

06

Исследование вакансионной системы реструктурированного цинка методом аннигиляции позитронов

© Е.М. Соловьев,¹ Б.В. Спицын,^{2,¶} Р.С. Лаптев,³ А.М. Лидер,³ Ю.С. Бордулев,³ А.А. Михайлов³

¹ НИЦ Специальные технологии,
127238 Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Россия

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия

¶ e-mail: spitsyn@phyche.ac.ru

(Поступило в Редакцию 23 января 2017 г.)

Получен реструктурированный цинк (цинк высокой чистоты, подготовленный путем механо-термического воздействия различного уровня интенсивности), и проведено изучение его структуры методами позитронной спектроскопии. В реструктурированных образцах обнаружены и количественно исследованы объемные дефекты вакансионного типа (вакансии и вакансионные кластеры), а также области с расширенной кристаллической решеткой. Эти эффекты являются причиной возникновения внутренних микронапряжений в материале, которые обуславливают изменение свойств материала.

DOI: 10.21883/JTF.2018.06.46017.2173

Введение

Сочетание механического и термического воздействий на расплавленный металл позволяет значительно улучшить чистоту металла, а также существенно изменить его структуру и свойства [1–4].

Основа метода состоит в специальной обработке расплавленного металла в контролируемой газовой среде (вакуум, инертная или восстановительная атмосфера) в условиях переменных в пространстве и во времени массы обрабатываемого материала, температуры и давления. Изменяя указанные параметры, представляется возможным изменять как химический состав обрабатываемого материала, так и его внутреннюю структуру.

Предварительными опытами было показано, что у чистых металлов можно изменять кристаллическое строение, механические модули, электрохимический потенциал, параметры сверхпроводимости и другие структурно-чувствительные свойства [5–8].

Подобные возможности в настоящее время востребованы не только для повышения чистоты и свойств легкоплавких металлов (свинец, цинк, алюминий), но и, в особенности, для тугоплавких металлов (платина, цирконий, гафний, вольфрам). Перспективными направлениями последующих научно-исследовательских работ представляются аналогичные научные и технологические исследования металлов и сплавов на основе железа, меди и других металлов.

Поскольку появление и сохранение особых свойств наблюдается как в чистых металлах, так и в их сплавах (равновесных, неравновесных), следует отметить, что разрабатываемая новая технология структурирования металлических материалов, при ее масштабировании

будет экономически эффективной и будет удовлетворять современным экологическим требованиям.

Механотермическая обработка различного уровня интенсивности оказывает влияние на электронную структуру материала [9,10]. Соответственно имеются основания полагать, что изменения в электронной, а также дефектной структуре после обработки оказывают влияние на изменение времени жизни позитронов в материале. В связи с этим в настоящей работе был применен метод спектроскопии времени жизни позитронов, обладающий высокой чувствительностью к подобным изменениям.

Таким образом, цель настоящей работы состояла в получении реструктурированного цинка и изучении строения его методами позитронной спектроскопии.

Материалы и методы исследования

В исследованиях были использованы образцы реструктурированного цинка. Кристаллизация металлического расплава с заданной массой (G) и первоначальной температурой (T_0) производилась при его объемном переохлаждении в нестационарных условиях и заданных во времени режимах воздействия поля центробежных сил, определяемого центрифугированием, а также температурно-тепловым воздействием на расплав контактирующим с ним газовым теплоносителем с заданными во времени характеристиками (температурой и расходом).

Скорость охлаждения материала устанавливалась в интервале от 5 до 100 deg/s. Форма материала в процессе обработки представляла собой вращающийся вокруг своей оси цилиндр, в полость которого с заданными во времени значениями расхода и температуры вводился

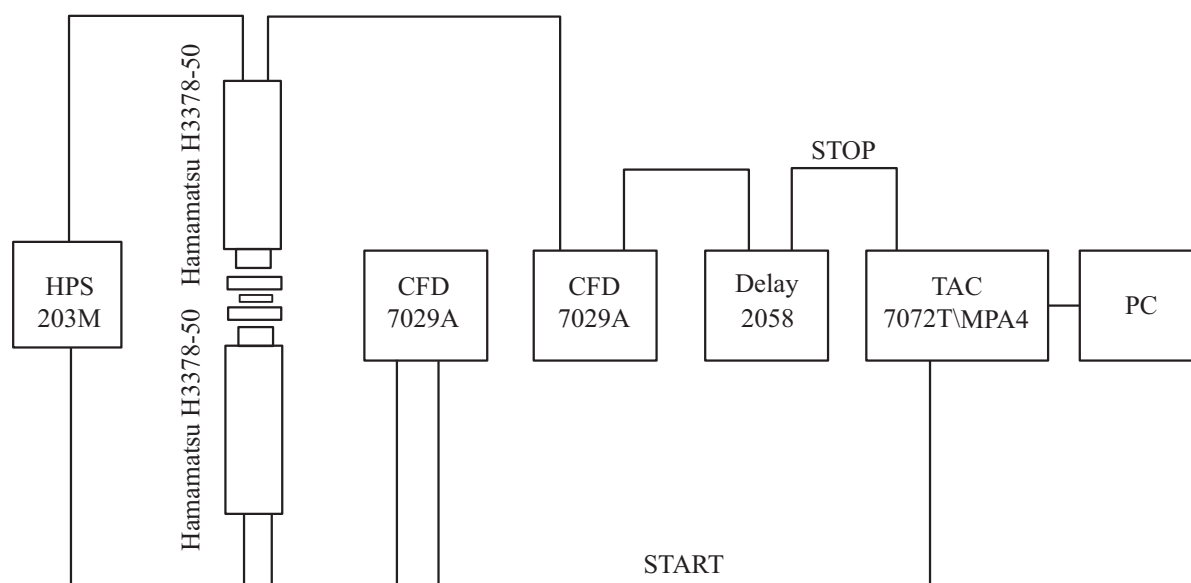


Схема спектрометра для исследования временного распределения аннигиляции позитронов.

горячий газовый агент. Коэффициент перегрузки обеспечивался в диапазоне от 200 до 1000 g. Масса материала, обработанного таким образом, может составлять от 50 до 150 kg и более. Преобразованный и сформированный таким образом материал существенно изменяет свою структуру с образованием новых дефектов, что, по-видимому, изменяет электронную структуру материала в целом. Степень обработки исследованных образцов варьировалась. По степени интенсивности обработки образцы условно обозначены Zn0 (без обработки), Zn1, Zn2, Zn3. Чем выше номер образца тем выше степень его обработки. Для исключения влияния особой структуры приповерхностных слоев образцы подвергались механохимической обработке в кислотной среде.

В качестве инструмента исследования был использован метод спектроскопии времени жизни позитронов, который подтвердил свою эффективность в исследовании электронной структуры твердых тел [11–15]. Спектрометр времени жизни позитронов был создан на кафедре общей физики Физико-технического института Томского политехнического университета. В качестве источника позитронов использовался изотоп ^{44}Ti с максимальной энергией позитронов 1.467 MeV и активностью 1.26 MBq. Спектрометр реализован на основе „быстро-быстрой“ схемы. Для определения времени жизни позитронов в веществе использовался метод запаздывающих совпадений. Суть метода заключается в измерении скорости счета запаздывающих совпадений между ядерным γ -квантом с энергией 1.157 MeV (сигнал „start“), который испускается почти одновременно с позитроном, и аннигиляционным γ -квантом с энергией 0.511 MeV (сигнал „stop“).

Регистрация γ -квантов осуществляется сцинтилляционными детекторами Hamamatsu H3378-50 на основе кристаллов BaF2 цилиндрической формы диа-

метром 30 mm и толщиной 25 mm. Питание детекторов осуществляется с помощью высоковольтного источника питания (HPS, NHQ 203M). Спектрометрический тракт включает в себя два дифференциальных дискриминатора постоянной составляющей (CFD, FAST ComTech 7029A), блок наносекундной задержки (DELAY, Canberra 2058), время-цифровой преобразователь (TAC, FAST ComTech 7072T), многопараметровый многоканальный анализатор (MPA4) и персональный компьютер с программным обеспечением для набора спектров (PC). Схема спектрометра для исследования временного распределения аннигиляции позитронов представлена на рисунке.

Временное разрешение спектрометра с использованием изотопа ^{44}Ti составляет 240 ps, скорость счета 130 counts/s. Обработка спектров осуществлялась с помощью программного обеспечения LT10 [16]. Для исследования времени жизни позитронов было набрано по 2 спектра, не менее $5 \cdot 10^6$ событий в каждом спектре.

Для проведения эксперимента образцы упаковывались в так называемой „сэндвич-геометрии“, согласно которой 2 образца от каждой серии располагались с двух сторон от источника позитронов. Такая геометрия обеспечивает условие попадания максимальной доли излучаемых позитронов в исследуемый материал.

Результаты и обсуждение

Для разложения спектров времени жизни (СВЖ) позитронов в исследуемых образцах помимо анализа среднего времени жизни позитронов в материале была использована двухкомпонентная модель захвата позитронов дефектами (two state trapping model) [17]. Спектры математически раскладывались на две экспоненциальные составляющие, характеризующиеся временем

Результаты анализа СВЖ позитронов в образцах цинка

Образец	Среднее время жизни позитронов в образце (τ_{mean} , ps)	Двухкомпонентная модель захвата позитронов дефектами					
		1 компонента		2 компонента			
		τ_1 , ps	I_1	τ_2 , ps	R , Å	V , вакансий	I_2
0	144	144	100	—	—	—	—
Zn1	152	149	78	250	1.8	1.6	9
Zn2	155	150	76	237	1.7	1.4	21
Zn3	169	160	67	267	1.9	2	23

жизни позитронов (τ) и интенсивностью компоненты (I). Каждая компонента соответствует определенному состоянию позитрона в материале: делокализованное состояние позитрона в решетке (τ_1) и локализованное состояние в дефекте (τ_2). Результаты обработки спектров представлены в таблице.

Среднее время жизни является наиболее робастным параметром и не зависит от модели обработки. По величине среднего времени жизни позитронов можно судить об общей дефектности исследуемого материала. Среднее время жизни позитронов в условно бездефектном образце Zn0 хорошо согласуется с литературными данными времени жизни позитронов в бездефектной решетке цинка — 148 ps [18]. Из значений среднего времени жизни также видно, что с номером образца оно увеличивается, что говорит о том, что изменяется средняя электронная плотность (уменьшается), что свидетельствует об увеличении дефектности материала.

Двухкомпонентная обработка показала, что во всех спектрах, кроме спектра Zn0, имеются короткоживущая и долгоживущая компоненты. Время жизни короткоживущей компоненты свидетельствует о том, что эта компонента связана с аннигиляцией позитрона в решетке материала. Изменение значения данной компоненты указывает на изменение электронной плотности в решетке кристалла (бездефектная область). Из таблицы видно, что значение времени жизни данной компоненты увеличивается, что свидетельствует о расширении кристаллической решетки. Также можно заметить, что значение данной компоненты тем больше, чем выше номер образца. Ее значение выходит на свое максимальное значение для образца Zn3.

Вторая компонента — долгоживущая, связанная с захватом позитронов дефектами. Ее нет в образце Zn0, что говорит о том, что в этом образце отсутствуют дефекты, захватывающие позитроны. Время жизни данной компоненты изменяется от образца к образцу, что говорит о различном типе и размере дефектов, присутствующих в материале. Время жизни долгоживущей компоненты в образце Zn1 составляет 250 ps, что на 30 ps выше экспериментального значения времени жизни позитрона в вакансиях цинка [19]. Это может говорить о том, что в Zn1 имеются дефекты в форме вакансионных кластеров. Время жизни данной компоненты в образце Zn1 ненамного снижается (237 ps), что говорит об

уменьшении их объема. В образце Zn2 время жизни этой компоненты достигает своего максимума, что может свидетельствовать о росте размера кластеров. В образце Zn3 мы видим небольшое снижение времени жизни данной компоненты.

Из таблицы видно, что с увеличением номера образца увеличивается и выходит на плато интенсивность I_2 дефектной компоненты. Это говорит о росте концентрации вакансионных кластеров с увеличением степени обработки. В целом по данным СВЖ позитронов видно, что образец 3 мало отличается от образца 2.

Расчет размера кластеров производился по полуэмпирической модели, предложенной Е.П. Прокопьевым и В.И. Графутиным в работе [20]. При проведении расчетов учитываются следующие упрощения:

- полость, в которой локализуется позитрон, аппроксимируется сферической потенциальной ямой радиуса R_0 с бесконечно высоким потенциальным барьером;
- волновая функция позитрона на стенах сферы обращается в нуль;
- аннигиляция позитронов происходит на внешних электронах среды, образующих стенку полости с толщиной электронного слоя ΔR .

Таким образом, зависимость времени жизни позитрона от размера поры можно будет выразить в виде:

$$\tau_d = \tau_0 \left| 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right|^{-1}, \quad (1)$$

где радиус поры $R = R_0 - \Delta R$, τ_d и τ_0 — времена жизни позитрона в дефекте и в решетке соответственно.

Считая, что моновакансия образуется одним удаленным атомом и имеет размер, равный размеру ячейки Вигнера–Зейтца, можно определить значение $\frac{R}{R + \Delta R}$ для моновакансии цинка. Используя справочные данные [11], находим объем ячейки Вигнера–Зейтца, приходящийся на один атом:

$$V_{\text{wsc}} = \frac{M[\text{g/mol}]}{\rho[\text{g/cm}^3]N_A[\text{mol}^{-1}]} = 1.522 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3,$$

где M — атомная масса цинка, ρ — плотность цинка, N_A — число Авогадро. Найдем радиус сферы R , имеющую объем ячейки Вигнера–Зейтца:

$$R = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{\text{wsc}}}{4 \cdot \pi}} = 1.537 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Время жизни позитронов в бездефектной решетке цинка τ_0 и в моновакансии τ_v составляет ~ 144 и 220 ps соответственно [17]. Подставляя данные значения в выражение (1), определили значение $\frac{R}{R+\Delta R} \approx 0.421$, отсюда толщина электронного слоя $\Delta R = 2.114 \text{ \AA}$.

Используя выражение (1) и считая, что толщина электронного слоя не зависит от размера вакансионного комплекса, а также, что объем комплекса, состоящего из m моновакансий, равен сумме объемов m моновакансий, в настоящей работе был рассчитан радиус свободного объема кластеров, а также объем кластеров (в вакансиях) в исследованных образцах. Результаты представлены в таблице. Из рассчитанных результатов видно, что почти во всех случаях объем кластера больше объема одной вакансии, но меньше объема двух вакансий. Это говорит о том, что в реструктурированных образцах наблюдается смесь моновакансий и дивакансий. В образце, обозначенном как Zn3, моновакансий практически нет, весь свободный объем составляют дивакансии.

Заключение

В настоящей работе показано, что указанное механотермическое воздействие на материал существенно влияет на дефектную структуру материала, что сказывается на характере поведения позитронов в исследуемом материале. Во-первых, данное воздействие способствует расширению кристаллической решетки. Расширение кристаллической решетки увеличивается с увеличением степени деформации. Помимо этого, в образцах возникают объемные дефекты вакансионного типа (моновакансии). С увеличением степени воздействия происходит рост объема дефектов и количество дивакансий начинает оказывать преобладающий эффект на захват позитронов. На протяжении всего эксперимента наблюдается увеличение концентрации дефектов (с выходом на плато) с увеличением степени обработки материала.

Список литературы

- [1] Vrancken B., Thijs L., Kruth J.P., van Humbeeck J. // J. Alloys and Compounds. 2012. Vol. 541. P. 177–185.
- [2] Santos E., Abe F., Kitamura Y., Osakada K., Shiomi M. // 13rd Annual Intern. Sol. Freeform Fabrication Symposium. Austin, TX, 2002. P. 180–186.
- [3] Xue M., Heichal Y., Chandra S., Mostaghimi J. // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. N 1. P. 9–18.
- [4] Ratle A., Pandolfelli Vol. C., Allaire C., Rigaud M. // British Ceramic Transactions. 1997. Vol. 96. N 6. P. 225–230.
- [5] Edalati K., Fujioka T., Horita Z. // Mater. Sci. Engineer. A. 2008. Vol. 497. N 1. P. 168–173.
- [6] Pugh S.F. // The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1954. Vol. 45. N 367. P. 823–843.
- [7] Hollingsworth M.D. // Science. 2002. Vol. 295. N 5564. P. 2410–2413.
- [8] Finomore D.K., Stromberg T.F., Swenson C.A. // Phys. Rev. 1966. Vol. 149. N 1. P. 231.
- [9] Brudnyi V.N., Kosobutsky A.V., Kolin N.G. // Phys. Sol. St. 2011. Vol. 53. N 4. P. 679–688.
- [10] Песин Л.А., Грибов И.В., Москвина Н.А., Кузнецов В.Л., Евсюков С.Е., Богатырева М.Е., Хананова А.В. // Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та. Сер. Математика. Механика. Физика. 2011. № 32. С. 249.
- [11] Bordulev Y.S., Laptev R.S., Kudiyarov V.N., Lider A.M. // Adv. Mater. Res. 2014. N 880. P. 93–100.
- [12] Laptev R.S., Bordulev Y.S., Kudiyarov V.N., Lider A.M., Garanin G.V. // Adv. Mater. Res. 2014. N 880. P. 134–140.
- [13] Kuznetsov P.V., Mironov Y.P., Tolmachev A.I., Rakhmatulina T.V., Bordulev Y.S., Laptev R.S., Lider A.M., Mikhaylov A.A., Korznikov A.V. // AIP Conf. Proc. 2014. N 1623. P. 327–330.
- [14] Laptev R.S., Lider A.M., Bordulev Y.S., Kudiyarov V.N., Gvozdyakov D.V. // Key Engineering Materials. Trans Tech. Publications. 2016. Vol. 683. P. 256–261.
- [15] Kuznetsov P., Cizek J., Hruska P., Anwad W., Bordulev Yu., Lider A., Laptev R., Mironov Yu. // Adv. Mater. with Hierarchical Structure for new Technologies and Reliable Structures. AIP Publishing. 2015. Vol. 1683. P. 020116.
- [16] Giebel D., Kansy J. // Phys. Proc. 2012. T. 35. P. 122–127.
- [17] Hautojärvi P., Corbel C. In: Proceedings of the International School of Physics „Enrico Fermi“, Course CXXV / Ed. A. Dupasquier, A.P. Mills. IOS Press, Varenna, 1995. P. 1491.
- [18] Carlos Hidalgo, Soren Linderoth. // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36. N 13. P. 36.
- [19] Campillo J.M., Plazaola F., De Diego N. // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. Vol. 12. N 46. P. 9715.
- [20] Брутков О.М., Гаврилов С.А., Графутин В.И., Дягилев В.В., Калугин В.В., Илюхина О.В., Фунтиков Ю.В. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теор. и прикл. физика. 2004. № 3. С. 40–50.