

Плазмостимулированная проницаемость водорода как средство исследования фазовых переходов на границах зерен

А. А. Скворода¹⁾, А. В. Спицын

Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 марта 2009 г.

После переработки 6 апреля 2009 г.

Широко известно, что диффузия атомов водорода по внутренним дефектам кристаллической решетки имеет иные характеристики, чем объемная диффузия, а при определенных параметрах для некоторых поликристаллических металлов обеспечивает определяющий вклад в процесс переноса атомов водорода через материал. Границы зерен (и дислокации) являются наиболее важными и короткими путями, диффузия по которым многократно превышает объемную диффузию через кристаллическую решетку. Такую диффузию особенно важно учитывать в случае материалов с размерами зерен порядка нескольких нанометров. На примере поликристаллических ниобиевых фольг демонстрируется возможность использования метода плазмостимулированной проницаемости водорода для исследования фазовых переходов на границах зерен. Разработанная методика изучения зернограницной диффузии и фазовых переходов выгодно отличается от ныне существующих методов своей простотой и контролем поверхности. Изменены температурные характеристики диффузии атомов водорода по границам зерен ниобия.

PACS: 52.40.Hf, 61.72.Mm, 66.30.–h, 68.35.Rh

В современных технологических процессах широко применяются материалы с размером кристаллических зерен, лежащих в микро- и нанометровом диапазоне. Свойства таких материалов критически зависят от поведения и параметров границ зерен, то есть внутренних границ раздела кристаллитов. В последнее десятилетие были обнаружены фазовые переходы на границах зерен и начато их подробное исследование [1, 2]. Фазовые диаграммы таких переходов становятся основным инструментом для создания новых и совершенствования традиционных материалов.

Важной отраслью современной технологии, где зернограницная диффузия (ЗД) водорода существенна, является создание приборов микро- и нанoeлектроники на основе многослойных тонкопленочных структур. Из-за большой площади границ зерен в поликристаллических пленках ЗД служит преобладающим механизмом переноса водорода в тонкопленочных структурах при относительно низких температурах работы приборов, определяя, как правило, ресурс их исправной работы [3]. В работах многих авторов (см., например, [4]) экспериментально показывалось, что ЗД может на 3–7 порядков превышать объемную диффузию. Так же ЗД водорода важна в термоядерных исследованиях и должна учитываться при проектировании термоядерных реакторов. Накопление трития в вакуумной камере

токамака при длительных рабочих импульсах является в настоящее время наиболее острой проблемой для сооружаемого термоядерного реактора ИТЭР [5], а диффузия атомов трития в глубь поликристаллических конструкционных материалов является важным каналом накопления топлива в реакторе. Плазменное облучение поверхности стимулирует перенос изотопов водорода в глубь конструкционных материалов.

В статье на примере поликристаллических ниобиевых фольг демонстрируется возможность использования метода плазмостимулированной проницаемости (ПСП) водорода для исследования ЗД и фазовых переходов на границах зерен.

1. Кратко опишем основы метода и его экспериментальную реализацию. Исследуемый образец герметично разделяет два вакуумных объема, в которых устанавливается перепад давления водорода, достаточный для зажигания безэлектродного СВЧ разряда малой мощности. Слабоионизованная плазма используется как для контроля чистоты поверхности, так и для стимуляции газовой проницаемости при облучении Nb перегородки потоком энергичных атомов и ионов. При этом измеряется поток атомов водорода, проходящий через образец, в зависимости от его температуры. Без плазмы проницаемость пренебрежимо мала, что дает простой способ проверки герметичности уплотнения мембраны и идентификации режима ПСП. Используемая в настоящей работе

¹⁾e-mail: skovorod@nfi.kiae.ru

установка служит примером экспериментальной реализации метода (см. подробное описание в [6]).

Классическая теория ПСП водорода исходит из представления об однородном материале. Материал характеризуется объемным коэффициентом диффузии водорода D_V . Определяющее влияние на величину проницаемости в классической теории играют граничные поверхности, свойства которых характеризуются коэффициентами рекомбинации водорода K . Важно, что коэффициенты рекомбинации входной (облучаемой), K_{in} , и выходной (откачиваемой), K_{out} , поверхностей различны [7]. В соответствии с известным законом Сиверта потоки растворенного в образце водорода, покидающие его с обеих сторон, равны $j_{in, out} = K_{in, out} n_{in, out}^2$, где $n_{in, out}$ – концентрации атомов водорода внутри образца у входной и выходной поверхностях. Источник водорода I при ПСП располагается внутри материала на малом расстоянии от облучаемой поверхности там, где останавливаются энергичные атомы и ионы, преодолевшие поверхностный потенциальный барьер. В одномерной геометрии для стационара известно следующее уравнение для величины эффективности проницаемости $\eta = i_{out}/I$ [7]:

$$\frac{d\sqrt{TK_{in}}}{D_V} - \sqrt{1-\eta} + \sqrt{\frac{\eta K_{in}}{K_{out}}} = 0. \quad (1)$$

Здесь d – толщина перегородки. Если пренебречь первым членом, то получим так называемый режим сверхпроницаемости с большой величиной η [8]:

$$\eta \sim \frac{K_{out}}{K_{in} + K_{out}}. \quad (2)$$

Видно, что даже при одинаковых коэффициентах рекомбинации эффективность достигает 0.5, а при потенциальном барьере на входной поверхности больше, чем на выходной, можно получить величину, близкую к 1. Пренебречь первым членом в (1) на практике можно при высоких температурах (более 1000 К) для материалов с большим коэффициентом диффузии водорода (например, ниобий). Режим сверхпроницаемости реализован в эксперименте (см., например, [9]). Заметим, что помимо большой величины η , режим сверхпроницаемости характеризуется отсутствием зависимости η от температуры и толщины мембраны. От этих величин существенно зависит лишь время достижения стационарного (равновесного) значения η .

Сохранение режима сверхпроницаемости в течение длительного времени требует сохранения высокого потенциального барьера в условиях интенсивной плазменной очистки облучаемой поверхности. В

обычных условиях достаточно интенсивное плазменное облучение приводит к существенному увеличению K_{in} и классическая теория предсказывает резкое снижение проницаемости. Эксперимент, подчас, противоречит этим предсказаниям.

На рис.1. показана температурная зависимость η ниобия при низких температурах фольги [6]. Мож-

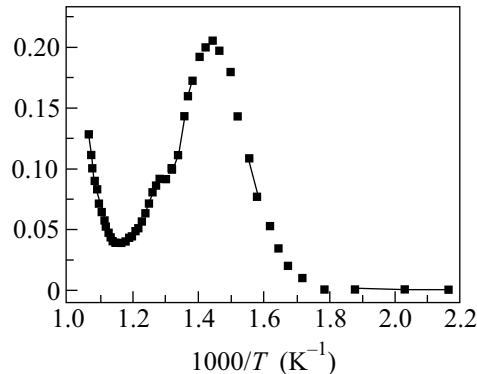


Рис.1. Температурная зависимость эффективности проницаемости 25 мкм ниобиевой фольги: перепад давления водорода на фольге 0.04 Па, плотность ионного тока 15 А/м², скорость сканирования температуры 1 К/с, плавающий потенциал

но отметить следующие особенности температурной зависимости η : (а) большое значение η ; (б) наличие низкотемпературного порога возникновения ПСП; (в) немонотонная (“резонансная”) зависимость. Немонотонная зависимость в менее выраженной форме сохраняется в той же области температур и при увеличении толщины фольги, сопровождаемом общим снижением η обратно пропорционально толщине мембраны [10].

2. Описать обнаруженное явление в рамках классической теории ПСП, подбирая плохо известные в опыте коэффициенты рекомбинации, не удастся. Обе поверхности фольги перед установкой подвергались одинаковой процедуре очистки, коэффициент рекомбинации K_{out} не менялся при облучении плазмой входной поверхности, и, следовательно, K_{in} может быть только больше K_{out} из-за плазменной очистки. Более того, дополнительная плазменная очистка выходной поверхности в процессе измерения не приводила к существенным изменениям величины эффективности проницаемости. Поэтому для объяснения экспериментальных зависимостей η естественно обратиться к анализу коэффициента диффузии.

Известно, что кристаллическая и дефектная структура металлов сильнейшим образом сказывается на величине коэффициента диффузии водорода в низкотемпературной области. На рис.2, взятом

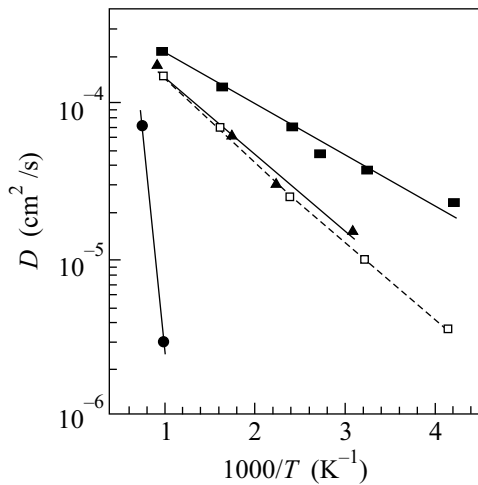


Рис.2. Температурная зависимость коэффициента диффузии D водорода в Nb [11]: ■ – расчет для идеального монокристалла; □ – эксперимент с монокристаллом; ▲ – расчет при введении вакансий; ● – расчет для бикристалла

из работы [11], показано сравнение экспериментальных и расчетных данных по температурным зависимостям коэффициента диффузии водорода: (а) в идеальном кристалле Nb; (б) при введении в идеальный кристалл вакансий; (в) в бикристалле. Видно, что в эксперименте дефекты существенно уменьшают коэффициент диффузии при низких температурах даже в монокристаллических образцах. В поликристаллических ниобиевых фольгах, как в наших экспериментах, это уменьшение еще более заметно. Заметим, что при температурах более 1000 К дефекты не влияют на величину коэффициента диффузии, что и обеспечивает выполнимость требований классической теории ПСП.

Мы связываем наблюдаемые в наших экспериментах явления порогового и немонотонного поведения низкотемпературных зависимостей ПСП с ЗД и с фазовыми переходами на границах зерен. Границы зерен (мы включаем сюда и дислокации, как малоугловые границы зерен) являются наиболее важными и короткими путями, диффузия по которым на многие порядки величины превышает объемную диффузию через кристаллическую решетку [1, 3, 4]. По этой причине, несмотря на малую долю объема образца, занимаемую границами зерен (в наших экспериментах размер зерен $r \sim 5$ мкм, толщина границы зерен $\delta \sim 0.5$ нм, доля объема $\delta/r \sim 10^{-4}$), ЗД через тонкие фольги оказывается определяющей в низкотемпературном диапазоне. Поскольку в низкотемпературном диапазоне сосредоточены структурные фазовые

переходы границ ниобия и водорода, такие фазовые переходы сказываются на эффективности ПСП.

3. В первую очередь при анализе экспериментов необходимо разделить потоки водорода, переносимые диффузией по объему кристаллитов и по дефектам. Мы использовали понятие эффективного коэффициента диффузии D_{eff} атомов водорода через поликристаллическую мембрану, определяемого следующей формулой:

$$D_{\text{eff}} = \frac{r}{\delta} D_{b\perp} \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right) + D_{d\parallel} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \frac{S_b}{S_c}. \quad (3)$$

Здесь первый член описывает диффузию по кристаллитам $D_{b\perp}$ с учетом преодоления межкристаллитных потенциальных барьеров E_b , второй член описывает ЗД $D_{d\parallel}$, $E_p = 39$ кДж/моль – энергия растворения атома водорода в ниобии, S_b и S_c – площади дефектов и кристаллитов в сечении, параллельном поверхности мембраны. На рис.3 проведен ана-

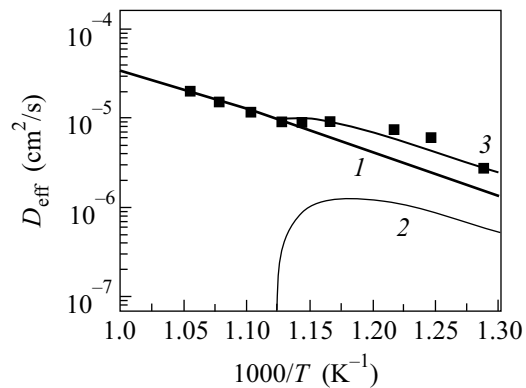


Рис.3. Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии для ниобиевой фольги толщиной 100 мкм: ■ – эксперимент; кривая 1 – первое слагаемое формулы (3), 2 – второе слагаемое формулы (3), 3 – сумма кривых 1 и 2

лиз экспериментальных данных для 100 мкм ниобиевой фольги со слабо выраженным фазовым переходом с использованием формулы (3), приведшей к значениям $\frac{r}{\delta} D_{b\perp} \approx 6.5$ см²/с, $D_{d\parallel} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \frac{S_b}{S_c} \approx 1.5 \times 10^3 \exp\left(-\frac{97 \text{ кДж/моль}}{RT}\right)$ см²/с, $E_b \approx 100$ кДж/моль. Значения величин $D_{b\perp}$ и $D_{d\parallel}$ получаются с использованием данных электронной микроскопии. Сравнение экспериментальных данных для ниобиевых фольг двух разных толщин – 25 и 100 мкм – показало, что полученные значения E_b совпадают, а значение $(r/\delta)D_{b\perp}$ для тонкой фольги в 2 раза больше. Это отличие связано с разным размером кристаллитов.

4. Приведем независимые экспериментальные свидетельства ЗД и фазовых переходов в Nb. В ра-

ботах [12, 13] показано, что ЗД водорода и примесей (Ti) определяют радиочастотные свойства ниобиевых резонаторов, используемых в ускорительной технике. В работах [14, 15] на опытах с бикристаллами Nb с различными углами разориентации границы продемонстрированы структурные фазовые переходы твердости и межкристаллитной коррозии. В таблице 2.1 книги [1] для Nb приведена температура структурного фазового перехода “специальная граница зерен – граница зерен общего типа”, которая составила ~ 500 К. Изучению поведения водорода в металлах, в том числе и в Nb, посвящено очень много работ (см. монографию [16]). Фазовая диаграмма системы Nb-H демонстрирует фазовый переход водорода из состояния решеточной жидкости (неподвижный водород) в состояние решеточного газа (подвижный водород) при критической температуре 450 К и критической концентрации водорода $H/Nb \sim 0.34$. С уменьшением концентрации водорода температура перехода снижается. В нашей работе [6] обнаружено резкое уменьшение добротности акустического резонанса в Nb фольге, использованной в экспериментах по ПСП, при температуре ~ 450 К.

В наших экспериментах по ПСП объемная (в среднем по всему образцу) концентрация водорода была в 3–5 раза ниже критической. Концентрация же водорода на гранях кристаллитов, как показывают расчеты и эксперимент, существенно выше этого значения [11, 17], поэтому пороговый характер ПСП мы связываем с фазовым переходом водорода в дефектах в подвижное состояние, сопровождаемым и структурным фазовым переходом (все температуры оказываются близкими). Немонотонный характер ПСП, более ярко выраженный в тонких фольгах, связан с изменением структуры границ зерен или с поведением примесей, накапливающихся на гранях кристаллитов.

Разработанная ПСП методика изучения ЗД и фазовых переходов выгодно отличается от ныне существующих своей простотой, контролем поверхности и объемным характером источника поступления водорода в образец. Приведенный пример с ниобием, который известен своей большой поверхностной активностью, доказывает эффективность контроля состояния поверхности при ПСП.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты # 07-08-92280-СИГа, # 08-08-00546а), грантами Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (# НШ-2457.2008.2 и # НШ-371.2008.2) и грантом для выполнения инициативных проектов фундаментального характера в РНЦ “Курчатовский институт”.

1. Б. Б. Страумал, *Фазовые переходы на границах зерен*, М.: Наука, 2003.
2. Б. Б. Страумал, Б. С. Бокштейн, А. Б. Страумал и др., Письма в ЖЭТФ **88**, 615 (2008).
3. И. Каур, В. Густ, *Диффузия по границам зерен и фаз*, М.: Машиностроение, 1991. (I. Kaur and W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, Zeigler Press, Stuttgart, 1989).
4. В. Б. Выходец, Е. В. Выходец, Б. А. Гижевский и др., Письма в ЖЭТФ **87**, 124 (2008).
5. G. Counsell, P. Coad, C. Grisola et al., *Plasma Phys. Control. Fusion* **48**, 189 (2006).
6. А. А. Скворода, V. S. Svishchov, A. V. Spitsyn et al., *J. Nucl. Mat.*, **306**, 232 (2002).
7. А. А. Писарев, В. М. Смирнов, *Атомная энергия* **61**, 178 (1986).
8. А. И. Лившиц, М. Е. Хоткин, *ЖТФ* **7**, 605 (1981).
9. Y. Hatano, A. Livshits, Y. Nakamura et al., *Fusion Engineering and Design* **81**, 771 (2006).
10. A. Spitsyn, A. Pisarev, A. Skovoroda et al., *J. Nucl. Mater.* **363–365**, 833 (2007).
11. B. Roux, H. Jaffrezic, A. Chevarier et al., *Phys. Rev. B* **52**, 4162 (1995).
12. I. Isagawa, *J. Appl. Phys.* **51**, 4460 (1980).
13. C. Antoine, B. Bonin, H. Safa et al., *J. Appl. Phys.* **81**, 1677 (1997).
14. X. R. Qian and Y. T. Chou, *Philosophical Magazine A* **45**, 1075 (1982).
15. Y. T. Chou, B. C. Cai, A. D. Romig et al., *Philosophical Magazine A* **47**, 363 (1983).
16. *Водород в металлах*, под ред. Г. Алефельда и И. Фёкля, М.: Мир, 1981 (*Hydrogen in Metals*, ed. by G. Alfeld and J. Völkl, Springer Berlin / Heidelberg, 1978).
17. В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн, *Фазовые превращения водорода в металлах*, Препринт ИАЭ им. И. В. Курчатова, 1978.