

05

© 1991 г.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕЖУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ В МЕТАЛЛАХ

М. И. Гусева, Д. Е. Долин, Е. С. Ионова, А. Л. Суворов, Ю. В. Трушин

Проведен анализ возможностей автоионно-микроскопического исследования стабилизации (захвата) межузельных атомов атомами примесных элементов, определения температурных и энергетических параметров этого процесса, устойчивости комплексов межузельный атом—атом примеси, их подвижности. Разработана экспериментальная процедура таких исследований. Описан теоретический способ обработки экспериментальных результатов, позволяющий рассчитывать значения энергий миграции и связи комплексов межузельный атом—примесь. Изучены и развиты методы учета в подобных экспериментах испаряющего действия электрического поля, адсорбции газовых частиц, термополевой перестройки поверхности образцов, возможных особенностей автоионно-микроскопического контраста, создаваемого атомами примесей. Обсуждено возможное влияние стоксов в исследуемом объеме образца на количественные результаты проводимых измерений. Изложена идеология указанных исследований, их практическая направленность и значимость.

В ряду разнообразных исследований радиационных дефектов в металлах и сплавах [1] важное место занимают анализы точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов) [2, 3], кинетики их образования и поведения, коагуляции, взаимодействия с дефектами кристаллической структуры других типов. Связано это с тем, что с одной стороны, образование точечных дефектов является результатом первичных актов взаимодействия излучения с веществом, и, с другой стороны, точечные дефекты в существенной степени определяют важнейшие физико-химические и механические свойства металлов.

К настоящему времени, по-видимому, в существенно большей степени изучены свойства вакансий, обладающих малой подвижностью даже при достаточно высоких температурах. Однако несомненный интерес представляют свойства и параметры межузельных атомов, обладающих подвижностью при температуре всего в несколько десятков градусов Кельвина (для вольфрама, например, порог начала дальней миграции межузельных атомов составляет всего 28 К [4]).

Основными параметрами, определяющими точечные дефекты, являются энергии их образования $E_{v,i}^f$, миграции $E_{v,i}^m$, а также пороговая энергия E_d устойчивого смещения атома из узла в кристаллической решетке [5]. Для межузельных атомов, кроме того, существенным является их конфигурация (гантельная, краудионная и т. п.).

Единственным из существующих в настоящее время методов прямого изучения точечных дефектов является автоионная микроскопия [6]. Помимо прямого наблюдения индивидуальных точечных дефектов она позволяет весьма удовлетворительно оценивать их концентрации, распределение по объему, подвижность при различных температурах [7].

Несмотря на очевидные уникальные возможности автоионной микроскопии в плане исследования точечных дефектов, до сих пор эти возможности практически не реализованы. Особенно это относится, на наш взгляд, к изучению взаимодействия межузельных атомов с атомами примесей, имеющего как большой чисто научный, так и несомненный практический интерес (достаточно на-

звать видимые сейчас пути снижения вакансионного распухания металлических сплавов [8]).

Прежде чем перейти к изложению оригинальной части данной работы, укажем наиболее существенные результаты двух предшествующих исследований.

В [9] заранее изготовленные острия из технически чистого вольфрама (чистота 99.95 %) облучались протонами с энергией 0.2—1 МэВ. Авторы показали, что концентрация наблюдаемых на автоионных изображениях образцов точек повышенной яркости $N_{ат}$ растет с увеличением флюенса облучения лишь до некоторого предела, затем наступает насыщение. При этом максимальное значение $N_{ат}^*$ соответствует концентрации примеси в вольфраме, что прямо указывает на соответствие пятен повышенной яркости комплексам межузельных атом—атом примеси. В [10] приведены данные о влиянии различных примесных атомов на ранние низкотемпературные стадии процесса возврата. Были облучены образцы из технически чистого вольфрама (основная примесь — щелочные металлы), сплавов W—0.5 ат. % Re, W—3 ат. % Re и высокочистого вольфрама с добавкой углерода. Отжиг был проведен в температурном интервале 18—120 К. В технически чистом вольфраме пик дальней миграции наблюдался при 38 К, при температурах больше 45 К структура отжига отсутствовала. В сплавах W—Re наблюдалось существенно меньшее восстановление структуры (вплоть до ее отсутствия в сплаве W—3 ат. % Re).

Целью настоящей работы явился анализ возможности автоионно-микроскопического исследования стабилизации (захвата) межузельных атомов атомами примесных элементов, определения температурных и энергетических парамет-

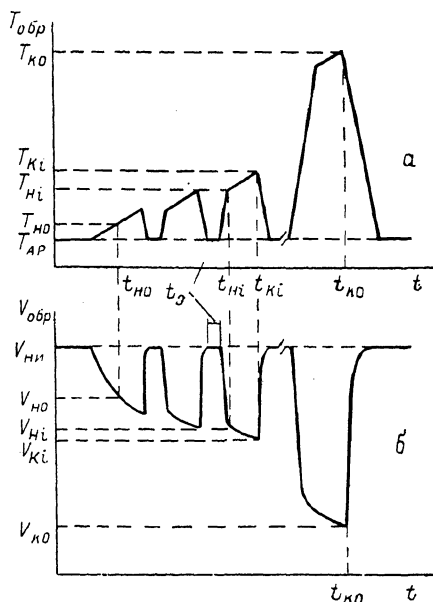


Рис. 1. Временные зависимости температуры (а) и потенциала (б) образца в процессе проведения изохронного отжига в автоионном микроскопе.

ров этого процесса, устойчивости комплексов межузельный атом—атом примеси, их подвижности. Необходимо было, с одной стороны, разработать процедуру таких исследований и, с другой стороны, осознать методические трудности на их пути, найти способы их преодоления или учета.

Были исследованы образцы из технически чистого вольфрама, сплавов W—1.5 ат. % ThO_2 и W—5 ат. % Re, облученные ионами La^+ и Ni^+ с энергией 30—35 кэВ флюенсом 10^{19} ион/ m^2 при 300 К. Использовался металлостеклянный автоионный микроскоп с охлаждением образцов жидким азотом. Давление изображающего газа (гелия) составляло $\sim 10^{-3}$ Па. В качестве усилителя яркости использовалась сборка на основе микроканальных пластин.

Идея экспериментальной процедуры и теоретической обработки непосредственных результатов сводится к следующему. Исследованию подвергаются образцы с невысоким уровнем примесей (дополнительных компонент) — на уровне от 0.1 до нескольких атомных процентов. Образование межузельных атомов осуществляется за счет облучения либо электронами (с тем, чтобы создать только точечные дефекты), либо ионами матрицы (с тем, чтобы не изменять существенно химический состав образцов), либо, наконец, ионами материала, взаимодействии межузельных атомов с которыми предполагается изучать.

Температура облучения должна превышать температуру, соответствующую коппу дальней миграции межузельных атомов, однако не намного, чтобы не допустить распад или миграцию указанных комплексов. Флюенс и энергию облучения выбирают из условия, что все образуемые при облучении межузельные

атомы оказываются захваченными примесными ловушками (точнее, все примеси, способные связать межузельные атомы, должны оказаться занятыми).

За облучением следует автоионно-микроскопический анализ образцов в режиме их нагрева с линейно возрастающей температурой, со скоростью $\Delta T/\Delta t = \beta$ (β обычно в пределах 0.1—1.0 град/с). Нагрев осуществляется ступенчато с шагом $\Delta T = 10-30^\circ$, начиная фактически с температуры облучения $T_{обл}$. В конце каждого этапа нагрева образец переводят в режим отображения атомной структуры его поверхности (охлаждение до температуры наблюдения $T_{наб}$) и проводят фотографическую регистрацию автоионного изображения. На рис. 1, а приведена принципиальная диаграмма изменения температуры образца в процессе его нагрева. На нем $T_{ар}$ — температура, необходимая для получения атомарного разрешения; $T_{но}$ — температура начала отжига; T_{ni} — температура начала i -й стадии нагрева; T_{ri} — температура конца i -й стадии нагрева; T_{io} — температура окончания отжига; t_a — время i -й экспозиции; $t_{но}$, t_{ni} , t_{rio} , t_{ri} — соответствующие температурам $T_{но}$, T_{ni} , T_{rio} , T_{ri} моменты времени.

Затем, последовательно сравнивая изображения, полученные для каждой пары следующих друг за другом стадий отжига, производят подсчет приращения числа точек повышенной яркости $\Delta N_{яр}$, появляющихся на поверхности образца. При этом считают, что за появление ярких точек на автоионном изображении ответственны межузельные атомы (или их комплексы), выходящие на поверхность при нагреве.

Проводимый таким образом эксперимент предполагает определение температуры $T_{вых}$ начала выхода межузельных атомов на поверхность образца, построение гистограммы вида $\Delta N_{яр} = f(T)$, определение температуры T_{max} , соответствующей максимуму в распределении $\Delta N_{яр} = f(T)$. Это позволяет в свою очередь определить энергии миграции и связи комплексов примесь—межузельный атом.

Для вывода соответствующих аналитических выражений были использованы кинетические уравнения диффузии

$$\frac{\partial C_i(t)}{\partial t} = -\mu D_i C_i C_v - D_i C_i k_i^2 - \alpha C_i C_a + \eta C_{ia}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{ia}(t)}{\partial t} = \alpha C_i C_a - \chi C_{ia} - D_{ia} C_{ia} k_{ia}^2, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_a(t)}{\partial t} = \chi C_{ia} - \alpha C_i C_a, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_v(t)}{\partial t} = -\mu D_i C_i C_v. \quad (4)$$

Здесь $C_i(t)$ — средняя концентрация межузельных атомов, $C_v(t)$ — средняя концентрация вакансий, $C_a(t)$ — средняя концентрация примесей сорта «а», $C_{ia}(t)$ — средняя концентрация комплексов типа «ia» (т. е. комплексов межузельный атом—атом примеси), $\mu = 4nr_{OR}$, r_{OR} — радиус зоны рекомбинации, $\chi(t) = \nu_{ia} n_i e^{-E_{ia}^b/kT(t)}$ — кинетический коэффициент диссоциации комплексов, ν_{ia} — частота колебаний атомов в комплексе (порядка дебаевской), n_i — координационное число, D_i — коэффициент диффузии межузельных атомов, D_{ia} — коэффициент диффузии комплексов, α и η — коэффициенты.

Начальные условия (в момент времени t_0) следующие: $C_v(t_0) = C_{v0} = \text{const} \neq 0$, $C_i(t_0) = C_{i0} = \text{const} \rightarrow 0$, $C_a(t_0) = 0$ (так как на все атомы примеси захвачены межузельные атомы), $C_{ia}(t_0) = C_{ia0} = \hat{C}_a = \text{const}$, где \hat{C}_a — полная первоначальная концентрация примесей в образце).

Решение уравнений (1)–(4) дает следующее выражение для энергии миграции комплексов:

$$E_{ia}^m = kT_{но} \left[1 + \frac{\beta}{2T_{но}} (t_{но} - t_{но0}) \right] \ln \left[\frac{2\pi}{3} (\bar{R}_0)^3 \frac{\hat{C}_a}{N_*} a^2 k_{ia}^2 \nu (t_{но} - t_{но0}) \right], \quad (5)$$

где $N_* = \Sigma \Delta N_{яр}$ — суммарное число точек повышенной яркости, появившихся на автоионном изображении за время отжига.

Для энергии связи комплекса

$$E_{ia}^b = E_{ia}^m + kT_{\max} \ln \left(\frac{\nu_{in} n_i}{\nu \cdot a^2 \cdot k_{ia}^2} \right), \quad (6)$$

где a — параметр решетки, $k_{ia} = 1/(\bar{R}_0)$, \bar{R}_0 — средний радиус острия образца.

Описанный выше способ определения энергетических параметров межузельных атомов (либо их комплексов с примесями) достаточно сложен в методическом плане. Так, для реализации данного способа необходимо поддерживать высокий вакуум в рабочем объеме, для того чтобы не происходило адсорбции дополнительных атомов на отображаемой поверхности острия. Известно, что атомы, адсорбированные на поверхности образца, на автоионном изображении выглядят как точки повышенной яркости [11]. Это может вызвать трудности при подсчете межузельных атомов, вышедших на поверхность в результате очередного шага нагрева. Правда, в [12] было показано, что адсорбированные атомы можно эффективно удалять с поверхности, используя импульсное испарение полем, однако этот способ не всегда гарантирует полное сохранение атомной структуры поверхности образца (вместе с адсорбированными атомами могут «улетать» атомы исследуемого материала).

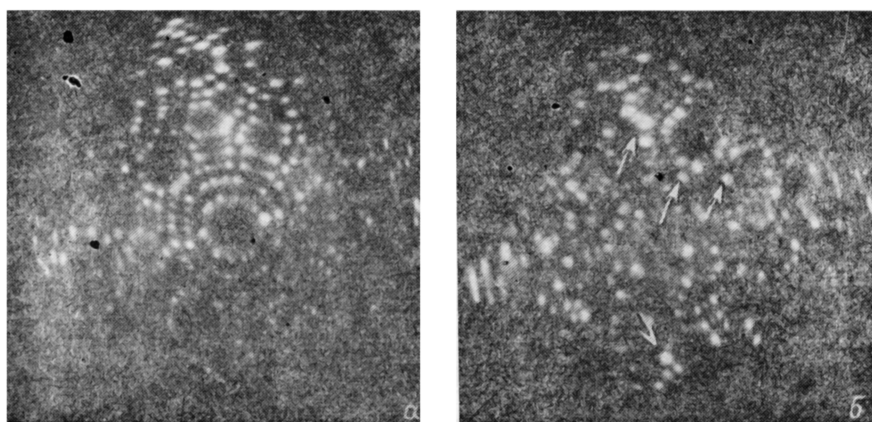


Рис. 2. Автоионные изображения образца из технически чистого вольфрама, облученного ионами La^+ с энергией 30 кэВ флюенсом 10^{19} ион/ м^2 .

a — исходная поверхность, b — поверхность после нагрева до ~ 500 К при синхронном снижении потенциала образца.

Избежать адсорбции можно, проводя нагрев образца при высоком потенциале. Однако при этом необходимо учесть, что температурная зависимость испаряющего поля, слабо выраженная в области криогенных температур [13], в диапазоне ~ 200 — 700 К проявляется весьма ощутимо, т. е. при подъеме температуры образца необходимо синхронно снижать высокое напряжение, приложенное к образцу, не допуская при этом ни испарения полем, ни адсорбции инородных атомов на поверхности образца. При возвращении от режима отжига к режиму изображения приходится синхронно со снижением температуры повышать потенциал образца (вплоть до напряжения наилучшего изображения $V_{\text{оп}}$ при температуре атомарного разрешения $T_{\text{ар}}$). Изменение потенциала образца в процессе изохронного отжига показано на рис. 1, б.

На рис. 2 приведены автоионные изображения образца из технически чистого вольфрама, облученного ионами La^+ с энергией 30 кэВ флюенсом 10^{19} ион/ м^2 при комнатной температуре. На рис. 2, a представлена исходная поверхность образца, на рис. 2, b — поверхность после нагрева образца до 500 К при синхронном снижении потенциала. Стрелками обозначены межузельные атомы, вышедшие на поверхность в результате нагрева.

Другим аспектом, который необходимо учитывать при проведении экспериментов по изохронному отжигу, является возможная термополевая перестройка поверхности образца, наблюдающаяся при относительно высоких температу-

рах. В [14] показано, что в результате термополевого воздействия наиболее «выступающими» гранями становятся грани типа $\{010\}$, $\{121\}$. Группы атомов, лежащие на плоскостях с индексами такого типа, оказываются в областях локального усиления поля и на автоионном изображении создают характерный

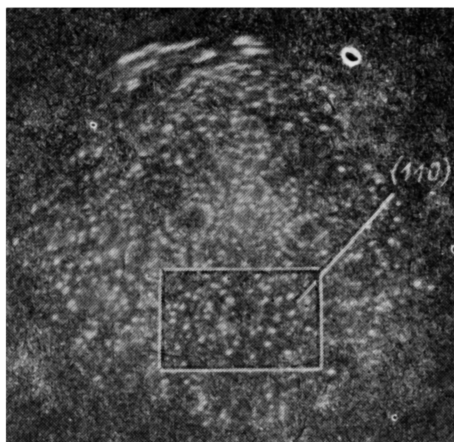


Рис. 3. Автоионное изображение образца из технически чистого вольфрама, облученного ионами La^+ с энергией 30 кэВ флюенсом 10^{19} ион/ м^2 , полученное после нагрева образца до ~ 1200 К при синхронном снижении его потенциала.

Рис. 4. Автоионное изображение образца из сплава W — 5 ат.% Re, облученного ионами Ni^+ с энергией 35 кэВ флюенсом 10^{19} ион/ м^2 .

контраст (точки повышенной яркости). Рис. 3 иллюстрирует описанный выше эффект. На нем приведено автоионное изображение образца из технически чистого вольфрама, облученного ионами La^+ и нагретого до ~ 1200 К при синхронном снижении потенциала. Стрелками показаны атомы поверхности, ле-

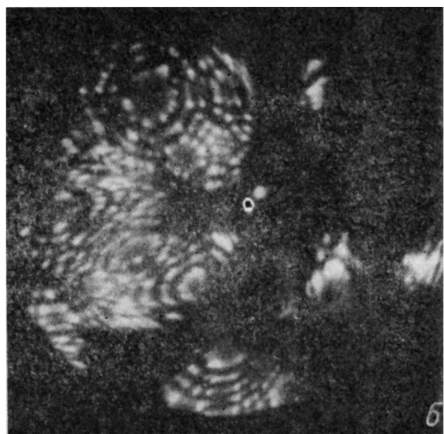
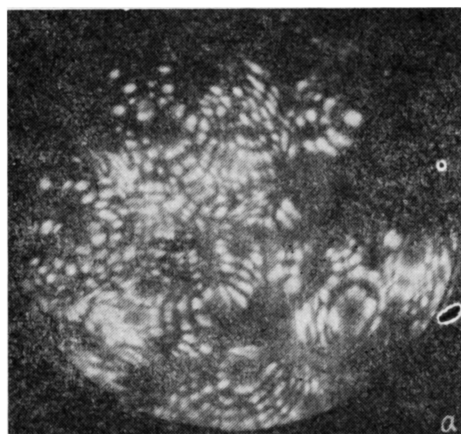


Рис. 5. Автоионные изображения образца из технически чистого вольфрама, облученного ионами La^+ с энергией 30 кэВ флюенсом 10^{19} ион/ м^2 .

Поверхность содержит межзеренную границу; а — исходное изображение, б — поверхность после нагрева образца до ~ 700 К при синхронном снижении его потенциала.

жащие в областях локального усиления поля. Однако, проводя последовательный плавный нагрев и наблюдая за изменением структуры поверхности, удастся отличить межузельные атомы от обычных атомов.

Как уже было сказано, описанный способ можно применять и для определения энергетических параметров в сплавах с небольшими концентрациями

второго компонента (в нашем случае изучались сплавы W—1.5 ат. % ThO₂ и W—5 ат. % Re). При этом нужно учитывать, что атомы некоторых примесей могут создавать на автоионных изображениях контраст в виде ярких точек [15]. Кроме того, при высоких температурах может происходить диффузия атомов второго компонента к поверхности острия. Поэтому при проведении экспериментов нужно убедиться, что температура диффузии примеси лежит за верхним пределом температурного диапазона измерений. Так, для сплава W—5 ат. % Re температура диффузии рения составляет около 1700 К, что значительно выше верхней границы температурного диапазона измерений [16]. Хотя атомы Re создают на автоионном изображении контраст в виде ярких точек (на рис. 4 атомы Re в области (110) выглядят как точки повышенной яркости), подсчет межузельных атомов, вышедших на поверхность на очередных стадиях нагрева, все же можно производить (так как описанный способ предполагает подсчет количества вновь появляющихся точек повышенной яркости, а не общего количества ярких точек, что автоматически исключает из рассмотрения примесные атомы).

В заключение отметим, что при проведении таких исследований следует учитывать возможное наличие стоков межузельных атомов в исследуемом объеме образца. Например, при наличии в образце границы зерен (рис. 5, а) нагрев не приводит к выходу межузельных атомов (рис. 5, б). Стоки межузельных атомов могут также располагаться неглубоко под поверхностью образца. В этом случае выход межузельных атомов при нагреве также резко снижается. Поэтому по окончании эксперимента по изохронному отжигу необходимо проводить послойное испарение образца поперек на глубину нескольких десятков атомных слоев для выявления возможного наличия внутренних стоков и в случае обнаружения последних вводить соответствующие количественные поправки в полученные результаты.

Для получения информации о химической природе частиц, дающих на автоионном изображении контраст повышенной яркости, необходимо дополнить данный способ определения энергетических параметров межузельных атомов и их комплексов методикой микронзондового анализа [17]. Это позволит определить, как мигрируют межузельные атомы, самостоятельно или в комплексах с примесями.

Список литературы

- [1] Кирсанов В. В., Суворов А. Л., Трушин Ю. В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1985.
- [2] Wei C.-Y., Current M. I., Seidman D. N. // Phil. Mag. A. 1981. Vol. 44. P. 459—491.
- [3] Wei C.-Y., Seidman D. N. // Phil. Mag. A. 1981. Vol. 43. P. 1419—1439.
- [4] Scanlan R. M., Styris D. L., Seidman D. N. // Phil. Mag. 1971. Vol. 23. P. 1439—1478.
- [5] Орлов А. Н., Трушин Ю. В. Энергии точечных дефектов в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1983.
- [6] Суворов А. Л. Автоионная микроскопия радиационных дефектов в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1982.
- [7] Seidman D. N. // Surf. Sci. 1978. Vol. 70. P. 532—565.
- [8] Зеленский В. Ф., Неклюдов И. М., Черняева Т. П. Радиационные дефекты и распухание металлов. Киев: Наукова думка, 1988.
- [9] Березняк П. А., Гарбер Р. И., Гейшерик В. С. и др. // Вопр. атомн. науки и техники. Сер. физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. Вып. 1 (1). Харьков, 1974. С. 30—33.
- [10] Wilson K. L., Baskes M. I., Seidman D. N. // Acta Metall. 1980. Vol. 28. P. 89—102.
- [11] Суворов А. Л., Кукавадзе Г. М. // ФММ. 1970. Т. 30. № 1. С. 116—127.
- [12] Суворов А. Л., Бобков А. Ф., Кузнецов Б. Я. АС. 448512. БИ. 1974. № 40.
- [13] Wada M. // Surf. Sci. 1984. Vol. 145. N 2/3. P. 451—465.
- [14] Шредник В. Н. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 68—79.
- [15] O'Connor G. R., Ralph B. // Phil. Mag. 1972. Vol. 26. N 1. P. 113—142.
- [16] Кузнецов Ю. Г., Зеликман А. Н., Котляр А. А. // Рений в новой технике. М.: Наука, 1970.
- [17] Мюллер Э. // Методы анализа поверхности / Под ред. А. Зандерны. М.: Мир, 1979. Гл. 8. С. 401—463.