

Механо-химическое проникновение атомов гелия в эвтектические аморфные пленки $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$ и $\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$, деформированные растяжением в жидком ^3He и ^4He

© О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.З. Бенгус*,
Е.Д. Табачникова*, С.Э. Шумилин*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт низких температур Академии наук Украины,
310086 Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 24 ноября 1999 г.)

Обнаружено проникновение атомов гелия в деформированные в жидком гелии растяжением до разрыва аморфные эвтектические сплавы-пленки: $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$ в ^3He ($T = 0.5\text{ K}$) и $\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$ в ^4He ($T = 4.2\text{ K}$). Изучены спектры выделения гелия из этих материалов после деформации, полученные при их динамическом отжиге ($4\text{--}5\text{ K/min}$) при $T = 293\text{--}1323\text{ K}$. Максимальное количество гелия обнаружено в областях локализованных пластических микросдвигов, проходящих через всю ширину пленок, затем в частях образцов, содержащих макротрещины разрушения и отдельные группы полос скольжения. Спектры выделения гелия из различных областей разрушенных образцов показали наличие нескольких пиков, часть из которых коррелирует с температурами кристаллизации и плавления изученных пленок. Полученные данные анализируются на основе модели механо-химического проникновения атомов гелия по динамически возбужденным дислокационноподобным дефектам, характерным для исследованных аморфных пленок.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за частичную поддержку настоящей работы (грант № 99-03-32526).

При изучении явления дислокационно-динамической диффузии (ДДД) [1–4] — проникновении атомов (молекул или их частей) в кристаллические тела в процессе их пластической деформации по зарождающимся и движущимся дислокациям — возникает вопрос: какова общность этого явления для различных типов твердых тел? Ранее на примере среды гелия было показано, что атомы гелия проникают не только в пластически деформируемые кристаллические материалы с разным типом решетки, но также и в полимерные, такие как фторопласт [5]. В случае полимерных материалов их пластическая деформация, как известно [6], описывается с помощью дислокаций Соммилианы с переменным вектором Бюргерса, и поэтому вопрос о проникновении в них примесных атомов среды может быть рассмотрен с этих позиций.

Представляет принципиальный интерес вопрос о том, будет ли происходить проникновение частиц внешней среды в аморфные металлические материалы — металлические стекла в процессе их пластической деформации (например, в пленки, не имеющие кристаллической структуры). Для его решения в настоящей работе были исследованы пленки аморфных эвтектических сплавов $\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$ и $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$, полученные жидкофазным методом — закалкой из расплава (фирма Vacuum Schmelze, ФРГ).

1. Результаты исследований

Пленочные образцы $\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$ ($10 \times 60 \times 0.125\text{ mm}$) и $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$ ($2 \times 60 \times 0.06\text{ mm}$) подвергались деформации растяжения на специальной машине для механиче-

ских испытаний [7] до момента разрушения со скоростью 0.02 mm/min соответственно в среде жидкого ^4He ($T = 4.2\text{ K}$) и ^3He ($T = 0.5\text{ K}$). Диаграммы деформации этих объектов представляют собой прямые линии. Однако перед моментом разрушения (при $\sigma \approx 0.8\sigma_f$, где σ_f — напряжение разрушения) на них появляется несколько малых скачков, обусловленных появлением одиночных или нескольких групп полос сдвига, имеющих длину $0.1\text{--}3\text{ mm}$. Процесс разрушения пленок сопровождался их разделением на две или несколько частей и макропластической деформацией в виде 1–2 гофр (складок), проходящих через всю ширину образцов и имеющих размеры порядка $\sim 1\text{ mm}$. Гофры возникают как результат совместного действия упругих волн, излучаемых при распространении разрушающей магистральной трещины — продольных волн разгрузки, отражающихся от захватов образца в виде волн сжатия и изгиба [8].

Следует заметить, что одна сторона поверхности пленки (вследствие технологии изготовления) имеет значительное количество макродефектов — кратеров или каверн с неровными краями, вытянутых вдоль длины пленки, а также других более мелких дефектов поверхности — концентратов напряжений (рис. 1, *a*). На этой поверхности в пленках $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$ после их разрушения обнаружено большое количество очень тонких пластических сдвигов — полос скольжения. Последние располагаются частично в кавернах либо охватывают их (рис. 1, *b*), а также выходят в виде вееров или пучков из различных дефектных областей поверхности (рис. 2, *a*) с обеих сторон пленки. Полосы скольжения обнаруживаются также вдоль фронта распространения макротрещин разрушения, они носят ветвистый характер и окаймляют



Рис. 1. Поверхностный рельеф (а) и кольцевые пластические сдвиги (b), охватывающие дефект типа кратер на пленке $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$, деформированной растяжением до разрушения при $T = 0.5 \text{ K}$ ($\times 750$).

их по всей длине (рис. 2, b). Пленки $\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$ оказались менее пластичными, но более прочными по сравнению с $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$. Они разрушались при напряжениях примерно в 2 раза более высоких ($\sigma_f \approx 2600 \text{ MPa}$), чем $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$ ($\sigma_f \approx 1200 \text{ MPa}$). Полосы сдвига в этих пленках были обнаружены (помимо наличия гофр) в основном вблизи макротрещин разрушения, а на рабочей поверхности пленок их число было мало. В интерференционном микроскопе измерялась величина сдвига в полосах скольжения. Она оказалась значительной и равной 1.5. В частях пленок, содержащих макросдвиг (гофр), прошедший через всю ширину пленок, величина сдвига измерялась по изгибу образцов в этих областях и достигала величины, равной 5.

Как видно, исследованные пленки в соответствии с [8,9] остаются пластичными и при гелиевых температурах, а их разрушение носит вязкий характер. Следовательно, появляется возможность проникновения атомов гелия в области локализованных сдвигов — полос скольжения, возникающих в процессе нагружения и последующего разрушения пленок.

Различные части разрушенных пленок анализировались на магнитно-резонансном масс-спектрометре с высокой разрешающей способностью и чувствительностью

(порог чувствительности по $^4\text{He} \sim 5 \cdot 10^9$ атомов, по $^3\text{He} \sim 10^5$ атомов [10]). Дополнительно части пленок были разрезаны с целью выделения областей с полосами скольжения и трещинами или только с большим сдвигом (гофром), проходящим через всю ширину образцов. Полученные результаты приведены в таблице. Из нее видно, что гелий присутствует во всех исследованных частях образцов № 1 и 2 пленок $\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$ и № 3 — $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$. Наименьшее количество гелия было зарегистрировано в частях 1 и 2 (отмечены звездочкой), принадлежащих захватам. Факт наличия гелия в них связан с очень малой локальной пластической деформацией, которая все же имеет место из-за проскальзывания пленок в захватах при их нагружении. Наблюдения в оптическом микроскопе показали наличие локализованных и немногочисленных полос скольжения, расположенных хаотически по всей площади захватов.

Далее были исследованы части пленок, содержащие группы локальных сдвигов (их длина составляла 0.1–3.0 mm), один макросдвиг (гофр), проходящий по всей ширине пленки, отдельные макротрещины с окаймляющими их полосами сдвига и части, содержащие веерообразные группы (пачки) полос сдвига. Средние значения количества гелия в частях 1, 2 пленок, находившихся в захватах, частях 3–7, содержащих макротрещины и полосы сдвига, и в гофрах (части 8),

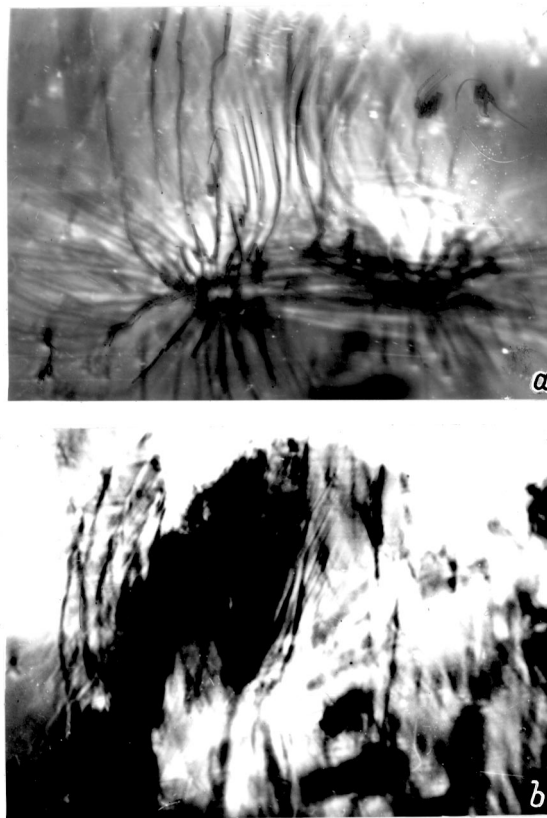


Рис. 2. Веерообразные пачки пластических сдвигов, выходящие из поверхностных дефектов (а), и полосы скольжения, окаймляющие область разрыва пленки $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$, деформированной при $T = 0.5 \text{ K}$ ($\times 750$) до разрушения (b).

Содержание гелия $N \cdot 10^{-9} \text{ ат/см}^2$ в аморфных пленках $\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$ и $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$

№ образца	Тип пленки	Номера частей образцов							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	$\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$	5.2*	4.4*	28	25	67	53	10	237**
2	$\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$	6.2*	1.2*	75	17		55		114**
3	$\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$	6.5*							120**

Примечание. *, ** — части образца, принадлежащие соответственно захватам и гофрам; пустые клетки означают отсутствие измерений.

измеренные по всем образцам, располагаются в порядке $(4\text{--}40\text{--}160)10^9 \text{ ат/см}^2$. Как видно, в гофрах, где число полос сдвига велико и они занимают почти всю их площадь, количество гелия оказалось максимальным по сравнению с другими частями пленок (см. таблицу).

Перейдем к рассмотрению спектров выделения гелия из аморфных пленок, полученных методом их динамического отжига (скорость отжига $4\text{--}5 \text{ К/мин}$) в области температур $T = 293\text{--}1323 \text{ К}$. Для различных частей образцов № 1 и 2, относящихся к пленкам $\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$, обнаружено совпадение температур появления ряда пиков выделения гелия при $T = 573\text{--}623, 723, 1123\text{--}1143$ и 1223 К (рис. 3, 4). Пик при $T = 773 \text{ К}$ практически совпадает с температурой кристаллизации пленки ($T_s = 713\text{--}753 \text{ К}$), а при $T = 1223 \text{ К}$ — с температурой ее плавления. Последний пик, как и ряд других, имеет трехточечную структуру, указывающую на взрывной характер выделения гелия (бустер-эффект). Пики при $T = 573\text{--}623 \text{ К}$ имеют различную высоту в зависимости от количества гелия в исходных частях пленки. Кривая выделения гелия из $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$ несколько отличается от таковой для $\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$ (кривая 8 на рис. 4) при совпадении температур двух пиков $573\text{--}593$ и 880 К для обеих пленок (рис. 3, 4). Третий основной пик при $T = 820^\circ\text{С}$ коррелирует с температурой плавления этой пленки ($T_m \sim 1100 \text{ К}$), а пик при $T = 630 \text{ К}$ — с температурой ее кристаллизации ($T_s = 630\text{--}650 \text{ К}$). Однако общее число пиков у $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$ меньше, чем у $\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$.

Можно предположить, что гелий, проникший в пленки в результате пластической деформации, при нагреве и выдержке образцов при 290 К с последующим их динамическим отжигом до $\sim 1270 \text{ К}$ перераспределяется в различные по глубине и конфигурации энергетические ловушки (в том числе и в пузырьки). Появление пиков при $T = 570\text{--}590$ и $860\text{--}880 \text{ К}$ для обоих типов пленок, вероятно, обусловлено наличием ловушек гелия с одинаковыми энергетическими характеристиками, несмотря на различия в их составе и исходной структуре. Вместе с тем эти же различия определяют разницу в характере выделения гелия для обоих типов пленок (форма и положение кривых, ширина и высота пиков), а также наличие дополнительного пика при $T = 860^\circ\text{С}$ для $\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$. Однозначный ответ на этот вопрос может быть получен путем определения энергетических параметров некоторых из этих ловушек и глубин их залегания в объеме пленок при их динамическом и изотермическом отжиге с различными скоростями и при разных температурах. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

2. Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что гелий удерживается в аморфных пленках $\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$ и $\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$ вплоть до температуры их плавления и выделяется даже из расплава (рис. 3, 4). В деформированных в жидком гелии образцах, как показали масс-спектрометрические измерения, гелий сохраняется в неизменном количестве даже после их выдержки в течение пяти лет при 290 К . Эти данные указывают на неадсорбционный механизм проникновения гелия в исследованные материалы, а также на то обстоятельство, что энергетические ловушки для гелия в них достаточно глубокие. Указанные факты могут быть объяснены на основе предположения о том, что атомы гелия захватываются и химически связываются с атомной аморфной структурой пленок в процессе их динамического взаимодействия в областях, где зарождаются и развиваются полосы сдвига и сопутствующие им микро- и макротрещины. Наличие химических связей атомов гелия с атомами кристаллической решетки было показано экспериментально [11] на примере ионных кристаллов методом гелиевой дефектоскопии.

Как следует из [1–4], перенос частиц окружающей среды в кристаллические тела в процессе их пластической деформации происходит посредством проникновения частиц среды (атомов, молекул или их фрагментов) по зарождающимся и движущимся дислокациям. В недеформированной аморфной пленке дефекты типа дислокаций в явном виде отсутствуют. Однако в [12,13] показано, что в областях локальных пластических сдвигов аморфная структура эвтектических сплавов, деформированных при $T = 20\text{--}300^\circ\text{С}$, перестраивается в кристаллическую, а в полосах сдвига обнаруживаются участки сжатия и растяжения, возникающие из-за наличия короткодействующих напряжений, дающих полосы рентгеновского контраста и появление пятен на полосах электронной дифракции. Поэтому нельзя отрицать наличия в полосах сдвига дислокаций, а также дисклинаций, хотя форма, размеры и плотность этих дефектов должны существенно отличаться от таковых в деформированных кристаллических структурах. Кроме того, при изготовлении аморфных пленок имеет место массовое образование точечных дефектов (вакансий и внедренных атомов) и их комплексов. Поэтому рыхлая и неупорядоченная атомная структура аморфных пленок резко облегчает проникновение в них атомов гелия.

Рассмотрим еще два фактора, благоприятствующих этому процессу: наличие высоких внутренних напряже-

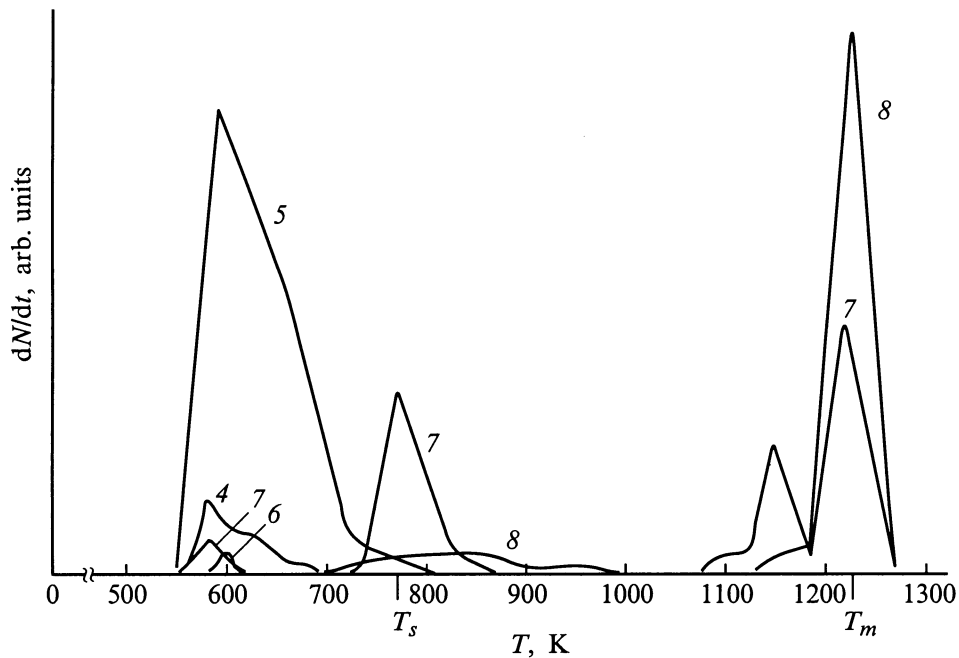


Рис. 3. Кривые выделения гелия из образца № 1 ($\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$) при динамическом отжиге различных его частей (см. таблицу), содержащих: 4, 5 — макротрещины с окаймляющими их пластическими сдвигами, 6, 7 — группу полос скольжения различной длины (0.2–3.0 mm), 8 — область гофра — макросдвига, проходящего через всю ширину пленки.

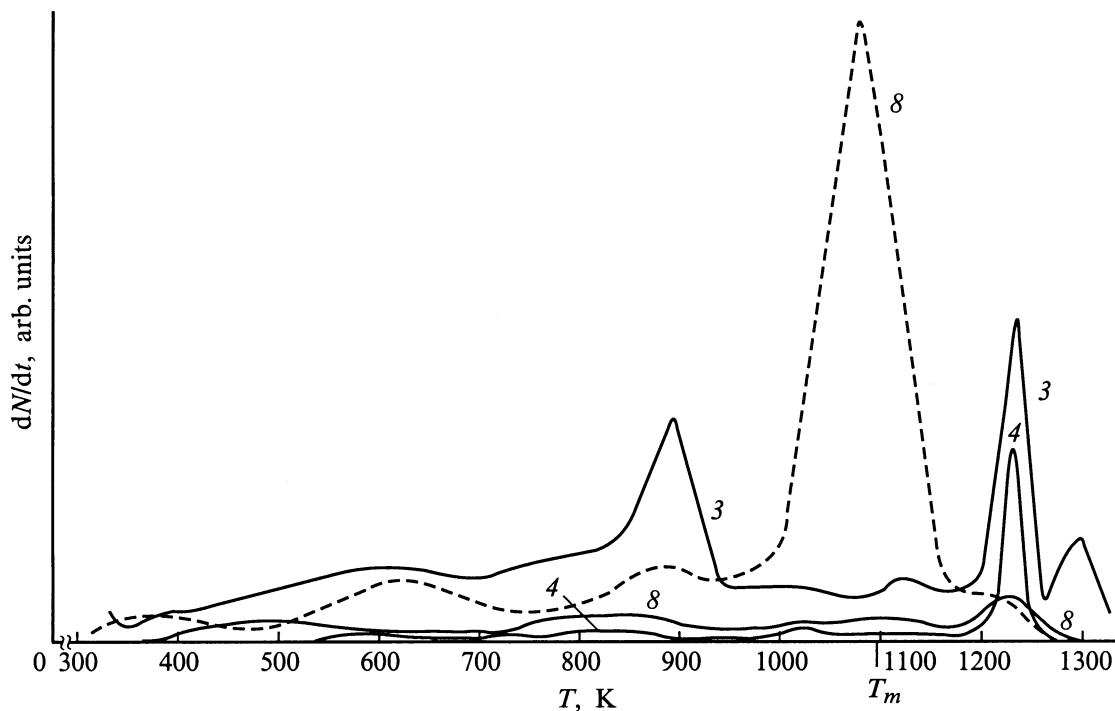


Рис. 4. Кривые выделения гелия из образца № 2 ($\text{Ni}_{78}\text{-Si}_8\text{-B}_{14}$) при динамическом отжиге различных его частей. 3, 4 — макротрещины с окаймляющими их пластическими сдвигами. Штриховая линия (8) — образец № 3 ($\text{Pd}_{84.5}\text{-Si}_{15.5}$), область гофра.

ний в аморфных пленках [14–17] и сильного локального разогрева полос скольжения, возникающего в процессе их пластической деформации в жидком гелии [9].

Атомная структура металлических пленок состоит из кластеров типа металл-металлоид, имеющих в случае не-

изоморфных кластеров компоненты тензора внутренних напряжений (σ_{ik}) дисклинационного характера с наличием касательных и поворотных напряжений [15]. Этот факт обеспечивает сохранение пластичности и, как следствие, вязкое разрушение исследованных нами аморфных

пленок. Величины внутренних напряжений в них растут с понижением температуры, что приводит к аномальной зависимости $\sigma_f = f(T)$ с наличием максимума при $T = 2$ К [8,9]. Оценки величин σ_{ik} для $Ni_{78}-Si_8-B_{14}$ [8] в рамках дисклинационных представлений дают значения при $T = 1$ К порядка $0.01 G$ (где G — модуль сдвига).

Из [9] следует, что процесс пластической деформации и разрушения пленок типа $Pd_{84.5}-Si_{15.5}$ и $Ni_{78}-Si_8-B_{14}$ при $T = 4.2-0.5$ К сопровождается сильным локальным разогревом областей, где возникают полосы скольжения и микро- и макротрещины, вплоть до температуры плавления материала. Этот вывод обосновывается теоретическими оценками локального нагрева пленок [9], который имеет место в полосах скольжения в условиях адиабатичности при гелиевых температурах (оценки адиабатического нагрева полос скольжения выполнены в [18]), а также фрактографическим изучением поверхностей разрушения деформированных в жидком гелии пленок аморфных эвтектических сплавов [9]. На них обнаружены "вены", сформированные при разрыве образцов путем образования на поверхности излома большого количества шеек. Кроме того, на этой поверхности были обнаружены также шарики самого материала, свидетельствующие о факте его расплавления.

Таким образом, исходная сильно неупорядоченная на атомном уровне структура аморфных пленок претерпевает в областях полос скольжения радикальные изменения, обусловленные как значительными смещениями атомов и их групп за счет внешних механических напряжений в поле высоких локальных внутренних напряжений, так и за счет локального нагрева полос скольжения, достигающего температуры плавления пленки. Рассмотренные факторы обеспечивают эффективное проникновение атомов гелия в аморфные пленки по дисклинационно-вакансионным дефектам, присутствующим кластерам металл-металлоид, число которых в полосах скольжения резко изменяется в процессе пластической деформации.

Атомы гелия, проникшие в указанные дефекты, могут закреплять и стабилизировать эти высокоэнергетические атомные структуры. Поэтому неудивительно, что гелий в исследованных пленках сохранился и был обнаружен в значительном количестве после их испытаний в жидком гелии и длительной выдержки образцов при комнатной температуре.¹

Полученные данные показывают, что атомы внешней среды проникают не только в кристаллические материалы, но и в металлические стекла — эвтектические аморфные сплавы в процессе их пластической деформации в среде жидкого 3He и 4He . Таким образом, физическая природа явления ДДД, характерная для кристаллических материалов, в металлических стеклах трансформируется в явление механо-химического проникновения частиц внешней среды по другим типам

дефектов, о которых говорилось выше. Следовательно, носителями, обеспечивающими перенос атомов гелия в пластически деформируемые твердые тела, могут быть не только зарождающиеся и движущиеся в них дислокации, но и различные химически активные дефектные центры — локализованные состояния групп атомов (или молекул), находящиеся в процессе динамической перестройки электронной структуры, обеспечивающей понижение потенциальных барьеров их исходной атомной структуры за счет пластической деформации или других динамических процессов изменения энергетических параметров коррелированного взаимодействия атомов и молекул твердого тела при воздействии на него внешних сил различной физической природы.

Авторы выражают благодарность В.В. Пустовалову за реализацию экспериментов в жидком гелии.

Список литературы

- [1] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов. ФТТ **18**, 5, 1281 (1976).
- [2] О.В. Клявин. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. Наука, М. (1987). 257 с.
- [3] O.V. Klyavin, N.P. Likhodedov, A.N. Orlov. Progr. Surf. Sci. **33**, 4, 259 (1990).
- [4] О.В. Клявин. ФТТ **35**, 3, 513 (1993).
- [5] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов. ФТТ **24**, 7, 2001 (1982).
- [6] В.В. Владимиров, Н.А. Перцев. ФТТ **28**, 7, 1976 (1986).
- [7] И.Н. Кузьменко, В.В. Пустовалов, Э.С. Шумилин. ПТЭ **1**, 196 (1988).
- [8] Е.Д. Табачникова, В.З. Бенгус, В.И. Старцев. ФНТ **10**, 4, 420 (1984).
- [9] Е.Д. Табачникова, В.З. Бенгус, Э.С. Шумилин, Л.И. Воронова, Ю.Ф. Ефимов. Металлофизика **13**, 4, 47 (1991).
- [10] Б.А. Мамырин, Б.Н. Шустров, Г.С. Ануфриев, Б.С. Болтенков, В.А. Загулин, И.Л. Каменский, И.Н. Толстухин, Л.В. Хабарин. ЖТФ **42**, 12, 2577 (1972).
- [11] А.И. Курьякин, А.Ю. Куркин. ФТТ **35**, 11, 3003 (1993).
- [12] N.I. Noskova, N.F. Vildanova, Yu.I. Filippov, A.P. Potapov. Phys. Stat. Sol. (a) **87**, 2, 549 (1985).
- [13] T. Musamoto, R. Maddin. Acta Met. **19**, 7, 725 (1971).
- [14] В.П. Алехин, В.А. Хоник. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов. Металлургия, М. (1992). 211 с.
- [15] N. Rivier, D.M. Duffy. J. de Phys. **43**, 2, 293 (1982).
- [16] H.S. Chen. Glassy Metals. Rep. Progr. Phys. **43**, 2, 353 (1980).
- [17] T. Egami, H. Maeda, V. Vitek. Phil. Mag. **A40**, 6, 883 (1980).
- [18] Г.А. Малыгин. В сб.: Проблемы прочности и пластичности твердых тел. Наука, Л. (1979). С. 200.

¹ Закрепление ядер движущихся винтовых дислокаций и перегибов на них примесными атомами было обнаружено на примере ОЦК решетки $\alpha-Fe$ при их взаимодействии с атомами гелия и углерода методом машинного моделирования [3,4].