

УДК 539.219.3

© 1990

ДИФФУЗИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ ГЕЛИЯ В АНИОНОДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ

А. Я. Курряжкин, А. Ю. Куркин

Проведены исследования диффузии и растворимости гелия в кристаллах фторида кальция с примесью лития. Показано, что наряду с междоузельным в кристалле реализуются вакансионные механизмы диффузии с энергиями активации 1.16 ± 0.1 эВ примесным и 2.45 ± 0.18 эВ по собственным вакансиям и растворения с энергиями -0.50 ± 0.10 и 0.81 ± 0.12 эВ соответственно. Выделены вклады различных ионов решетки в энергию взаимодействия с гелием. Доказывается, что аномально низкое значение энергии растворения обусловлено химическим взаимодействием гелия с кальцием.

Природа инициированного гелием радиационного окрашивания кристаллов CaF_2 [1], возможные способы гелиевой стабилизации дефектов в кристаллах определяются механизмами переноса атомов газа и характером его взаимодействия с составляющими кристалл частицами.

К настоящему времени исследование диффузии и растворимости гелия во фториде кальция проведено для междоузельного [2] и дислокационного [3] механизмов. Вместе с тем высокая степень разупорядочения анионной подрешетки для кристаллов со структурой флюорита предполагает существенное влияние на процессы переноса собственных и примесных вакансий. В настоящей работе проводятся выделение вакансионных механизмов переноса гелия в анионодефектных кристаллах фторида кальция, определение энергий взаимодействия гелия с вакансиями и выделение вклада в нее ионов разных подрешеток по энергетическим данным измерений диффузии и растворимости.

Исследование диффузии проводили в изотермическом режиме при десорбции гелия из предварительно насыщенных кристаллов,¹ растворимость в отличие от [2, 3] определяли при полной дегазации кристалла, с помощью модернизированного масс-спектрометра МИ-1201 в квазистатическом режиме работы, с вакуумной перегрузкой образца из камеры насыщения в измерительную камеру [4]. Исходная плотность дислокаций образцов $(2 \div 4) \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, основная примесь — литий с концентрацией $6.1 \cdot 10^{16}$ и $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

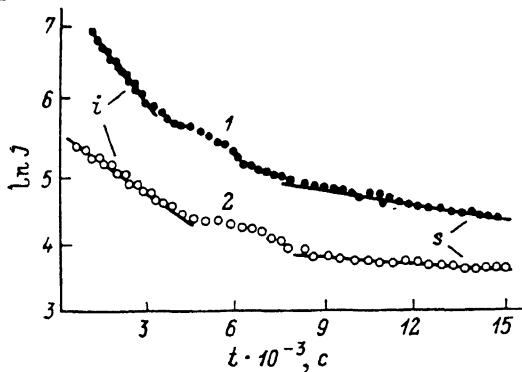
Феноменологический анализ [5] показал, что при наличии междоузельного и вакансионного механизмов переноса газа в кристалле, когда времена обмена газовой примесью между потоками больше, чем время выхода из образца по какому-либо механизму (в рассматриваемом случае по междоузельному), выделение различных потоков в термодесорбционных экспериментах наряду с изменением характерных размеров кристалла возможно на одной десорбционной кривой.

На рис. 1 приведены характерные десорбционные кривые, позволяющие выделить на кристаллах малых размеров два механизма, соответствующие начальному i и конечному s участкам кривой. Независимая обработка указанных интервалов для разных температур позволила получить температурную зависимость коэффициентов диффузии. Низкоскоростной

¹ Кристаллы для измерений любезно предоставлены Н. Е. Королевым (ГОИ).

компоненте диффузии на кристаллах с максимальным содержанием лития соответствуют два участка с малой энергией активации при низких и высокой энергией при повышенных температурах. Ввиду больших погрешностей при определении малых коэффициентов диффузии низкотемпературный участок на чистых кристаллах зарегистрировать не удалось. Результаты исследования температурных зависимостей обработаны в виде одной экспоненты $D = D_0 \exp \{-E^A/kT\}$ для каждого интервала и представлены в табл. 1 и на рис. 2. Там же для сравнения приведены результаты работы по междоузельной диффузии [2], выполненной на больших монокристаллах.

В экспериментальных значениях температурной зависимости полной растворимости (рис. 3) также выделяются две области: с отрицательной энергией растворения при низких и положительной при высоких температурах, отражающих смену механизмов растворения. Увеличение концентрации лития в низкотемпературной области приводит



к повышению растворимости гелия. Аналогичное поведение отмечается и при увеличении содержания кислорода.

Рис. 1. Экспериментальные кривые газовой диффузии гелия из монокристаллов CaF_2 при изотермическом отжиге.

$T_{\text{нас}} = 1173$ (1) и 1023 K (2).

В условиях малого давления насыщения P , когда заполнение атомами газа имеющихся в кристалле позиций с концентрацией C_j^* мало, полная растворимость C может быть представлена в виде

$$C = \sum_j C_j^* P L \exp \{S_j^p/k\} \exp \{-E_j^p/kT\}, \quad (1)$$

где S_j^p , E_j^p — энтропия и энергия растворения газа в j -й позиции; L — величина, слабо зависящая от температуры.

Таблица 1

Значения предэкспоненциальных множителей D_0 и энергий активации диффузии E^A высоко(i)- и низкоскоростных (s) механизмов переноса

Механизм	$D_0 \cdot 10^2, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$E^A, \text{эВ}$	Данные
i	2.3 ± 1.1	0.94 ± 0.05	Наст. раб.
	1.9 ± 0.9	0.91 ± 0.02	[2]
s	4.9 ± 0.7	1.2 ± 0.10	Наст. раб.
	$(8.9 \pm 2.1) \cdot 10^5$	2.45 ± 0.18	То же

Данные по температурной зависимости растворимости гелия (рис. 3) обработаны в соответствии с соотношением (1) с учетом двух возможных позиций растворения. Значения энергий растворения и соответствующих предэкспоненциальных множителей приведены в табл. 2.

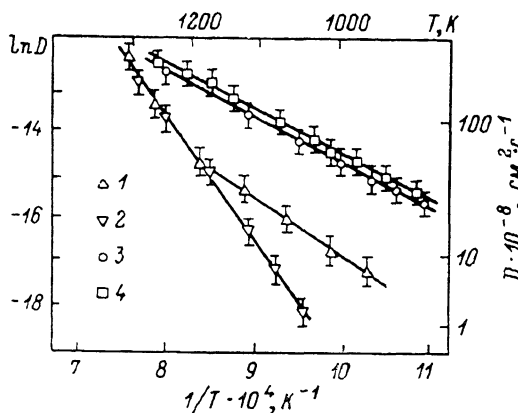
Отрицательная энергия растворения гелия при низких температурах, увеличение растворимости и коэффициентов диффузии в низкотемператур-

ной области при повышении содержания лития, изменение энергии растворения и активации диффузии для низкоскоростной компоненты при переходе от низко- к высокотемпературной области на величину, равную энергии образования анионной вакансии ($E_V=1.35$ эВ [6]), свидетельствуют о том, что основной вклад в полную растворимость (1) и коэффициент диффузии вносят анионные вакансии: примесные при низких, собственные при высоких температурах с концентрациями C_V^{Li} и C_V^{Ca} соответственно. Высокоскоростная компонента соответствует междуузельному механизму, что следует из совпадения полученных данных с результатами работы [2] по междуузельной диффузии (табл. 1, рис. 2), а коэффициент диффузии низкоскоростной компоненты может быть представлен в виде

$$D = (C_V^{\text{Li}} + C_V^{\text{Ca}}) D_s, \quad (2)$$

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии гелия во фториде кальция для различных механизмов миграции.

1 — $\text{CaF}_2\text{-Li}$, 2 — чистый CaF_2 , 3 — результаты обработки первого участка десорбционной кривой, 4 — данные [2] для междуузельного механизма диффузии He в CaF_2 .



где D_s — коэффициент диффузии гелия по вакансиям, $C_V^{\text{Li}}, C_V^{\text{Ca}}$ — относительные концентрации вакансий. При этом в выражении для растворимости (1) концентрация позиций C^* ($j=1, 2$) для растворения имеет смысл концентрации вакансий, $C_V^{\text{Li}}, C_V^{\text{Ca}}$, так как вклад междуузельной растворимости [2] в общую мал. Для высокотемпературной области это обусловлено большой энергией связи гелия в вакансии и существенным вакансионным разупорядочением кристалла. Высокое значение энтропийного множителя для

термических вакансий отмечено в различных работах [6].

При вакансионном механизме растворения при низких температурах в кристалле преобладают примесные вакансии с концентрацией, равной концентрации

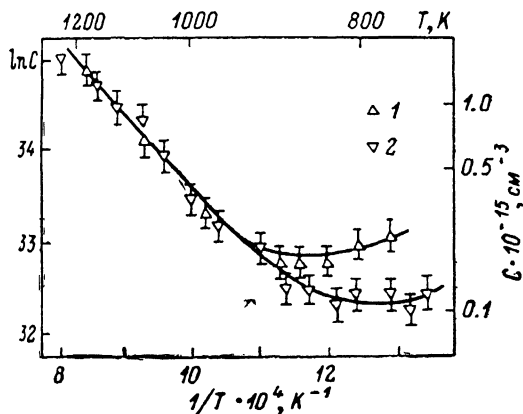


Рис. 3. Экспериментальная зависимость полной растворимости $C(T)$ гелия во фториде кальция. 1 — $\text{CaF}_2\text{-Li}$, 2 — чистый CaF_2 ($C_{\text{Li}} < 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

лития $C_V^{\text{Li}} - C_{\text{Li}}$; поэтому полученная из обработки экспериментальных данных энергия растворения (среднее значение для образцов № 2, 4 (табл. 2) $\bar{E}_x = -0.5$ эВ) определяется энергией взаимодействия не с примесной анионной вакансией $-E$. Для высокотемпературной области преимущественными позициями для растворения являются термические анионные вакансии, концентрация которых зависит от температуры $C_V^{\text{Ca}} = C_V \exp \{-E_V/kT\}$, поэтому получаемое из обработки экспериментальных данных значение энергии растворения E_B^p (1) определяется суммой энер-

ти образования вакансии и энергии взаимодействия гелия с этой вакансией

$$E_B^p = E_v + E. \quad (3)$$

Среднее значение энергии растворения для образцов № 1, 3 (табл. 2) $\bar{E}_B^p = 0.81$ эВ и значение энергии образования анионной вакансии [6] ($E = 1.35$ эВ) дают возможность, пользуясь соотношением (3), получить для энергии взаимодействия гелия с анионной вакансией значение $E = -0.54$ эВ, которое в пределах принятых приближений удовлетворительно согласуется с $\bar{E}_n = -0.5$ эВ. Ранее для кислородосодержащих кристаллов было получено $E_n = -(0.43 \pm 0.08)$ эВ [7].

Для выделения вклада разных ионов в энергию взаимодействия гелия с вакансией E последнюю можно представить в приближении недеформируемой решетки в виде суммы энергии взаимодействия гелия с четырьмя ионами (Ca^{++}) ближайшего окружения и шестью анионами фтора (F^-), находящимися на расстояниях $a\sqrt{3}/2$ и a соответственно (a — период анионной подрешетки)

$$E = 4E(\text{He}-\text{Ca}^{2+}) + 6E(\text{He}-\text{F}^-). \quad (4)$$

Энергия взаимодействия гелия с ионами фтора может быть получена как из измерений в газовой фазе [8], так и из исследований диффузии и растворимости гелия во фторидах щелочноземельных металлов (ЩЗМ) [2].

Таблица 2
Значения параметров растворимости гелия в CaF_2

Номер образца	C_{Li} , см^{-3}	T , К	C_0 , $\text{см}^{-3} \cdot \text{атм}^{-1}$	$E_{B,n}^p$, эВ
1	$6.1 \cdot 10^{16}$	>915	$(6.1 \pm 3.9) \cdot 10^{18}$	0.83 ± 14
2	$6.1 \cdot 10^{16}$	<915	$(5.2 \pm 2.8) \cdot 10^{10}$	-0.55 ± 0.10
3	$<10^{15}$	>870	$(3.7 \pm 3.1) \cdot 10^{18}$	0.79 ± 0.11
4	$<10^{15}$	<870	$(9.75 \pm 3.2) \cdot 10^{10}$	-0.46 ± 0.08

Так, при междоузельном механизме растворения гелия во фторидах ЩЗМ энергия растворения будет определяться преимущественно взаимодействием с восемью ближайшими ионами фтора, расположенными на расстоянии $a\sqrt{3}/2$ от междоузельного атома гелия. Положительное значение этой энергии 0.85, 0.51, 0.28 эВ [2] для фторидов кальция, стронция, бария соответственно указывает на преобладание сил отталкивания во взаимодействии пары $\text{He}-\text{F}^-$ и позволяет восстановить значение энергий взаимодействия гелия с ионом фтора в интервале расстояний, определяемых периодами решеток фторидов ЩЗМ. Для фторида кальция значение энергии, приходящееся на пару частиц $\text{He}-\text{F}^-$, получаемое из междоузельной энергии растворения, составляет $E(\text{He}-\text{F}^-) = 0.106$ эВ. Эксперименты по диффузии ионов фтора в гелии в сильных электрических полях позволяют восстановить потенциал парного взаимодействия [8] системы $\text{He}-\text{F}^-$ в виде

$$E(\text{He}-\text{F}^-) = (94 \pm 11) \exp \{(-2.86 \pm 0.14) r, \text{ \AA}\}, \text{ эВ}. \quad (5)$$

Для расстояния $r = a\sqrt{3}/2$, соответствующего междоузельной позиции гелия в CaF_2 ($a = 2.71 \text{ \AA}$), значение энергии $E(\text{He}-\text{F}^-) = 0.114$ эВ (5) находится в хорошем соответствии с данными, полученными из междоузельной растворимости, подтверждает парный характер взаимодействия, преобладание в нем сил отталкивания, позволяет использовать данные по

растворимости для восстановления потенциалов взаимодействия в системе $\text{He}-\text{F}^-$.

Расчитанное по соотношению (5) значение энергии взаимодействия гелия, находящегося в вакансии, с ближайшим ионом фтора равно $E(\text{He}-\text{F}^-)=0.035$ эВ ($a=2.71 \text{ \AA}$). Величина энергии, приходящейся на взаимодействие гелия с кальцием $E(\text{He}-4\text{Ca}^{++})$, составила, согласно (4), -0.71 и -0.75 эВ соответственно при использовании данных низкотемпературной и высокотемпературной растворимости, а энергия взаимодействия, приходящаяся на пару $(\text{He}-\text{Ca}^{++})$, равна -0.18 и -0.19 эВ.

В работе [9] потенциал взаимодействия пары $(\text{He}-\text{Ca}^{++})$, полученный полуклассическим методом, был использован для расчета энергии растворения гелия в анионной вакансии. Вычисленное значение энергии составляет положительную величину $+0.24$ эВ. Это соответствует преобладанию во взаимодействии пары $(\text{He}-\text{Ca}^{++})$ для расстояний, соответствующих вакансионному механизму растворения ($r=2.35 \text{ \AA}$), сил отталкивания с энергией взаимодействия $\sim(+0.06)$ эВ. Расчет независимого ван-дер-ваальсового взаимодействия для близких расстояний в системе $(\text{He}-\text{Ca}^{++})$ неправомерен [8], поэтому для оценки возможного вклада таких сил можно сравнить полученные величины со значениями энергий взаимодействия атомов гелия с инертными газами в области минимума потенциала взаимодействия [8]. Для пар $\text{He}-\text{Ne}$, Ar , Kr , Xe они составили на два порядка меньшие величины $0.0019-0.0026$ эВ [8].

Таким образом, из полученных экспериментальных результатов следует, что наряду с существованием высокоскоростного междоузельного механизма переноса гелия в кристаллах фторида кальция реализуется перенос по анионным вакансиям. Зарегистрированное экспериментально низкое значение энергии растворения обусловлено сильным взаимодействием гелия с ионами кальция. Последнее на два порядка превышает ван-дер-ваальсовое взаимодействие, что говорит о химической природе сил взаимодействующих частиц и является одной из основных причин, обуславливающих стабилизацию дефектов гелием [1].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Богданов С. Н., Купряжкин А. Я. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 9. С. 780—782.
- [2] Купряжкин А. Я., Попов Е. В. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 1. С. 160—163.
- [3] Купряжкин А. Я., Попов Е. В., Рябов Р. А. // ЖФХ. 1984. Т. 58. № 9. С. 2239—2242.
- [4] Попов Е. В., Купряжкин А. Я. // ЖТФ. 1983. Т. 53. № 2. С. 365—367.
- [5] Щепеткин А. А., Купряжкин А. Я. // Препринт. Свердловск, УНЦ СССР, 1986. С. 32—39.
- [6] Мурин И. В. // Автореф. докт. дис. Л., ЛГУ, 1983. С. 356.
- [7] Купряжкин А. Я., Куркин А. Ю., Китаев Г. А. // Тез. докл. V Всес. конф. «Методы определения и исследования газов в металлах». М., 1988. С. 180.
- [8] Радциг А. А., Смирнов Б. В. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М., 1986. 344 с.
- [9] Keeton S. C., Wilson W. D. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 2. P. 334—343.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
5 декабря 1989 г.
В окончательной редакции
26 февраля 1990 г.