1 \cdot 10^{-3}$ wt.%. В образец № 2 при выращивании введен HoF_3 доя концентрации 0.5 wt.%. Исследования проводились методом десорбции гелия из предварительно насыщенных в газовой фазе кристаллов на установке с масс-спектрометрической регистрацией выделяющегося гелия [1,2].

Данные эксперимента по определению растворимости гелия в PbF_2 приведены на рис. 1. Для обоих образцов на температурной зависимости можно выделить четыре области с идентичным поведением растворимости. В первой, низкотемпературной, области эффективная растворимость гелия в PbF_2 растет по экспоненциальному закону $C_{eff} = C_0 \exp(-E_{eff}^p/kT)$. Данные для обоих образцов совпадают в пределах погрешности. Значение предэкспоненциального множителя $C_0 = (3.5^{+1.7}_{-1.2}) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, эффективной энергии растворения $E_{eff}^p = 0.36 \pm 0.30 \text{ eV}$.

Во второй и третьей температурных областях растворимость гелия проходит через минимум и из-за больших погрешностей не поддается аппроксимации. В четвертой области растворимость гелия уменьшается по экспоненте. При этом для чистого образца $C_0 = (3.1^{+6.3}_{-2.1}) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $E_{eff}^p = -(0.28 \pm 0.08) \text{ eV}$; для образца с гольмием $C_0 = (9.2^{+19.1}_{-6.2}) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $E_{eff}^p = -(0.16 \pm 0.07) \text{ eV}$.

Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии D_{eff} приведена на рис. 2. В отличие от данных по растворимости D_{eff} не имеет особых аномалий, испытывая простое изменение энергии активации E_{eff}^D и предэкспоненциального множителя D_0 в переходной области и подчиняясь экспоненциальной зависимости $D_{eff} = D_0 \exp(-E_{eff}^D/kT)$ в низко- и высокотемпературных областях. При низких температурах коэффициенты диффузии гелия в чистых кристаллах меньше, чем в примесных. Значения параметров D_{eff} для чистого образца составляют $D_0 = (1.2^{+2.3}_{-0.8}) \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $E_{eff}^D = 1.58 \pm 0.07 \text{ eV}$. Для кристаллов с гольмием $D_0 = (1.3^{+4.1}_{-0.9}) \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $E_{eff}^D = 1.39 \pm 0.06 \text{ eV}$. В высокотемпературной области температурные зависимости коэффициента диффузии гелия для обоих образцов совпадают $D_0 = (1.7^{+3.4}_{-1.1}) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $E_{eff}^D = 0.87 \pm 0.07 \text{ eV}$.

Механизм зарегистрированного поведения коэффициентов переноса гелия в PbF_2 представляется следующим. Температура минимума растворимости для чистого образца $T_c = 783 \text{ K}$ совпадает с температурой перехода, определенной по максимуму теплоемкости в работе [3], поэтому зарегистрированные изменения в коэффициентах переноса гелия связаны с разупорядочением анионной подрешетки. Сдвиг T_c в область низких температур у кристаллов с примесью гольмия может быть обусловлен наличием компенсаторов ионов Ho^{3+} , взаимодействие которых с анионами, находящимися в узлах фторной подрешетки, может приводить к их смещению из основных позиций и снижению температуры "плавления" подрешетки.

Значение энергии растворения для низкотемпературной (первой) области находится между значениями энергий междоузельной растворимости гелия в SrF_2 и BaF_2 [4], что указывает на междоузельный характер растворимости на этом участке. В высокотемпературной области подрешетка анионов фтора расплавлена, поэтому число термических вакансий постоянно, и, следовательно, зарегистрированная отрицательная энергия растворения (среднее значение для обоих образцов $E_{eff}^p = -0.22 \text{ eV}$) соответствует растворению гелия в

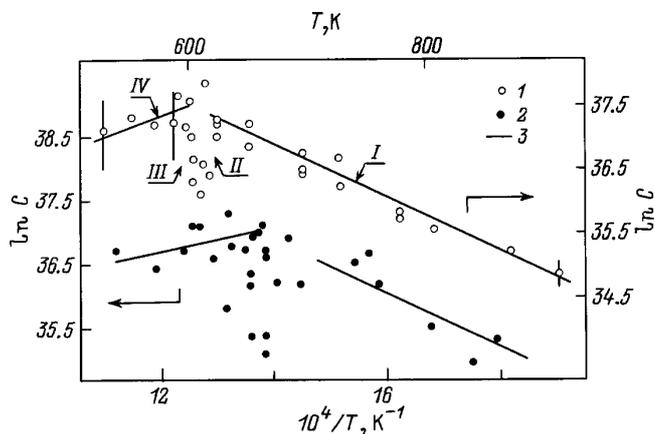


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости гелия в кристаллах PbF_2 . 1 — PbF_2 , 2 — $PbF_2 + 0.5 \text{ wt.}\% HoF_3$, сплошные линии 3 — аппроксимация.

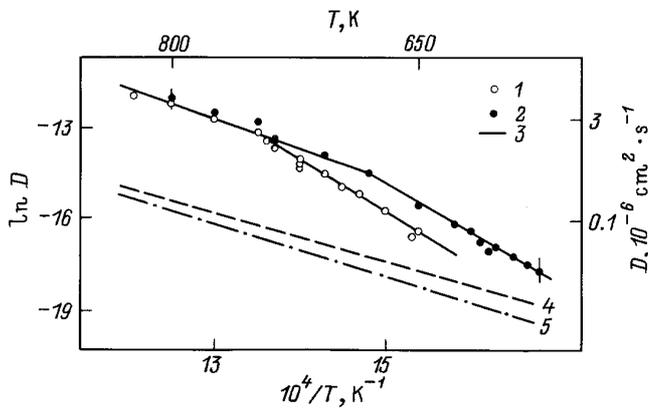


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии гелия в кристаллах PbF_2 , SrF_2 , BaF_2 . 1 — PbF_2 , 2 — $\text{PbF}_2 + 0.5 \text{ wt.}\% \text{HoF}_3$, сплошная линия 3 — аппроксимация, 4, 5 — междоузельная диффузия гелия в BaF_2 , SrF_2 [4].

анионных вакансиях. При этом оценки вклада в энергию взаимодействия гелия с ионами решетки от анионов фтора на основе модели недеформируемой решетки и значений парного потенциала $\text{He}-\text{F}$ [1,5] показали, что он пренебрежимо мал. Следовательно [1], энергия растворения гелия равна энергии взаимодействия гелия с четырьмя ближайшими катионами Pb^{2+} . Величина последней в расчете на пару $\text{Pb}^{2+}-\text{He}$ почти на порядок превышает энергию ван-дер-ваальсовского взаимодействия и указывает на химический характер взаимодействия гелия с катионами свинца.

Сравнение полученных коэффициентов диффузии гелия в PbF_2 с данными по междоузельной диффузии гелия в SrF_2 и BaF_2 (рис. 2) показало, что ожидаемое значение междоузельного коэффициента диффузии гелия в PbF_2 в рассматриваемом интервале температур существенно ниже, чем зарегистрированные значения для обеих температурных областей. Последнее может соответствовать механизму миграции высокоподвижных комплексов дефектов с гелием (диффузия в расплавленной подрешетке), доминирующему после температуры фазового перехода. При низких температурах в связи с резким уменьшением числа свободных дефектов, по-видимому, реализуется диффузия гелия по "ловушечно-му" механизму [6]. При этом увеличение при низких температурах коэффициента диффузии в примесных образцах может быть связано как с наличием кислородно-вакансионной компенсации примесного иона Ho^{3+} [7] (и соответственно большего числа примесных вакансий), так и с возможным участием в диффузии пар $\text{F}^- - \text{He}$ при фторной компенсации.

Работа выполнена при поддержке фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-03649).

Список литературы

- [1] А.Я. Купряжкин, А.У. Куркин, О.В. Семенов. et al. *J. Nucl. Mater.* **208**, 180 (1994).
- [2] А.Г. Дудоров, А.Я. Купряжкин. Сб. науч. трудов. Метастабильные состояния и фазовые переходы. УрО РАН, Екатеринбург (1997). 242 с.
- [3] И.В. Мушин, О.В. Глушов. *ФТТ* **23**, 2, 624 (1981).
- [4] А.Я. Купряжкин, Е.В. Попов. *ФТТ* **26**, 1, 160 (1984).
- [5] А.Я. Купряжкин, А.Ю. Куркин. *ФТТ* **35**, 11, 3003 (1993).
- [6] А.Я. Купряжкин, И.Р. Шейн, Е.В. Попов. *ЖТФ* **53**, 8, 1578 (1983).
- [7] А.Я. Купряжкин, А.Ю. Куркин, А.Г. Дудоров. *ФТТ* **38**, 4, 1272 (1996).