

03;05;10;12

Масс-спектрометрическое исследование низкотемпературной диффузии и растворимости гелия в кристаллах фторида свинца

© А.Г. Дудоров, А.Я. Купряжкин

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступило в Редакцию 11 августа 1997 г.)

Методы термодесорбции гелия из предварительно насыщенных кристаллов проведены масс-спектрометрические исследования диффузии и растворимости гелия в кристаллах фторида свинца в области температур 606–714 К, предшествующих переходу кристалла в суперионное состояние. Приведено описание экспериментальной установки и методики измерений, обсуждаются механизмы диффузии и растворимости гелия в PbF_2 .

Введение

Исследование диффузии гелия в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов, являющихся структурными аналогами окисного UO_2 топлива ядерных реакторов, позволило установить основные механизмы диффузии и растворимости гелия в кристаллах данного типа [1–4], доминирующие в них при относительно низких температурах. Вместе с тем известно [5], что при приближении к температуре плавления в этих кристаллах, в том числе и в UO_2 [6], наблюдается плавление анионной подрешетки, предшествующее плавлению всего кристалла (фазовый переход в суперионное состояние [5]). Поведение гелия в кристаллах в области, предшествующей переходу, до настоящего времени не изучалось.

В данной работе для этой цели использовали кристаллы фторида свинца, имеющего самую низкую температуру перехода в суперионное состояние. Малость измеряемых эффектов при низких температурах обусловила необходимость повышения чувствительности и модернизации экспериментальной установки и методики измерений [1–4].

Экспериментальная установка и методика измерений

Экспериментальные исследования проводили методом термодесорбции гелия из предварительно насыщенных в гелии при заданных условиях кристаллов. Схема установки представлена на рис. 1. Установка включает диффузионную ячейку 2, 3, систему напуска и откачки 9, 10, 13, 14, систему измерения малых потоков гелия, выполненную на базе модернизированного масс-спектрометра МИ-201Б 1, 6, систему калибровки установки 7, 8, 11. Вакуум в установке $\sim 10^{-7}$ Па обеспечивается диффузионным насосом 15.

Рабочая ячейка выполнена в виде двух камер (насыщения и дегазации) из никеля, соединенных прогреваемым высоковакуумным вентилем. В отличие от работы [7] перемещение образца между камерами осуществляется

с помощью магнитных толкателей, размещенных внутри каждой камеры. Ячейка допускает перемещение образца при высоких температурах, без предварительного охлаждения. В регистрирующую систему масс-спектрометра для увеличения чувствительности дополнительно установлен вторичный электронный умножитель (ВЭУ-2), а в системе откачки один из паромасляных насосов для реализации квазистатического по гелию режима заменен высокотемпературным геттерным насосом (рис. 1, 6).

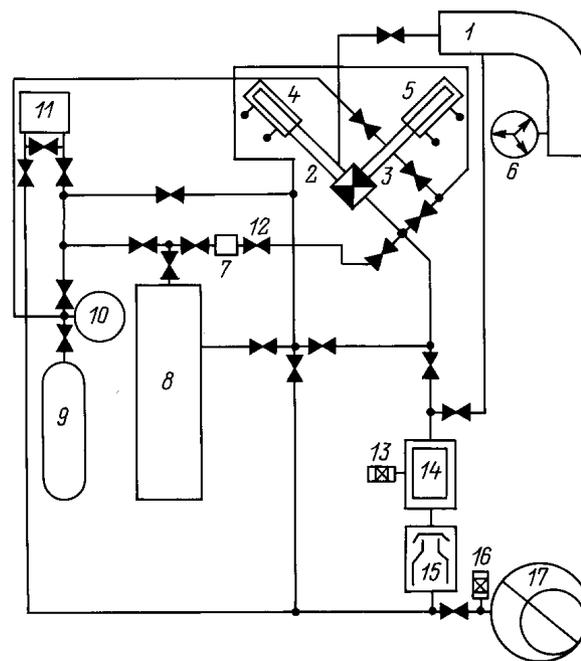


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — масс-спектрометр МИ-201Б; 2 — камера дегазации; 3 — камера насыщения; 4, 5 — печи нагрева камер; 6 — геттерный насос; 7 — калиброванный объем V_1 ; 8 — калиброванный объем V_2 ; 9 — баллон с газом; 10 — пружинный манометр; 11 — оптический манометр; 12 — вакуумные вентили; 13 — магнитоионизационный датчик давления (МИД); 14 — азотная ловушка; 15 — диффузионный насос; 16 — манометрический термопарный преобразователь (ПМТ-М); 17 — форвакуумный насос.

В отличие от работы [7], где для реализации квазистатического режима откачки использовали силикагель, охлаждаемый жидким азотом, и [8], где в качестве геттеров использовали набор металлических порошков, каждый из которых поглощал определенный газ, в настоящей работе использовали способность титана поглощать при нагревании различные химически активные газы. Титановая стружка, помещенная в поле с температурным градиентом, обеспечивает поглощение всех остаточных газов (в том числе и паров воды) без поглощения гелия, поддерживая давление в измерительной системе не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ Pa в течение длительного времени при дегазации образца. При объеме геттера $\sim 20 \text{ cm}^3$ ухудшение работы насоса не было зарегистрировано после 3000 h работы.

Калибровку масс-спектрометра в отличие от [9] проводили методом двойного расширения известного количества газа, заключаемого в калиброванный объем V_1 (рис. 1, 7), давление в котором измеряли с помощью оптического манометра с пределами измерения (0–1 Torr) (I на рис. 1). Гелий из объема V_1 предварительно расширяли в калиброванный объем V_2 (8 на рис. 1) ($V_1/V_2 \sim 10^{-3}$). Затем газ из объема V_2 перепускали последовательными порциями с помощью объема V_1 в измерительную систему, объем которой V_3 также был измерен ($V_1/V_3 \sim 10^{-3}$). Результирующее давление рассчитывали по формуле

$$P = P_0(V_1/V_2)^2(V_2/V_3). \quad (1)$$

Калибровочная характеристика линейна в широком диапазоне давлений. Коэффициент чувствительности $\gamma = P/I$, где I — регистрируемый сигнал масс-спектрометра, для одной из серий калибровок равен

$$\gamma = (8.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-8} \text{ Pa/mV}. \quad (2)$$

Достигнутая чувствительность измерительной системы позволила проводить дегазационные эксперименты на кристаллах объемом $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$.

Методика эксперимента заключалась в насыщении исследуемого кристалла в камере насыщения при заданной температуре T и давлении P , переборке насыщенного образца в вакууме в измерительную камеру и исследовании дегазации гелия при температуре T с помощью регистрирующей системы масс-спектрометра (1).

В экспериментах использовали монокристаллы PbF_2 , выращенные методом Стокбаргера. Содержание примеси в исходных образцах не более $1 \cdot 10^{-2}\%$. Для выяснения влияния поверхности и наличия разносторонних механизмов переноса гелия в кристаллах в экспериментах использовали образцы разного размера — $0.343\text{--}8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$. Время насыщения определяли экспериментально. Для исключения влияния деградации образцов на результаты измерений в каждом измерении использовали новый образец.

На рис. 2 приведены характерные экспериментальные данные для предельных значений температур и разных размеров кристаллов. Сплошные линии на рис. 2–5 —

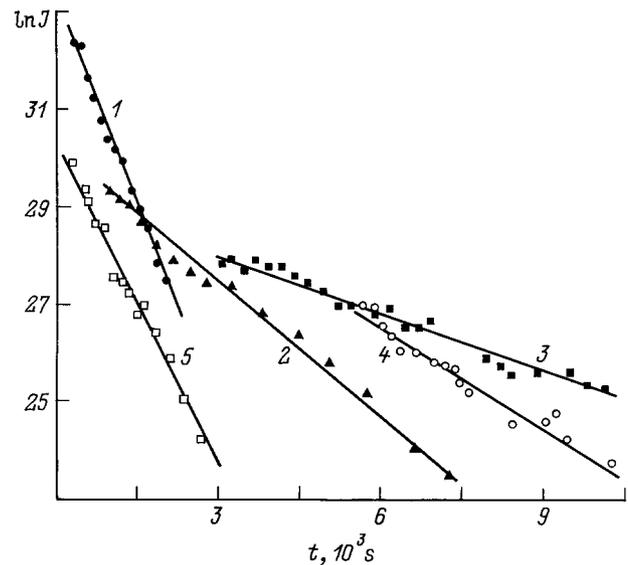


Рис. 2. Зависимость потока гелия из образца PbF_2 от времени при давлении насыщения $P = 1 \text{ MPa}$; $T = 740$ (1), 689 (2), 666 (3), 714 K (4, 5); $a = 0.1$ (1, 2, 3, 5); 0.2 cm (4).

результат аппроксимации. Во всем исследованном диапазоне результаты зависимости логарифма потока от времени в пределах погрешности описываются прямыми, что указывает на реализацию в эксперименте одного механизма переноса гелия.

Для обработки десорбционных кривых использовали обычное решение второго уравнения Фика для образца кубической формы размером $a \times a \times a$ с эффективными коэффициентами диффузии D_{eff} и растворимости C_{eff} при нулевых граничных условиях. Для полного десорбционного потока гелия при заданной температуре T из образца предварительно насыщенного в гелии при давлении P и температуре T , определяющих D_{eff} и C_{eff} , следует

$$J(t) = \frac{512 D_{\text{eff}} C_{\text{eff}} a}{\pi^4} \sum_{n,m,k} \frac{n^2 + m^2 + k^2}{n^2 m^2 k^2} \times \exp\left(-\frac{D_{\text{eff}} \pi^2 (n^2 + m^2 + k^2) t}{a^2}\right). \quad (3)$$

Здесь n, m, k — нечетные положительные значения чисел. Согласно (3), при больших временах десорбции $t > a^2/(\pi^2 D_{\text{eff}})$ десорбционный поток описывается одной экспонентой. Поэтому при обработке экспериментальных кривых (3) (рис. 2) для получения D_{eff} и C_{eff} , как правило, использовали одну экспоненту.

В экспериментах было установлено, что механическая обработка поверхности кристаллов для придания соответствующей кубической формы не влияет в пределах погрешности на получаемые, согласно (3), значения D_{eff} , но приводит к систематическому завышению растворимости гелия в сравнении с растворимостью в выколотых кристаллах за счет наведения дефектов в процессе меха-

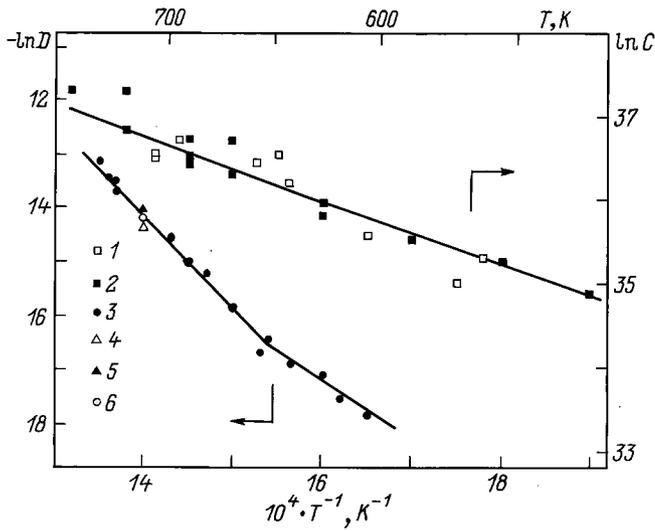


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии в растворимости гелия в PbF₂ от температуры: 1 — PbF₂ + 0.5% HoF₃; 2–6 — PbF₂ + HoF₃ не более 1 · 10⁻³%; a = 0.15 (4), 0.2 (5), 0.1 см (6).

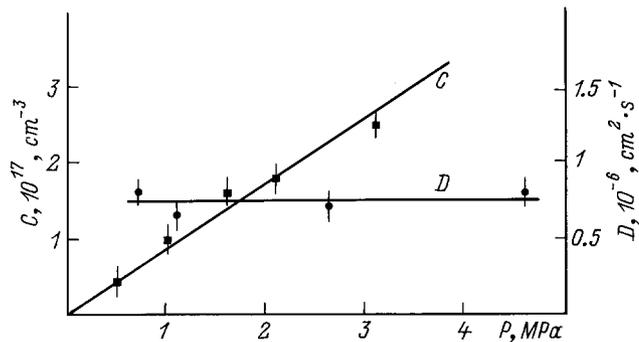


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии и растворимости гелия в PbF₂ от давления (T = 714 К).

нической шлифовки в приповерхностном слое образца. Поэтому растворимость в экспериментах определяли независимо, по полной дегазации кристаллов произвольной формы, выколотых из основного монокристалла. Отсутствие в пределах погрешности эксперимента влияния поверхности (размеров) образца на получаемые коэффициенты диффузии (рис. 2–4) свидетельствует о правильности выбора нулевых граничных условий для решения диффузионной задачи.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены результаты экспериментальных исследований коэффициентов диффузии и растворимости гелия в PbF₂ в интервале температур 606–741 К до температуры перехода кристалла в суперионное состояние. Во всем исследованном диапазоне температур эффективная растворимость описывается простой экспо-

нениальной зависимостью с одной энергией растворения ($E^P = 0.36 \pm 0.04$ eV)

$$C_{\text{eff}} = (3.5_{-1.2}^{+1.7}) \cdot 10^{18} \exp\left(-\frac{0.36 \pm 0.03 \text{ eV}}{kT}\right), \text{ cm}^{-3}. \quad (4)$$

Для установления механизма растворимости гелия во фториде свинца дополнительно исследовали влияние примеси Ho³⁺ и давления насыщения гелия на растворимость. Как следует из эксперимента, в образцах с содержанием в исходной шихте 0.5% HoF₃ растворимость в пределах погрешности совпадает с данными для чистых образцов (рис. 3). Растворимость гелия в исследуемых кристаллах при T = 714 К и P = 0–3 МПа (рис. 4) подчиняется закону Генри и описывается соотношением

$$C_{\text{eff}} = (8.6 \pm 0.4) \cdot 10^{10} \cdot P, \text{ cm}^{-3}. \quad (5)$$

Независимость растворимости гелия в пределах погрешности от влияния примеси, плотности дислокаций (образцы выкалывали из разных частей монокристалла, имеющих различную плотность дислокаций), линейная зависимость растворимости от давления указывают на преимущественно междоузельный характер растворимости гелия во фториде свинца. При этом атом гелия оказывается в окружении ближайших восьми анионов фтора, находящихся на расстоянии $r = d\sqrt{3}/2$, где $d = 0.595$ nm [10] — расстояние между анионами фтора фторной подрешетки кристалла. Приближение недеформированной решетки для кристаллов такого типа оправдано достаточно большими размерами междоузлий в сравнении с размерами атома гелия [2]. При этом в

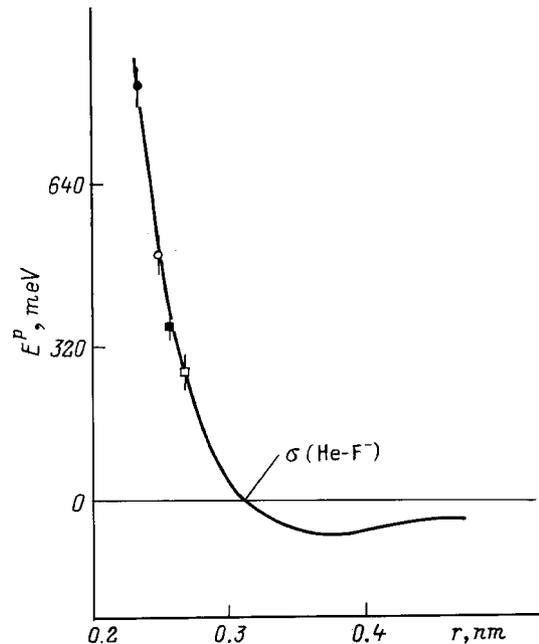


Рис. 5. Зависимость энергии междоузельной растворимости гелия во фторидах кальция, стронция, свинца и бария от расстояния между атомом гелия и ионами фтора: ● — CaF₂, ○ — SrF₂, ■ — PbF₂, □ — BaF₂.

Сравнение данных для коэффициентов диффузии гелия во фторидах стронция, свинца и бария

№ системы	Система	d, nm	$\Delta T, \text{K}$	$D_0, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	E^0, eV	Ссылки
1	He-SrF ₂	0.580 [14]	930–1243	$(0.74^{+0.19}_{-0.15}) \cdot 10^{-2}$	0.75 ± 0.02	[2]
2	He-PbF ₂	0.595 [10]	606–654	$(1.5^{+12.3}_{-1.3})$	0.95 ± 0.11	Настоящая работа Настоящая работа
3	He-PbF ₂	0.595 [10]	654–741	$(1.2^{+2.3}_{-0.8}) \cdot 10^4$	1.58 ± 0.07	
4	He-BaF ₂	0.620 [14]	903–1233	$(0.45^{+0.07}_{-0.06}) \cdot 10^{-2}$	0.69 ± 0.02	[2]

кристаллах со структурой флюорита энергия растворения гелия определяется преимущественно его взаимодействием с ближайшими анионами фтора [1], а зависимость энергии растворения гелия в разных кристаллах от расстояния между атомами гелия и ближайшими ионами фтора, определяемого постоянной решетки, в приближении парности взаимодействия, позволяет восстановить параметры потенциала взаимодействия пары He-F. В данном приближении энергия растворения равна энергии взаимодействия атома гелия с анионами фтора $E^P = 8U(d\sqrt{3}/2)$, где $U(r)$ — потенциал парного взаимодействия атома гелия с анионом фтора.

В работах [11,12] потенциал взаимодействия пары He-F восстанавливали по данным измерений в газовой фазе (диффузия ионов фтора в гелии в электрических полях) и данным междуузельной растворимости гелия в CaF₂, SrF₂, BaF₂ [2]. Результат аппроксимации совместных экспериментальных данных представлен в [13] в виде

$$U(r) = (69.7 \pm 2.8) \exp \left\{ -\frac{r}{0.0408 \pm 0.007} \right\} - \frac{(3.30 \pm 0.31) \cdot 10^{-4}}{r^4}, \text{ eV.} \quad (6)$$

На рис. 5 приведены для сравнения данные междуузельной растворимости гелия во фторидах кальция, стронция, свинца, бария и проведена аппроксимация зависимости $E^P(r) = 8U(r)$ по соотношению (6). Как следует из сравнения, полученные в настоящей работе данные для энергии растворения гелия во фториде свинца (4) хорошо согласуются с механизмом междуузельной растворимости.

На температурной зависимости эффективного коэффициента диффузии можно выделить две температурные области с различными энергиями активации диффузии — E^D . Обработку данных проводили независимо для низкотемпературной $T = 606\text{--}654 \text{ K}$ и для высокотемпературной областей $T = 654\text{--}741 \text{ K}$ в виде простой экспоненциальной зависимости

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp \left\{ -\frac{E^D}{kT} \right\}. \quad (7)$$

Значения D_0 и E^D приведены в таблице.

Исследования влияния давления насыщения на коэффициент диффузии гелия показали (рис. 4), что он в пределах погрешности постоянен. Так, при $T = 714 \text{ K}$ $D(P) = 7.3 \pm 0.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$.

Анализ механизмов диффузии гелия в PbF₂ проводили, сравнивая результаты настоящей работы с данными исследований междуузельной диффузии гелия в структурных аналогах SrF₂, BaF₂ (см. таблицу), решетки кристаллов которых имеют соответственно больший или меньший, чем у PbF₂, период [14].

Энергия активации диффузии для PbF₂ в низкотемпературной области (2 в таблице) превышает энергию активации междуузельной диффузии как для BaF₂, так и для SrF₂. Предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии для PbF₂ в этой же области (2 в таблице) также выше, чем для BaF₂ и SrF₂. Последнее указывает на то, что такие значения, по-видимому, соответствует междуузельному механизму диффузии с "ловушками" (см., например, [15]), в качестве которых могут выступать анионные вакансии.

Увеличение энергии активации диффузии и предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии в высокотемпературной области (№ 3 в таблице) при неизменном междуузельном механизме растворения, по-видимому, может быть связано с более сложным механизмом переноса, типа механизма вытеснения (см., например, [16]), при котором междуузельный атом гелия перемещается в соседнее свободное междуузелье через анионную вакансию, образованную за счет предварительного вытеснения в это или соседнее свободное междуузелье аниона фтора. При этом в диффузионном перемещении может участвовать большое число частиц, вызывая локальное разупорядочение в кристалле. Данный механизм позволяет объяснить высокие значения предэкспоненциального множителя и эффективной энергии активации диффузии.

Таким образом, разработанная установка, позволила провести исследования по диффузии и растворимости гелия на монокристаллических образцах PbF₂ объемом $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ в интервале температур 606–741 K. Получены температурные зависимости коэффициентов переноса гелия в области предшествующей переходу в суперионное состояние. Показано, что растворимость гелия в этой области отвечает преимущественно между-

узельным позициям. Низкотемпературный участок коэффициента диффузии соответствует междуузельному механизму с "ловушками", высокотемпературный участок предположительно соответствует сложному механизму диффузии типа механизма вытеснения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 95-02-03649).

Список литературы

- [1] *Kupryazhkin A.Ya., Kurkin A.U., Semenov O.V.* // J. Nucl. Mat. 1994. Vol. 204. P. 180–185.
- [2] *Купряжкин А.Я., Попов Е.В.* // ФТТ. 1984. Т. 26. Вып. 1. С. 160–163.
- [3] *Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю.* // ФТТ. 1990. Т. 32. Вып. 8. С. 2349–2353.
- [4] *Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю., Дудоров А.Г.* // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 4. С. 1272–1277.
- [5] *Саламон М.Б.* Физика суперионных проводников. Рига: Зинатне, 1982. 315 с.
- [6] *Матвеев Л.В., Вещунов М.С.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 11. Вып. 2. С. 585–599.
- [7] *Попов Е.В., Купряжкин А.Я.* // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. 2. С. 365–368.
- [8] *Паньян М.Г., Петржак К.А., Теплых В.Ф.* // ПТЭ. 1971. № 4. С. 250–251.
- [9] *Попов Е.В., Купряжкин А.Я.* // ПТЭ. 1982. № 4. С. 194–195.
- [10] *Schulz V.H., Perenthaler E., Zuker U.H.* // Acta Cryst. 1982. Vol. 38. P. 729–733.
- [11] *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 319–326.
- [12] *Бычков В.Л., Радциг А.А., Смирнов Б.М.* // ТВТ. 1978. Т. 16. № 4. С. 713–716.
- [13] *Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю.* // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 11. С. 3003–3007.
- [14] *Hayes W.* Crystals with Fluorite Structure. Oxford: London: Claredon Press, 1974. 450 p.
- [15] *Купряжкин А.Я., Шейн И.Р., Попов Е.В.* // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. 8. С. 1578–1582.
- [16] *Шоу Д.* Атомная диффузия в полупроводниках. М.: Мир, 1975. 682 с.