

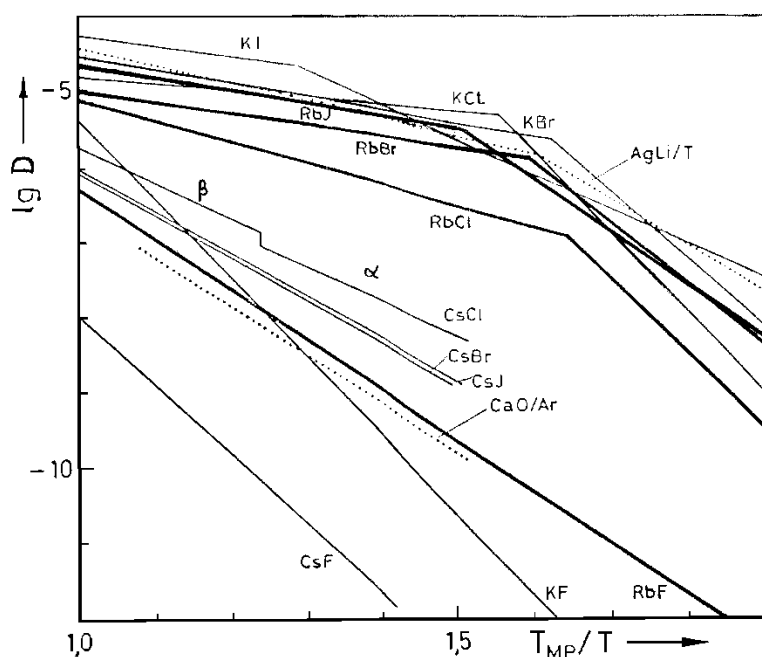
2. Ионные кристаллы

Типичные ионные кристаллы являются удобными объектами исследования с точки зрения уточнения механизма диффузии инертных газов в твердых телах. В настоящее время доказано, что диффузия тяжелых инертных газов осуществляется по кластерам вакансий, однако диффузия по одиночным вакансиям и междоузлиям, а также миграция по макродефектам может вносить существенный вклад в суммарный процесс газовой выделения. Обнаружено, что на кинетику диффузии газов существенное влияние оказывает: 1) Природа газа (размер молекулы, ее поляризуемость, величина потенциала ионизации и др.); 2) Свойства твердого тела (температура плавления, кристаллографическая структура решетки, ориентация монокристалла в ходе введения газа, размер катионов и анионов, составляющих решетку, температура и тип фазового перехода, концентрация и тип природных и радиационных дефектов, вид распределения дефектов по толщине образца); 3) Методика эксперимента (способ введения газа, доза бомбардировки, концентрация газа в образце, тип газа-носителя, используемого в экспериментах по газовой выделению, подвижность радиационных дефектов); 4) Тип внешнего воздействия на образец (термическое, радиационное, электрическое, химическое и др.).

Литература по изучению диффузии инертных газов в ионных кристаллах весьма обширна, мы ограничимся рассмотрением некоторых примеров, связанных с диффузией тяжелых инертных газов в галоидах щелочных и щелочноземельных металлов.

2.1 Галоиды щелочных металлов

Влияние кристаллической структуры на диффузию инертных газов детально исследовалось Феликсом [1, 32-36], который облучал галоиды щелочных металлов потоком



быстрых нейтронов и изучал диффузию инертных газов, образовавшихся в веществах в результате n, p -реакции, протекающей на ядрах щелочных металлов: Ar - в галогенидах калия, Kr - в галогенидах рубидия и Xe - в галогенидах цезия. Аррениусовские зависимости коэффициентов диффузии для всех изученных систем приведены на **рис. 35** ($1/T$ - шкала нормирована на температуру плавления вещества).

Рис. 35. Температурные зависимости коэффициентов диффузии инертных газов в галоидах щелочных металлов

Результаты можно подразделить на три группы:

- 1) Вещества со структурой NaCl (без фторидов): наблюдается очень высокое значение $D_{\text{газа}}$ в районе плавления образца $D = 10^{-6} - 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, что сравнимо с диффузией в жидком состоянии) с низким значением энергии активации в высокотемпературной области ($T > (2/3)T_{\text{пл}}$) и с высоким значением энергии активации в низкотемпературной области ($T < (2/3)T_{\text{пл}}$).
- 2) Во фторидах щелочных металлов излом на аррениусовской зависимости D не наблюдается и процесс характеризуется одной (очень высокой) энергией активации. Коэффициенты диффузии газов в KF, RbF и CsF сильно отличаются друг от друга.
- 3) В щелочных галоидах со структурой CsCl диффузия снова характеризуется одной энергией активации со значением D не слишком отличающимся для различных галоидов. Коэффициенты

диффузии Хе в CsCl оказались на два порядка выше соответствующих коэффициентов самодиффузии, тогда, как энергии активации практически равны. В случае если механизмы диффузии газа и самодиффузии были бы одинаковыми, соответствующие коэффициенты должны были быть одинаковыми.

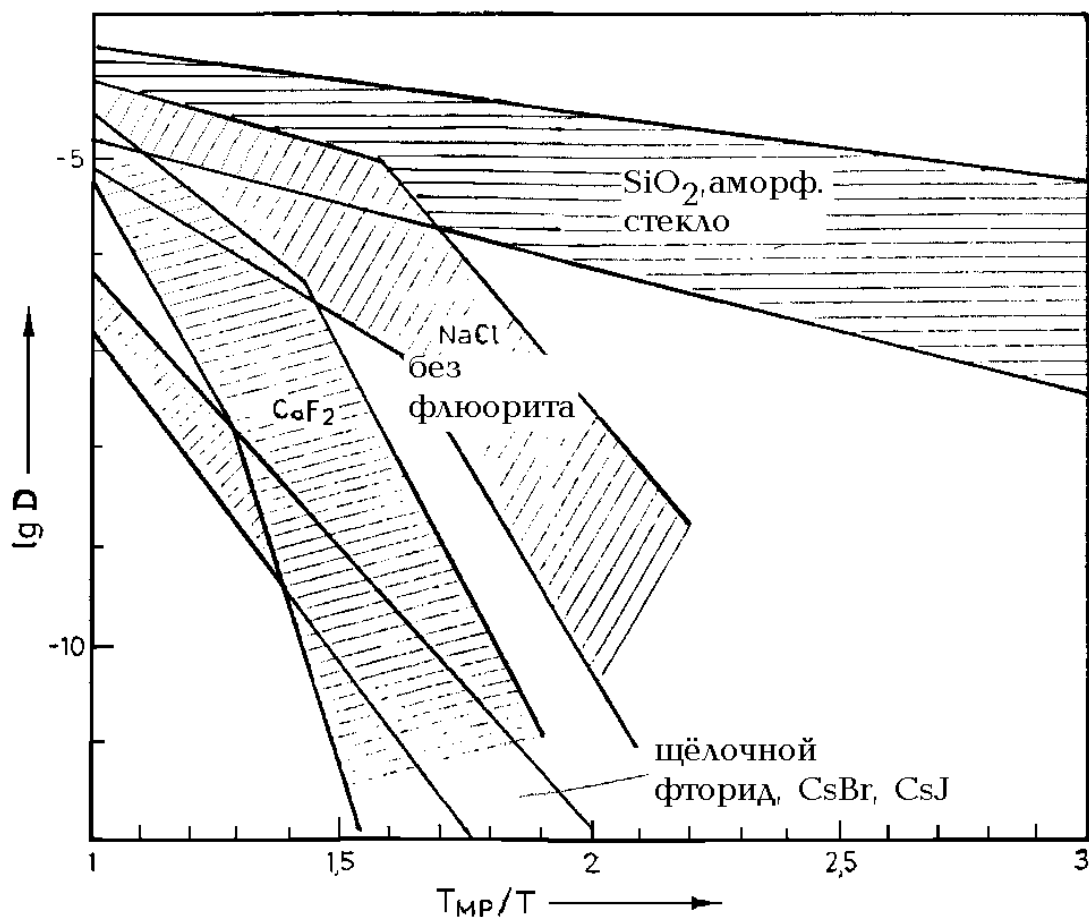
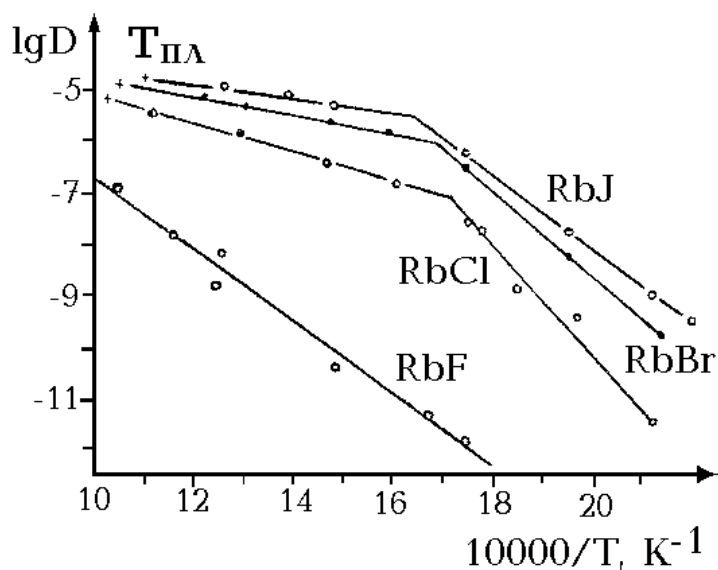


Рис. 36. Схема температурной зависимости коэффициентов диффузии инертных газов в веществах различной структуры.

Рис.36 [33] обобщает результаты Феликса. На нем для полноты картины приведены результаты по изучению диффузии инертных газов (в основном He) в стеклах и аморфном кварце.



Для более детального рассмотрения, на **рис.37** приведены аррениусовские зависимости коэффициента диффузии для случая выделения криптона из галогенидов рубидия (решетка типа NaCl).

Рис. 37. Температурная зависимость коэффициента диффузии Кг в галогенидах рубидия.

Как видно из **табл. 8**, энтальпия активации E_D и коэффициент диффузии D зависят от параметра решетки d .

Зависимость E_D от d (точнее от кратчайшего расстояния между ионами решетки) может быть сложной, поскольку $E_D = E_{AK} + E_{AA}$, где E_{AA} - энергия активации взаимодействия аргон-катион, а E_{AK} - аргон-анион.

Табл.8 Параметры решетки и диффузии криптона в галогенидах рубидия

Образец	Параметр решётки d , нм	Высокотемпературная область		Низкотемпературная область	
		D_0 , $\text{см}^2/\text{с}$	E_D , кДж/моль	D_0 , $\text{см}^2/\text{с}$	E_D , кДж/моль
RbF RbCl	0,282	2,5	133,15	-	-
RbBr	0,327	$7,5 \times 10^{-3}$	53,59	$1,4 \times 10^{-10}$	196,8
RbI	0,343	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-7}$	162,46
	0,366		19,18	$1,3 \times 10^{-6}$	136,5

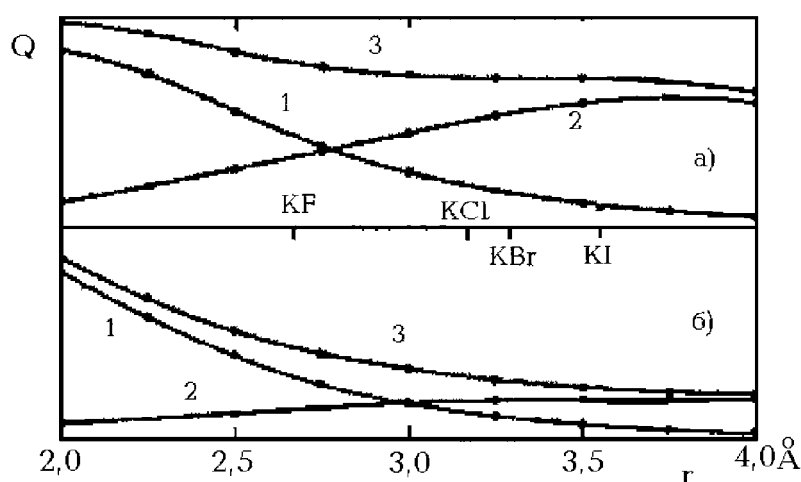
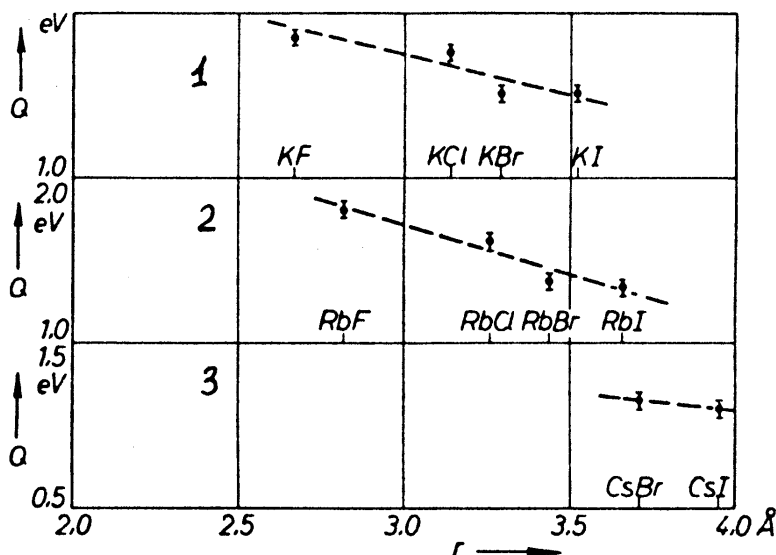


Рис. 38. Теоретические зависимости энергии активации диффузии аргона, от постоянной кристаллической решетки щелочного галоида, $r \approx d$ - кратчайшее расстояние между ионами. 1 - аргон-катион взаимодействие; 2 - аргон-анион взаимодействие; 3 - энергия активации диффузии инертного газа. а) Отсутствие размягчение решетки; б) 10 размягчение решетки.

Примеры теоретически ожидающихся зависимостей приведены на **рис.38**, а экспериментально измеренные для различных систем инертный газ/щелочной галогенид - на **рис.39**.



Коэффициент диффузии уменьшается, а энтальпия активации (как в высоко-, так и в низкотемпературных областях) увеличивается при уменьшении параметра решетки.

Рис. 39. Экспериментальные зависимости энергий активации диффузии инертных газов в галогенидах щелочных металлов от величины постоянной кристаллической решетки: 1 - система Ar/KX; 2 - Kr/RbX; 3 - Xe/CsX

Рис.40 [33] позволяет наглядно сравнить аррениусовские зависимости коэффициентов диффузии инертных газов с коэффициентами взаимодиффузии катионов и анионов в кристаллических веществах различной структуры и с различным механизмом образования дефектов. Видно, что в решетках типа CsCl и NaCl аргон диффундирует быстрее, чем анион и катион решетки, тогда как в CaF_2 аргон диффундирует медленнее F^- .

Возможна и более сложные ситуации: в KCl коэффициент диффузии Ar при 500° в $10^3 - 10^4$ раз выше D_{K^+} , тогда как при низких температурах $D_{Ar} < D_{K^+}$ (см. **рис.41**).

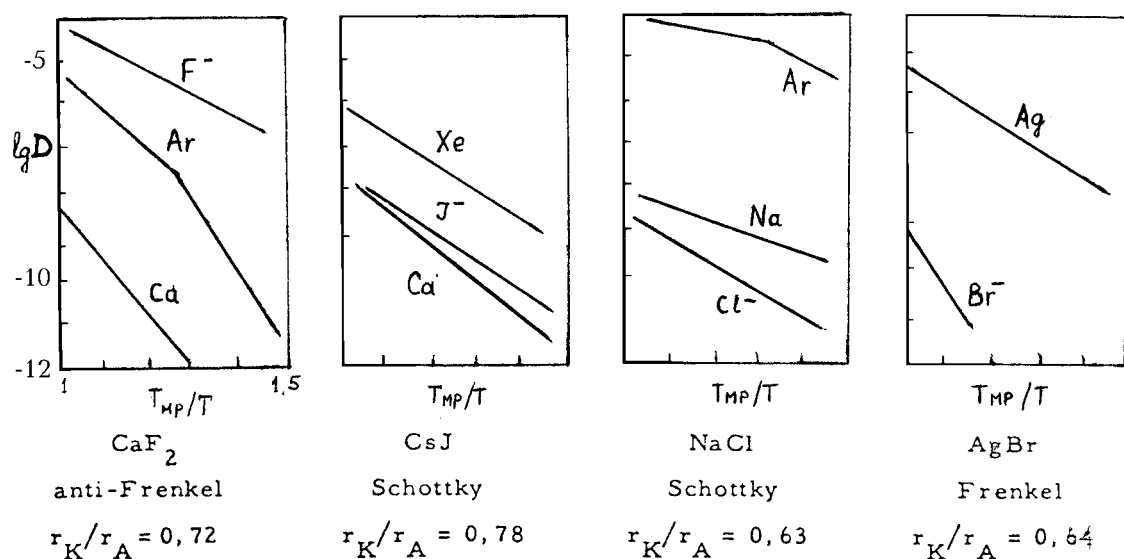


Рис. 40. Аррениусовские зависимости коэффициентов самодиффузии и коэффициентов диффузии инертных газов в веществах различной кристаллической структуры.

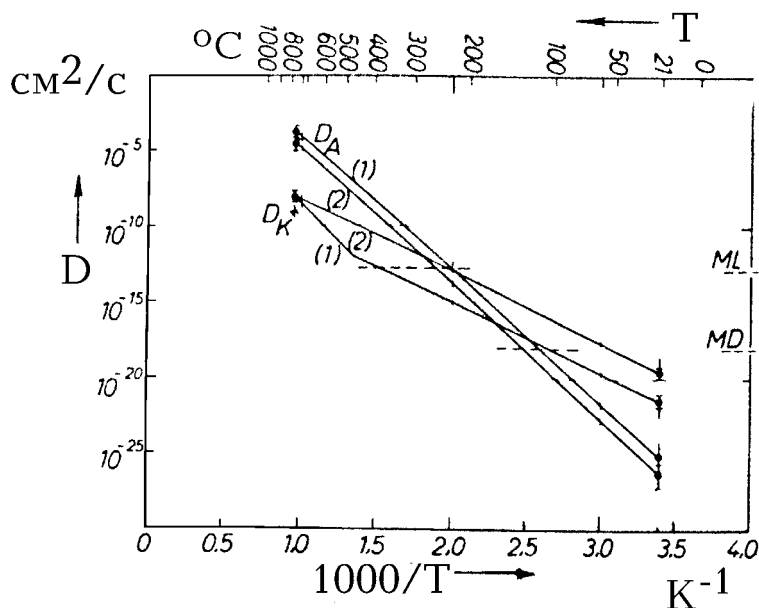


Рис. 41. Температурная зависимость коэффициентов диффузии аргона и калия в KCl. Коэффициент самодиффузии K рассчитывали по данным электропроводности ($\sigma = Ne^2D/kT$). 1- чистый KCl; 2 - KCl+0,07 моль% SrCl₂, ML - граница измерения электропроводности, MD - измеренная граница диффузии аргона.

Отметим, что график $\ln D - 1/T$ для аргона является прямолинейным, тогда как для K^+ имеется излом в высокотемпературной области.

Сказанное подтверждает, что диффузия газа в этих соединениях не управляется процессами самодиффузии ни аниона, ни катиона. Зависимость коэффициента диффузии различных газов (He, Ar, Kr) от размеров ионов кристаллической решетки иллюстрируется **рис.42**.

Ех [37, 38] подробно изучил влияние размеров катионов и анионов на диффузионную подвижность тяжелых инертных газов, введенных в приповерхностные слои веществ методом ионной бомбардировки.

Рис.43 показывает, что при переходе от RbCl к NaCl пик газовой выделения из хлоридов щелочных металлов смещается в сторону высоких температур. Отметим, что температуры некоторых пиков соответствуют температурам структурных переходов: в KCl ранее обнаружен

пик радиационностимулированной электропроводности в реакторно облученном KCl при 170°, а также изменение плотности облученного протонами NaCl, регистрируемое при быстром отжиге образца при $T = 120-130^\circ$.

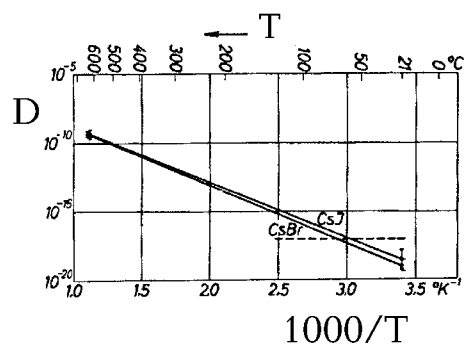
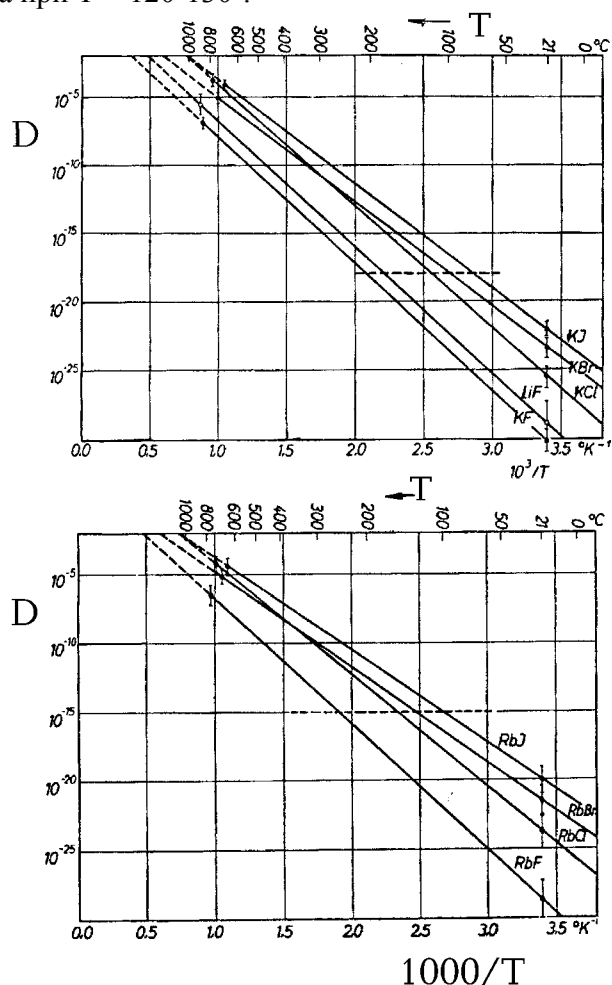


Рис. 42. Аррениусовские зависимости коэффициентов диффузии инертных газов в щелочных галоидах. а) Температурная зависимость коэффициента диффузии аргона в галогидах калия и гелия в LiF. б) Температурная зависимость коэффициента диффузии криптона в галогидах рубидия. в) Температурная зависимость коэффициентов диффузии Xe в CsBr и CsI.

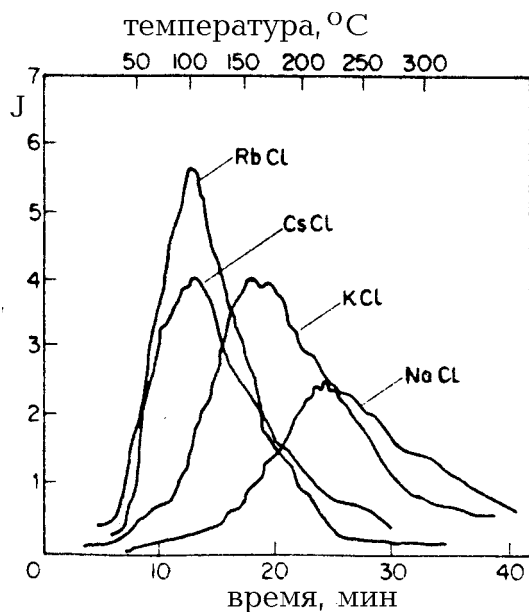


Рис. 43. Спектры термостимулированного выделения Xe из хлоридов щелочных металлов.

Рис.44 демонстрирует увеличение температуры пика газовой выделения (криптон вводили ионной бомбардировкой) при уменьшении размера аниона в солях K, KBr и KCl. Температуры пиков соответствуют значениям энергии активации 147, 160 и 184 кДж/моль соответственно. Многочисленные работы показали, что энергия активации для различных классов веществ с различной кристаллографической структурой, в том

числе и сильно анизотропные (соли щелочных и щелочноземельных галоидов, оксиды, карбиды металлов) линейно зависит от абсолютной температуры плавления вещества (**рис.45** [39]).

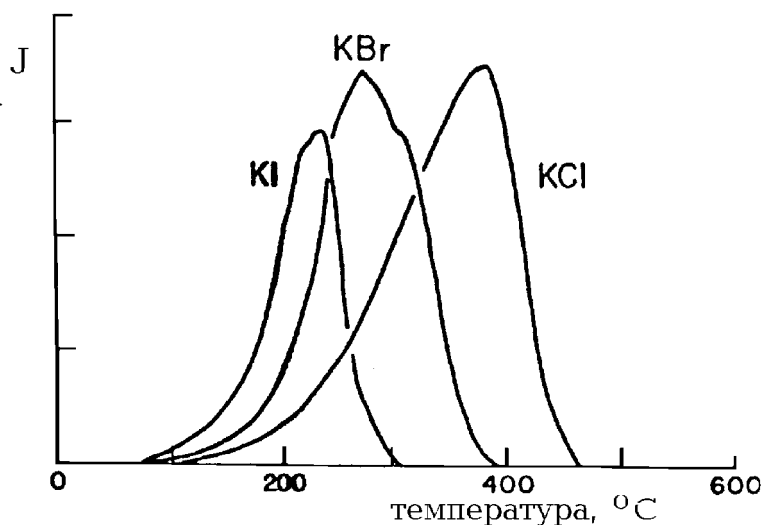


Рис. 44. Спектры термостимулированного выделения криптона из галогенидов калия

При исследовании монокристаллов, меченных ионной бомбардировкой, наглядно проявляются эффекты каналирования. Так, в работе [40] ускоренные ионы криптона вводили в $\langle 100 \rangle$ поверхность RbCl. В результате в образце образовывался сложный концентрационный профиль криптона, составленный из двух экспонент: со средним $(1/e)$ пробегом 620Å и 1340Å.

Длиннопробежный участок вызван эффектом каналирования.

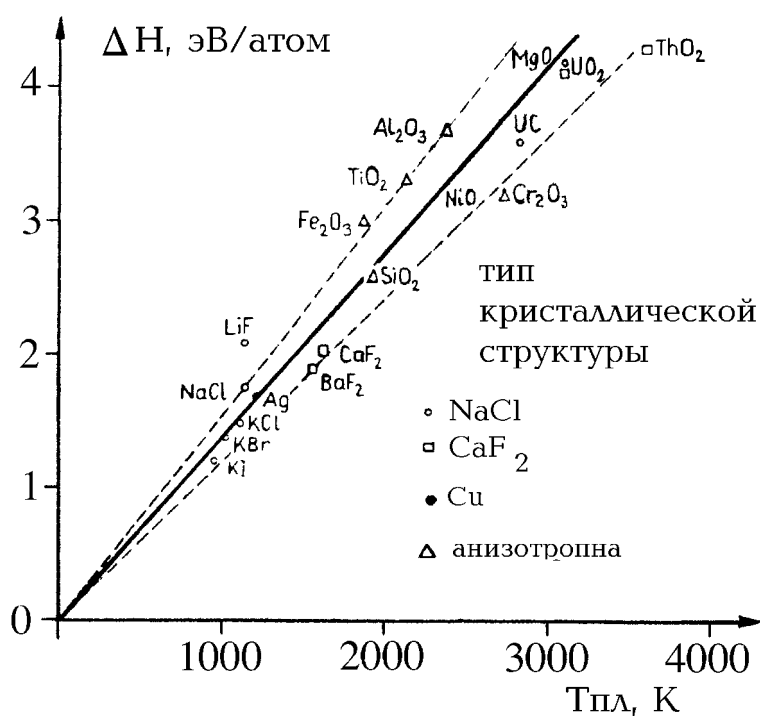


Рис. 45. Зависимость энергии активации нормальной объемной диффузии (стадия IIa) от температуры плавления, $T_{пл}$. Прерывистые линии ограничивают доверительный интервал.

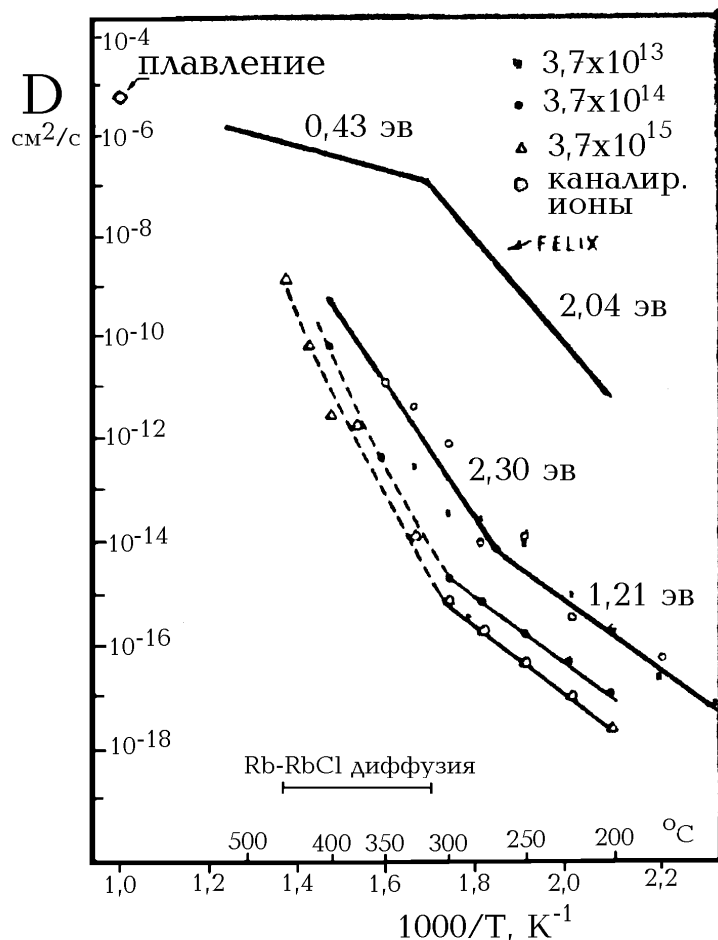
Аррениусовская зависимость коэффициента диффузии распадается на два прямолинейных участка (см. **рис.46**) для температурного интервала 150-300°, E_D - 1,21 эВ, в интервале 300-450°, E_D = 2,3 эВ. Отметим, что энергия активации

высокотемпературного процесса диффузии газа примерно равна энергии активации самодиффузии рубидия в решетке RbCl, что

демонстрирует возможность оценки в данном случае энергии активации самодиффузии из данных по кинетике газовыделения.

Различие механизмов диффузии газа по решеткам типа NaCl и CsCl наглядно иллюстрирует кривая для CsCl на **рис. 47** [47]: имеет место разрыв на аррениусовской зависимости коэффициента диффузии в районе фазового перехода при 469°C. В низкотемпературной фазе со структурой типа CsCl все газы обладают практически одинаковой подвижностью, тогда как в высокотемпературной фазе со структурой типа NaCl имеет место разделение диффузионных процессов Ar, Kr и Xe. Известно, что в CsCl претерпевает фазовый переход (температура

перехода $T_{\text{пер}} = 443-471$ при охлаждении) из ОЦК- структуры (кубическая объемноцентрированная



решетка типа CsCl, стабильная при низких температурах) в ГЦК-структуру (кубическая гранецентрированная решетка типа NaCl, стабильная при высокой температуре), сопровождающийся резким увеличением размера образца и эндотермическим эффектом.

Рис. 46. Температурные зависимости коэффициентов диффузии Kr, внедренного в RbCl с энергией 15 кэВ при различных дозах бомбардировки. о-образец, который сначала отбомбили до дозы $3,7 \cdot 10^{14}$ ион/см², затем с его поверхности удалили путем травления в н-бутаноле поверхностный слой толщиной 2000Å. Линия, обозначенная "Феликс" - диффузия криптона, равномерно распределенного в RbCl, Интервал, обозначенный "RbCl диффузия" - интервал температур самодиффузии катиона, для времен и расстояний, характерных для газовой выделения.

методом. Установлено, что в связи с высоким значением эманацирующей способности CsCl, этот

переход не фиксируется эманограммой, снятой в режиме нагревания.

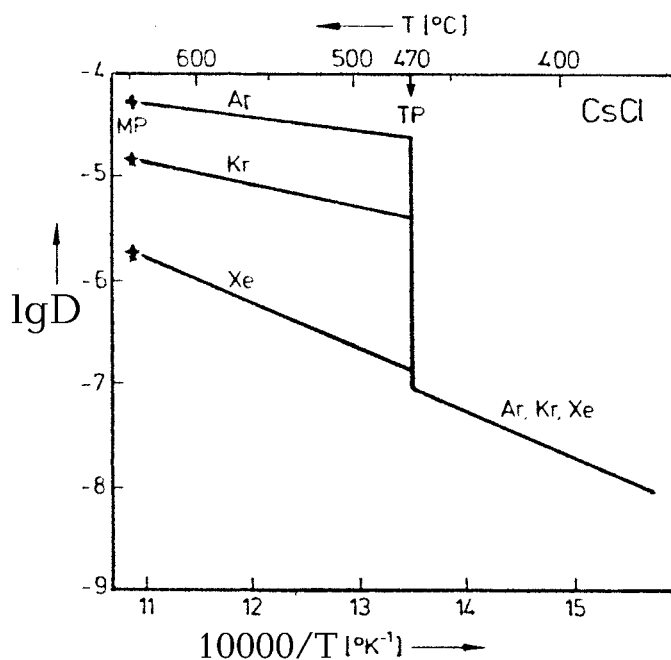


Рис. 47. Температурная зависимость коэффициентов диффузии инертных газов в CsCl.

Однако при охлаждении расплава, когда выход радона из монолитного образца затруднен, фазовый переход из ГЦК в ОЦК структуру отражается резким пиком эманирования при 460° (рис.48). Можно сделать качественный вывод о более высокой подвижности радона в низкотемпературной ОЦК-структуре CsCl. Термообработка не оказывает существенного влияния на параметры диффузии радона в CsCl. Однако тип газ-носителя, используемый при снятии

радонограммы, оказывает существенное влияние на протекающие процессы: температура обратного фазового перехода в среде аргона на $5 - 10^\circ$ ниже, чем в среде воздуха, т.е. кислородные примеси стабилизируют ГЦК-структуру аналогично иону брома.

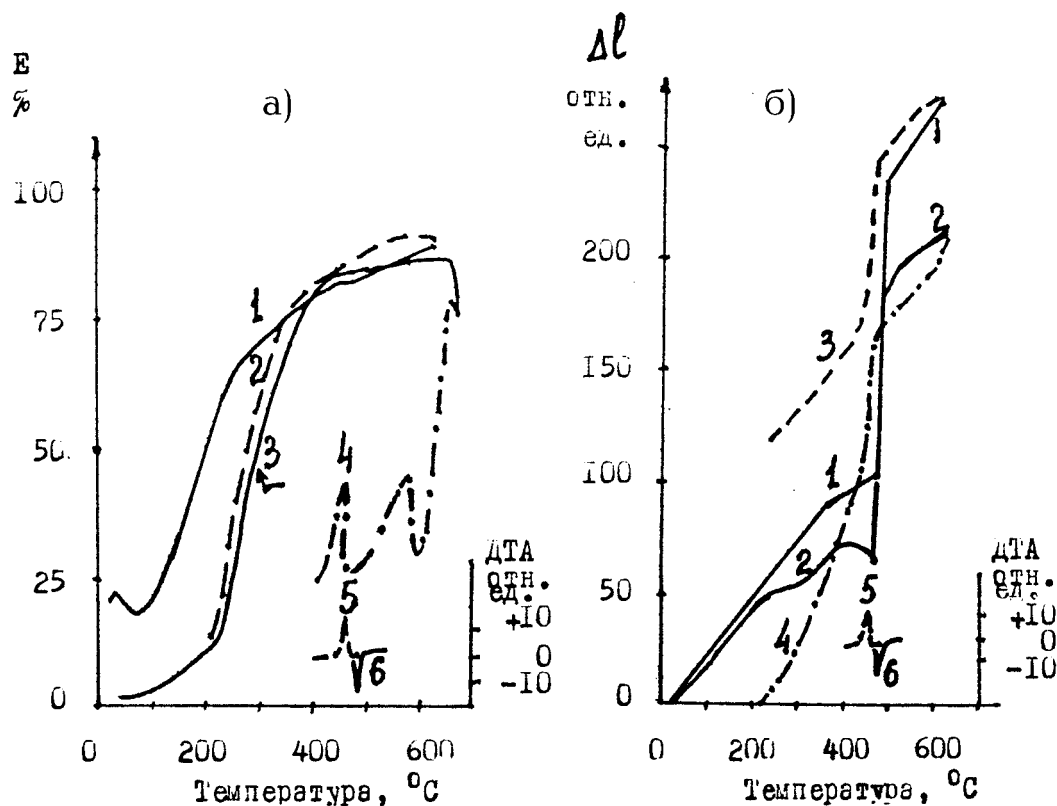
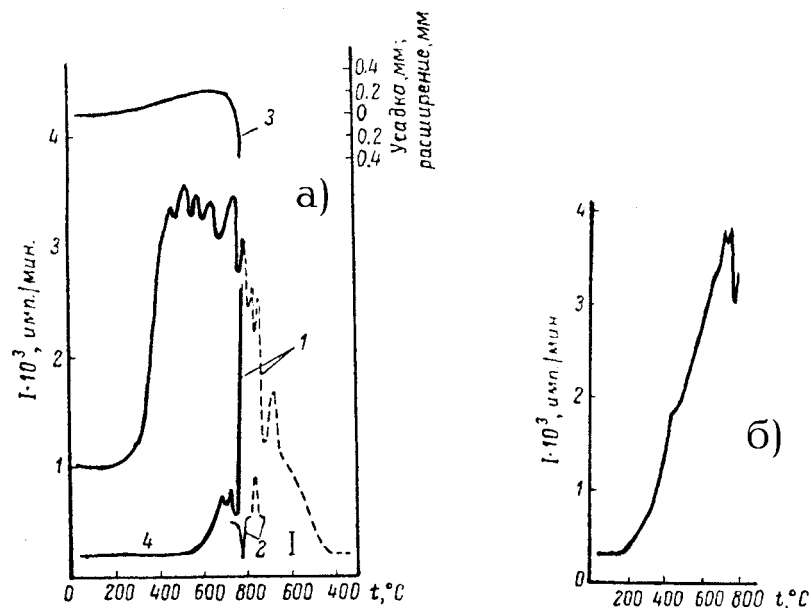


Рис. 48. Комплексный эманационно-термический анализ CsCl (газ-носитель - воздух).

а) ЭТА и ДТА кривые: 1-ЭТА при первом нагревании, 2 - то же при охлаждении, 3-ЭТА при 4-ом нагревании, 4 - то же при охлаждении, 5- ДТА при первом нагревании, 6 - ДТА при охлаждении
 б) Изменение длины образца (дилатометрия): 1- нагрев, 3-охлаждение, 2 - тонко измельченный предварительно переплавленный образец, 4 - то же, охлаждение, 5- ДТА при нагревании, 6- ДТА при охлаждении

В качестве другого примера, влияния фазового перехода на диффузионную подвижность остановимся на результатах эманационно-термического анализа KCl [42]. Радиоторий вводили в образцы методом пропитки. На **рис.49а** приведены политермы нагревания порошкообразного образца. Эманирование плавно увеличивается с 150 до 340° . Затем в области $340-410^\circ$ скорость выделения торона резко возрастает. В интервале температур $410-680^\circ$ на кривой эманирования имеются четыре пика с максимумами при 470 , 530 , 590 и 640° . Дилатометр при этом фиксирует плавное расширение образца. Начиная с 680° возрастание эманирования и начало усадки препарата отражает процесс спекания. Резкое уменьшение эманирования совпадает с эндоефектом плавления ($730-790$) на кривой ДТА. Температура максимума эманирования при 470° практически совпадают с температурой полиморфного β - γ -превращения. Пики с максимумами при 530 и 590° можно объяснить, соответственно, плавлением β -модификации и последующей кристаллизацией α -формы. Обращает на себя внимание различие в виде кривых эманирования образцов хлористого калия при первом и повторном нагревании (**рис.49а**). На последней из них отсутствуют эффекты в области $400-600^\circ$. Нет их и на кривой эманирования переплавленного и



измельченного образца (рис. 49б). Изменение KCl в области 720-740° объяснено перегруппировкой, предшествующей плавлению соли (эффект предплавления).

Рис. 49. Комплексный эманационно-термический анализ KCl

а) Порошок KCl: 1 - эманограмма, 2 - кривая ДТА, 3 - кривая ДТА, 4 - эманограмма повторного нагревания. Штриховые линии - соответствующие кривые охлаждения
б) Эманограмма переплавленного и измельченного препарата KCl

Для изучения механизма диффузии газов в ионных кристаллах широко применяются методы допирования кристаллов различными примесями, сдвигающих равновесие дефектов в сторону образования анионных или катионных вакансий. Известно, что созданные примесями вакансии могут увеличивать концентрацию термически генерируемых вакансий и увеличить экспериментально измеренный коэффициент самодиффузии, как это неоднократно наблюдалось экспериментально. В случае диффузии газа ситуация сложнее: примеси могут влиять, а могут не оказывать воздействия на диффузию газа; так как в некоторых случаях число образовавшихся кластеров вакансий (по которым и идет диффузии тяжелого инертного газа, тогда как самодиффузия идет преимущественно по одиночным вакансиям) зависит от концентрации и типа примеси, а в других случаях нет. Примесный эффект наблюдали при диффузии аргона в монокристаллах KCl и KBr, допированных SrCl_2 [32]: введение примеси понижает скорость диффузии аргона (из-за захвата газа дефектами). Выделение аргона из облученного KBr зависит от присутствия ионов Sr^{2+} в концентрации 0,005 и 0,05 моль%. **Рис.50** (жирные линии, верхняя часть) показывает аррениусовскую зависимость выделения аргона из чистого KBr. (Внизу даны температурные зависимости D_{K^+} , рассчитанные по данным электропроводности). Аргон генерировали путем облучения KBr нейтронами (доза 10^{15} н/см²). В ионных кристаллах, допированных Sr^{2+} , наблюдалось уменьшение подвижности аргона. При введении примесей концентрация «внешних» дефектов, выполняющих роль ловушек атомов инертного газа, увеличивается и равновесие захвата сдвигается в сторону удержания диффундирующего газа.

Увеличение концентрации катионных вакансий подтверждено измерением ионной проводимости. С помощью соотношения Нернста-Эйнштейна экспериментальные данные по электропроводности пересчитаны в данные по самодиффузии (**рис.50**, нижняя часть) с целью прямого сравнения с результатами экспериментов по газовой диффузии. Очевидна двойственная природа катионных вакансий в KBr: они увеличивают подвижность собственных ионов решетки, но уменьшают подвижность аргона.

На **рис.51** приведены интегральные кривые выделения ^{125}Xe или ^{133}Xe , введенного методом ионной бомбардировки, для чистых и допированных примесями CaBr_2 и K_2CO_3 кристаллах KBr [43] при различных дозах бомбардировки. Энергия ионов в этих экспериментах была достаточно высокой (40 кэВ), чтобы избежать влияния близости молекул газа к поверхности. Используя очень низкую дозу (для Xe – $8 \cdot 10^{10}$ - ион/см²) удалось показать, что газовыделение соответствует

ненарушенной объемной диффузии газа для всех трех материалов: KBr - чистый, допированный K_2CO_3 (0,02% и $CaBr_2$ (0,05%) (кривая 1).

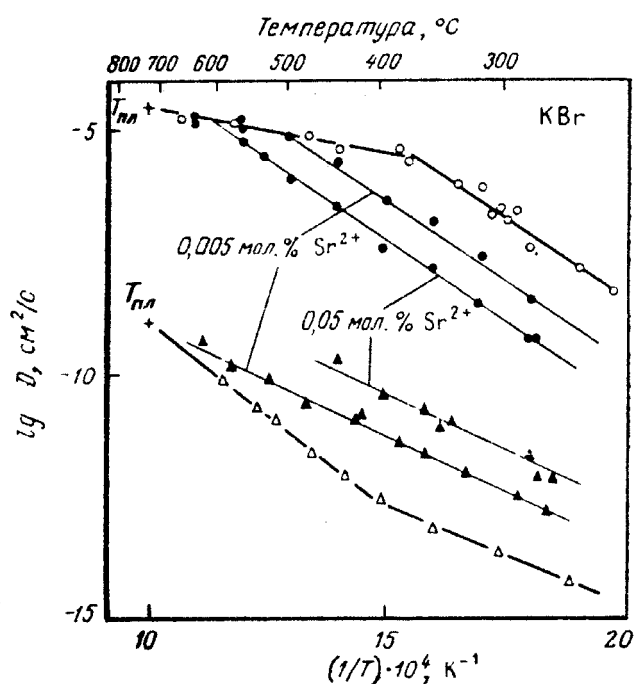
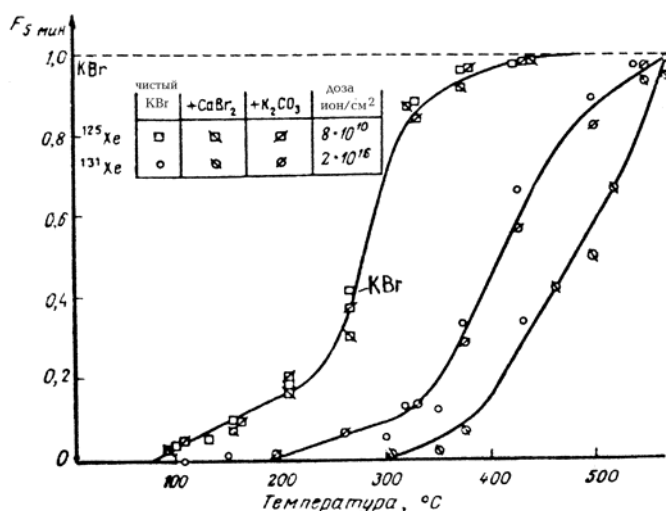


Рис. 50. Влияние допирования стронцием на выделение аргона из KBr (вверху) и самодиффузию (внизу).



При высоких ионных дозах (для Xe $2 \cdot 10^{16}$ ион/см²) газовыделение затормаживается и сдвигается в сторону высоких температур (кривая 2). Эффект более заметен на образцах, допированных CaF_2 (кривая 3). В работе [42] изучено влияние добавок одновалентных катионов: Li^+ , K^+ , Rb^+ , двухвалентного катиона Ba^{2+} и двухвалентного аниона SO_4^{2-} на диффузионную подвижность ^{220}Rn в CsCl. Установлено, что K^+ и Rb^+ стабилизирует высоко-температурную ГЦК-фазу, поэтому при охлаждении образца фазовый переход, фиксируемый эманогаммой, сдвинут в область низких температур. Добавка SO_4^{2-} приводит к слабому сдвигу температуры фазового перехода из ОЦК в ГЦК-структуру в область более высоких температур. Для одного и того же химического состава CsCl – 33 моль% KCl количественно подтвержден, сделанный в работе [41] качественный вывод о большей подвижности радона в низкотемпературной ОЦК-фазе.

Рис. 51. Выделение ^{125}Xe (низкая доза, $8 \cdot 10^{10}$ ион/см²) и ^{131}Xe (высокая доза $2 \cdot 10^{16}$ ион/см²) из чистого и допированного KBr в процессе изохронного отжига. Поток нейтронов, см⁻²; сплошная линия $3 \cdot 10^{15}$, точки $3 \cdot 10^{18}$

Все исследованные добавки катионов повышают энергию активации диффузии радона, а добавка двухвалентного аниона SO_4^{2-} слабо понижает. Не выявлено тормозящего или ускоряющего действия катионных вакансий на диффузию радона при введении в CsCl двухвалентного катиона Ba^{2+} . Отметим, что Феликс [33], изучивший влияние Ba^{2+} на диффузионную подвижность Xe в CsCl, показал (рис.52), что введение Ba^{2+} увеличивает энергию активации диффузии и уменьшает коэффициент диффузии Xe. Увеличение дозы нейтронного облучения уменьшает диффузионную подвижность Xe.

Предпринимались неоднократные попытки сравнения диффузионных результатов, полученных при различных способах введения инертного газа в образец. Так Матцке [45, 46] изучил диффузию криптона в солях CsCl (CsCl тип решетки) и RbI (NaCl -тип решётки).

Применяли два способа мечения: облучение образцов в ядерном реакторе с образованием равномерного распределения инертного газа по толщине образца и бомбардировка образцов ускоренными ионами. Подбирая энергию ускоренных ионов газа, изменяли глубину внедрения ксенона, что позволяло четко разделить поверхностные и объемные процессы газовыделения (рис.53).

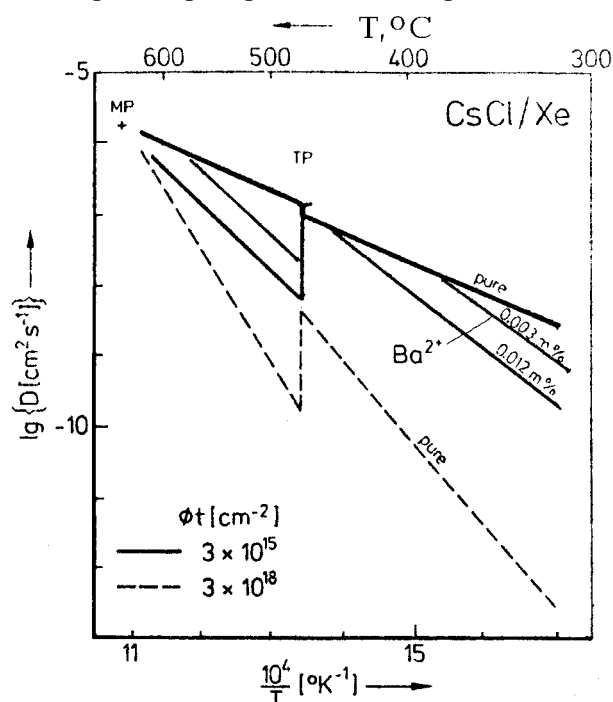


Рис. 52. Влияние допирования ионами Ba^{2+} на температурную зависимость коэффициента диффузии Xe в CsCl (газ вводили реакторным облучением).

На рис.54 приведены параметры диффузии Kr в RbI меченной ионной бомбардировкой, а также данные других исследователей, вводивших РБГ путем реакторного облучения RbI. Данные Матцке группируются на аррениусовской зависимости коэффициента диффузии вокруг двух параллельных линий с и d, представляющих наименьшую и наибольшую дозы бомбардировки (концентрации газа).

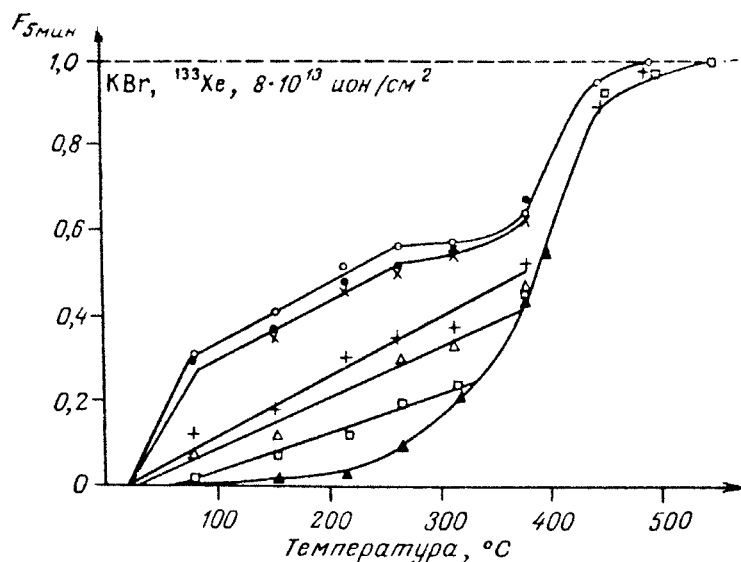


Рис. 53. Влияние энергии ускоренных ионов на форму интегральных кривых выделения ^{133}Xe из KBr (доза $8 \cdot 10^{13}$ ион/см 2) Энергия ионов, кэВ: о-0,5, • -1, 0 - 2, + - 5, Δ -10, о - 20, - 40 кэВ

На рис.55 приведены аналогичные результаты для диффузии криптона в ионнооблученном CsCl совместно с литературными данными по диффузии ксенона в облученном в реакторе или меченном радиоактивным йодом (материнским изотопом радиоактивного ксенона) CsI, а также для самодиффузии в CsCl. Параметры температурной

зависимости коэффициентов диффузии Kr, Xe в RbI и CsI приведены в табл.9. Очевидно, что имеет место хорошее соответствие между различными способами введения газа в исследуемые образцы. Отметим, что в отличие от работы Феликса [33]. Матцке не наблюдал излома на аррениусовской зависимости коэффициента диффузии (Феликс наблюдал образование высокотемпературного участка с низкой энергией активации (0,3 эв)). По мере увеличения дозы ионной бомбардировки, коэффициент диффузии газа падает, достигая предельного значения при дозе $2,5 \cdot 10^{18}$ атом/см 3 .

Табл.9 Коэффициенты диффузии инертных газов в RbI и CsCl

Образец	Газ	Концентрация газа, атом/см ³	D ₀ см ² /с	E _D эв	метод
RbI	Kr	2,5x10 ¹⁷	5x10 ⁴	1,45	ионн. бомбард
		2,5 - 25x10 ¹⁸	3x10 ³	1,45	“ - “
		1x10 ¹¹	1,3x10 ⁶	1,41	реакторн. облуч
		1x10 ¹⁵	8x10 ⁴	1,41	“ - “
		3x10 ¹⁷	8x10 ²	1,35	“ - “
	Kr	1-10 ¹⁶	0,65	1,0	ионн. бомбард.
		2,5-25x10 ¹⁸	0,02	1,0	“ - “
	Xe	9x10 ¹²	0,57	1,01	реакт.облуч.
		4-150x10 ¹⁴	0,05	1,0	“ - “
		2x10 ¹⁵	2	1,14	“ - “
		2x10 ¹⁶	0,65	0,14	“ - “
		8x10 ¹³	0,3	0,98	“ - “
		1x10 ¹⁸	1x10 ⁻⁵	0,8	“ - “

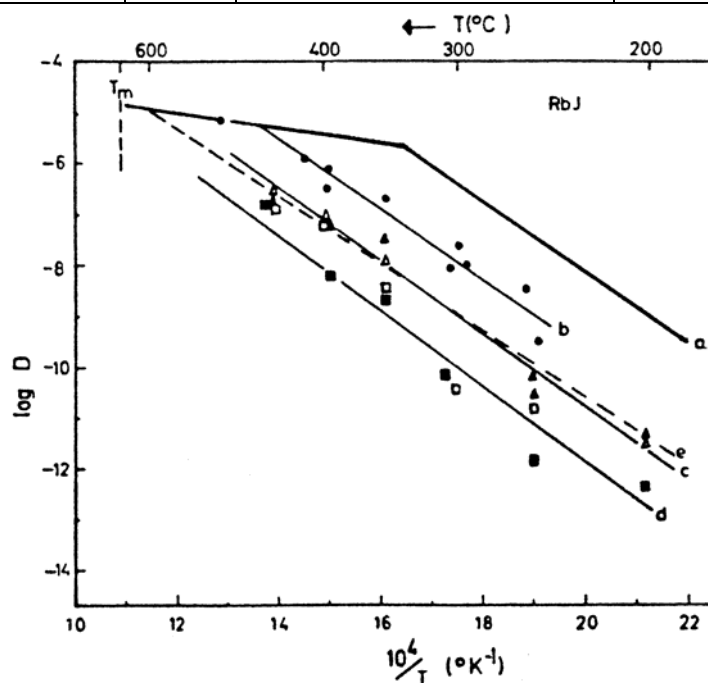


Рис. 54. Температурная зависимость коэффициента диффузии криптона в RbCl. Концентрация газа 10¹⁷ атом/см³ соответствует дозе бомбардировки 1,6*10¹³ ион/см²: 1 - a - 1*10¹¹; 2 - b- •- 1*10¹⁵; 3 -c-Δ 1*10¹⁷; 4 - ▲ 2,5*10¹⁷; 5 -d - □ 2,5*10¹⁸; 6 - ■ 2,5*10¹⁹; 7 - 3*10¹⁷ атом/см³.

Расхождение в данных различных авторов возможно связано с различной концентрацией радиационных дефектов, возникающих в веществе в ходе введения в него инертного газа. Действительно, введением газа методом ионной бомбардировки или путем облучения в реакторе приводит к образованию в образце высокой концентрации радиационных дефектов.

Эллеман [47] вырастил монокристаллы CsI, RbI и KI, меченные ¹³³I, из которого путем β-распада (энергия отдачи всего 12 эв) образуется ¹³³Xe. Результаты Эллемана хорошо согласуются с данными Матцке. Однако с данными Феликса согласие наблюдается только по CsCl (E = 1 эв). Для других иодидов Эллеман не наблюдал излома на аррениусовской зависимости коэффициента, диффузии. Кроме того, коэффициент диффузии при температурах 150-500° газа в работе Феликса [33] оказался на два порядка величины выше коэффициента диффузии, измеренного Эллеманом.

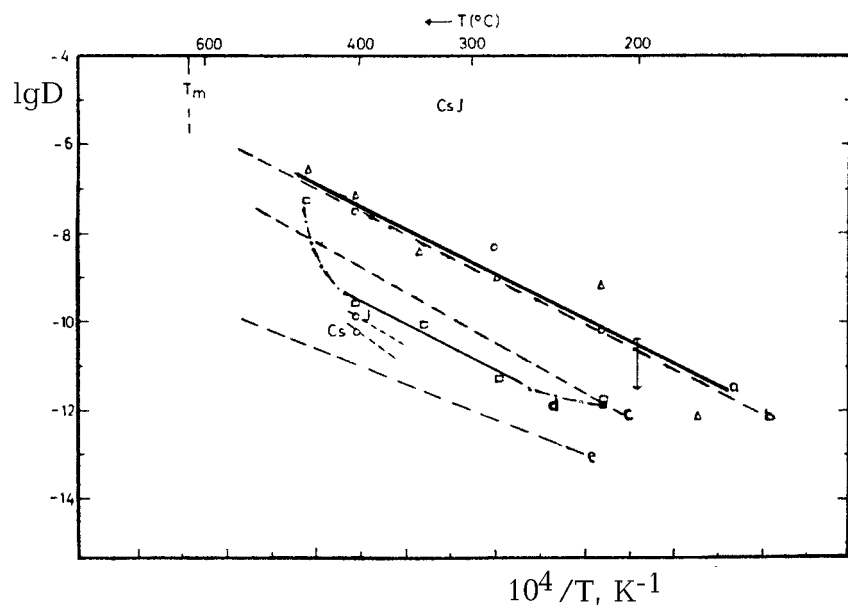


Рис. 55. Температурная зависимость, коэффициента диффузии криптона в CsI. Стрелками отмечен разброс результатов. Данные по самодиффузии отмечены в районе 400° двумя маленькими пунктирными линиями 1 $\circ$ $1 \cdot 10^{16}$; 2 $\blacktriangle$ $1 \cdot 10^{17}$; 3 $\square$ $2,5 \cdot 10^{18}$; 4 $\blacksquare$ $2,5 \cdot 10^{19}$ атом/см³

Пронко и Келли [40] попытаюсь другим способом избавиться от радиационных дефектов, возникающих в приповерхностном слое

образца в ходе ионной бомбардировки. Ускоренный до энергии 15 кэв Kг вводили в $\langle 100 \rangle$ поверхность RbCl при дозах $3,7 \cdot 10^{13} - 3,7 \cdot 10^{15}$ ион/см². Газовыделение измеряли как из исходного образца, так и с образца, с которого предварительно удалили сильно дефектный поверхностный слой толщиной 2000Å. Таким образом, во втором случае изучалась диффузии по ненарушенной кристаллической решетке. Снятие дефектного слоя привело к увеличению коэффициента диффузии газа, однако энергии активации оказались примерно равными. На аррениусовской зависимости наблюдается излом, но в отличие от данных Феликса [33] энергия активации диффузии криптона в высокотемпературной области выше энергии активации диффузии в низкотемпературной области. Анализ дозовой зависимости предэкспоненциального множителя диффузии для низкотемпературного процесса позволил оценить концентрацию одиночных вакансий в отбомбленной сильнодефектной приповерхностной области. Показано, что эта концентрация достигает предельном значения $2 \cdot 10^{-2+1}$ атомной доли при дозах выше $5 \cdot 10^{15}$ ион/см². В случае диффузии Kг, внедренного с энергией 15 кэв в KCl, ситуация сложнее: удаление дефектного слоя приводит к существенному увеличению коэффициента диффузии, особенно в низкотемпературной области (рис.56).

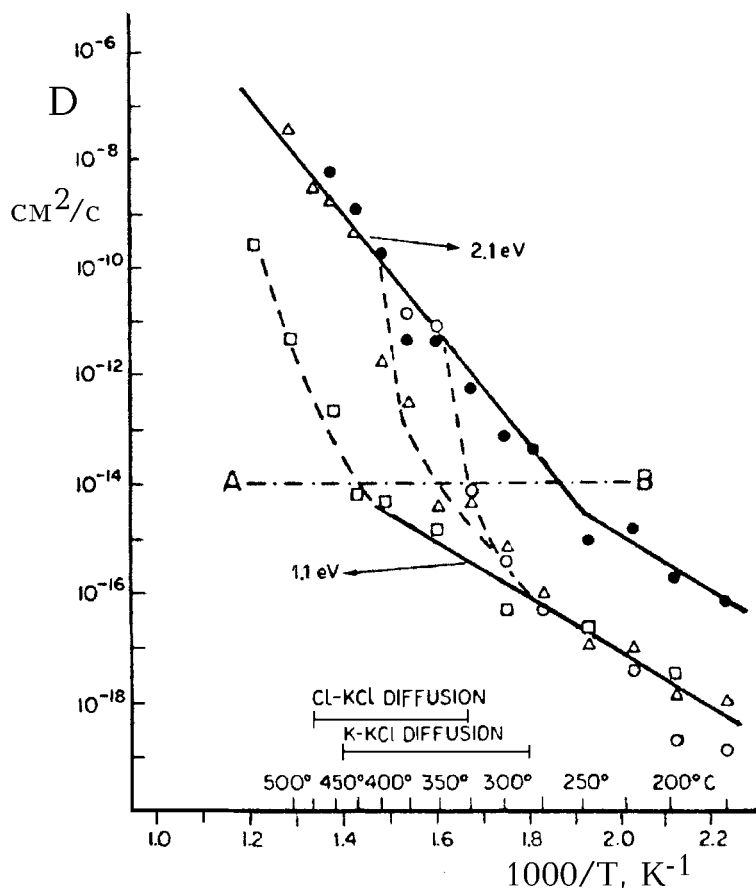
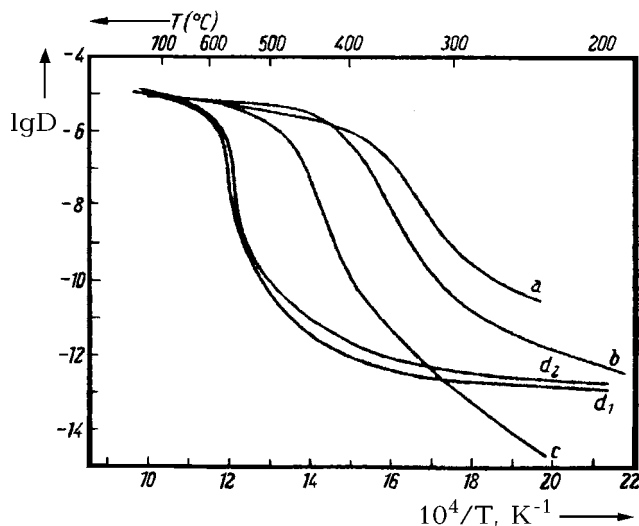


Рис. 56. Температурная зависимость коэффициента диффузии Kг, внедренного с энергией 15-кэв в KCl.

$\circ$, Δ , $\square$ - исходные образцы; $\circ$ $3,7 \cdot 10^{13}$ ион/см², Δ $3,7 \cdot 10^{14}$, $\square$ $3,7 \cdot 10^{15}$, $\bullet$ - канализированные ионы.

$\bullet$ - образцы после удаления приповерхностного дефектного слоя. Интервалы, отмеченные "Cl-KCl диффузия" и "K-KCl диффузия" дают, температуры самодиффузии для аналогичных времен, и расстояний, как и в экспериментах по выделению Kг.



Шмеллинг изучил диффузию изотопов аргона (^{39}Ar и ^{41}Ar) в монокристаллах KCl в зависимости от дозы облучения быстрыми нейтронами. Он обнаружил, что при увеличении дозы облучения коэффициент диффузии газа понижается. Влияние нейтронной бомбардировки особенно ощущается при низких температурах: коэффициент диффузии изменяется на несколько порядков величины (рис.57).

Сравнение данных Шмеллинга с результатами других исследователей проведено на рис.58. В обобщённой форме

результаты работы [48] представлены на рис.59. Видно, что дозы облучения $10^{13} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и 10^{18} см^{-2} приводят к различным последствиям с точки зрения диффузии аргона: переход к дозам порядка 10^{18} см^{-2} вызывает резкое уменьшение D (графики а и в, соответственно).

Рис.57. Температурная зависимость коэффициентов диффузии аргона в KCl при различных дозах облучения быстрыми нейтронами
1 – $9 \cdot 10^{13}$, 2 – $9 \cdot 10^{14}$, 3 – $5 \cdot 10^{15}$, 4 – $1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, d_1 – ^{41}Ar и d_2 – ^{39}Ar .

На каждом графике можно выделить две области: I – высокотемпературная область, в которой коэффициент диффузии имеет самое высокое значение, кинетика выделения является классической, так что не зависит от времени. По-видимому, в этой области аргон диффундирует по междоузельному механизму с низкой энергией активации 0,38 эв. II- промежуточная область, эффективный, коэффициент диффузии в ходе изотермического отжига является возрастающей функцией от времени, причём при больших временах стремится к постоянному значению.

Величина плохо воспроизводится и чувствительна к радиационным дефектам. Результаты показывают, что весь или большая часть аргона захватывается дефектами кристаллической решетки. Область III- низкотемпературная область в настоящее время плохо изучена, но имеющиеся данные свидетельствуют о наличии классической кинетики газовыделения.

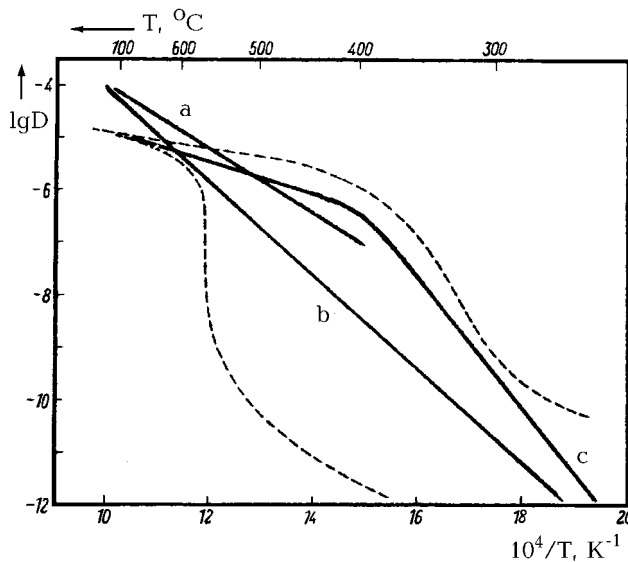


Рис. 58. Температурная зависимость диффузии аргона в KCl по данным различных исследователей: 1^а- интегральная доза тепловых нейтронов 10^{18} см^{-2} ; 2^в интегральная доза тепловых нейтронов $4,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$; 3^с - интегральная доза быстрых нейтронов 10^{17} см^{-2} . Пунктир - пределы результатов для образцов, облученных до различных доз быстрыми

нейтронами.

Приведём еще несколько примеров влияния радиационных дефектов на кинетику газовыделения из образцов, облученных потокам быстрых нейтронов. Из рис.60 очевидно, что

подвижность аргона в KBr при увеличении дозы нейтронного облучения увеличивается. В пределах ошибки эксперимента наблюдается параллельный сдвиг низкотемпературного участка к высоким температурам [34].

Аналогичная зависимость коэффициента диффузии инертного газа от дозы нейтронного облучения установлена и для других галогенидов щелочных металлов (**рис.61**, [34]). Было обнаружено, что, во-первых, ниже некоторой дозы коэффициент диффузии $D_{эфф}$ не зависит от дозы нейтронов и, во-вторых, при больших дозах $D_{эфф}$ уменьшается обратнопропорционально дозе нейтронов (**рис.62**).

Влияние предварительной бомбардировки различными ионами на подвижность ксенона в кристаллах KCl изучено Матцке [49]. Предварительная бомбардировка осуществлялась ионными пучками водорода, азота, оксида углерода, хлора и индия до высоких доз (порядка $2 \cdot 10^{16}$ ион/см²).

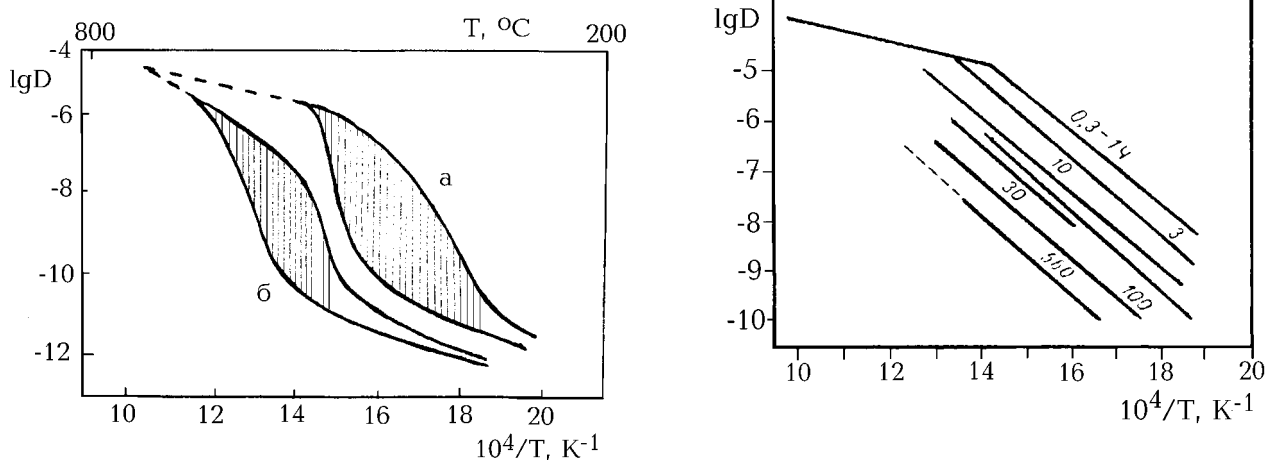
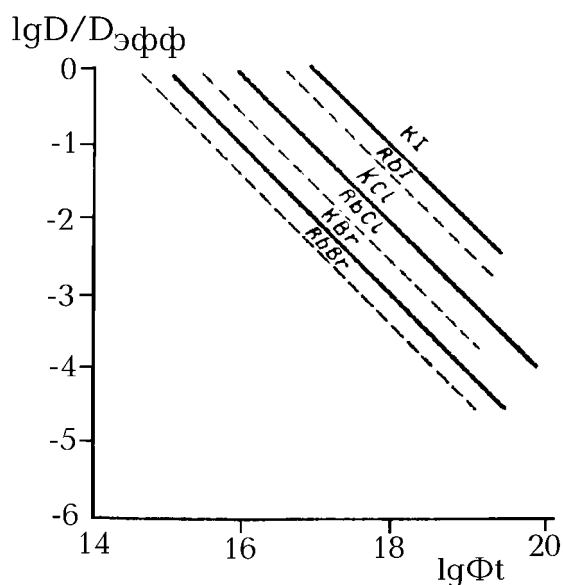


Рис. 59. Схема, обобщающая данные различных авторов по изучению влияния нейтронного облучения на температурную зависимость коэффициента диффузии аргона в KCl а) $10^{13} - 10^{15}$ см⁻²; б) 10^{18} см⁻². Можно выделить три температурные области: 1 - при высоких температурах (пунктир), 2 - при умеренных температурах и 3 - при низких температурах.

Рис. 60. Температурная зависимость коэффициента диффузии аргона в KBr при различных дозах нейтронного облучения.



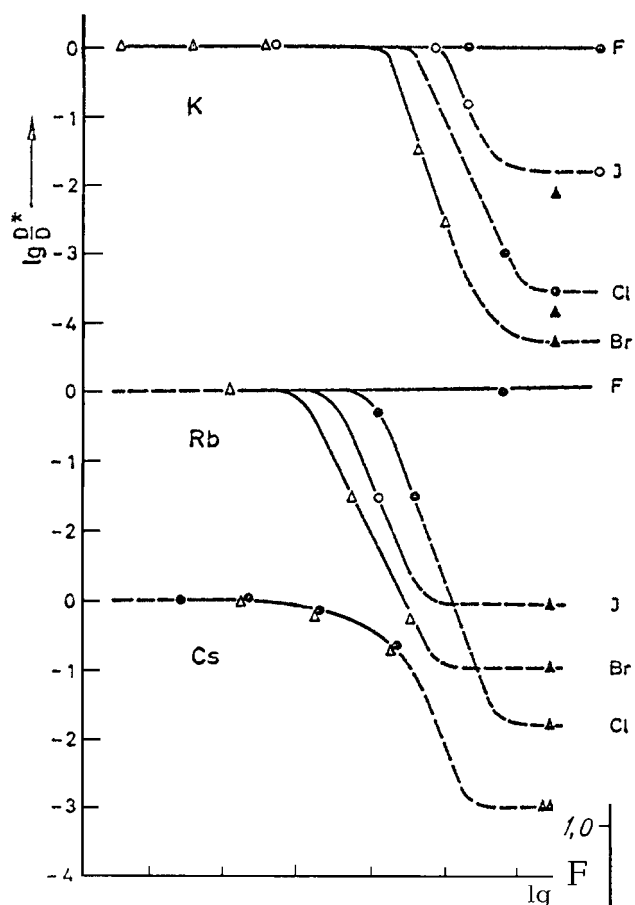


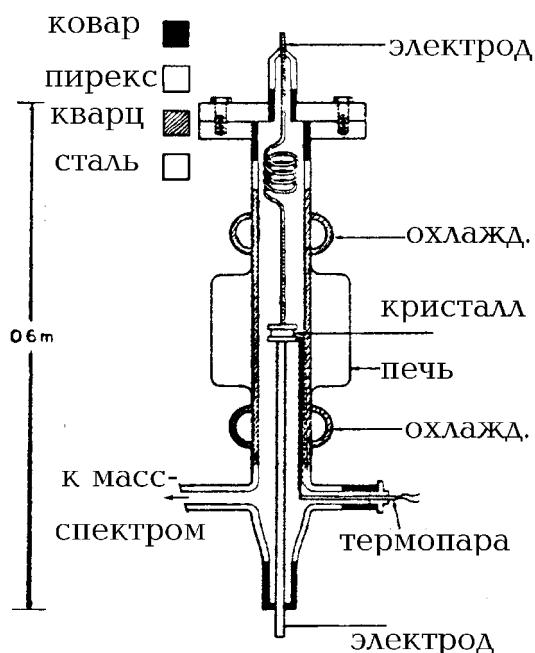
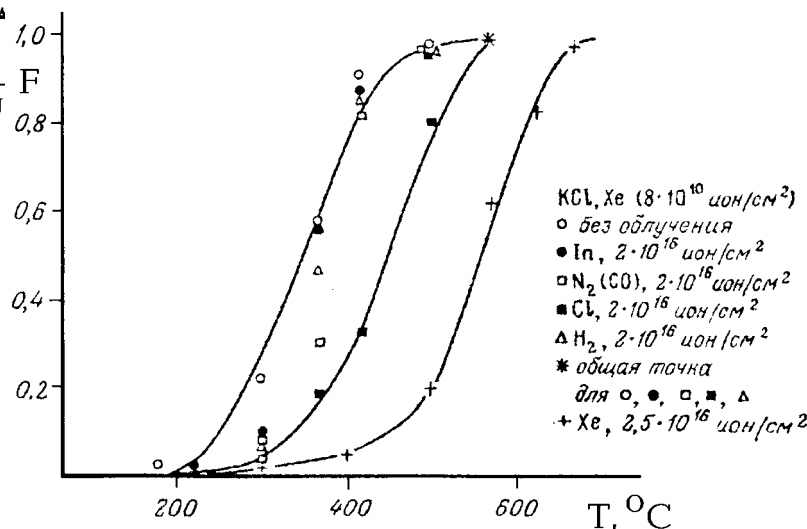
Рис. 61. Зависимость коэффициента диффузии аргона в галогенидах щелочных металлов от дозы нейтронов

Рис. 62. Общая схема дозовой зависимости коэффициентов диффузии инертных газов в щелочных галоидах

На **рис.63** приведены политермы газовыделения для кристаллов, облученных ионами ксенона при низкой дозе ($8 \cdot 10^{10}$ ион/см²), отражающие ненарушенную объемную диффузию атомов ксенона, а также спектр термостимулированного газовыделения при высокой дозе ($2,5 \cdot 10^{16}$ ион/см²). Интенсивная бомбардировка сдвигает выделение на 200° в сторону высоких температур, что указывает на сильное

взаимодействие атомов газа с радиационными дефектами, с другими атомами газа или газовыми пузырьками.

Рис. 63. Выделение Хе из монокристалла KCl в процессе изохронного отжига в зависимости от условий бомбардировки различными типами ускоренных ионов, которые приводят или только к высокой концентрации дефектов, или к высокой концентрации дефектов и высокой концентрации газа.



Помимо радиационных и термических воздействий, на миграцию газа может влиять электрическое поле. В работе [50] предложена аппаратура, позволяющая одновременно измерять скорость газовыделения и электропроводность образца в процессе электрических и температурных воздействий (**рис.64**).

Рис. 64. Схема аппаратуры для изучения температурной зависимости электропроводности монокристаллов, а также влияния электрических полей на процессы газовыделения.

Было обнаружено, что электрическое поле напряженностью порядка несколько тысяч вольт на сантиметр увеличивает поток радиогенного аргона из

монокристаллов природного KCl и минерала микроклина состава KAlSi_3O_8 (рис.65). После снятия напряжения, поток газовой выделения медленно уменьшается, достигая фонового значения в течение двух часов. Подобные эксперименты дают ценную информацию об энергетическом состоянии местоположений, оккупируемых инертными газами, о зарядовом состоянии инертного газа и о смещении равновесий дефектов при наложении интенсивных электрических полей.

В заключение этого параграфа остановимся на особенностях диффузии различных инертных газов в ионных кристаллах. Как правило, чем тяжелее газ, тем меньше коэффициент диффузии, тем в более высокотемпературную область сдвигаются пики газовой выделения и тем большую роль в диффузии играют кластеры вакансий. Зависимость D от размеров атомов газа особенно существенна при междоузельном механизме диффузии. Так, несмотря на то, что радиусы атомов Ar и Kr различаются мало (1,92 и 1,98 Å) коэффициент диффузии в смешанных кристаллах KCl-RbCl различаются более чем на порядок величины. Отметим, что $E_{D\text{Ar}}$ в смеси KCl-RbCl меньше, чем в KCl, тогда как $E_{D\text{Kr}}$ в смеси больше, чем в чистом RbCl. (Смешанные кристаллы более рыхло упакованы, чем чистый KCl), см. табл.10.

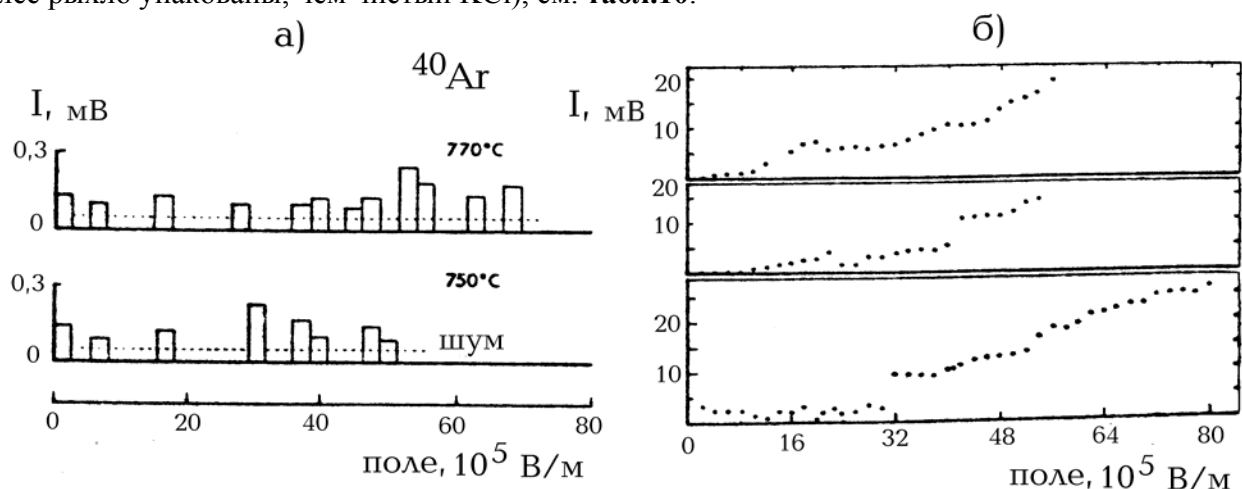


Рис. 65. Стимулирование газовой выделения электрическим напряжением: а) Аномальное изменение потока Ar-40 из микроклина в зависимости от напряжённости приложенного электрического поля; б) Индуцированный поток аргона из KCl в зависимости от напряжения при температуре 400° .

В некоторых случаях, особенно если газ первоначально находился в тонких приповерхностных слоях вещества, кинетика выделения различных газов совпадает. Обычно полагают, что чем больше размер атома газа, тем более его диффузия чувствительна к твердофазным процессам в веществе, в частности, к фазовым переходам. Однако часто в районе фазового перехода все газы выделяются одновременно и какого-либо их разделения не происходит. Более того, известны случаи [33], когда диффузия легких газов в районе фазового перехода CsCl изменяется значительно сильнее, чем тяжелых.

Табл.10. Параметры диффузии Ar и Kr в солях KCl и KCl-RbCl

Система	Энергия активации	Коэффициент диффузии	
		$T_{пл}/T = 1,1$	$T_{пл}/T = 1,4$
KCl-RbCl/Ar	0,28	4,8	5,2
KCl/Ar	0,38	5,1	5,6
RbCl/Kr	0,44	5,3	6,0
KCl-RbCl/Kr	0,56	5,65	6,45

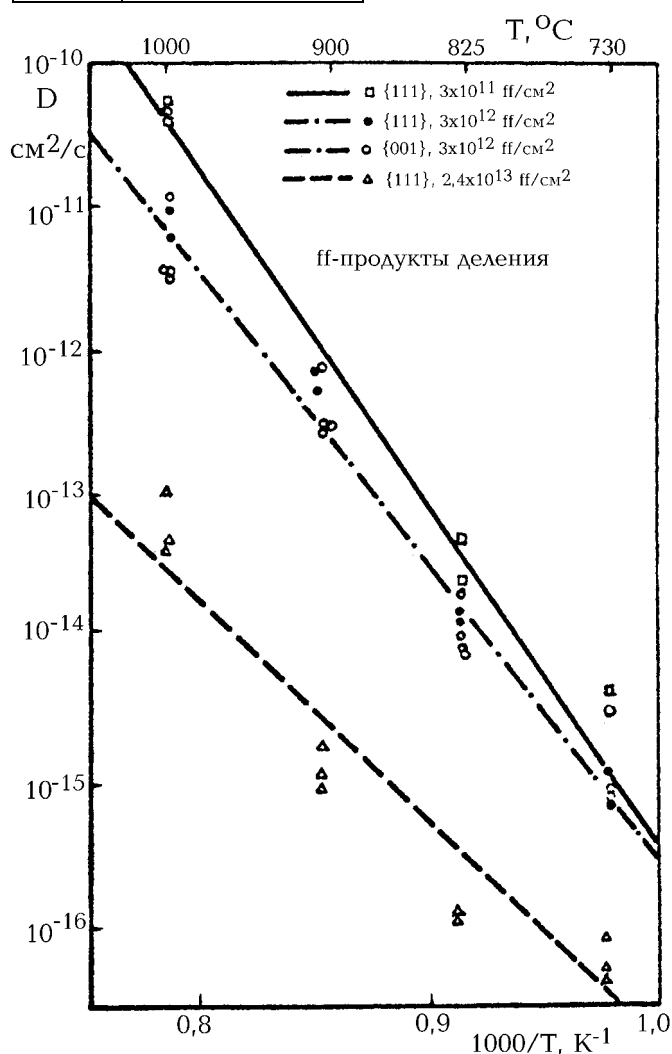
2.2 Галогениды щелочноземельных металлов

Из всех галогенидов щелочноземельных металлов наиболее интенсивно изучалась диффузия тяжелых инертных газов из фторида кальция. Основная причина такого внимания заключается в том, что структура CaF_2 идентична структуре основных компонентов ядерного

топлива: UO_2 или ThO_2 (CaF_2 : постоянная решетки $d = 5,45\text{\AA}$, $\text{ThO}_2 = 5,69\text{\AA}$). Ионные радиусы также сравнимы во всех трех соединениях, см. **табл.11** [52]. Во всех кристаллах дефекты антифренкелевского типа. В то же время работать с CaF_2 гораздо проще, чем с оксидами урана и тория.

Табл.11 Атомные радиусы по Полингу

Ион	Радиус, $\text{\AA}$
U^{4+}	0,97
Ca^{2+}	0,99
O^{2-}	1,40
F^-	1,36
Ar	1,92
Kr	2,01
Xe	2,2



Замечание: в табл. 11 приведены радиусы инертных газов в свободном состоянии, в кристаллической решётке CaF_2 (или UO_2) радиусы инертных газов изменяются: Ar – 1,4; Kr – 1,5; Xe – 1,7 $\text{\AA}$

Рис.66. Влияние кристаллографической ориентации и дозы облучения продуктами деления на температурную зависимость коэффициента диффузии ^{133}Xe в CaF_2 .

Газовыделение из различных граней кристалла происходит с различными скоростями. Из грани $\langle 111 \rangle$ скорость выделения выше, чем из грани $\langle 001 \rangle$ при всех температурах, причем энергии активации диффузии также несколько отличаются: 3,5 эв для $\langle 111 \rangle$ и 3,0 для $\langle 001 \rangle$ **рис.66.** Матцке [53] изучил, диффузию в CaF_2 аргона-41, образующегося при облучении соли в ядерном реакторе. Обнаружено, что аррениусовская зависимость коэффициента диффузии аргона в CaF_2 распадается на два прямолинейных участка (**рис.67**): выше 500° с энергией активации $E_D = 67$ ккал/моль, ниже 500° – 10 ккал/моль.

Сравнение с соответствующими коэффициентами самодиффузии показывает, что Ar диффундирует медленнее, чем F^- , но быстрее, чем Ca^{2+} . На **рис.68** приведены данные Феликса, который вводил газ за счет ядерных реакций при нейтронном облучении,

для диффузии Ar, Kr, Xe во фторидах Ca, Sr, Ba. Важно, что с увеличением радиуса катиона, коэффициент диффузии инертного газа увеличивается. Обращает на себя внимание, что различные способы введения газа приводят к различным типам изломов на аррениусовской зависимости (сравни **рис.67** и **рис.68**).

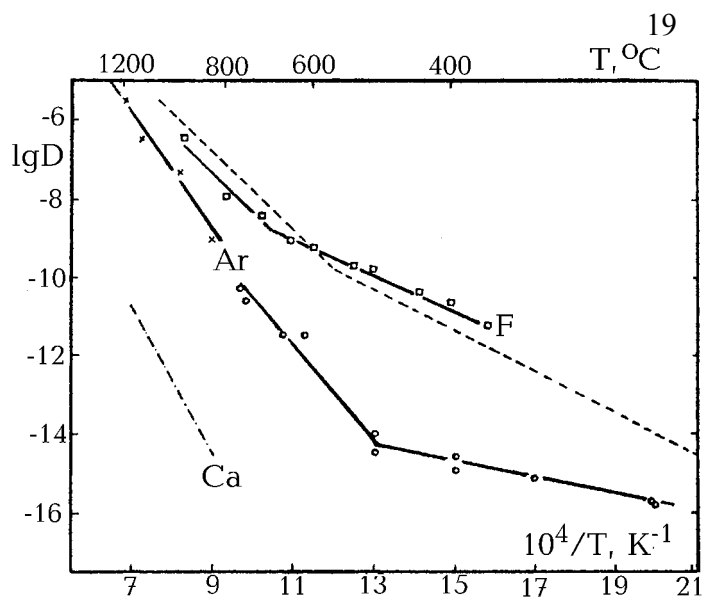


Рис. 67. Температурные зависимости различных диффузионных процессов в CaF_2

В работе [54] показано, что ^{133}Xe , введенный в CaF_2 за счет энергии отдачи, выделяющейся при делении урана (доза $3 \cdot 10^{11}$ продукт деления/см 2) диффундирует согласно классическому механизму диффузии с $E_D = 9,5 \cdot 10^6$ см 2 /с, E_D - 4,42 эв. в 10^4 раз выше D_{Ca} .

В работе [55] обнаружено, что допирование кристаллов CaF_2 ионами Na^+ (0,5 моль%) и Y^{3+} [47, 54] в ряде систем: ThO_2 , NaCl , KBr , CsI и различных галоидах щелочноземельных металлов. Это связано с тем, что в солях

двухвалентных металлов концентрация дивакансий (по которым преимущественно идет диффузия инертных газов) является примесно независимой, т.к. произведение концентраций катионных и анионных вакансий не меняется при введении примесей (концентрация тривакансий зависит от наличия примесей).

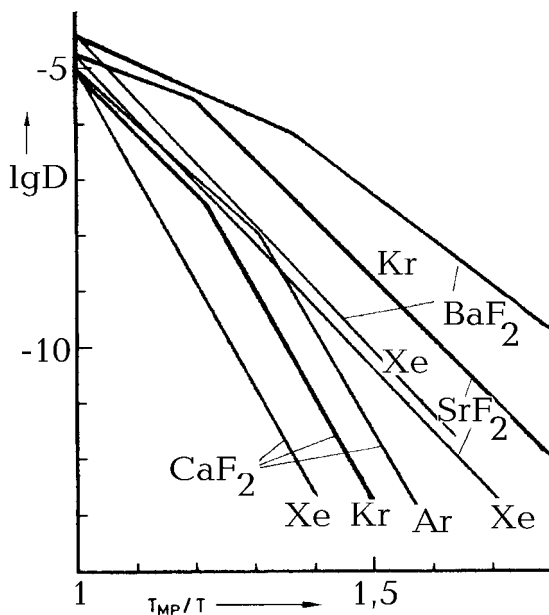
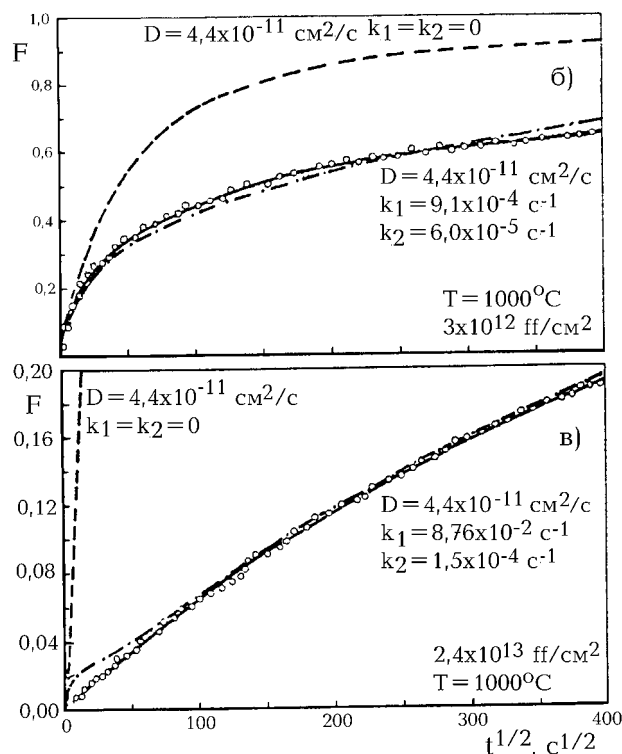


Рис. 68. Температурные зависимости коэффициентов диффузии инертных газов во фторидах щелочноземельных металлов

Перейдем теперь к рассмотрению влияния радиационных дефектов на диффузию инертных газов в CaF_2 . Зависимость коэффициента диффузии аргона от дозы

нейтронами свидетельствует о действии радиационных дефектов как ловушек, удерживающих аргон.

Кластерная модель диффузии предсказывает уменьшение доли подвижных атомов газа с увеличением его общей концентрации в твердом теле, что в свою очередь, приводит к уменьшению коэффициента диффузии газа по мере увеличения концентрации инертного газа. В работе [49] показано, что при высоких дозах облучения (высоких концентрациях Xe : $3 \cdot 10^{12}$ и $2,4 \cdot 10^{13}$ прод.дел/см 2) кинетика газовой выделения из CaF_2 становится неклассической (рис.69) свидетельствуя о влиянии захвата ксенона радиационными дефектами.



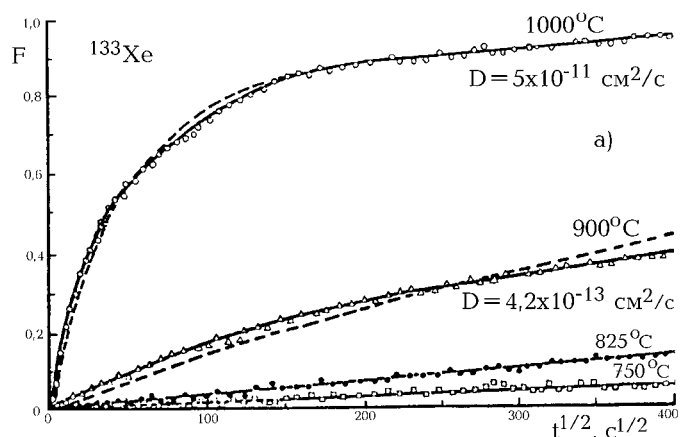
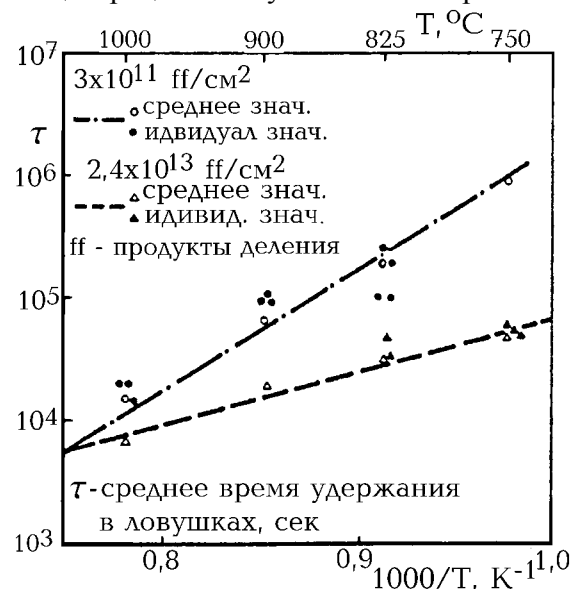


Рис. 69. Кинетика выделения ^{133}Xe из CaF_2 : а) Отсутствие захвата; б) Наличие захвата

Путем анализа формы кинетической кривой в рамках модели обратимого захвата газа в ловушках, рассчитали значения кинетических констант реакции захвата: $k_1 = \frac{D}{L^2} = \frac{3D(T)}{d^2}$ и $k_2 = \frac{1}{\tau_2}$ (табл.12). Так как расстояние диффузионного скачка в идеальной кристаллической решетке известно ($d = 3,86 \cdot 10^{-8}$ см), то можно найти концентрацию ловушек и построить ее



зависимость от температуры и от дозы бомбардировки. По мере роста температуры (рис. 70) концентрация ловушек и среднее время пребывания Ag в ловушке уменьшаются.

Рис. 70. Параметры кинетики захвата ^{133}Xe в CaF_2 : а) диффузионная длина ловушки и концентрация ловушек; б) Среднее время удержания газа в ловушках

Табл.12 Температурная зависимость параметров захвата Xe в CaF_2 $L^2 = L_0^2 \exp(-E_L^2/kT)$ и $\theta_2 = \theta_2^0 \exp(-E_\theta^2/kT)$

Концентрация продуктов деления, см^{-2}	L_0^2 см^2	θ_2^0 сек	E_L^2 эВ	E_θ^2 эВ
$3,0 \cdot 10^{12}$	9,2	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,2	-1,8
$2,4 \cdot 10^{13}$	37	2,4	2,8	-0,89

Рассчитанные концентрации ловушек варьируются от 0,09 ловушки на фрагмент деления при 750° до 510 ловушек при 1000° . Поскольку при движении осколка деления по твердому телу производится 2400 атомных смещений на один фрагмент деления и т.к. концентрация ловушек

существенно выше этого значения, то ловушки представляют собой комплексы дефектов. Концентрация ловушек значительно превышает концентрацию осколков деления. Стабильность кластеров дефектов увеличивается с ростом потока продуктов деления за счет процесса агрегации малых дефектов.

Табл.12 Температурная зависимость параметров захвата Хе в CaF_2 $L^2 = L_0^2 \exp(-E_L^2/kT)$ и $\theta_2 = \theta_2^0 \exp(-E_\theta^2/kT)$

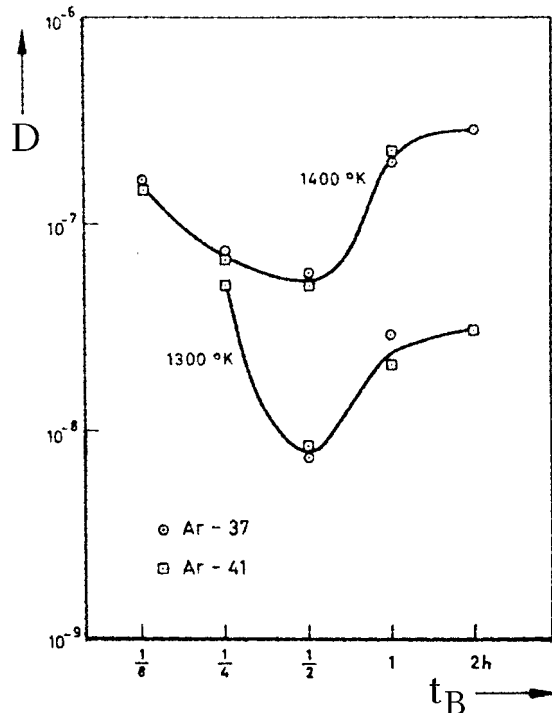
Концентрация продуктов деления, см^{-2}	L_0^2 см^2	θ_2^0 сек	E_L^2 эВ	E_θ^2 эВ
$3,0 \times 10^{12}$	9,2	$1,3 \times 10^{-3}$	2,2	-1,8
$2,4 \times 10^{13}$	37	2,4	2,8	-0,89

Захват в ловушках начинает сильно влиять на подвижность газа при концентрации осколков деления 10^{12} см^{-2} . Основная часть ловушек отжигается при высоких температурах, но даже при 1000° (при этой температуре среднее время пребывания атома газа в ловушке еще очень велико - несколько часов) захват еще эффективно уменьшает коэффициент диффузии газа. Неожиданным эффектом является характер влияния дозы на время удержания. Можно было ожидать, что увеличение дозы приведет к увеличению размера ловушки и к увеличению времени удержания в ней газа. Однако эксперименты дали уменьшение времени удержания газа в ловушке при росте дозы. Как видно из **табл.13**, по мере увеличения концентрации фрагментов деления $D_{0\text{Хе}}$ в CaF_2 увеличивается, а энергия активации диффузии уменьшается.

Табл.13 Параметры температурной зависимости коэффициентов диффузии ксенона в CaF_2

Концентрация фрагментов деления, см^{-2}	D_0 , $\text{см}^2/\text{с}$	E_D , кДж/моль
3×10^{11}	$9,5 \times 10^{-6}$	427
3×10^{12}	$2,3 \times 10^{-3}$	355,8
$2,4 \times 10^{13}$	$7,9 \times 10^{-2}$	297

С полученными в работе [54] результатами согласуются данные работы [56], в которой было изучено выделение ^{133}Xe из UO_2 при температуре 1673K .



В рамках модели обратимого захвата показано, что при увеличении дозы среднее время пребывания газа в ловушке уменьшается, а концентрация ловушек увеличивается (сравнение результатов дано в **табл.14**). Величины L и τ согласуются для Хе в UO_2 и CaF_2 при низких дозах, но довольно существенно различаются при высоких дозах. Облучение сложным образом влияет на диффузию Аг в CaF_2 : по мере увеличения дозы D проходит через минимум (**рис.71**). График $\ln D - 1/T$ зависит как от дозы облучения, так и от типа образца (монокристаллический порошок) (**рис.72**).

Рис. 71. Дозовые зависимости коэффициентов диффузии аргона в CaF_2 при различных температурах

Табл.14 Сравнение параметров ловушек Хе в UO_2 и CaF_2

Образец	Атомная доля газообразных продуктов деления	T/T _{пл}	L, см	τ ₂ , сек
UO ₂	3,5×10 ⁻⁸	0,68	2,5×10 ⁻⁵	11,6×10 ⁵
CaF ₂	6,5×10 ⁻⁸ а)	0,68	3,0×10 ⁻⁵	2,0×10 ⁵
UO ₂	6,1×10 ⁻⁷	0,68	2,8×10 ⁻⁵	11,6×10 ⁵
CaF ₂	5,2×10 ⁻⁷ б)	0,68	0,14×10 ⁻⁵	3,2×10 ⁴

а) 3×10¹² продукт деления/см²

б) 3×10¹³ продукт деления/см²

Аргон, криптон и ксенон обладают различной подвижностью в CaF₂ (**рис.73**) [35]: подвижность газа уменьшается с увеличением атомного радиуса. Малая подвижность Аг и Кг в низкотемпературной области интерпретируется как захват газа дефектами решетки. Для Хе захват имеет место во всем интервале температур. Таким образом, по мере увеличения радиуса инертного газа, эффективность захвата возрастает.

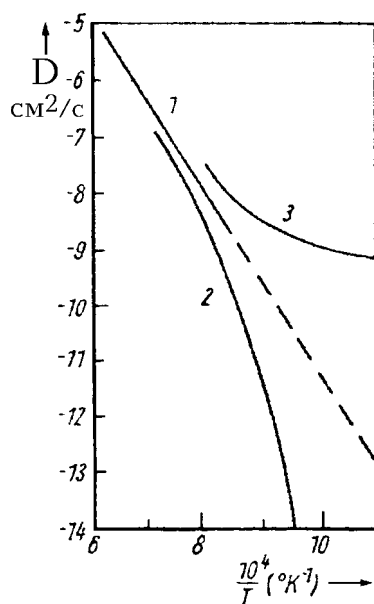


Рис. 72. Схема температурных зависимостей коэффициента диффузии аргона в CaF₂. 1 -низкая доза облучения монокристалла, 2- высокая доза облучения монокристалла, 3-низкая доза облучения порошка.

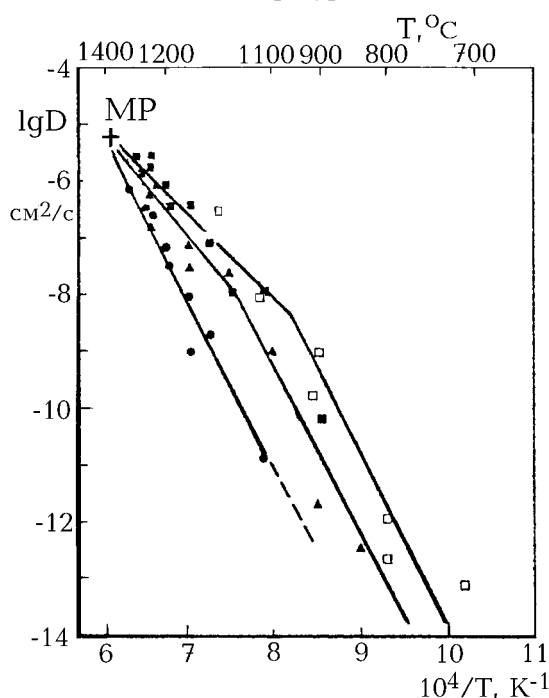


Рис. 73. Температурные зависимости коэффициентов диффузии Аг, Кг и Хе в CaF₂

3. Неорганические стекла и кварц

3.1 Газопроницаемость стекол

Уже первые эксперименты показали, что проницаемость газа через неорганическое стекло быстро падает с повышением атомного веса диффузанта: у неона константа проницаемости на два порядка, а у аргона - на семь порядков меньше, чем у гелия. Поток гелия через мягкое стекло примерно в 100 раз меньше потока через стекло типа Пирекс. Гелий быстро диффундирует через кварц при 1200° тогда как поток аргона в этих условиях практически отсутствует.

Для описания температурной зависимости коэффициента диффузии легкого инертного газа через стекло предложено три типа уравнений:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

$$D = D_0 T^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

$$D = D_0 T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

Эти выражения основываются на моделях Гласстона-Лайдлера-Эйринга (ГЛЗ) и Зенера (3) [57]. Обе модели базируются на теории абсолютных скоростей реакций, причем процесс миграции рассматривается как движение атома газа через потенциальный барьер из одного местоположения с низкой потенциальной энергией в другое. При случайном направлении диффузионного скачка имеем:

$$D = \gamma \langle \lambda^2 \rangle \Gamma \quad (6)$$

где γ - множитель, зависящий от геометрии кристаллической решетки (точнее - от любых ограничений на направление диффузионного скачка. Например, $\gamma = 1/6$ для неограниченного движения в трех направлениях), $\langle \lambda^2 \rangle$ - среднее квадратичное расстояние между смежными потенциальными ямами, Γ - средняя частота скачков (т.е. среднее число скачков, совершаемых атомом газа в единицу времени):

$$\Gamma = \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT}\right) \quad (7)$$

где k - константа Больцмана, h - постоянная Планка, ΔF^* - свободная энергии активации:

$$\exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT}\right) = \frac{f_B^*}{f_A} \quad (8)$$

где f_A - функция состояния диффундирующего атома в местоположении А (см. **рис.74**), f_B^* - функция состояния активированного атома в местоположении В (на гребне потенциального барьера). Функция, учитывающая перенос атома газа по направлению $A \rightarrow B \rightarrow C$, также входит в f_B^* .

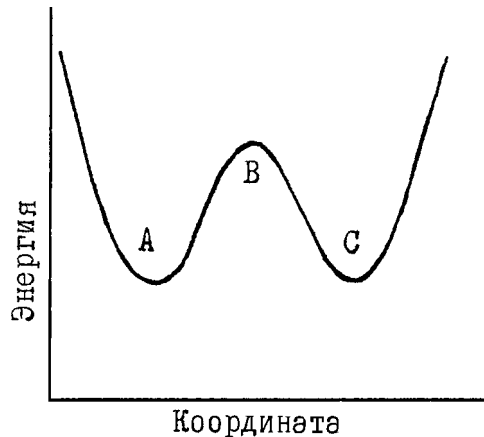


Рис. 74. Профиль потенциальной энергии в стекле согласно диффузионной модели Зенера. Представлены два низкоэнергетических местоположения А и С и разделяющий их потенциальный барьер В.

Модель Зенера учитывает важное обстоятельство - различие в степенях свободы для движения атома газа в состояниях А и В. Свободная энергия записывается в виде:

$$\exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT}\right) = \frac{f_B^*}{f_A^*} \quad (9)$$

где $f_A^* = f_A / f_q$, f_q - вероятность движения по направлению

$A \rightarrow B \rightarrow C$ для атома газа, находящегося в местоположении А. Тогда

$$\Gamma = \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{1}{f_q}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT}\right) \quad (10)$$

Для линейного осциллятора частоты ν :

$$\frac{1}{f_q} = \frac{\nu h}{kT} + \frac{1}{4!} \left(\frac{\nu h}{kT}\right)^3 + \dots \quad (11)$$

где $\Gamma = \nu \left[1 + \left(\frac{1}{24}\right) \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \dots \right] \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right)$. Поскольку обычно $\frac{\nu h}{kT} < 1$, то теория Зенера

предсказывает независимость предэкспоненциального множителя от температуры (Ур.3). По

модели ГЛЭ предэкспоненциальный множитель диффузии линейно возрастает с ростом температуры (Ур. 5).

Какой именно тип зависимости $D(T)$ будет описывать экспериментальные данные в первую очередь зависит от типа связи атома диффузанта с решеткой твердого тела. Так, при диффузии углерода в α - железе металлический тип связи определяет поведение примесного атома в низкоэнергетическом местоположении А как гармонического осциллятора, что в свою очередь приводит к независимости предэкспоненциального множителя от температуры.

При диффузии инертного газа в диэлектрической среде (как это имеет место, например, при диффузии аргона в кварцевом стекле) возникновение линейного осциллятора маловероятно. Атом диффузанта в междоузлии следует рассматривать как атом в «коробке», обладающий только трансляционными степенями свободы. Тогда f_q - функция, учитывающая одномерность перемещения атома в "коробке" длиной a (a - междоузельное расстояние). Тогда

$$f_q = \left(\frac{a}{h}\right) \sqrt{2\pi M k T} \quad (12)$$

и $\Gamma = \sqrt{\frac{kT}{2\pi M a^2}} \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right)$, где M - масса атома газа.

Полученное уравнение объясняет экспериментально обнаруженный факт слабой зависимости предэкспоненциального множителя от температуры для случая диффузии гелия в кварцевом стекле.

Пример 3. В работе [59] изучена кинетика проницаемости He, Ne, Ar, Kr и D₂ через тонкие ($4 \cdot 10^{-4}$ см) слои переплавленной окиси кремния (кварцевого стекла). Проницаемость изучали в интервале температур 25-500°, диффузию - интервале 650-900°. Обработку результатов проводили по всем трем уравнениям (3 - 5). Примеры рассчитанных параметров приведены в **табл. 15 и 16**. Хотя формальный статистический анализ и не позволил однозначно выбрать тип уравнения, описывающего температурную зависимость D , все же по ряду признаков наилучшие результаты получены при использовании Ур. т.е. подтверждена справедливость использования теории абсолютных скоростей реакций для описания диффузии.

Табл. 15 Предэкспоненциальные множители и энергии активации диффузии и проницаемости газов в плёнках кварцевого стекла при предположении $D = D_0 \exp(-E_D/RT)$ и $P = P_0 \exp(-E_P/RT)$

Газ	$D_0 \cdot 10^{-4}$ см ² /с	E_D , ккал/моль	$P_0, 10^{-7} \frac{\text{см}^3(\text{н.у.})}{\text{см. с. атм}}$	E_P , ккал/моль
He	5,5	6040	27	5220
D ₂	1,5	9260	10,6	8320
²⁰ Ne	0,51	9550	3,7	9130
Ar	1,21	28670	0,6	25200
Kr			10	44000

Из параметра D_0 можно рассчитать энтропию диффузии. Действительно, $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$, тогда

$$D_0 = \gamma <\lambda^2> \sqrt{\frac{k}{2\pi M a^2}} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (13)$$

Можно считать, что в кварцевом стекле $\gamma = 1/6$, $<\lambda^2> = a^2 \approx 36 \cdot 10^{-16}$ сек. В этом случае: $\Delta S = R \ln(27500 D_0 M^{1/2})$. По данным **табл.12** для D_0 имеем $\Delta S_{\text{He}} = -0,70$ э.е., $\Delta S_{\text{D}_2} = -2,74$ э.е. $\Delta S_{\text{Ne}} = -3,24$ э.е., $\Delta S_{\text{Ar}} = 1,83$ э.е.

Табл. 16 Предэкспоненциальные множители и энергии активации диффузии и проницаемости газов в плёнках кварцевого стекла при предположении $D = D_0 T \exp(-E_D/RT)$ и $P = P_0 T \exp(-E_P/RT)$

Газ	D_0 (10^{-8} см ² /с)	E_D кал/моль	$P_0, 10^{-10} \frac{\text{см}^3(\text{н.у.})}{\text{см. с. атм}}$	E_P ккал/моль
He	29,7	4830	20,6	4295

D ₂	14,8	8540	7,9	7380
²⁰ Ne	4,7	8760	2,6	8150
Ar	4,3	26640	0,2	23200
Kr			3,6	41800

Согласно теории Зенера ΔS пропорционально отрицательному температурному коэффициенту модуля упругости (β) материала, в котором происходит диффузия, что справедливо при отсутствии химической связи диффундирующего атома с решеткой. Так как в кварцевом стекле β положительно, то ΔS - отрицательно для всех изученных в работе [59] газов.

В стеклах энергия активации диффузии зависит от диаметра диффундирующего атома. Действительно, энергию активации диффузии можно рассматривать как энергию напряжений, генерируемых в матрице стекла, при расширении полости радиуса r_0 до размеров, достаточных для поглощения диффундирующего атома радиуса r . По Френкелю, энергию, которую необходимо затратить для упругого расширения сферической полости от радиуса r_0 до r :

$$E = 8\pi G r_0 (r - r_0)^2 \quad (14)$$

где G - модуль сдвига (для кварцевого стекла $G = 3 \cdot 10^{11}$ дин/см²).

Отметим, что в стеклах r_0 следует трактовать не столько как радиус полости, сколько как ширину входного отверстия в полость. Серьезные трудности возникают и при интерпретации понятия радиуса атома диффузанта, находящегося в твердом теле. Тем не менее, Ур.14 показывает, что в стеклах следует ожидать квадратичной зависимости энергии активации диффузии от радиуса атома диффузанта.

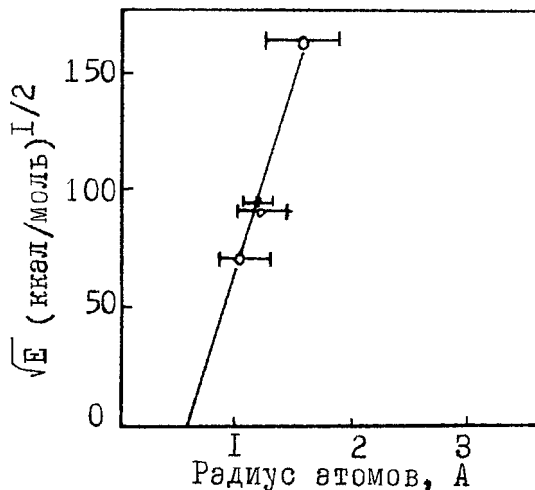


Рис.75. График зависимости энергии активации диффузии ($E^{1/2}$) от радиуса диффундирующего газа.

Пример 4. График зависимости $E^{1/2}$ от диаметра атома газа $d_{\text{газ}}$ приведен на **рис.75**. Видно, что несмотря на наличие существенных экспериментальных ошибок, можно говорить о линейной зависимости $E^{1/2}$ от $d_{\text{газ}}$ для диффузии различных газов в кварцевом стекле. Отметим, что экстраполяция графика к значению $E = 0$ дало нереальное значение радиуса ненапряжённого дефекта $\approx 0,6 \cdot 10^{-8}$ см.

Коротко остановимся на некоторых других факторах, влияющих на газопроницаемость стекол. В работе [60] измерены коэффициенты проницаемости

различных газов, включая гелий, неон, водород, через различные силикатные стекла: от глазурных силикатных до свинцово-боратных стекол. Обнаружено, что коэффициент газопроницаемости увеличивается с ростом содержания оксидов, формирующих сетку стекла (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) тогда как модифицирующие оксиды (CaO , Na_2O) влияют в противоположную сторону. На газопроницаемость стекла также существенное влияние оказывает изменение плотности упаковки стекла и величина координационного числа для образующего стекло оксида (B_2O_3 , GeO_2).

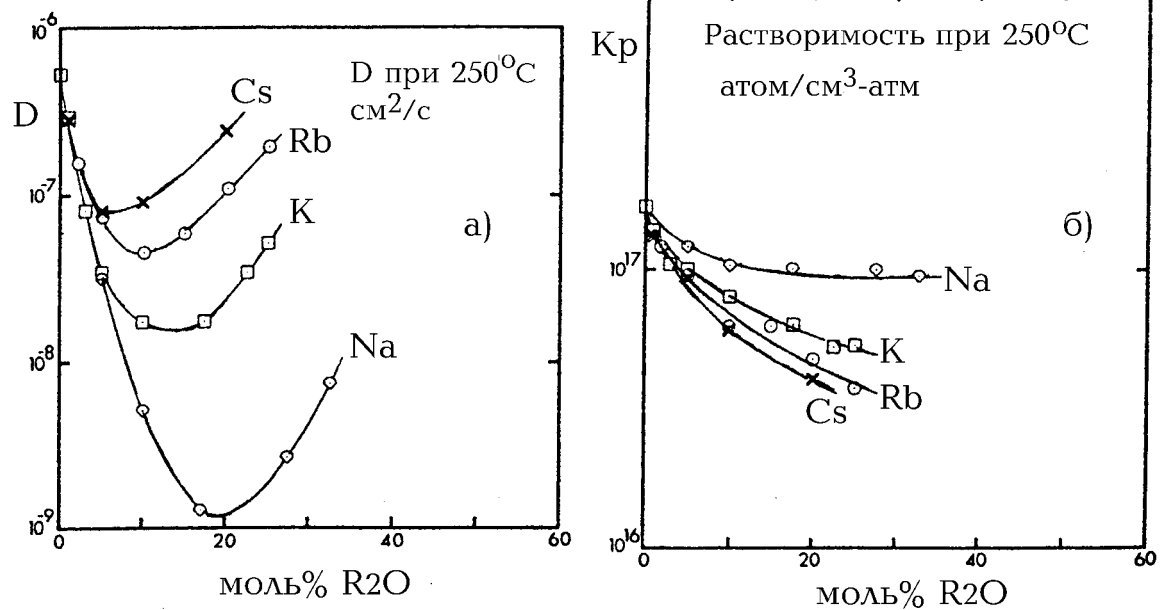


Рис. 76. Влияние концентрации щелочных оксидов на параметры переноса гелия в щелочных германиевых стёклах ($T = 250^\circ$). а) Коэффициент диффузии; б) Константа растворимости.

Пример 5. В работе [61] измерена газопроницаемость, диффузия и растворимость He, в Na-, K-, Rb- и Cs - германиевых стёклах, а также в Na-, K - германиевых стёклах. Для всех изученных систем на графиках константа проницаемости – свойство и коэффициент диффузии – свойство наблюдается минимум (см. **рис.76 а, б**). Эти минимумы сдвигаются к большему содержанию щелочного оксида и становятся более чётко выраженными в ряду: Cs, Rb, K, Na-K, Na. Графики зависимости энергии активации проницаемости гелия от содержания в стёклах щелочных оксидов имеют чётко выраженные максимумы (**рис.77**). Графики зависимости константы растворимости от концентрации щелочных оксидов не имеют минимумов: константа растворимости He в стекле монотонно уменьшается с увеличением содержания щелочного оксида (**рис. 76в**).

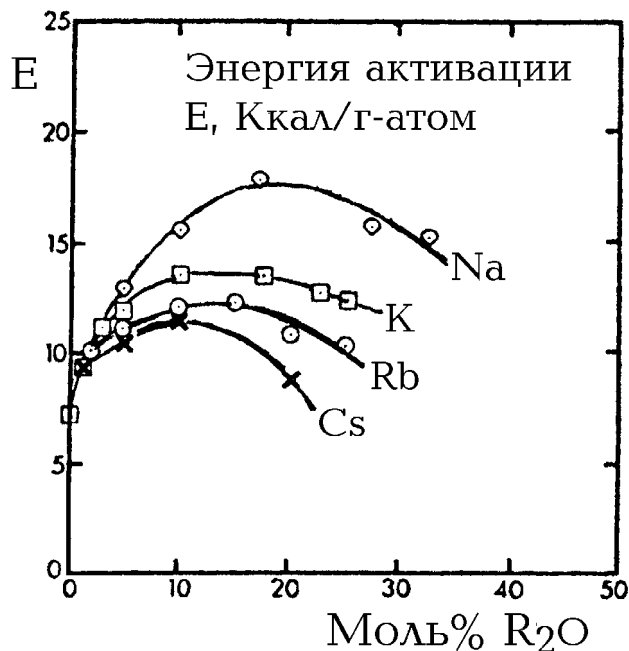


Рис. 77. Влияние концентрации щелочных оксидов на энергию активации проницаемости гелия через щелочные германиевые стёкла.

Результаты свидетельствуют о высокой чувствительности процесса миграции гелия к структуре стекла. Известно, что многие свойства щелочных германиевых стёкол проявляют максимумы или минимумы на графиках состав-свойство в районе концентраций 15 мол% R₂O (см., например, **рис.76а** для плотности и **рис.76б** для молекулярного объёма германиевых стёкол). Плотности калиевых стёкол меньше натриевых, что свидетельствует о большем свободном объёме калийных стёкол по сравнению с натриевыми. Как видно из **табл.17**, уменьшение свободного объёма приводит к уменьшению как

константы проницаемости, так и коэффициента диффузии гелия через стекло.

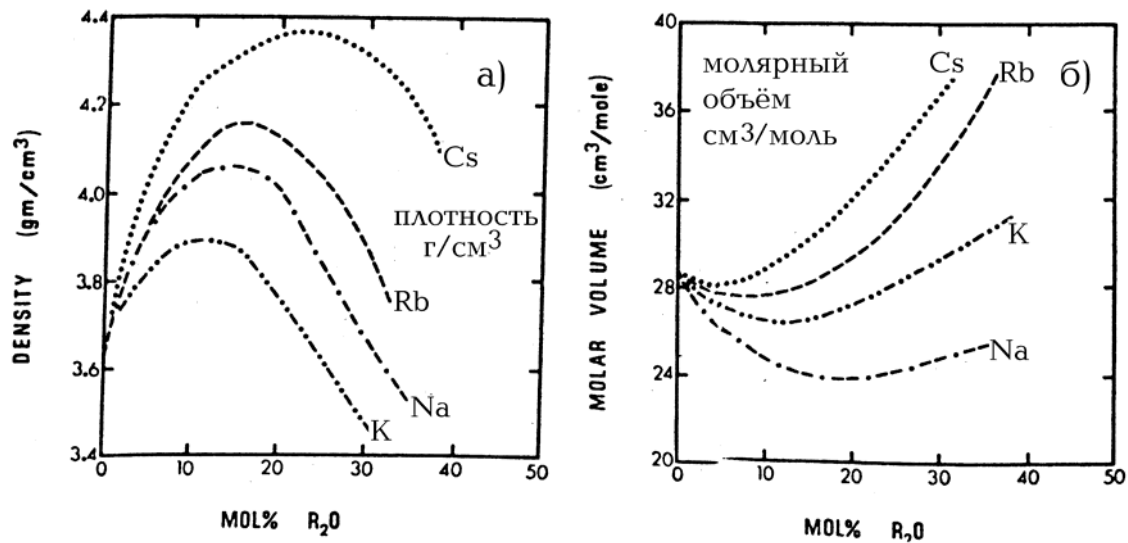


Рис. 78. Влияние концентрации оксида на плотность (а) и молярный объём (б) щелочных германиевых стёкол.

Табл. 17 Концентрации щелочных оксидов, при которых достигаются минимумы в свойствах щелочных германиевых стёклах

Свойство	Концентрация R_2O , (моль%)			
	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Молярный объём	20	12	8	4
Константа проницаемости	19	14	9	8
Коэффициент диффузии	19	13	9	6

3.2 Адсорбция газа стёклами

Исторически первой была работа Зицмана и Руппа [62], которые изучили захват тяжёлого инертного газа кварцем при его выдерживании в атмосфере радиоактивного криптона при различных температурах. При 200° наблюдалось небольшое повышение радиоактивности

образцов, связанное с разупорядочением решётки и рекристаллизацией микроскопических трещин. После 900° обнаружено резкое возрастание количества захваченного кварцем газа (**рис.79**).

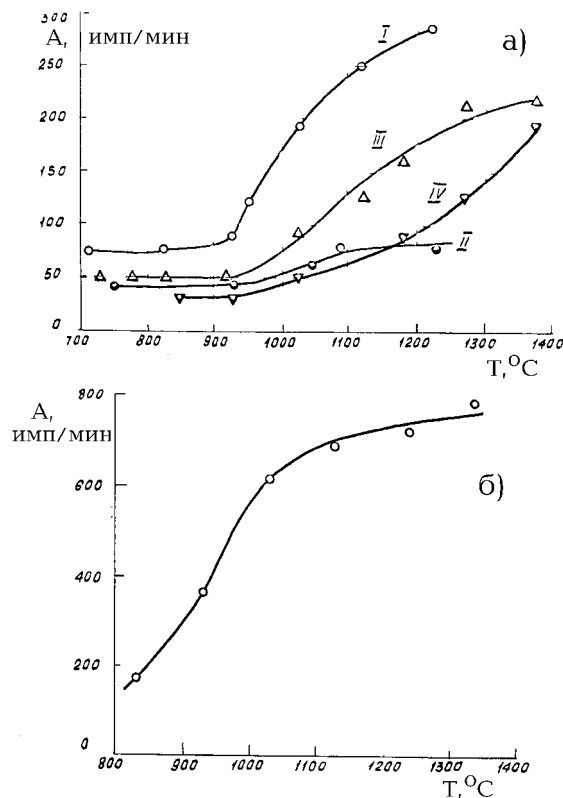


Рис. 79. Захват радиоактивного криптона в кристаллическом кварце (а) и кварцевом стекле (б). I- зёрна мутного кварца; II- зёрна прозрачного кварцевого стекла; III, IV- кварцевый порошок различной дисперсности

Наблюдаемый эффект по мнению авторов работы [62] связан с наличием в кварце фазового перехода, проявляющегося в помутнении образца и увеличении его плотности от $\rho=2,690$ (кварц) до $2,33 \text{ г/см}^3$ (кристоалит). Возможны две причины захвата криптона во время фазового перехода. Превращение кварца в кристоалит сопровождается увеличением объёма на 15%. Тем самым первоначальная решётка

«взрывается», возникают многочисленные кристаллы, которые путём спекания или рекристаллизации захватывают криптон. Второй причиной может являться освобождение при превращении связей между отдельными тетраэдрами SiO_4 , обеспечивающее возможность осуществления перехода от гексагональной к кубической симметрии. В результате образуется разрыхлённая переходная фаза, которая была определена при превращении кварца в кристобалит рентгенографическим методом. В ходе фазового превращения криптон диффундирует в эти рыхлые структуры, и после рекристаллизации кварца плотно закрепляется. Однако захват криптона опережает изменение плотности, поскольку превращение начинается не в любых местах кварцевой решётки, а в разупорядоченных кристаллографических частях, таких, как границы зёрен, дислокации и т.п. предполагают, что во время превращения приповерхностные слои доступны для диффузии, а в глубокие слои кристалла криптон проникнуть не успевает. Поэтому данные диффузионного эксперимента свидетельствуют о начальной стадии превращения, тогда как дилатометрические данные говорят о суммарной плотности кристалла. Так как построение кристаллической поверхности заканчивается намного раньше превращения всего кристаллического образца, то при увеличении температуры опыта увеличение радиоактивности образца заканчивается всегда раньше, чем изменение плотности. Аналогичные эксперименты с кварцевым стеклом также обнаружили захват криптона в том же интервале температур.