

УДК 539.219.3

©1993

## ГЕЛИЕВАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕЛИЯ С ИОНАМИ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА ЛИТИЯ

*А.Я.Курряжкин, А.Ю.Куркин*

Методом гелиевой дефектоскопии определена температурная зависимость концентрации анионных вакансий в LiF

$$c^* = (1.22_{-0.78}^{1.98}) \cdot 10^{21} \exp \left\{ -\frac{(1.15 \pm 0.08) \text{эВ}}{kT} \right\}, \text{см}^{-3}.$$

Показано, что полученное в работе аномально низкое ( $-0.32$  эВ) значение энергии взаимодействия гелия с исследованными кристаллами обусловлено химическим взаимодействием атома гелия с ближайшим окружением катионов лития с энергией  $-0.45$  эВ. Проведено сравнение результатов работы с экспериментальными и теоретическими данными других авторов.

Ограниченные возможности существующих методик определения концентрации собственных точечных дефектов в твердых телах предполагают разработку новых независимых методов получения их характеристик. В работах [1-3] измерение растворимости гелия в «примесных» анионных вакансиях использовано для определения концентрации кислорода [1,2] и лития [3] в кристаллах  $\text{CaF}_2$ . Представляет интерес исследовать возможности метода гелиевой дефектоскопии для определения характеристик собственных дефектов в кристаллах LiF. Самостоятельный интерес представляет определение энергии и характера взаимодействия гелия с ионами в указанных кристаллах в связи с зарегистрированными ранее аномально низкими значениями энергии взаимодействия гелия с катионами кальция в  $\text{CaF}_2$  [4].

Идея метода гелиевой дефектоскопии основана на исследовании поведения растворимости гелия в дефектных кристаллах в зависимости от температуры и давления насыщения образца газом. Так, из рассмотрения условий равновесия в системе газ-несовершенный кристалл следует

$$c = \sum_i \frac{Lc_i^* P \exp\{S_i/k\} \exp\left\{\frac{-E_i}{kT}\right\}}{1 + LP \exp\{S_i/k\} \exp\left\{\frac{-E_i}{kT}\right\}}, \quad (1)$$

где  $c_i^*$ ;  $S_i$ ;  $E_i$  — концентрация позиций, энтропия и энергии растворения одноатомного газа в этих позициях;  $L$  — величина, слабо зависящая от температуры.

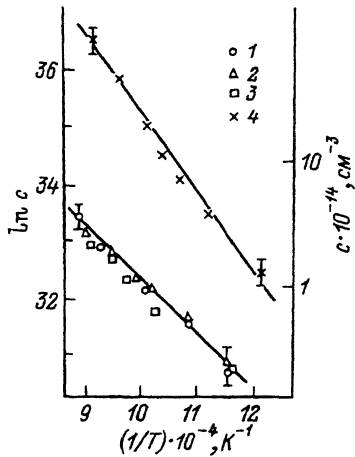


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости гелия в кристаллах фторида лития.

1, 4 — образец № 1;  
2, 3 — образцы № 2 и № 3,  
1-3 — малые давления насыщения,  
4 — высокие давления насыщения.

В случае заполнения одного типа позиций ( $i = 1$ ) при высоких давлениях насыщения  $P$  и заданной температуре ( $T$ ), когда дефекты полностью заполнены атомами газа, величина растворимости равна концентрации дефектов  $c = c^*$ .

При малых давлениях насыщения (заполнение дефектов атомами газа мало) исследование температурной зависимости растворимости гелия в кристалле при постоянном давлении насыщения позволяет определить энергию растворения газа, которая в условиях пренебрежимо малых деформаций решетки кристалла равна энергии взаимодействия гелия с решеткой [5].

Исследование температурной зависимости растворимости гелия в дефектах в условиях их насыщения гелием  $P_n$  дает возможность определить температурную зависимость их концентрации  $c(T, p_n) = c^*(T)$  и рассчитать соответствующие характеристики насыщаемых дефектов.

В исследовании использовали три типа монокристаллов LiF, выращенных в различных условиях (в вакууме — образец № 1, на воздухе — образцы № 2, 3). Концентрация примесей иновалентных металлов в образце № 1 не превышала  $3 \cdot 10^{-3}\%$ , в образцах № 2, 3 —  $5 \cdot 10^{-4}\%$ .

Плотность дислокаций кристаллов  $(2 \div 6) \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Установка и методика измерений аналогичны используемым в работах [1-4].

Данные исследований температурной зависимости растворимости гелия в монокристаллах LiF приведены на рис. 1. Несмотря на разброс в плотности дислокаций до трех раз даже для одного типа монокристаллов и почти на порядок в содержании примесей иновалентных металлов и кислорода, результаты измерений в пределах погрешностей совпали для всех типов образцов.

Температурная зависимость растворимости гелия во фториде лития при малых ( $P = 10^5 \text{ Па}$ ) давлениях насыщения (рис. 1, образец № 1) описывается простой экспоненциальной зависимостью

$$c = (1.12^{+0.38}_{-0.33}) \cdot 10^{19} \exp \left\{ -\frac{(0.81 \pm 0.05) \text{ эВ}}{kT} \right\}, \text{ см}^{-3}. \quad (2)$$

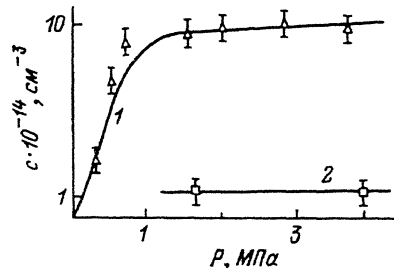


Рис. 2. Изотермы растворимости гелия в кристаллах фторида лития.  
 $T_{\text{нас}}(\text{K})$ : 1 — 973, 2 — 823.

Для выяснения типа насыщенных позиций проводили исследование зависимости растворимости гелия от давления насыщения (рис. 2). Как при высоких, так и при низких температурах зависимость  $c(P)$  при повышении давления насыщения выходит на «плато», указывающее на заполнение насыщенных дефектов в соответствии с соотношением (1),  $i = 1$ .

Температурная зависимость концентраций растворенного гелия в условиях насыщения  $c^*(T)$ , соответствующая одному типу насыщаемых дефектов (рис. 1, образец № 2), имеет вид

$$c = (1.22^{+1.98}_{-0.78}) \cdot 10^{21} \exp \left\{ -\frac{(1.15 \pm 0.08) \text{эВ}}{kT} \right\}, \text{см}^{-3}. \quad (3)$$

Отсутствие в пределах погрешностей влияния дислокаций и иновалентной примеси ( $\text{O}^{2-}$ ) на результаты измерений указывает на то, что насыщаемым типом дефектов могут быть только вакансии, образовавшиеся в результате термического разупорядочения с образованием дефектов Шоттки.

Полученное значение энергии растворения  $1.15 \pm 0.08$  эВ в пределах приведенной погрешности совпадает с данными обзора работ [5], в котором половина энергии образования дефектов Шоттки ( $1/2 \cdot E_{\text{ш}}$ ) составляет  $-1.17$  эВ. (Значения предэкспоненциального множителя соотношения (3) и концентрации вакансий, полученных другими методами, нам неизвестны).

При малом заполнении вакансий гелием энергия растворения (2) является величиной эффективной  $E_{\text{эф}}^p$  и определяется значением энергии растворения гелия в вакансии  $E^p$  и энергией образования дефекта Шоттки  $E_{\text{ш}}$

$$E_{\text{эф}}^p = E^p + \frac{1}{2} E_{\text{ш}}. \quad (4)$$

Значения величин из выражений (1)  $E_{\text{эф}}^p$  и (3)  $1/2 \cdot E_{\text{ш}}$  позволяют получить отрицательное значение энергии растворения гелия  $E^p = -0.32$  эВ. С другой стороны, расчет величины энергии взаимодействия гелия в междоузлии и катионной вакансии может быть проведен с использованием потенциалов парного взаимодействия, полученных из экспериментов в газовой фазе [6], для заданных расстояний решетки кристалла LiF и соответствующего положения атома гелия. Потенциал парного взаимодействия системы  $\text{He-F}^-$ , восстановленный по данным газовых измерений [6] и междоузельной растворимости [7] в интервале расстояний

Параметр	Эксперимент по растворимости	Эксперимент в газовой фазе [8]		Расчет метода Хартри-Фока [9]
$r_m, \text{нм}$	0.201	0.205,	0.222	0.19
$\varepsilon_m, \text{эВ}$	0.074	0.0588,	0.0474	0.065

$r = 0.185 \div 0.268$  нм, имеет вид

$$U = (69.7 \pm 2.8) \exp \left\{ -\frac{r}{(0.0408 \pm 0.007)} \right\} - \frac{(3.30 \pm 0.31) \cdot 10^{-4}}{r^4}, \text{эВ.} \quad (5)$$

Величина энергии растворения атома гелия в междоузлии и катионной вакансии, рассчитанная по данному соотношению, имеет положительное значение, что указывает на реализующееся в эксперименте растворение гелия в анионных вакансиях.

В приближении недеформируемой решетки [4] энергия растворения  $E^p$  полностью определяется взаимодействием атома гелия с ближайшим окружением шести катионов лития, находящихся на расстоянии  $a = 0.201$  нм (расстояние между катионами и анионами в решетке LiF), и восьми анионов фтора, находящихся на расстоянии  $a\sqrt{2} = 0.282$  нм

$$E^p = 6E(\text{He} - \text{Li}^+) + 8E(\text{He} - \text{F}^-). \quad (6)$$

Используя данные расчета по соотношению (5), для энергии взаимодействия гелия с ионами фтора (6) получили  $8E(\text{He} - \text{F}^-) = 0.086$  эВ, а для энергии взаимодействия гелия с ближайшим окружением катионов лития  $6E(\text{He} - \text{Li}^+) = -0.45$  эВ. Пренебрежение взаимодействием гелия со следующим окружением ионов фтора и лития, оцениваемое по соотношению (5) и оценкам ион-дипольного взаимодействия пары  $\text{He} - \text{Li}^+$ , вносит систематическую погрешность, не превышающую 5% от общей энергии  $E^p$ .

Значение энергии, приходящейся на пару частиц ( $\text{He} - \text{Li}^+$ ), составляет  $\varepsilon(\text{He} - \text{Li}^+) = -0.074$  эВ. Указанная величина (по абсолютной величине) в два раза меньше, чем значение энергии взаимодействия гелия с кальцием  $\varepsilon(\text{He} - \text{Ca}^{++})$  [4], но почти в 30 раз больше максимально возможной энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия пары  $\text{He} - \text{Kr}$  (глубина потенциальной ямы в потенциале парного взаимодействия  $\varepsilon_m = 0.0026$  эВ [6]). Значение энергии взаимодействия, полученное из измерений температурной зависимости растворимости, находится в удовлетворительном согласии с данными газовых измерений [8] и квантовохимических расчетов [9].

В таблице представлены величины рассчитанных и полученных в эксперименте параметров потенциала парного взаимодействия — значения глубины потенциальной ямы  $\varepsilon_m(r_m)$ , ее положения на оси расстояний  $r_m$ .

Величины энергий взаимодействия гелия с катионами лития более чем на порядок превышают энергии молекул с ван-дер-ваальсовым взаимодействием, что указывает на химический характер взаимодействия

указанных частиц и находится в соответствии с расчетами методом Хартри-Фока [9], подтверждающим перекрывание атомных орбиталей.

Таким образом, полученные в работе результаты доказывают возможность использования гелия для дефектоскопии кристаллов, содержащих точечные дефекты, и указывают на химический характер взаимодействия гелия с катионами лития, что, по-видимому, и обуславливает его сильный захват кристаллом при деформации в жидком гелии [10].

### Список литературы

- [1] Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю., Китаев Г.А. // ЖФХ. 1988. Т. 62. № 12. С. 3083-3084.
- [2] Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю., Богданов С.Н. и др. // А. с. 1610519 СССР. 1990.
- [3] Куркин А.Ю., Купряжкин А.Я., Королев Н.Е. и др. // Высокочистые вещества. 1990. № 3. С. 184-188.
- [4] Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2349-3353.
- [5] Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
- [6] Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 319-329.
- [7] Купряжкин А.Я., Попов Е.В. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 1. С. 160-163.
- [8] Mason E.A., Champ H.W. // J. Ann. Phys. (USA). 1958. V. 4. N 3. P. 233-270.
- [9] Krauss M., Maldonado P., Wahl A.C. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. N 11. P. 4944-4953.
- [10] Клявин О.В., Мамырин Б.А., Хабарин Л.В. и др. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 7. С. 1281-1285.

Уральский государственный  
технический университет  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
11 июня 1993 г.