

Глава 11. ДИФФУЗИОННО-СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Содержание

- 1. ДЕФЕКТОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**
 - 1.1 Параметры взаимодействия зонд-дефект
 - 1.2 Тип, концентрация, размеры и емкость дефектов.
 - 1.3 Энергетические характеристики дефектов. Спектры энергетических состояний
 - 1.4 Пространственное расположение, форма и дефектность неоднородностей структуры.
 - 1.4.1 Томография на подвижных зондах.
 - 1.4.2 Диффузионная диагностика на стабильных зондах.
 - 1.4.3 Локальная дефектоскопия.
 - 1.5 Подвижность дефектов.
- 2. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ.**
 - 2.1 Фазовые переходы и другие структурные изменения.
 - 2.2 Изменение стехиометрии.
 - 2.3 Кристаллизация, аморфизация, плавление.
 - 2.4 Структурные превращения при механических воздействиях на материал.
 - 2.4.1 Структурные превращения при механической обработке металлов.
 - 2.4.2 Диффузия в ходе деформации металлов.
- 3. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ.**
 - 3.1 Реакции термического разложения.
 - 3.2 Реакции твердофазного синтеза и фазовые равновесия.
 - 3.3 Реакции газ-твердое тело
 - 3.4 Реакция жидкость-твердое тело.
- 4. СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ПОЛИМЕРАХ.**
 - 4.1 Фазовые и изофазовые переходы, релаксационные процессы.
 - 4.1.1 Стеклование.
 - 4.1.2 Кристаллизация и плавление.
 - 4.1.3 Переход кристалл – кристалл.
 - 4.2 Термодеструкция полимеров.
 - 4.3 Продукты радиационно-термической модификации полимеров.
 - 4.4 Твердофазная полимеризация
- 5 ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНОСТИ И ПРОЦЕССОВ ЕЕ ИЗМЕНЕНИЙ.**
 - 5.1 Площадь поверхности.
 - 5.2 Параметры пор.
 - 5.3 Изменение поверхности при внешних воздействиях.

В настоящее время диффузионно-структурный анализ наиболее эффективно применяется для целей материаловедения, главным образом для изучения структуры твердых тел и твердофазных процессов. В данной главе мы приведем конкретные примеры использования диффузионных газовых зондов для дефектоскопии твердых тел, для изучения структурных изменений, происходящих при термических, химических, радиационных и механических воздействиях на образец, а также для целей измерения удельной поверхности порошков и ее изменений в ходе спекания или растрескивания. Начнем с анализа особенностей использования статических вариантов ДСА для диагностики структур, не изменяющихся в ходе диффузионного эксперимента, а затем перейдем к

динамическим вариантам, специально предназначенным для исследования быстропротекающих твердофазных процессов.

1. Дефектоскопия твердых тел

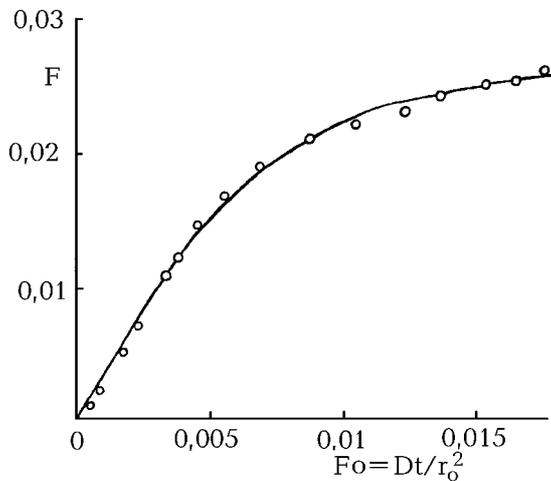
Как известно, реальное твердое тело содержит целый спектр дефектов различной природы, размеров и устойчивости. Различают точечные дефекты (равновесные и неравновесные), двумерные (дислокации) и трехмерные (границы зерен, микротрещины и др.). В данной главе под дефектом будем понимать любое нарушение однородной структуры объекта, оказывающее влияние на процесс диффузии. Не смотря на то, что диффузия газа чувствительна ко всем типам дефектов, для идентификации конкретного вида неоднородности структуры следует подобрать оптимальную методику диффузионно-структурного анализа. Так, макродефекты в планарных материалах удобно исследовать методом автордиографии, сквозные дефекты пленок и фольг - методом проницаемости, а точечные дефекты (особенно в порошкообразных образцах) - методом термостимулированного газовыделения. Если экспериментатора интересует неоднородность поверхности материала, то используется адсорбция инертного газа на поверхности, если же необходимо получить информацию о структуре тонких приповерхностных слоев и изучить происходящие в них процессы, то газовый зонд вводят на глубину нескольких постоянных решетки, а для исследования объемных дефектов применяется гомогенное мечение материала. Часто приходится прибегать и целенаправленному подбору инертного газа или использовать несколько зондов.

1.1 Параметры взаимодействия зонд-дефект

Основной способ определения параметров взаимодействия газов с неоднородностями структуры твердого тела основан на анализе формы кинетических кривых диффузии или концентрационных профилей. При этом в рамках модели диффузии с обратимым захватом зонда в ловушках необходимо определить значения таких параметров, как константа растворимости, коэффициент диффузии, константы скоростей захвата и выхода зонда из ловушек, а также параметры их температурных зависимостей (см. гл. VIII). В случае диффузии по матрице, включающей взаимопроникающие сети неоднородностей структуры, определяют спектры локальных констант растворимости и диффузии, содержание различных фаз и константы скоростей обмена между ними атомами зонда, а также параметры их температурных (а иногда и концентрационных) зависимостей. Если дефект имеет определенные размеры и форму, то необходимо найти соответствующие параметры формы,

Приведем некоторые примеры простых способов оценки параметров взаимодействия зонд - дефект.

Пример 1 Херст /1/ провел обработку результатов экспериментов по изучению процессов выделения радиоактивного ксенона из образца переплавленного оксида урана, UO_2 . Ксенон образовывался при делении ядер урана в ходе их облучения нейтронами. Облучение вели до конечной концентрации ксенона $2,3 \cdot 10^{14}$ атом/см³. Образец представлял собой порошок (радиус зерен $30,7 \cdot 10^{-4}$ см, концентрация пор $2 \cdot 10^{13}$ пор/см³, средний радиус пор 300А. В ходе диффузионного эксперимента измеряли зависимость от времени количества выделившегося ксенона в ходе изотермического отжига при температуре 1400°С (длительность эксперимента - трое суток). Экспериментальные данные (точки)



представлены на **рис.1** в виде зависимости доли газовыделения от параметра $F_0 = Dt/r_0^2$, где D - коэффициент диффузии, r_0 - радиус зерна.

Рис.1 Зависимость количества ксенона, выделившегося из порошка переплавленного оксида урана, от времени диффузионного отжига (выраженного как параметр Фурье $F_0 = Dt/r_0^2$) при температуре $T = 1400^\circ\text{C}$. \circ - экспериментальные данные, — расчёт по модели диффузии с обратимым захватом газа в ловушках. Значения подгоночных

параметров: $\beta = 40$, $\gamma = 100$.

Обработку результатов проводили методом МНК в рамках модели диффузии с обратимым захватом зонда в ловушках (предполагали, что до начала нагрева атомы зонда находились в диффузионных путях, а ловушки были пустыми, т.е. принимали $C_{10} = 1$). Подгоночными параметрами служили: $\beta = r_0/\pi L_x$, где L_x - диффузионная длина ловушки и $\gamma = r_0/(\pi^2 D)$, из которых затем рассчитывали значения k_1 , k_2 и K . Коэффициент диффузии не являлся подгоночным параметром: для определения безразмерного параметра $F_0 = Dt/r_0^2$ использовали значение $D/r_0^2 = 9 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$, $D = 8,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{c}$. Наилучшее соответствие теории и эксперимента получено при значении параметров $\beta = 40$ и $\gamma = 100$. Отсюда диффузионная длина ловушки $L_x = r_0/(\pi\beta) = 0,25 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, константа скорости захвата $k_1 = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, константа скорости выхода атомов ксенона из ловушек $k_2 = 9 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ (т.е. среднее время пребывания атома ксенона в ловушке оксида урана при температуре 1400°C составляет 13 дней). Константа равновесия реакции захвата $K_x = 15,1$.

Пример 2. Херст определил также параметры захвата диффундирующего ксенона в спеченном образце UO_2 (плотность $9,93 \text{ г/см}^3$). Диффузионные эксперименты проводили при двух температурах: 1300 и 1400°C . Рассчитанные параметры приведены в **табл.1**.

Табл.1 Параметры диффузии и захвата ксенона в оксиде урана.

Параметры	Температура эксперимента	
	1300°C	1400°C
D/r_0^2	$6 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$
β	35	7,4
γ	20	1
k_1	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
k_2	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$
K	60,5	23,3

Таким образом, показано, что в спеченном UO_2 процессы захвата ксенона ловушками играют значительно большую роль, чем в переплавленном оксиде урана.

Другой способ расчета параметров взаимодействия зондов с дефектами основан на обработке концентрационных профилей, полученных после диффузионного отжига образца

Пример 3. В работе /2/ ^{85}Kr внедряли в поверхность платинового образца методом ионной бомбардировки (энергия ионов 9 кэВ). Исходные концентрационные профили (рис. 2) описываются экспоненциальной зависимостью с некоторыми отклонениями, связанными, возможно, с захватом криптона в газовых пузырьках. По мере роста температуры диффузионного отжига наблюдается некоторое проникновение газа вглубь образца. Из полученных данных удалось определить отношение $L_x/R=2,6\pm 0,4$, где R пробег ионов в металле ($R=36$ атомных слоев). Отсюда диффузионная длина ловушки $L_x=100$ атомных слоев, а атомная доля ловушек 0,02.

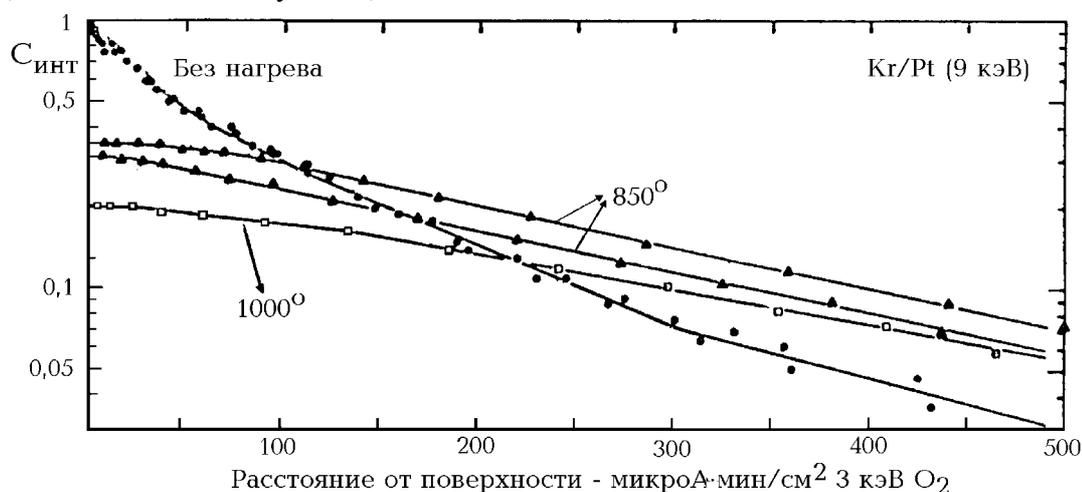


Рис.2. Интегральный концентрационный профиль криптона в платине. Энергия Kr -ионов 9 кэВ, доза 30 микроА.мин/см². Кривая, обозначенная «ненагретый» построена по данным трёх отдельных экспериментов и в предположении, что $R_m=36$ атомным слоям. Ступенчатый нагрев (изохронный отжиг) проводили по 5 мин на каждой температурной ступени с шагом 100°, в интервале температур, где доминируют газовые пузырьки. Глубина дана в терминах количества 3 кэВ O_2 , использованного для распыления поверхности мишени, исходя из примерного соответствия 2,3 микроА.мин/см²=1 атомный слой.

Широко распространенный способ расчета параметров взаимодействия зонда с дефектами основан на сопоставлении различных типов диффузионных экспериментов, проведенных на одном образце. Так, сопоставляя результаты опытов по измерению стационарного потока в методе газопроницаемости и данных по измерению равновесной сорбции, можно рассчитать плотность дефектов, и параметры взаимодействия газ - дефект.

Раздельно определить значения k_1 и k_2 можно в экспериментах по сорбции – десорбции газа в образцах различной толщины. Действительно, при больших временах десорбции количество инертного газа в образце уменьшается по закону $\approx \exp(-\alpha_n t)$, где при малых толщинах $\alpha_n \approx k_2$ диффузия лимитируется скоростью выделения газа из ловушек, а при больших толщинах образца: $\alpha_n = D\omega^2 / ((1-K_x))$ где для пластины $\omega = \pi/N$. Поэтому при малых толщинах и больших временах дегазации

тангенс угла наклона зависимости $\ln F$ от t даст k_2^* , откуда $k_1 = K/k_2^*$ и $k_1 = k_1^*/N_2$, $N_1 \cong N$ рассчитываются из мольного объема исследуемого вещества (например, для октаэдрических местоположений в железе с ГЦК-решеткой $N = 2,6 \cdot 10^{23}$ мест/см³). Важное значение имеет способ обработки, основанный на использовании реперных "идеальных" твердых тел, в которых захватом инертного газа. в ловушках можно пренебречь (сверхчистые, хорошо отожженные материалы, желательны монокристаллы). Сравнивая диффузионные результаты, полученные на реальных твердых телах с таковыми для "идеального" вещества удается рассчитать все необходимые параметры дефектов. Если удобного реперного вещества подобрать не удастся, то используют один и тот же образец, сравнивая результаты измерений десорбции, проведенных при низких температурах, с аналогичными величинами, полученными экстраполяцией высокотемпературных данных на низкие температуры. Данному способу определения параметров захвата существенно мешает наличие фазовых переходов и других твердофазных процессов в материале образца.

Пример 4. В работе Купряжкина /3/ проведена оценка параметров захвата в системе аргон-щелочной и щелочноземельный галоид. Для определения значений параметров k_1 и k_2 использовали следующие соотношения:

$$k_1 = 4\pi R_a C_d D_i \quad (1a)$$

$$k_2 = z v_d \exp(\Delta S/k) \exp(-\Delta E_d/kT) \quad (1б)$$

где C_d - концентрация дефектов (ловушек), D_i - коэффициент диффузии газа по междоузлиям (ненарушенная диффузия), z - координационное число, ΔS - энтропия, ΔE_d - глубина ловушки, R_a - радиус захвата (рис. 3).

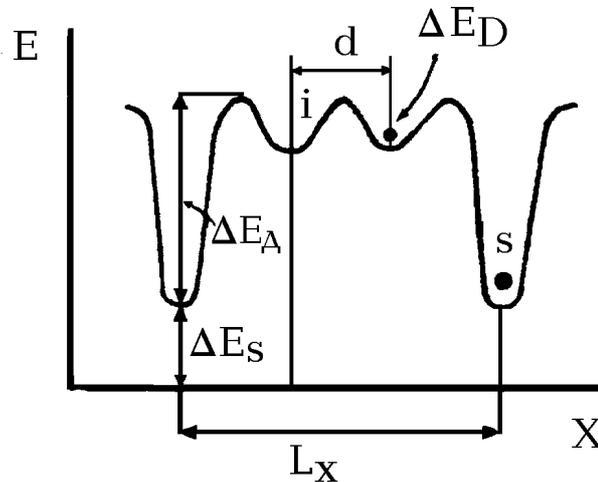


Рис.3 Энергетическая диаграмма для диффузии газа в дефектном твердом теле i - диффундирующий атом зонда; s - атом зонда в ловушке.

Частоту колебаний для случая "ловушки" вакансионных размеров рассчитывали по соотношению:

$$v_d = (\Delta E_d / 2d^2 M)^{1/2} \quad (2)$$

где d - длина диффузионного прыжка в бездефектной решетке.

Константу k_1 можно оценить иначе:

$$k_1 = 3D_i/dL_x$$

где L_x - длина диффузионного пробега по бездефектной области, M - масса диффундирующего атома. Оба определения идентичны и при правильной оценке R_a и L_x дают близкие значения. Величину предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии оценивали согласно теории Зинера, энтропийный сомножитель определяется по известным температурным зависимостям модуля

упругости рассматриваемых кристаллов. В первом приближении можно считать концентрацию ловушек вакансионного типа независимой от температуры. В системах Ag –CaF₂, KCl и KBr принимали за объемную долю ловушек величину $\cong 10^{-4}$, а за концентрацию газовых включений $C_d = 10^{-9}$. Энергию взаимодействия газ - ловушка (глубину ловушки) определяли по соотношению $\Delta E_d = \Delta E_D - \Delta E_i - \Delta E_s$, где ΔE_D - эффективная энергия активации диффузии, ΔE_i - энергия активации диффузии зонда по междоузлиям, ΔE_s - энергия активации растворения зонда в ловушке. Напомним, что введение эффективного коэффициента диффузии с помощью одного кинетического коэффициента возможно только при условии: $k_1 \geq k_2 \gg \pi^2 D_i / r_0$ т. е. при условии, что времена захвата и выхода из ловушки будут значительно меньше времени выхода диффундирующих атомов из бездефектного кристалла.

Табл.2. Оценка параметров k_1 и k_2 процесса диффузии аргона в кристаллах CaF₂, KBr, KCl.

Веще- ство	ΔE_D , эВ	ΔE_s , эВ	Т, К	D_i , см ² /с	k_1 , с ⁻¹		k_2 , с ⁻¹		D_{eff} , с ⁻¹	
					1	2	1	2	1	2
CaF ₂	2,22	2,6 (1) 5,8 (2)	700	$5,7 \times 10^{-18}$	$5,9 \times 10^{-12}$	$7,8 \times 10^{-16}$	$7,2 \times 10^{-13}$	$2,0 \times 10^{-51}$	$6,2 \times 10^{-21}$	$1,5 \times 10^{-42}$
			900	$2,0 \times 10^{-13}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-9}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-34}$	$1,2 \times 10^{-18}$	$1,0 \times 10^{-32}$
			1100	$3,7 \times 10^{-11}$	$5,1 \times 10^{-2}$	$6,9 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-24}$	$3,2 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-29}$
			1300	$1,4 \times 10^{-9}$	9,3	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^2$	$3,3 \times 10^{-19}$	$1,3 \times 10^{-9}$	$3,6 \times 10^{-25}$
KBr	0,22	1,2 (1) 1,6 (2)	500	$5,2 \times 10^{-7}$	$8,9 \times 10^5$	$8,2 \times 10^1$	$5,2 \times 10^1$	$6,3 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-11}$	$3,8 \times 10^{-11}$
			600	$1,2 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^6$	$1,2 \times 10^2$	$5,4 \times 10^3$	3,6	$3,0 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^{-8}$
			700	$2,2 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^6$	$3,5 \times 10^2$	$1,5 \times 10^5$	$3,5 \times 10^2$	$8,4 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-6}$
			800	$3,5 \times 10^{-6}$	$6,1 \times 10^6$	$5,6 \times 10^2$	$1,8 \times 10^6$	$1,1 \times 10^4$	$8,0 \times 10^{-7}$	$3,3 \times 10^{-6}$
			900	$5,0 \times 10^{-6}$	$8,6 \times 10^6$	$7,9 \times 10^3$	$1,2 \times 10^7$	$1,5 \times 10^5$	$2,9 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$
KCl	0,20	1,6	500	$1,9 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^4$	$3,6 \times 10^2$	$1,7 \times 10^2$	$2,3 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-10}$	$1,1 \times 10^{-11}$
			600	$4,0 \times 10^{-6}$	$7,7 \times 10^4$	$7,8 \times 10^2$	$1,4 \times 10^4$	$8,9 \times 10^{-1}$	$6,2 \times 10^{-7}$	$4,6 \times 10^{-9}$
			700	$7,0 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^5$	$1,4 \times 10^3$	$3,5 \times 10^5$	$6,9 \times 10^1$	$5,1 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-7}$
			800	$1,1 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^5$	$2,0 \times 10^3$	$3,6 \times 10^6$	$1,9 \times 10^3$	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-6}$
			900	$1,5 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^5$	$2,8 \times 10^3$	$2,4 \times 10^7$	$2,4 \times 10^4$	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$

Примечание. 1 – для случая ловушек типа вакансий ($C_s = 10^{-1}$), 2 – для случая ловушек типа газовых пузырьков ($C_s = 10^{-6}$, $r_s = 10 \text{ \AA}$).

Результаты расчетов (см. табл. 2) показывают, что условие локального равновесия при толщине образца $H=1$ см выполняется для всех изученных в работе /3/ систем и температур. Сами значения рассчитанных констант захвата и выхода аргона из ловушки меняются в широком интервале значений. Если в качестве "ловушки" выступает газовое включение, то значение констант выхода газа значительно меньше, чем из вакансий примесного типа, что обусловлено большей энергией связи газ - примесь.

Пример 5. В работе Феликса /4/ даны способы оценки k_1 и k_2 в предположении, что или $\Theta = C_{10}/N \cong 1$ или $\Theta_{20} = C_{20}/N \cong 1$ ($\Theta_{10} + \Theta_{20} = 1$). Методики расчета проиллюстрированы на примере обработки результатов экспериментов по изучению кинетики выделения Хе из CsBr и CsI, а также по выделению Ag из монокристаллов KCl. Показано, что при условии Dt/r_0^2 , на кинетической кривой зависимости доли газовой выделенности от времени, $F(t)$ можно выделить три участка /5/:

- 1) $k_1 t < 1$; $k_2 t < 1$

$$F(t) = \frac{2s}{v} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left[\Theta_{10} + \Theta_{20}^{2/3} k_2 t \right] \quad (4)$$

где s, v - поверхность и объем образца

2) $k_1 t > 1; k_2 t < 1$

$$F(t) = \frac{s}{v} \sqrt{\frac{D}{k_1 + k_2}} \left[\Theta_{10} \left(1 + \frac{1}{2} k_2 t \right) + \Theta_{20} k_2 t \right] \quad (5)$$

3) $k_2 t > 1$

$$F^2(t) = \frac{4}{\pi} \left(\frac{s}{v} \right)^2 D_{\text{эфф}} (t - t_1), \quad (6)$$

$$\text{где } t_1 = \frac{1}{k_2} \left(\Theta_{21} - \frac{K_x}{2(1 - K_x)} \right) \text{ и } D_{\text{эфф}} = D / (1 + K_x) \quad (7)$$

Применим эти уравнения для обработки кривой выделения ксенона из CsBr и CsI (В этом случае в начальный момент практически весь газ находится в диффузионных путях и лишь по мере развития диффузии начинает попадать в дефекты, из которых выделяется только при больших временах). Графики зависимости $F - t$ и $F^2 - t$ для температуры дегазации 322°C (доза облучения нейтронами образца в ходе генерации ксенона $3.09 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) приведены на **рис. 4**. Время точки пересечения прямолинейных участков графиков $F(t)$ (область 2) и $F^2(t)$ (область 3), t^* , позволяет оценить константу скорости захвата атомов газа дефектом: $k_1 = 1/t^* = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

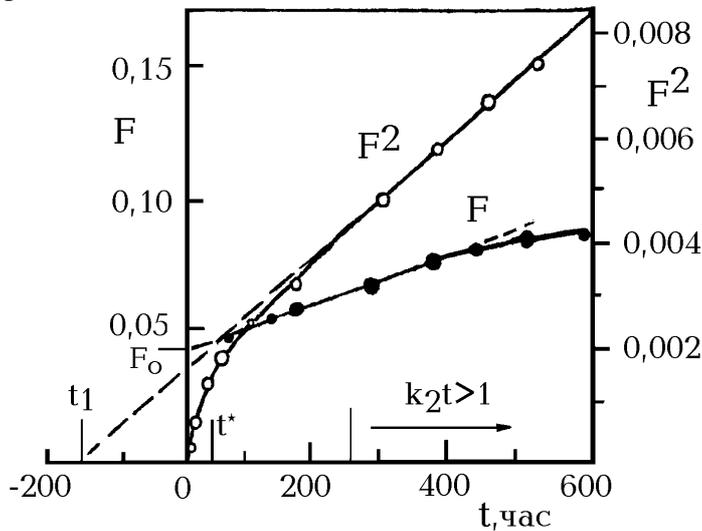


Рис.4 Кинетика выделения ксенона из CsBr (Температура отжига $T=322^\circ\text{C}$).

Продолжение прямолинейного участка графика $F^2(t)$ (область 3) в стороны малых времен дает точку пересечения с осью абсцисс, t_1 , откуда: $k_2 = -1/2t_1 = 8,7 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Тогда константа равновесия реакции захвата $K_x = 10,3$. По

любой точке на графике зависимости $F^2(t)$ в области 3 найдем значение эффективного коэффициента диффузии, $D_{\text{эфф}} = 4,75 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$. Поскольку продолжение прямолинейного участка графика $F(t)$ до значения $t=0$ отсекает на

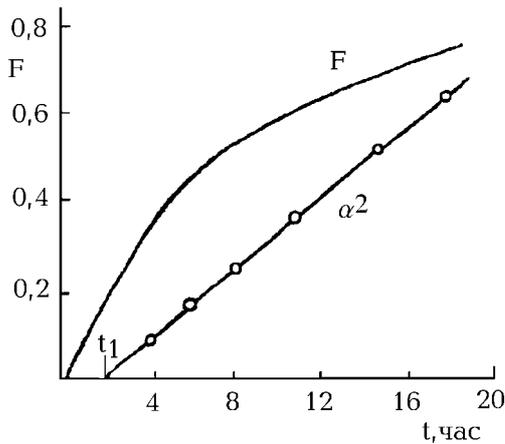
оси ординат величину $F_0 = 0,041$, то по выражению: $F_0 = \frac{\Theta_{10} S}{v} \sqrt{\frac{D_{\text{эфф}}}{k_2}}$ найдем

начальную заселенность диффузионных путей $\Theta_{10} = 0,9$ и ловушек $\Theta_{20} = 0,1$. Тогда по любой точке кривой $F(t)$, измеренной в области 1 найдем коэффициент

ненарушенной диффузии $D=6,3 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Для уточнения значения k_{2m} , можно воспользоваться выражением: $k_{2m}=4tg^2\alpha/(s/v)^2D_{эфф}$, где α - угол наклона прямолинейного участка графика $F(t)$, тогда $k_{2m}=1,3 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹.

Рассматриваемую здесь методику можно рекомендовать для практического использования, поскольку она дает приближенные оценки, необходимые для применения нелинейного МНК, с помощью которого проводятся окончательные расчеты параметров захвата и их ошибок.

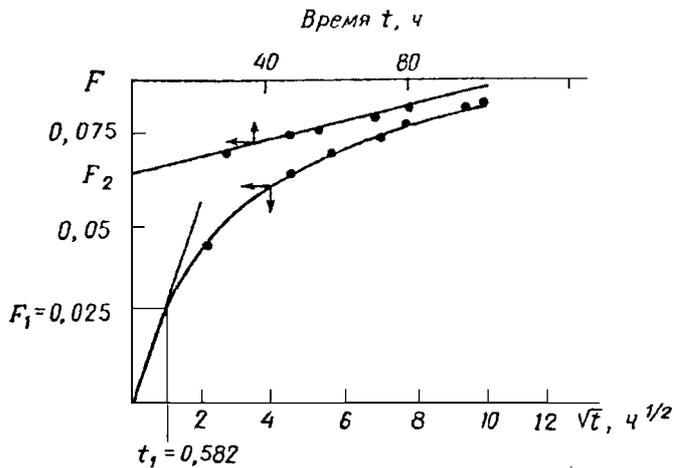
Другой предельный случай $\Theta_{20} \cong 1$ - все атомы инертного газа до начала диффузионного отжига сконденсированы на ловушках - наблюдается в системе



KCl/Ag. Экспериментальные данные (температура 383°C, доза $3,09 \cdot 10^{17}$ см⁻²) приведены на рис. 5 в виде графиков $F(t)$ и $\alpha^2(t)$, где $\alpha^2=D_{эфф}(t-t_1)/r_0^2$, ($t>t_1$). Из времени запаздывания t_1 на графике $\alpha^2(t)$ найдем: $k_2 \cong 1/2t_1$. Оценки дают: $F=0,0001$, $\Theta_{12} \leq 0,0005$, $k_2=3,95 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹.

Рис.5 Кинетика выделения аргона из KCl.

зависимости доли газовыделения от времени при температуре 1553K приведена на рис. 6. Видно, что в координатах $F - t$ пять последних точек хорошо укладываются на одну прямую, продолжение которой пересекает ось ординат в точке $F_2=0,066$.



Тангенс угла наклона этой прямой $tg\alpha=0,0161/72 = 0,224 \cdot 10^{-3}$ ч⁻¹. Поскольку никакого запаздывания газовой выделения не наблюдается, то можно считать $\Theta_{21}=0$.

Рис.6. Кинетика выделения ксенона из ThO₂ при 1553°C.

Тогда

$$F(t) = \left(\frac{s}{v}\right) D(k_1 + k_2)(1 + 0,5k_2 t) = F_2(1 + 0,5tg(\alpha)t)$$

или $0,5F_2k_2=tg\alpha$ и $k_2=2tg\alpha/F_2$, т.

е. $k_2=2 \cdot 0,224 \cdot 10^{-3}/0,066 = 6,8 \cdot 10^{-3}$ ч⁻¹. Коэффициент диффузии найдем по первой экспериментальной точке при времени $t_1=0,583$, в которой доля газовой выделения $F_1=0,025(r_0/\sqrt{\pi})\sqrt{Dt}$. Тогда $D=7,9 \cdot 10^{-4}$ см²/ч. Пользуясь значением

$F_2 = \left(\frac{s}{v}\right) \sqrt{\frac{D}{k_1 + k_2}}$ найдем $k_1 + k_2 = 0,192 \text{ ч}^{-1}$ и $k_1 = 0,185 \text{ ч}^{-1}$. Константа равновесия

реакции захвата $K = k_1/k_2 = 26,5$, т.е. диффузия ксенона в оксиде тория сопровождается сильным захватом в дефектах.

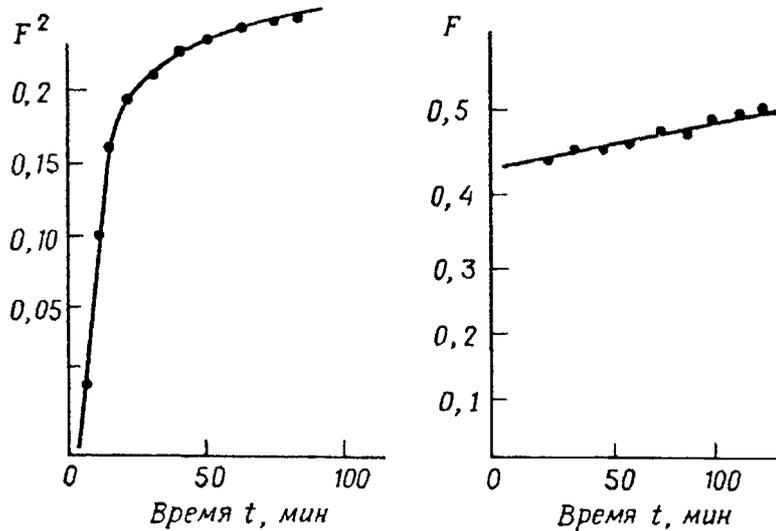


Рис.7.
Кинетика выделения аргона из таблеток KF ($r=h=0,25$) при 750°C .

Пример 7. В работе /7/ изучено выделение аргона из таблеток KF. Типичная кривая приведена на рис.7. По-видимому можно считать что

начальный крутой подъем скорости газовой выделению соответствует диффузии газа по границам зерен, из которых была изготовлена таблетка. Коэффициент граничной диффузии достаточно большой, причем кристаллы действуют как ловушки, препятствующие быстрой диффузии атомов газа вдоль трещин и границ зерен. Как видно из рис. 7 восемь последних точек хорошо укладываются на прямую, построенную в координатах $F(t)$. Тангенс угла наклона этой прямой $\text{tg}\alpha = 49 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, отрезок, отсекаемый на оси ординат при $t=0$ равен $F_2 = 0,432$, $\Theta_2 = 0$ (справедливость последнего допущения следует из наличия прямолинейного участка на графике $F^2(t)$ при малых временах). Тогда $k_2 = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. При малых временах тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах $F^2(t)$, равен $0,0426 \text{ мин}^{-1}$, что дает значение $\left(\frac{s^2}{v^2}\right)D = 0,0425/4 = 0,0106$. В то же время из

выражения для F_2 следует $\left(\frac{s^2}{v^2}\right)D = 0,432(k_1 + k_2)$. Отсюда $k_1 + k_2 = 0,179 \text{ мин}^{-1}$,

$k_1 = 0,1776 \text{ мин}^{-1}$, $D = 2,17 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $K = 77$. Далее, воспользовавшись выражением $k_1 = D/L_x^2$, где $L_x^2 = 1/3 d_1 d_2$, найдем $d_1 d_2 = 3 \cdot 2,17 \cdot 10^{-6} \cdot 60/0,179 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$. Раздельно определить d_1 и d_2 не удалось.

1.2 Тип, концентрация, размеры и емкость дефектов.

Тип дефектов. Определение природы дефектов, ответственных за захват диффундирующих атомов газа, т.е. отнесение их к макро или микро дефектам, границам зерен, диссоциациям, вакансиям (природным катионным или анионным или созданным радиацией), кластерам вакансий, газовым пузырькам и т.п., обычно проводится путем сопоставления данных диффузионного эксперимента с

результатами диагностики образца, проведенной различными физическими и ядерно-физическими методами: рентгено-структурного анализа, металлографии, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, электропроводности, радиотермолюминисценции и т.п. Другой способ основан на сопоставлении результатов измерения коэффициентов самодиффузии ионов, составляющих кристаллическую решетку, например катионов и анионов в ионной решетке, с данными по диффузии газов в том же материале. Важную информацию о типе дефектов, лимитирующем диффузию газового зонда, можно получить из анализа температурной зависимости концентрации дефектов, рассчитываемой из данных диффузионно - структурного анализа: концентрация макродефектов обычно не изменяется с температурой, радиационные дефекты обычно отжигаются, а вакансии - генерируются при увеличении температуры диффузионного эксперимента.

Концентрация дефектов. В примере 3 мы привели один из способов оценки объемной доли ловушек. Другой способ расчета концентрации дефектов основан на использовании выражения $N_2 = N_1/n_D$, где N_1 концентрация местоположений, ответственных за диффузию, n_D количество диффузионных скачков атома газа до его попадания в ловушку, определяемого из параметра:

$$D_{эфф}/k_2 = D/k_1 = n_D d^2/3 = \Delta \bar{X}^2 \quad (8)$$

где \bar{X} - средний квадрат смещения атома газа до его попадания в ловушку, d - величина скачка диффундирующего атома.

Пример 8 (продолжение п.5). Как показано в работе /4/, в системе KCl/Ar, $D_{эфф}/k_2 \approx 10^{-4} \text{ см}^2$, тогда $n_D = 10^{12}$. Т.к. $N_1 \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$, то, предполагая наличие только точечных дефектов, концентрация дефектов: $N_2 = N_1/n_D = 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

Отметим, что в данной работе была продемонстрирована независимость концентрации дефектов, N_2 , от дозы облучения и температуры тогда как параметр k_2 по мере роста доз уменьшается. Это доказывает, что облучение нейтронами не изменяет число дефектов в KCl, но существенным образом модифицирует их природу (или структуру).

Размеры и емкость дефектов. Простейший способ оценки геометрических размеров ловушек основан на использовании константы скорости захвата атома газа дефектом, k_1 . Поскольку $d_1, d_2 = 3D/k_1$, где величина скачка атома зонда по идеальной решетке $d_1 = \sqrt{D}/\nu$, ν - дебаевская частота, то величина скачка из «идеальной» ямы в «дефектную» равна $d_2 = 3D/k_1 d_1$ и эффективный объем дефекта $V_D = \frac{4}{3} \pi r_D^3$ где радиус дефекта $r_D = d_2 - (d_1/2)$. Именно этим способом Херст показал, что на диффузию Хе в UO_2 основное влияние оказывает захват дефектами вакансионных размеров.

В некоторых случаях диффузионные данные позволяют надежнее определить размер дефектов, чем с помощью каких либо иных методов. Например, методами электронной микроскопии трудно изучать возникновение и ранние стадии роста кластеров вакансий - зародышей будущих газовых пузырьков - из за их чрезвычайно малых размеров. Наименьшие пузырьки, доступные электронной микроскопии, имеют диаметр 15 – 30 Å и уже содержат $10^2 - 10^3$ атомов газа в одном пузырьке. В то же время, метод термостимулированного газовыделения

позволяет определить концентрацию дефектов, содержащих от 1 до 100 атомов инертного газа.

Известно, что при введении в твердое тело атомов тяжелого инертного газа, для его размещения в кристаллической решетке требуется объединение нескольких вакансий (создание кластера дефектов). Наоборот, при использовании легкого атома инертного газа (гелия), отдельный дефект способен вместить несколько атомов инертного газа (создание кластеров атомов диффузанта). Это обстоятельство открывает широкие возможности для использования гелия в качестве зонда микропустот. Рассмотрим применение метода термостимулированного газовыделения с использованием в качестве зонда гелия, для исследования начальной стадии зарождения газовых пузырьков.

В работе /8/ показано, что из экспериментов по изучению кинетики выделения гелия, предварительно введенного в образец методом ионной бомбардировки, можно рассчитать следующие параметры:

1) Концентрации ловушек, т.е. число ловушек, приходящееся на $\text{см}^2 C_{\text{л}}$.

2) Параметр $i\bar{R}_m\xi$, где i - вероятность вхождения He^+ -ионов (эффективность захвата зонда материалом), \bar{R}_m - средний пробег ионов, ξ - радиус захвата идеального сферического стока ($\xi \geq r_{\text{л}}$) с той же скоростью захвата, что и реальная ловушка, оккупированная i -атомами гелия.

Обычно полагают, что ξ не зависит от i (I - число атомов гелия в ловушке, т.е. $\xi_i = \xi_0$). Тогда доля ловушек, оккупированная i атомами гелия:

$$n_i = \frac{V^i}{i!} e^{-V}$$

где

$$V = 4\pi\tau\bar{R}_m\xi_0n^+, n^+ - \text{доза ионной бомбардировки.}$$

Число ловушек, оккупированных i - атомами гелия ($n_i C_{\text{л}}$) можно рассчитать из заселенности пика, p_i (см^{-2}), т.е. из площади под отдельным пиком на ТДС-спектре. Для одного конкретного типа ловушки, энергия связи газ-дефект увеличивается с увеличением i и $(n_i \xi_{\text{л}}) = p_i / i$, т.к. i - атомов гелия выделяется из каждой ловушки в ходе десорбции. Если энергия связи E_i уменьшается по мере роста i , как это имеет место в случае функционирования в качестве ловушек решеточных вакансий, то $(n_i C_{\text{л}}) = p_i - p_{i+1}$. При известной дозе бомбардировки из одного спектра десорбции можно определить значения V и $C_{\text{л}}$. Важно подчеркнуть, что для расчета $C_{\text{л}}$ необходимо наличие в спектре по крайней мере двух линий, что позволяет найти значения $(n_i C_{\text{л}})$ для двух значений i . (Способ принципиально не применим для одномодального термодесорбционного спектра). Тогда, используя p_1 и p_2 имеем:

$$V = \frac{2(n_2 C_{\text{л}})}{(n_1 C_{\text{л}})} \quad (10)$$

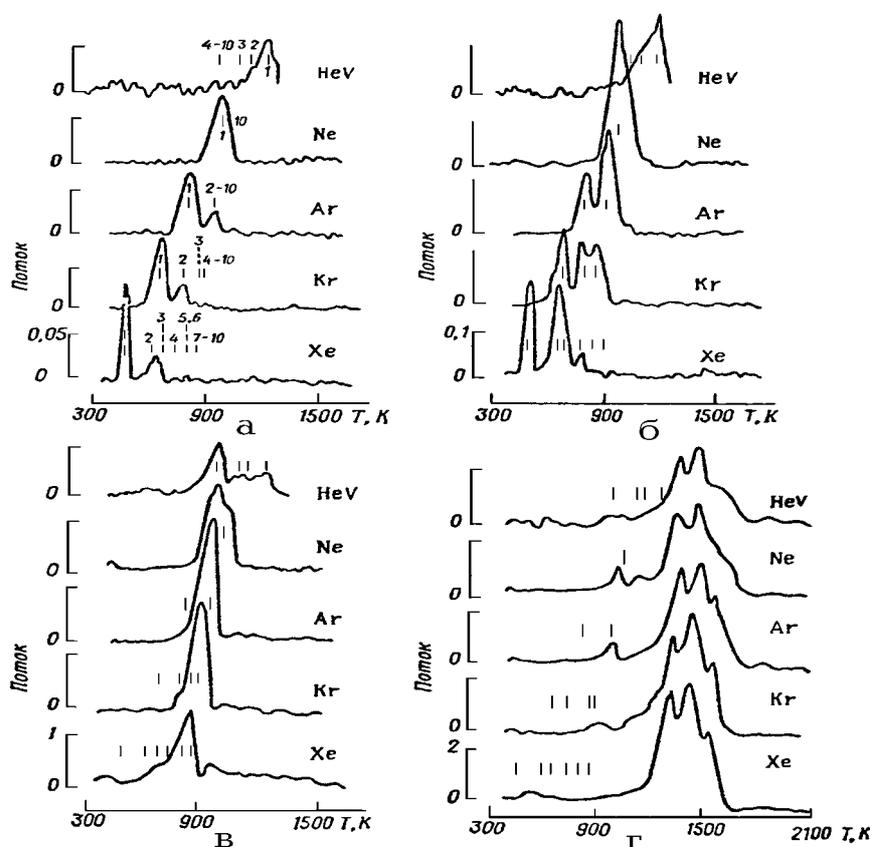
$$\tau\bar{R}_m\xi_0 = \frac{1}{2\pi n} + \frac{(n_2 C_{\text{л}})}{(n_1 C_{\text{л}})} \quad (11)$$

$$\text{и } C_{\text{л}} = \frac{(n_1 C_{\text{л}})^2}{2(n_2 C_{\text{л}})} \exp\left[\frac{2(n_2 C_{\text{л}})}{(n_1 C_{\text{л}})}\right] \quad (12)$$

где правые стороны полученных выражений содержат только измеримые в эксперименте величины.

Для уточнения значений параметров снимают термодесорбционные спектры при увеличивающейся дозе бомбардировки n^+ . Независимость параметров S_L и $\tau \bar{R}_m \xi_0$ от n^+ и i свидетельствует о хорошем согласии теории и эксперимента.

Пример 9. В работе /9/ методом термодесорбционной спектроскопии, с использованием в качестве зонда гелия, изучено образование дефектов в вольфраме под действием ионной бомбардировки. Дефекты в монокристалле вольфрама создавали высокоэнергетической ионной имплантацией благородных газов: He (дефекты, создаваемые высокоэнергетическими ионами гелия обозначим HeV), Ne, Ar, Kr и Xe с последующим отжигом образца при 2150К. Толщина слоя, содержащего ловушки, составляла 250 \AA . Концентрация ловушек $S_L = (2,6 \pm 7,2) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ или в пересчете на атомные доли $(1,5 \pm 4,0) \cdot 10^{-7}$. В качестве диффузионного зонда использовали гелий, который внедряли с энергией 250 эв. (при столь низкой энергии бомбардировки зонд не может сместить атомы вольфрама и, следовательно, создать дополнительные дефекты), Пучок He падал на $\langle 100 \rangle$ поверхность монокристалла вольфрама. Средний пробег ионов гелия $\bar{R}_m = 60 \text{ \AA}$, эффективность захвата $\iota = (0,4 \pm 4)\%$, доза ионной бомбардировки варьировалась от $3 \cdot 10^{11}$ до $1,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. В ходе экспериментов по ТДС масс-спектрометрическим



методом измеряли зависимость потока гелия из образца от температуры (скорость линейного нагревания 40 К/с). На рис. 8 приведены спектры ТДС гелия из вольфрама, нормированные путем деления экспериментально измеренного потока гелия на число ловушек, приходящихся на 1 см^2 .

Рис.8.

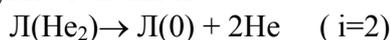
Термодесорбционные спектры

гелия из вольфрама, содержащего дефекты, созданные предварительным облучением

ионами различных инертных газов (вертикальной линией отмечена температура пика и его заселённость)

	Доза He	Средняя заселённость одной ловушки (число захваченных атомов He)
а	1×10^{11}	0,17
б	4×10^{12}	0,77
в	6×10^{15}	5,6
г	2×10^{13}	21,5
д	$1,2 \times 10^{14}$	62

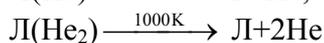
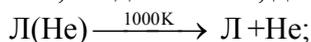
Рис. 8а демонстрирует ТД-спектр для дозы $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, при которой среднее число захваченных атомов He, приходящихся на одну ловушку $\bar{i}=0,17$, т.е. большинство ловушек еще не занято. Для ловушек, созданных бомбардировкой ионами Ar, Kr и Xe, наибольший пик соответствует выделению He из ловушек, содержащих один атом зонда $\text{Л(He)} \rightarrow \text{Л(0)} + \text{Л} (i=1)$, где Л означает ловушку. Вторым пиком (по амплитуде он составляет 20% от первого и на 150К сдвинут в область высоких температур) соответствует выделению обоих атомов He из ловушек, оккупированных двумя атомами He.



В спектре ТДС для ловушки типа HeV также имеется второй пик, но он уже на 80К сдвинут в сторону низких температур. Десорбцию можно описать следующими реакциями, ответственными за эти пики:



Ловушки, созданные Ne, дают один пик десорбции, но он отвечает за две реакции:



Как следует из **рис. 8** температура основного пика выделения зонда зависит от размера атома инертного газа, создающего ловушку.

Анализ спектров термодесорбции, полученных для различных концентраций гелия (**рис.8**) позволяет сделать следующие выводы:

1. Захват гелия при комнатной температуре происходит во всех типах ловушек, созданных бомбардировкой ионами He, Ar, Kr и Xe. Кластеры вакансий имеют примерно одинаковый размер ($\sim 2,8 \text{ \AA}$), соответствующий радиусу захвата первого атома He.
2. Энергия связи первого атома He с ловушкой сильно зависит от тира ловушки, постепенно уменьшаясь от энергии 3,1 эВ для дефекта HeV, содержащего один атом гелия, до 1,2 эВ для Xe-ловушки.
3. По мере увеличения количества введенного гелия, начинается многократное заселение ловушек зондом, причем энергия связи He с ловушкой по мере роста числа атомов i в ловушке увеличивается для ловушек, созданных Xe, Kr и Ar, но остается постоянной для ловушек, созданных Ne и падает в случае одиночных вакансий и ловушек типа HeV (**рис. 9**).
4. При $7 \leq i \leq 10$ все ловушки показывают вырожденное состояние (энергия связи и, следовательно, температура пика на ТДС-кривой не зависит от i). Энергия связи

зонд-дефект меняется от 2,2 эВ для Хе до 8,5 эВ для Не-ловушки.

5. Радиус захвата гелия (эффективный диаметр ловушки для всех типов исследованных дефектов) зависит от i по закону $\xi_i = \xi_0(1 + 0,25(\pm i))$, где $1 \leq i \leq 10$. Для $i > 10$ все типы ловушек ведут себя одинаково.

6. Температура максимума выделения Не и энергия взаимодействия зонд-дефект монотонно увеличивается с ростом i (вплоть до изученного предела $i=100$).

7. Средний радиус захвата увеличивается в зависимости от среднего числа захваченных атомов зонда на ловушку по формуле:

$$\bar{\xi} = \xi_0(1 + 1,5 \bar{i})^{1/3} \text{ где } i > 10$$

8. Наблюдаемые пики десорбции (при всех дозах бомбардировки) отражают различные, но вырожденные состояния высокой мультиплетности.

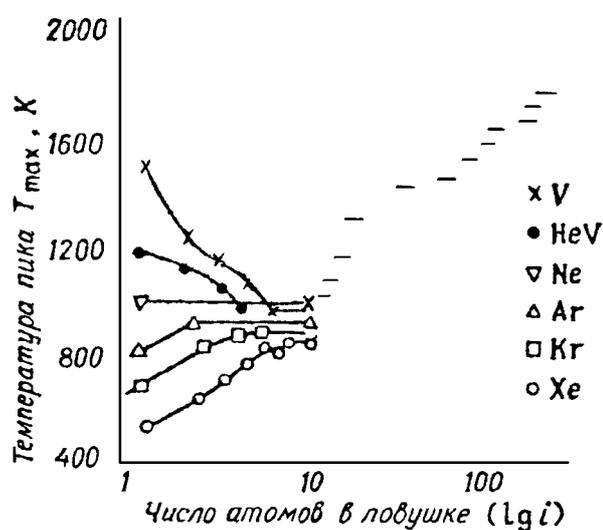


Рис.9. Температуры пиков выделения гелия из ловушек шести типов (вольфрам) в зависимости от числа содержащихся в них атомов гелия. Выше значения $i=10$ горизонтальные отрезки показывают примерные интервалы заселённости для пиков при указанных температурах (одинаковы для всех типов ловушек).

1.3 Энергетические характеристики дефектов. Спектры энергетических состояний

Норгетт и Лидьярд /10/ дали полное описание температурной зависимости коэффициента диффузии газа с учетом его взаимодействия с точечными дефектами, формально описываемого кинетикой обратимой химической реакции 1-го порядка. В предлагаемой ими модели, диффузия атомов инертного газа, введенного междуузельно в кристаллическую решетку и мигрирующего путем случайного скачка, нарушается из-за захвата их в различных неоднородностях кристаллической решетки. В предположении справедливости классической модели Берна для ионного кристалла были рассчитаны энергии активации диффузии с захватом зонда в ловушках /11/.

Рассмотрим равновесие между атомами газа, находящимися в подвижном и неподвижном состояниях. Для простейшего случая ненарушенной (без захвата) диффузии по междуузлиям:

$$D = D_0 \exp(E_D/kT)$$

где E_D - энергия активации диффузии, D_0 - предэкспоненциальный множитель.

При наличии дефектов можно выделить два случая:

1. Концентрация ловушек постоянна (поскольку такими ловушками являются неравновесные дефекты, примеси и т.п., то их иногда называют «внешними» или примесными дефектами).
2. Число ловушек увеличивается с ростом температуры (ловушками,

например, при междоузельной диффузии могут служить вакансии «внутренние» или собственные дефекты).

В первом случае предполагается, что кристалл содержит малую фиксированную концентрацию ловушек (m -различных типов). Тогда

$$D_{\text{эфф}} = D/(1-K) = D \left[1 + \sum_{i=1}^m (\phi_i/K_{0i}) \exp(-E_{B_i}/kT) \right] \quad (14)$$

где ϕ - мольная доля ловушек i -го типа, K_{0i} - предэкспоненциальный множитель константы равновесия реакции обратимого захвата, E_{B_i} - энергия связи между атомами газа и решеточными ловушками i -того типа. При упрощающем предположении, что ловушки i -того типа доминируют в кристалле и характеризуются относительной концентрацией ϕ_i

$$D_{\text{эфф}} \cong (D_0 K_{0i}/C_i) \exp(-(E_{D,i} + E_{B,i})/kT) \quad (15)$$

В данном случае энергия активации диффузии представляет собой сумму вкладов энергии активации простой междоузельной диффузии и энергии связи газа о ловушкой.

Во втором предельном случае концентрация ловушек находящихся в термическом равновесии увеличивается с ростом температуры

$$\phi_i = \phi_{0i} \exp(-E_{F,i}/kT) \quad (16)$$

где $E_{F,i}$ - энергия образования ловушек i -того типа, $E_F = 0,5E_S$, где E_S энергия образования дефектов по Шоттки. При $E_{F,i} > E_{B,i}$ коэффициент диффузии задается уравнением (13), а если $E_{B,i} > E_{F,i}$, то

$$D_{\text{эфф}} \cong (D_0 K_0 / \phi_{0,i}) \exp(-(E_{D,i} + E_{B,i} - E_{F,i})/kT) \quad (17)$$

Экспериментально измеренная энергия активации диффузии таким образом включает энергию образования ловушек.

В случае «внутренних» дефектов (ловушки находятся в термическом равновесии) применима упрощенная формула уравнения Аррениуса, однако с энергией активации несколько большей, чем для чистой ненарушенной диффузии эта величина скорректирована на разность между энергией связи газа с ловушкой и энергией образования самой ловушки. Выражение для эффективного коэффициента диффузии $D_{\text{эфф}}$ справедливо, если равновесие захвата устанавливается гораздо быстрее по сравнению со скоростью диффузии инертного газа. Это условие выполняется во многих экспериментах.

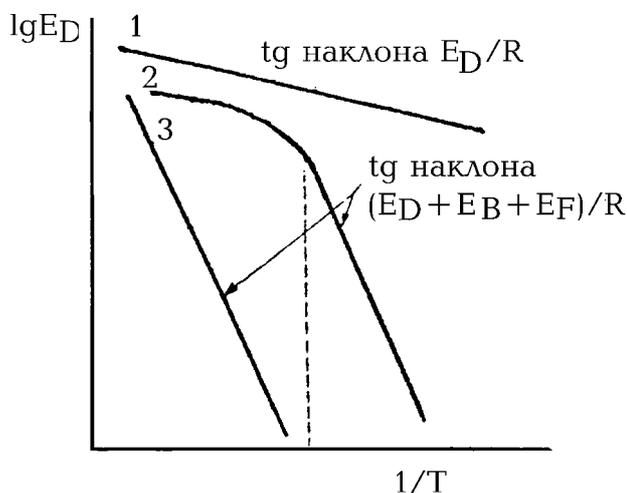


Рис.10. Возможные аррениусовские зависимости для диффузии инертного газа при наличии обратимого захвата зонда в дефектах.

1 - диффузия без захвата с энергией активации E_D ;

2 и 3 - диффузия с захватом

На рис. 10 приведены некоторые примеры аррениусовских кривых

диффузии инертного газа с захватом. Кривая 1 соответствует ненарушенному (без захвата) механизму диффузии с энергией активации E_D . Захват происходит или когда энергия связи E_B превышает энергию образования дефектов E_F (кривая 3), или при низких температурах ($T < T_0$), когда имеется фиксированная концентрация центров захвата (кривая 2). При высоких температурах ($T > T_0$) член $\exp(E_B/kT)$ уменьшается, что соответствует выделению атомов зонда из ловушек. При низких температурах эффективная энергия активации, помимо энергии активации диффузии, E_D определяется энергией связи и энергией образования дефектов $E_B + E_F$, а при высоких температурах - только энергией связи E_B .

Отметим, что аналогичные аррениусовские зависимости возникают и в рамках модели диффузии подвижного кластера инертного газа. Атом зонда предполагается движущимся по решетке совместно с кластером дефектов и останавливается, когда кластер диссоциирует /12/.

Сделанные замечания позволяют понять алгоритм расчета энергии активации связи атома зонда с дефектом (глубины ловушки); из энергии активации диффузии газа, измеренной при низкой температуре, вычитается энергия активации, измеренная в высокотемпературной области.

Пример 10. В работе /13/ обнаружено уменьшение эффективной энергии активации диффузии аргона в KCl и KBr в процессе нагревания, что было объяснено Гаусом /5/ влиянием ловушек. Обработка результатов дала следующие значения частотных множителей энергий активации для диффузии и захвата в ловушках:

KCl	$D_0 = 2.3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$	$E_D = 0.60 \text{ эВ}$
	$K_0 = 4.6 \cdot 10^{-14}$	$E_K = 1.8 \text{ эВ}$
KBr	$D_0 = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$	$E_D = 0.36 \text{ эВ}$
	$K_0 = 1.2 \cdot 10^{-3}$	$E_K = 1.19 \text{ эВ}$

Рассчитанные значения энергий активации не зависят от температуры, что подтверждает справедливость предложенной модели.

Пример 11 (продолжение п.5) В работе /6/ были определены энергии активации диффузии по ненарушенной решетке, эффективные энергии активации диффузии и энергии активации выделения зонда из ловушек в системах: KCl/Ar, CsBr/Xe и CsI/Xe. Полагая, что энергия активации захвата атома зонда ловушкой равна энергии активации диффузии, т.е. $E_k = E_D$ и используя значения энергии активации выделения зонда из ловушки E_{k2} , нашли энергию активации константы равновесия реакции захвата (глубину ловушки).

Система	E_k , эВ
CsBr/Xe	0.62
CsI/Xe	0.22

Обнаружено (см.табл. 3), что энергии активации всех процессов не зависят от дозы облучения образцов нейтронами, тогда, как D_0 и $k_{2,0}$ уменьшаются по мере увеличения дозы облучения.

Табл.3. Кинетические параметры реакции и коэффициенты диффузии в системе KCl/Ar, CsBr/Xe и CsI/Xe для различных доз облучения.

Система	Доза нейтронов, см^{-2}	$D_{0\text{eff}}$, $\text{см}^2/\text{с}$	ΔH , эВ	k_{20} , с^{-1}	ΔH_{k2} , эВ	D_{eff}/k_2
---------	----------------------------------	--	-----------------	----------------------------	----------------------	----------------------

KCl/Ar	$5,2 \times 10^{14}$	$3,28 \times 10^7$	1,86	$5,26 \times 10^{10}$	1,86	$6,2 \times 10^{-4}$
	$3,1 \times 10^{17}$	$2,5 \times 10^4$	1,84	$7,4 \times 10^9$	1,84	$3,4 \times 10^{-4}$
CsBr/Xe	$3,1 \times 10^{15}$	$6,3 \times 10^3$	1,6	$1,1 \times 10^8$	1,6	$5,7 \times 10^{-5}$
$D_0=3 \times 10^{-1}$ см ² /с	$3,1 \times 10^{16}$	$1,8 \times 10^3$	1,6	$2,8 \times 10^7$	1,6	$6,4 \times 10^{-5}$
$\Delta H_D=0,98$ эВ						
$k_{10}=2 \times 10^3$ с ⁻¹	$3,1 \times 10^{17}$	$2,2 \times 10^2$	1,6	$2,1 \times 10^6$	1,6	10×10^{-5}
$\Delta H_{k1}=0,98$ эВ						
CsI/Xe	$3,1 \times 10^{15}$	12,4	1,2	$4,5 \times 10^5$	1,2	$2,76 \times 10^{-5}$
$D_0=0,3$ см ² /с	$3,1 \times 10^{16}$	8,1	1,2	$2,5 \times 10^5$	1,2	$3,24 \times 10^{-5}$
$\Delta H_D=0,98$ эВ	$3,1 \times 10^{17}$	1,83	1,2	$4,5 \times 10^4$	1,2	$4,1 \times 10^{-5}$
	5×10^{18}	0,3	1,2	$7,1 \times 10^3$	1,2	$1,9 \times 10^{-5}$

Пример 12. В работе /13/ проведено сравнение теоретических (рассчитанных в предположении справедливости модели Борна) и экспериментальных значений энергий активации диффузии инертных газов в ионных кристаллах по ненарушенной решетке и при наличии процессов захвата (см. Табл. 4). Результаты демонстрируют хорошее согласие теории и эксперимента.

Табл.4 Сравнение теоретических и экспериментальных значений энтальпий (эВ) подвижности газа в номинально чистых кристаллах при высоких температурах.

Решётка	Система		ΔH_m	Доминир. ловушка	$\Delta H_{сог}$	$\Delta H_{теор}$	ΔH_{exp}
А) Мобильные междоузельные атомы газа							
NaCl	KF	Ar	0,2	[V _c V _a]	1,0	1,2	1,8
			0,2	V _c	0,2	0,4	0,3
			0,2	-	0	(0,2)	0,4
			0,3	-	0	0,3	0,3
	RbI	Kr	0,2	[V _c V _a]	1,9	2,1	1,4
			0,2	V _c	0,5	0,7	0,6
			0,2	V _c	0,4	0,6	0,6
			0,3	(V _a)	0,2	(0,5)	0,3
	CsF	Xe					1,8
							0,9
CaF ₂	Ar	2,2	V _c	0,3	2,5	3,0	
		2,2	V _c	0,8	3,0	(1,2)	
		2,8	V _c	0,7	3,5	3,0	
Б) Подвижные газ/[V _c V _a] комплексы							
CsCl	CsCl	Xe					0,8
							1,0
			0,66	V _c	0,43	1,09	1,0

До сих пор мы рассматривали случай диффузии газового зонда при наличии спектра энергий активации состоящего из двух линий: энергии активации миграции газа по ненарушенной решетке и энергии активации захвата зонда в дефектах. Реальные твердые тела характеризуются набором различных типов дефектов и, следовательно, процесса газовой выделения должны управляться спектрами энергии активации диффузии и захвата. Более того, зонд способен

различным образом перераспределяться между дефектами, в результате спектр заселенности газом дефектов далеко не всегда совпадает с самим спектром дефектов. Поэтому интерпретация экспериментальных данных (например, кривых термостимулированного газовыделения в режиме линейного нагревания) при наличии сложных (непрерывных или дискретных) спектров энергий активации представляет собой сложную задачу.

В работах /14, 16/ методом математического моделирования рассмотрено термостимулированное выделение инертного газового зонда при наличии энергетического спектра дефектов в твердом теле.

Рассмотрим твердое тело, меченное газовым зондом, причем будем полагать, что газ захватывается различными типами дефектов. Введем обозначения: N_i - число местоположений i -того типа, E_i - энергия связи между зондом и дефектом i -го типа, n - число атомов инертного газа, локализованное в дефектах i -того типа, m - число типов дефектов.

Для характеристики твердого тела, меченного инертным газом, введем две функции: энергетический спектр $N(E)$ дефектов и энергетический спектр $n(E)$ состояний инертного газа в твердом теле. (До начала нагрева в образце функционируют функции: $N(E)$ и $n_0(E)$). В случае полного заполнения газом спектра дефектов спектры $N_0(E)$ и $n(E)$ идентичны.

Начнем анализ с простейшего случая: $N_0(E)=n_0(E)$. Пусть кинетика, газовыделения из i -того типа дефектов описывается механизмом химической реакции I -го порядка и характеризуется энергией активации E_i . Будем полагать, что функция $N(E)$ не изменяется в ходе нагрева образца. Тогда временная зависимость потока инертного газа $J(t)$ из образца в режиме линейного нагревания описывается выражением:

$$J = \frac{d\theta_i^*}{dt} = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \theta_i^* \quad (18)$$

где θ_i^* - доля атомов инертного газа, локализованная на i -том типе дефектов: $\theta_i^* = n_i/N$, где общее число состояний, доступных для локализации атомов газа:

$N = \sum_{i=1}^m N_i$, Тогда полный поток зонда из образца:

$$J = \frac{d\theta}{dt} = \sum_{i=1}^m k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \theta_i^* \quad (19)$$

где $\theta = \sum_{i=1}^m \theta_i^* = 1$ полная заселенность дефектов инертным газом.

Пусть $\theta_i = N_i/N$, - доля дефекта i -того типа. Тогда уравнение 19 можно переписать в виде:

$$\frac{d\theta}{dt} = \sum_{i=1}^m k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \phi_i \theta_i \quad (20)$$

В случае непрерывного спектра энергий активации газовыделения, поток инертного газа:

$$J = \frac{d\theta}{dt} = -k_{\text{эфф}} \theta = \int_0^{\theta} k_0(\theta^*) \exp\left(-\frac{E(\theta^*)}{RT}\right) d\theta^* \quad (21)$$

и после подстановки $d\theta^* = \theta d\phi$, получим:

$$J = \frac{d\theta}{dt} = - \int_0^{\theta} k_0(\phi) \exp\left(-\frac{E(\phi)}{RT}\right) \theta(\phi) d\phi \quad (22)$$

При постоянной скорости нагревания: $T = T_0 + \beta t$, где T_0 - начальная температура и β - скорость нагревания (К/с), зависимость потока зонда от температуры:

$$J(T) = \sum_{i=1}^m \theta_{0,i} k_{0,i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \exp(\tau_i) \quad (23)$$

где интегральное время $\tau_i = \frac{k_{0,i} E_i}{\beta R} [-\exp(\xi)/\xi + E_i(\xi)]$; $E_i(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(t)}{t} dt$ -

интегрально-показательная функция и ξ изменяется от $E/R(T_0 + \beta t)$ до E/RT_0 .

Перейдем теперь к анализу влияния спектров энергий активации различного типа на форму кривых термостимулированного газовыделения. Анализ будем проводить методом функциональных масштабов, путем исследования температурной зависимости эффективной энергии активации выделения $E_{эфф}$ от температуры, а также - зависимости предэкспоненциального множителя $k_{0,эфф}$ от энергии $E_{эфф}$.

С этой целью на кривой $J(T)$ в каждой точке определим значения $k_{эфф}$ и $E_{эфф}$. Например, эффективная диффузионная константа:

$$k_{эфф}(T) = \frac{J(T)}{\theta(T)} = \frac{J(T)/A}{1 - \frac{1}{A} \int_{T_0}^{T_f} J(T) dT} \quad (24)$$

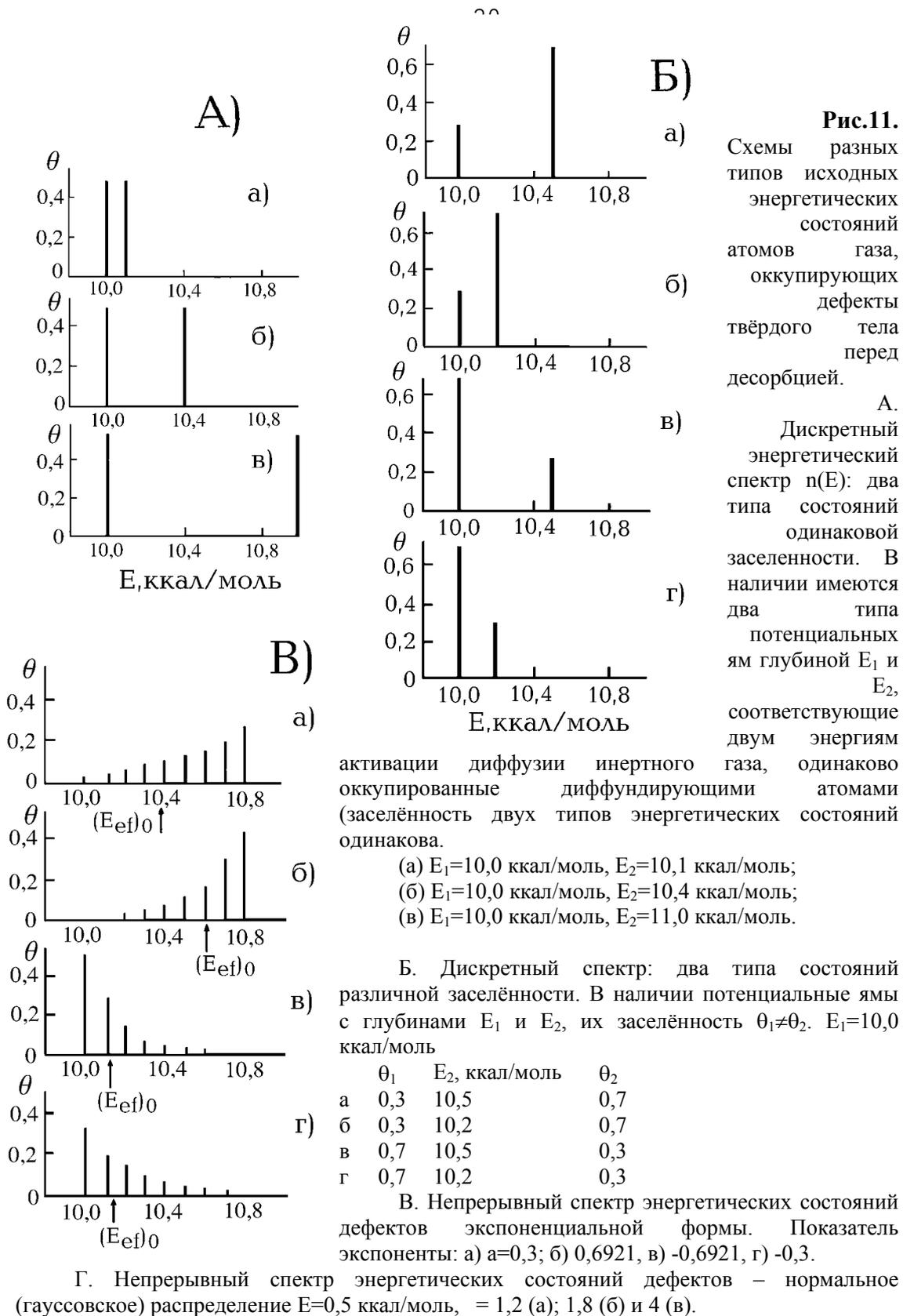
где $A = \int_{T_0}^{T_f} J(T) dT$ - площадь пика под кривой ТСГВ, T_0 и T_f начальная и конечная

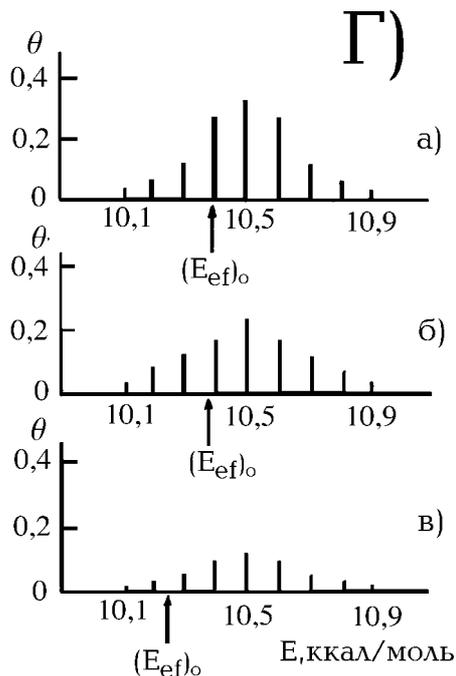
температуры нагрева, соответственно. Построив график зависимости $\ln k_{эфф}$ от $1/T$ и проведя к нему касательные в каждой точке - найдем значения $E_{эфф}(T)$ и $k_{эфф}(T)$. На графике зависимости $E_{эфф}(T)$ возможны следующие ситуации:

1. Если спектр характеризуется одним значением энергии активации, график $E_{эфф}(T)$ линеен и параллелен T -оси.

2. Если спектр состоит из нескольких энергий, активации график $E_{эфф}(T)$ нелинейная уменьшающаяся функция (если энергетические линии в спектре достаточно близко расположены друг к другу), или имеет четко выраженный минимум, когда линии спектра хорошо разрешены. Если энергетический спектр состоит из двух хорошо различимых линий E_1 и E_2 ($E_1 < E_2$), то при низких температурах (начало нагрева) $E_{эфф} = E_1$, а при высоких температурах (конец нагрева) $E_{эфф} = E_2$.

Если спектр состоит из одной линии, то $k_{эфф}$ не зависит от E и на графике $\ln k_{эфф}$ от $E_{эфф}$ существует одна точка. Однако в случае мультиплетных энергетических спектров, на графике $\ln k_{0,эфф}$ от $E_{эфф}$ появляются сложные линии, анализ которых позволяет судить форме энергетического спектра. Например, при наличии в спектре двух линий E_1 и E_2 , график зависимости $\ln k_{0,эфф}$ от $E_{эфф}$ состоит из двух прямых, выходящих из одной точки и стремящихся к соответствующим предельным значениям энергетического спектра.





Некоторые примеры энергетических спектров приведены на рис. 11,

а соответствующие им кривые ТСГВ - на рис. 12. Очевидно, что при близком расположении двух линий энергетического спектра $n(E)$, на кривой ТДС наблюдается лишь один пик, несколько уширенный по сравнению с ТД-спектром при одиночной линии спектра.

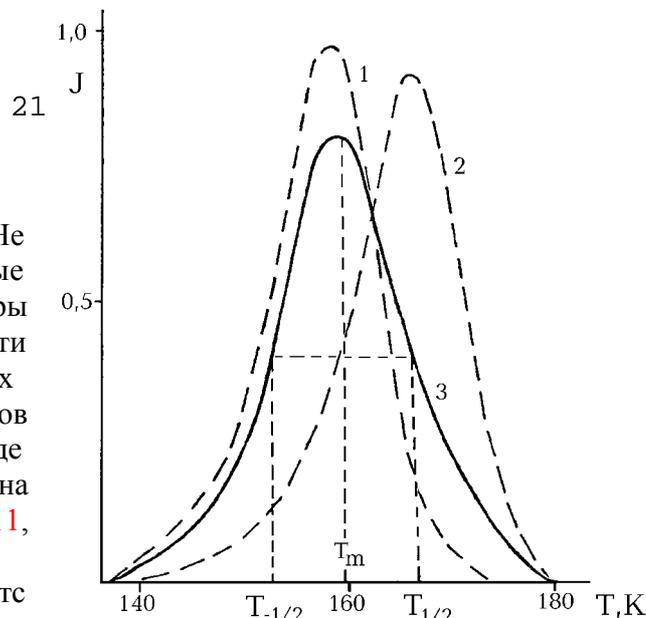


Рис.12. Модельные кривые термостимулированного газовыделения – зависимость потока из образца от температуры. Дискретный энергетический спектр исходных состояний: $E_1=10,0$ (кривая 1) и $E_2=10,5$ (кривая 2) ккал/моль. Кривая 3 соответствует ТДС-спектру с двумя типами потенциальных ям: $E_1=10,0$ ккал/моль, заселённость $\theta_1=0,5$ и $E_2=10,5$ ккал/моль, $\theta_2=0,5$. Скорость нагрева $\beta=2,0$ К/сек, предэкспоненциальный множитель $k_0=10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Сложную структуру такого спектра можно выявить только путем построения экспериментальной кривой в виде графика $\ln k_{0,эфф}$ от T и $E_{эфф}(T)$ (рис. 13).

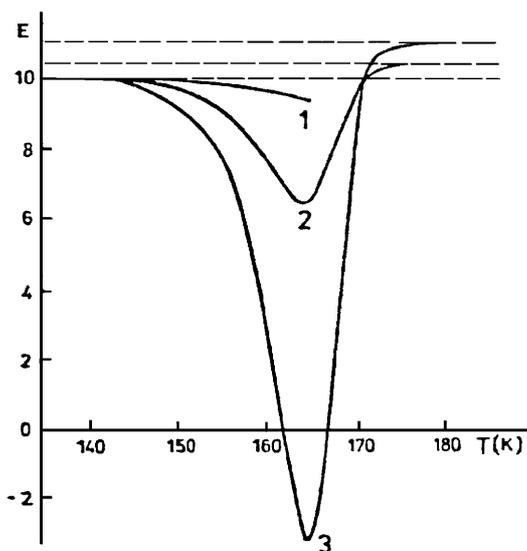


Рис.13. Зависимость от температуры эффективной энергии активации $E_{эфф}$ десорбции инертного газа, рассчитанной в каждой точке модельной ТДС-кривой, соответствующей дискретному энергетическому спектру рис.11а. (Кривые 1-3 соответствуют схемам 1(а) -1(в), соответственно).

Тест позволяет обнаружить присутствие посторонней линии в спектре при 1% разнице в энергиях отдельных линий. Определить точные значения E_1 и E_2 этим методом можно при 10% различии в энергиях активации. Сложный характер спектра ТСГВ

демонстрирует график зависимости $\ln k_{0,эфф}$ от $E_{эфф}$. Лучшие результаты с точки зрения обнаружения мультиплетности спектра дает метод функциональных масштабов (рис. 14): при низких температурах график представляет собой прямую линию, что позволяет по тангенсу угла наклона прямой определить $E_{эфф}$. Нарушение прямолинейной зависимости в высокотемпературной области свидетельствует о наличии дополнительных линий в спектре энергий активации. Если E_1 и E_2 достаточно сильно отличаются друг от друга, то из наклона высокотемпературного участка графика можно найти E_2 .

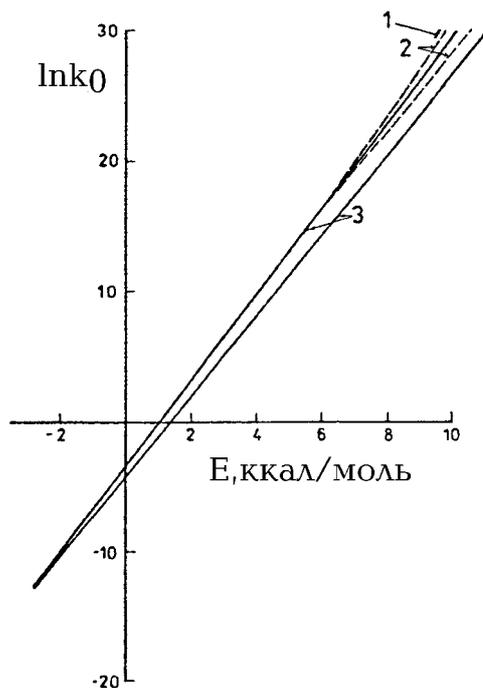


Рис.14. Зависимость $\ln k_0$ от эффективной энергии активации десорбции инертного газа, $E_{эфф}$, рассчитанной для твёрдого тела, характеризующегося дискретным энергетическим спектром исходных состояний, демонстрируемым рис.11а.

Рис. 15б иллюстрирует ситуацию, когда линии спектров с энергиями E_1 и E_2 имеют различную заселенность, $\theta_1^* \neq \theta_2^*$. Как и ранее E_1 можно определить из наклона низкотемпературного участка графика. Отметим, что углы наклона прямолинейных участков не сильно отличаются друг от друга, однако отрезки, отсекаемые их продолжениями на у-оси различаются существенно, указывая на разницу в $k_{0,эфф}$. Значения $E_{эфф}$ в низкотемпературном интервале слабо зависят от концентрации инертного газа в соответствующем типе дефектов.

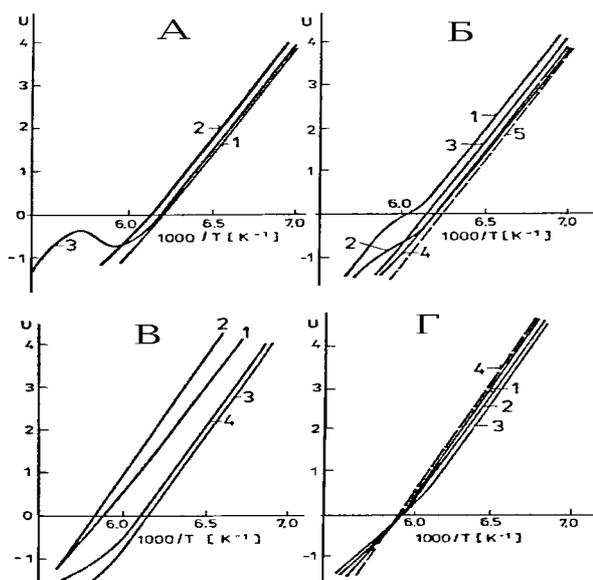


Рис.15. Кривые термостимулированного газовыделения при наличии дискретного спектра энергий активации в функциональном масштабе. (Энергетические спектры представлены на рис.11а). Пунктир – моноэнергетический спектр с энергией $E=10,5$ ккал/моль.

Перейдем теперь к анализу непрерывных спектров энергий активации. Энергетический спектр рис. 15в описывается экспоненциальной зависимостью $\theta^*(E)=\exp(a(E-$

$E_0/\Delta E$). Знаки a ($-$ или $+$) определяют будет ли спектр $\eta(E)$ возрастающей или ниспадающей функцией, Построение кривой ТДС в функциональном масштабе показывает, что из графика можно оценить лишь значение $E_{0,эфф}$, т. е. значение энергии активации в начале нагрева. Энергетический спектр, описываемый нормальным распределением

$$\theta^*(E) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{((E - \bar{E})/\Delta E)^2}{2\sigma^2}\right), \text{ где } \sigma - \text{ дисперсия, приведен на рис. 11г,}$$

а соответствующий ему термодесорбционный спектр в функциональном масштабе - на рис. 15г. Видно, что увеличение параметра σ сдвигает значение $E_{0,эфф}$ к началу энергетического спектра. Из рис. 15г также очевидно, что все кривые газовыделения в нормированном виде характеризуются одной температурой пика, т.е. кривые в функциональном масштабе пересекаются в одной точке.

Перейдем теперь к рассмотрению случая $\eta(E) \neq (E)$. В качестве примера проведем анализ кривых термостимулированного выделения газа из образца адсорбента, характеризующегося дискретным спектром потенциальных ям, состоящим из двух линий с энергиями E_1 и E_2 . Зонд в образцы вводили путем выдерживания проб адсорбента в парах адсорбата при различных парциальных давлениях. Если в данной системе изотерма адсорбции подчиняется закону Ленгмюра, то количество газа, локализованное на дефектах i -го типа (в безразмерной форме следующим образом зависит от парциального давления зонда, p :

$$\theta_i(E) = \frac{n_i}{n_{i,\infty}} = \frac{K_i(E)p}{1 + K_i(E)p} \quad (25)$$

где n_i - максимальная емкость i -того энергетического состояния, K_i - константа равновесия для соответствующего состояния.

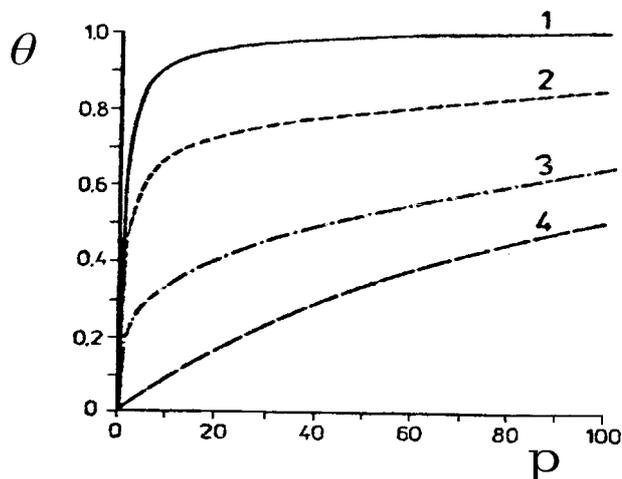


Рис.16. Зависимость концентрации инертного газа в твёрдом теле от парциального давления, использованного при введении зонда в образец (адсорбционная изотерма Ленгмюровского типа). Кривая 1: адсорбция газа на гомогенной поверхности ($\theta_{\infty}=1$, $K=1$). Кривая 2: адсорбция газа на гетерогенной поверхности, характеризующейся двумя типами адсорбционных центров ($\theta_{1\infty}=1$, $K=1$, $\Phi_1=0,7$; и $\theta_{2\infty}=1$, $K_2=0,01$, $\Phi_2=0,3$). Кривая 3: адсорбция газа на гетерогенной поверхности, характеризующейся двумя типами адсорбционных центров ($\theta_{1\infty}=1$, $K=1$, $\Phi_1=0,3$; и $\theta_{2\infty}=1$, $K_2=0,01$, $\Phi_2=0,7$). Кривая 4: адсорбция газа на гомогенной поверхности ($\theta_{\infty}=1$, $K=1$).

Примеры изотерм адсорбции для гомогенного и гетерогенного адсорбентов

приведены на **рис. 16**. Если адсорбционные центры одинаково доступны для инертного газа и сначала зонд захватывается местоположениями с максимальной энергией адсорбции, то при малых парциальных давлениях зонда, спектры $N(E)$ и $n(E)$ будут существенно отличаться друг от друга (**рис. 17**). (Здесь $\phi_1 > \phi_2$). При низких давлениях $\theta_1 < \theta_2$, при средних давлениях $\theta_1 \approx \theta_2$ а при повышенных $\theta_1 > \theta_2$. Только при больших давлениях $N(E) = n(E)$ и, следовательно, кривые ТСГВ будут адекватно отражать спектр $N(E)$. Спектры $n(E)$, определяемые из кривых газовой выделения, будут существенно зависеть от парциального давления зонда, используемого при введении метки в образец. Отсутствие учета этого обстоятельства может привести к существенным ошибкам при интерпретации результатов экспериментов по диффузионно-зондовой диагностике гетерогенных материалов.

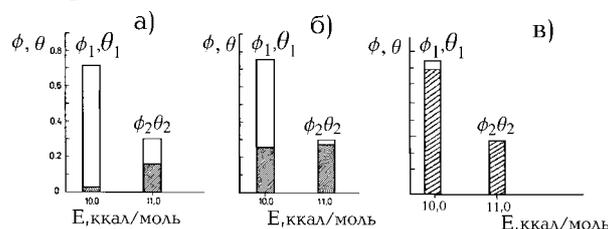


Рис.17. Схема дискретного энергетического спектра состояний дефектов $\Phi(E)$ и степени оккупации дефектных местоположений инертным газом, введённым при: давлении зонда $p=0,5$ относительных единиц; и (б) давлении мечения $p=10$. Эффективная

энергия активации десорбции E и соответствующая степень оккупации дефектных местоположений: $E_1=10$ ккал/моль, $\Phi_1=0,7$, и $E_2=11$ ккал/моль, $\Phi_2=0,3$.

На **рис. 18** приведены кривые термостимулированного газовой выделения в режиме линейного нагрева образцов адсорбента с двумя энергетическими состояниями E_1 и E_2 , меченных при различных парциальных давлениях зонда. Несмотря на наличие дискретного спектра энергетических состояний ($E_1 < E_2$) ТДС-кривая имеет один пик, температура которого в основном определяется энергией E_2 . По мере увеличения давления используемого при введении зонда, высота пика увеличивается в соответствии с законом Ленгмюра. По мере увеличения давления, рост этого пика замедляется, зато начинает повышаться интенсивность низкотемпературного пика с энергией активации E_1 . При высоких давлениях низкотемпературный пик становится, доминирующим. Набор кривых $J(T, p)$ позволяет рассчитать функции $N(E)$ и $n(E)$.

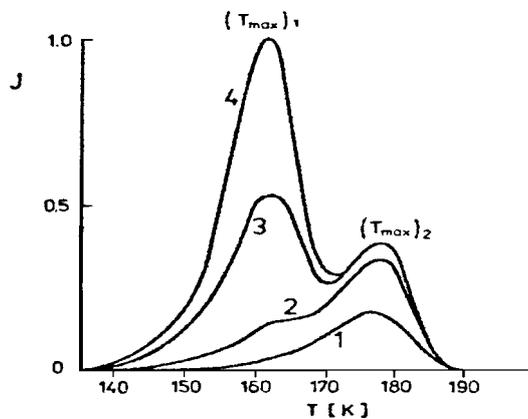


Рис.18. Модельные кривые термостимулированного газовой выделения, рассчитанные для дискретного спектра энергетических состояний, включающего две линии ($E_1=10$ ккал/моль, $\Phi_1=0,7$, $K=0,01$; и $E_2=11$ ккал/моль, $\Phi_2=0,3$, $K=1$) и различных парциальных давлений при мечении образца. Предэкспоненциальный множитель $K_0=10^{13} \text{ с}^{-1}$ и скорость линейного нагрева $\beta=2 \text{ К/с}$. Кривые 1-4 соответствуют относительным парциальным давлениям

(в произвольных единицах): 1, 10, 100 и давление насыщения, соответственно.

Кривые ТСГВ [рис. 18](#) для спектра [рис. 19](#), перестроенные в функциональном масштабе, приведены на [рис. 19](#). Видно, что для образцов, меченых при низких давлениях, наклоны прямых соответствуют энергии E_2 . По мере роста давления наблюдается отклонение от линейной зависимости, кривые приобретают S-образную форму. При высоких давлениях имеющийся прямолинейный участок соответствует энергии E_1 .

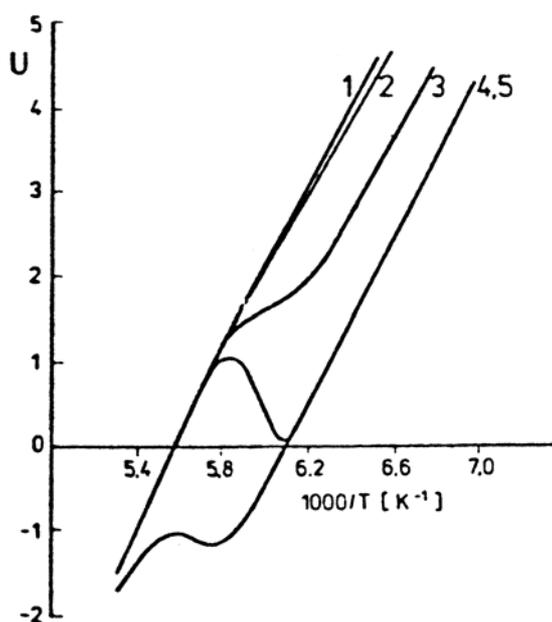


Рис.19. Влияние парциального давления газа, использованного в ходе введения зонда в образец, на форму ТДС-кривых, построенных в функциональном масштабе. Кинетика диффузии одного скачка. Кривые 1-5 соответствуют парциальным давлениям (p – в произвольных единицах): $p=0,05, 1,01, 10,0, 100$ и давление насыщения образца газом, соответственно.

График зависимости $E_{эфф}(T)$ для этого случая представлен на [рис. 20](#). Значение энергии E_1 легко определяется из низкотемпературного участка (для всех использованных давлений зонда), тогда как E_2 определяется из высокотемпературного участка, но только для результатов, полученных при высоких давлениях.

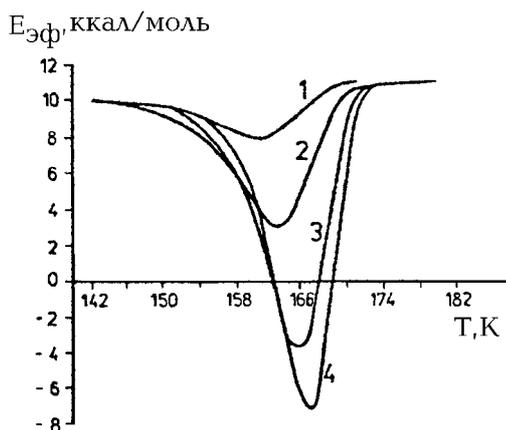


Рис.20. Температурная зависимость энергии активации термостимулированного газовыделения. Кривые 1-4 соответствуют парциальным давлениям зонда (относительные единицы): 1, 10, 1000 и насыщения, соответственно.

Для улучшения разрешения ТДС-спектров обычно используется предварительная дегазация образцов при постоянной температуре. Действительно, соответствующий

выбор температуры и длительности предварительной термической обработки позволяет изменить форму ТДС-кривой таким образом, чтобы облегчить определение функции $N(E)$. В ходе выдержки образца при температуре T_0 и времени t , концентрация зонда на местоположении i -того типа уменьшается со

временем:

$$\theta(t) = \theta_0 \exp(-kt) \quad (26)$$

где k - константа скорости диффузии. С учетом $k=k_0 \exp(-E/RT)$ имеем:

$$\theta(t) = \theta_0 \exp(-\exp(-E/kT_0 + \tau)) \quad (27)$$

где $\tau = \ln(tk_0)$.

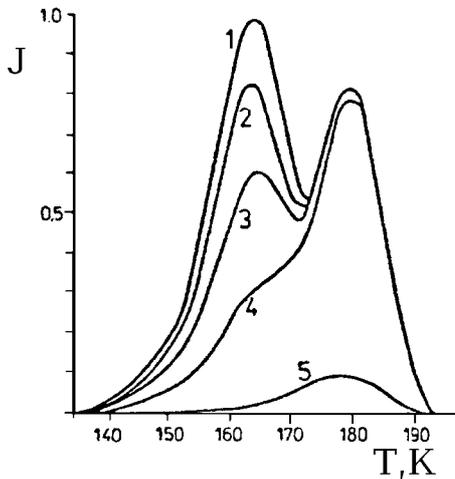
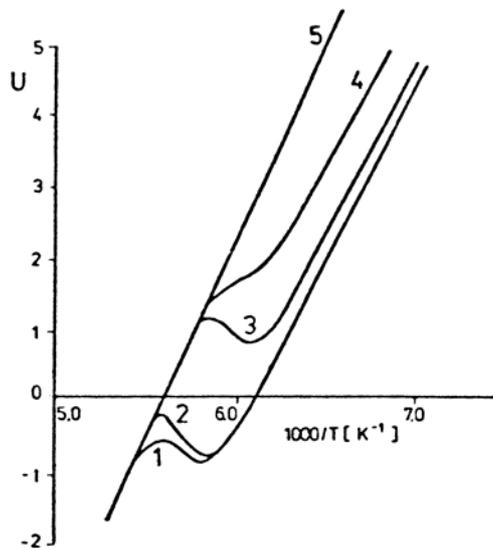


Рис.21. Модельные кривые термостимулированного газовыделения, рассчитанные для линейного нагрева со скоростью $\beta=2$ K/c и частичной дегазации образцов при 140K. Энергетические схемы дефектных состояний представлены на Рис.11. Кривые 1-5 соответствуют различной длительности дегазации: 0, 5, 6, 7 и 11 произв. един., соответственно.

Модельные кривые газовыделения, рассчитанные для образцов, характеризующихся спектром **рис. 17** и предварительно насыщенных газом до достижения условия $n(E) = N(E)$, а затем подвергнутые дегазации при одной температуре, но в течение последовательно увеличивающихся временах,



приведены на **рис. 21**. Соответствующие кривые, построенные в функциональном масштабе, даны на **рис. 22**. Видно, что последовательная дегазация позволяет выделить на графике прямолинейные участки и, следовательно, надежно определить значения энергий активации E_1 и E_2 . Отметим, что метод предварительной дегазации с последующим снятием ТД-спектров особенно эффективен при анализе непрерывных спектров.

Рис.22. Влияние длительности предварительной дегазации образца на форму ТДС-кривых, построенных в функциональном масштабе, в предположении кинетического механизма

диффузии. Кривые 1-5 соответствуют различной длительности обезгаживания образцов при 140K: 0, 5, 6, 7 и 11 произв. ед.

Таким образом, интерпретация кривых ТСГВ с целью определения вида и параметров функции $N(E)$, т.е. для проведения качественной дефектоскопии материала, требует проведение на одном образце экспериментов с последовательно увеличивающейся концентрацией зонда при различных скоростях нагрева и при

различиях временах (температур) предварительного отжига. Использование функциональных масштабов, кривых $\ln k_{эфф}$ от T или $E_{эфф}(T)$, графиков $k_{0,эфф} - E_{эфф}$, карты Пирсона-Бекмана позволяет получить качественную информацию о характере спектра $N(E)$, а также дает начальные оценки параметров энергетического спектра. Наличие начальных оттенков значительно повышает надежность метода, наименьших квадратов, используемого для окончательной обработки кривых диффузионного анализа.

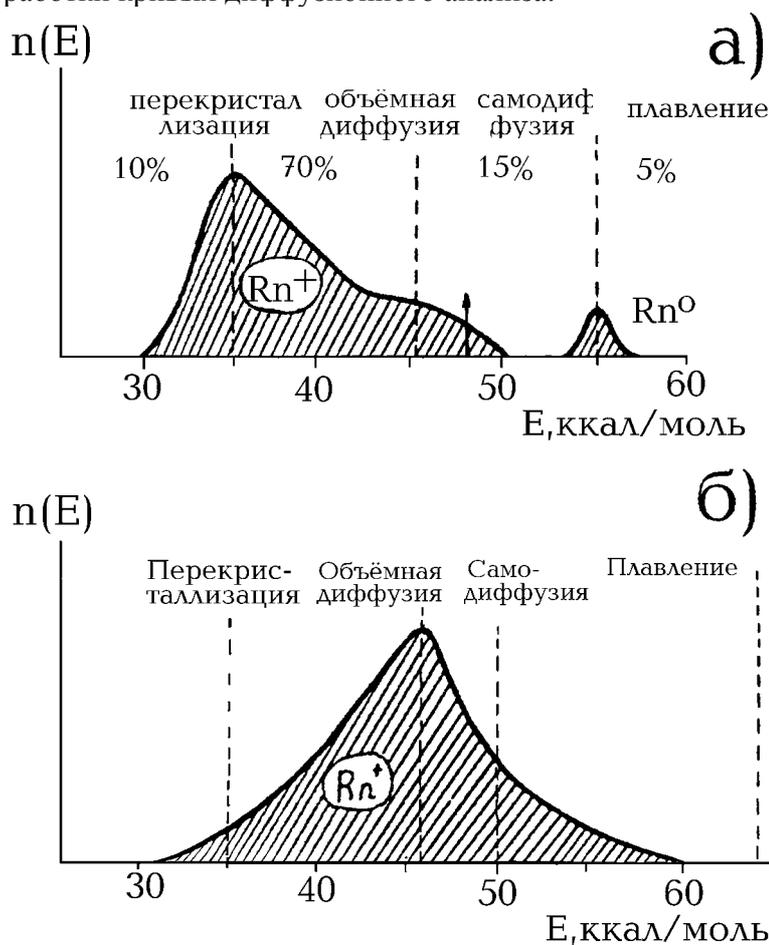


Рис.23.

Спектры энергии активации радона в металлах: а – серебро; б – медь.

Пример 13.
Бекман с сотр. /17-20/ использовал радон, введенный путем бомбардировки поверхности образца в разряде Тесла, для изучения структуры тонких приповерхностных слоев серебра и меди. Изучали обработанное на холоду не отожженное серебро. Обнаружено, что спектры выделения радона в режиме линейного

нагревания свидетельствуют о наличии в серебре спектра энергий активации диффузии радона (рис. 23а). Этот спектр отражает как спектр исходных состояний атомов радона в решетке (заряженные ионы и нейтральные атомы газа), так и спектр твердофазных процессов, вызывающих газовыделение (перекристаллизация, объемная диффузия, фазовые переходы и др.). Спектр энергий активации дегазации из меди более простой по сравнению с серебром: он содержит одну, правда, довольно широкую линию, характеризующую объемную диффузию радона в виде положительно заряженных ионов (рис. 23б).