ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ С ИНЕРТНЫМИ ГАЗАМИ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

С.А.Бобырь[1)], Д.С.Герцрикен[2)], В.М.Миронов[3)], В.М.Тышкевич[2)]

[1)] *Национальный технический университет Украины «КПИ», химико-технологический факультет, 010 , Киев, пр. Победы, № 37, (044)2287920, Украина, E-mail: bob@n1.kiev.ua*

[2)] *Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины, 01680, Киев-142, бул. Вернадского, № 36, (044)4440531, Украина.*

[3)] *Самарская государственная сельскохозяйственная академия, 446409, п. Усть-Кинельский Самарской обл., ул. Учебная, № 2, Россия, E-mail: miron@ssu.samara.ru*

Методами радиоактивных индикаторов, структурного анализа и вторичной ионной масс-спетрометрии изучали процессы введения инертного газа в металл в плазме тлеющего разряда, Выявлена кинетика накопления газа поверхностью металла и установлены особенности распределения атомов аргона и криптона на поверхности и в объеме металла. Определен фазовый состав металла после ионной бомбардировки.

Введение

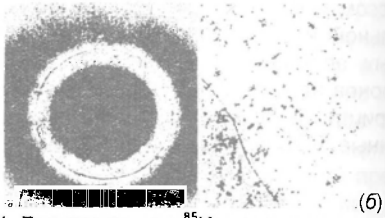
Известно, что вопреки привычному представлению об инертности благородных газов, они склонны к образованию твердых растворов и химических соединений разного типа [1,2]. Находясь в контакте с сильным окислителем (как правило, с фтором) или в возбужденном состоянии, атомы криптона и ксенона способны образовывать химически активные молекулярные ионы, причем степень окисления может достигать +6, +8, например, KrF_6, XeO_4. Однако добиться интенсивного взаимодействия любого инертного газа с кристаллической решеткой твердого тела можно только в результате их ионизации. Одним из источников ионов инертного газа является газоразрядная плазма, в том числе тлеющий разряд.

Основная часть

Обработка металлов (алюминий, медь) в плазме тлеющего разряда производилась по диодной схеме. Цилиндрические образцы помещали в вакуумную камеру, которую откачивали до 10^{-4} Па и через систему напуска и очистки заполняли газовой средой до давления 10 - 1500 Па. Газовыми средами служили чистый аргон и аргон, содержащий в некоторых случаях небольшие добавки радиоактивного криптона (^{85}Kr). Плотность тока составляла 0,5 - 40 мА/см^2 и ограничивалась как режимом горения тлеющего разряда, так и температурой образцов, не превышавшей 473 – 493 К, что позволило обрабатывать практически любые проводящие материалы в режиме нормального тлеющего разряда. Напряжение между анодом и катодом, которое определяет энергию ионов, варьировали от 0,4 - 2 кВ. Продолжительность бомбардировки в тлеющем разряде изменялась от 15 с до 55 час.

Для исследования распределения и подвижности атомов криптона были использованы методы, основанные на применении радиоактивных изотопов: послойный авторадиографический и радио-метрический анализы, электронномикроскопическая, макро-, и микроавторадиография. Для исследования распределения атомов аргона по глубине и поверхности металла применяли вторичную ионную масс-спектрометрию и рентгено-структурный анализ.

Как показали авторадиографические исследования образцов алюминия, после указанной обработки наблюдается неравномерное распределение атомов криптона ^{85}Kr, которое начиная с 30 с характеризуется возникновением на поверхности образцов концентрически расположенных друг относительно друга внешней и внутренней областей (рис. 1*а*). Инертный газ содержится только во внутренних участках, образуя с алюминием в тонком поверхностном слое метастабильный твердый раствор, в котором содержатся значительные количества аргона и криптона, равномерно расположенные по поверхности (рис. 1*б*).



(*а*) (*б*)

Рис. 1. Распределение ^{85}Kr на поверхности Al: *а* – макроавторадиограмма, *б* –авторадиограмма-реплика, снятая с внутренней области, ×2500.

Возникновение этого слоя, по-видимому, имеет место вследствие сопутствующего бомбардировке пересыщения поверхностного слоя неравновесными радиационными вакансиями, которые занимаются вбиваемыми в алюминий атомами инертного газа. Увеличение продолжительности ионной бомбардировки приводит к перераспределению криптона, которое сопровождается обеднением внутренних областей и концентрацией криптона в виде концентрического кольца вблизи наружной, не содержащей газ, области.

Ионная бомбардировка в тлеющем разряде приводит к поглощению инертных газов поверхностью металла. Кривая изменения активности поверхности образцов в зависимости от продолжительности обработки, представлена на рис. 2. Из ее рассмотрения следует, что количество криптона, введенное в алюминий, нелинейно зависит от длительности ионной бомбардировки. При малых временах

содержание газа в алюминии меняется слабо, с 40 мин. до 8 час. происходит его значительный рост, а начиная с 12 часов, кривая накопления криптона в поверхностном слое выходит на насыщение. Таким образом, при заданной энергии бомбардирующих ионов существует некоторое предельное количество инертного газа, которое можно ввести в поверхностный слой металла.

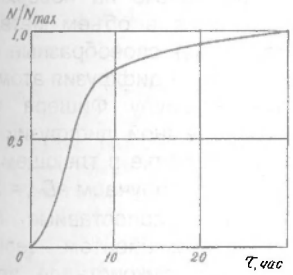


Рис 2. Зависимость радиоактивности криптона в приповерхностном слое металла от времени обработки.

Объяснение этого, по-видимому, заключается в следующем. Поскольку пороговое значение энергии распыления алюминия ионами аргона и криптона составляет 13-15 эВ [3], ионная бомбардировка в тлеющем разряде сопровождается распылением атомов алюминия и растворенного в нем криптона с поверхности образца. Таким образом, процесс распыления накладывает ограничение на количество вбиваемых атомов и ведет к насыщению общей концентрации атомов криптона в приповерхностном слое. С другой стороны ионная бомбардировка в тлеющем разряде в отличие от имплантации характеризуется не только насыщением тонкого поверхностного слоя, но и миграцией атомов в объем обрабатываемого материала (рис. 3). Причем, согласно [4], ионная бомбардировка приводит к протеканию этого процесса диффузии с различной скоростью в зависимости от длительности обработки τ , т.е. с ростом τ происходит уменьшение D_{ef}.

Таким образом, наличие большой скорости миграции на начальных стадиях приводит к более интенсивному проникновению атомов в объем металла и, тем самым, к некоторому снижению количества газа, накопленного в поверхностном слое. В дальнейшем процесс насыщения приповерхностных слоев металла, сопровождающийся снижением коэффициента диффузии, лимитируется распылением. Следовательно, характер кривой накопления инертного газа в поверхностном слое определяется скоростью протекания этих двух процессов.

Следует отметить, что подвижность атомов криптона в металле в процессе ионной бомбардировки, происходящая по механизму объемной диффузии (рис. 1*б*, 3*б*), на несколько порядков выше, чем скорость миграции атомов криптона при изотермическом отжиге, например, в процессе газовыделения при нагреве, несмотря на то, что выход газа происходит по границам зерен.

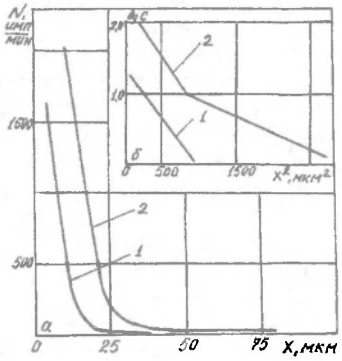


Рис. 3. Кривые распределения ^{85}Kr в алюминии (*а*) и зависимость *lg C* от X^2 (*б*): *1* - 20 мин., *2* - 12 час.

Подобно атомам криптона, для аргона тоже характерно неоднородное распределение на поверхности и на плоскостях, параллельных поверхности. На примере алюминия и меди показано, что твердый раствор аргона в обработанном металле присутствует только в центральной части, причем это сохраняется и на значительном удалении от поверхности в глубь металла до 30 – 40 мкм (рис. 4).

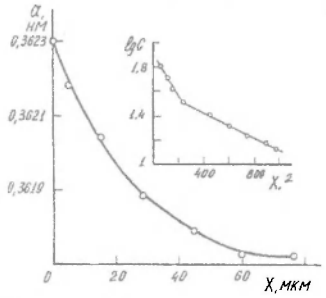


Рис. 4. Изменение параметра решетки твердого раствора Ar в меди по глубине диффузионной зоны и зависимость *lg C=f*(X^2).

Незначительное увеличение параметра решетки на краю образца вероятно связано с возникновением микронапряжений при большем распылении поверхности с краю, поскольку, согласно данным, полученным методом ВИМС, аргон отсутствует на поверхности за пределами центральной части. Концентрационный профиль распределения аргона по глубине (в центральной части образца), также как и криптона, описывается функцией $C = const \cdot \exp\left(-X^2/4D\tau\right)$ (1). Следует, однако, отметить, что часть атомов аргона находится в газонаполненных порах. О наличии пористости свидетельствуют также результаты, полученные с помощью электронной просвечивающей микроскопии.

Анализ фазового состава насыщенных инертным газом образцов показал, что помимо газонаполненных пор в кристаллической решетке металла возникает твердый раствор инертного газа. При этом симметрия решетки сохраняется. Однако в зависимости от концентрации инертного газа в в твердом растворе меняется его тип. Так, при содержании аргона в алюминии порядка долей процента растворение происходит по типу

замещения, а при введении в металл ~ 2 - 3 % газа возникает твердый раствор вычитания.

При одновременном проникновении аргона и криптона наблюдаются те же закономерности, что и для миграции атомов каждого элемента в отдельности. В то же время добавление к инертному газу какого-либо другого элемента, например, водорода, кислорода или фтора приводит к появлению некоторых новых закономерностей. При введении в металл вместе с аргоном водорода и кислорода нет резкого отличия в структуре и составе приповерхностных слоев. Возникают твердые растворы инертного газа (гелия, аргона) и водорода или аргона и кислорода в меди и алюминии, а также (при наличии кислорода) высокодисперсные частички окислов [5,6], и профили их распределения описываются не зависимостью (1), а более сложной функцией с одним или несколькими максимумами [7]. Распад таких твердых растворов происходит иначе, чем в отсутствие примесей. Так, температурная зависимость электросопротивления $\Delta R/R$ при распаде раствора металл-инертный газ является монотонной, в то время как присутствие водорода или кислорода приводит к появлению минимума в зависимости $\Delta R/R = f(T)$ при температурах 400 – 450 К. К гораздо большим изменениям приводит присутствие в аргоновой плазме тлеющего разряда фтора. Действительно, было обнаружено, что в отличие от распределения, представленного на рис. 1 *а*, начиная от 18 - 25 час. ионной бомбардировки, на поверхности алюминия, обрабатываемого в плазме инертного газа, содержащей ионизированные молекулы осколков фторопласта, появляющиеся в процессе его деструкции в разряде, возникает тонкий (до 15–20 мкм) не содержащий инертного газа диэлектрический слой матового черного цвета, поверхность которого покрыта сеткой линий. При этом с ростом времени обработки увеличивается содержание этой фазы на поверхности образца. Данная сетка имеет сложную конфигурацию и характеризуется увеличением количества линий от центра образца к его периферии, причем практически весь радиоактивный криптон ^{85}Kr концентрируется в области этих линий (рис. 5).

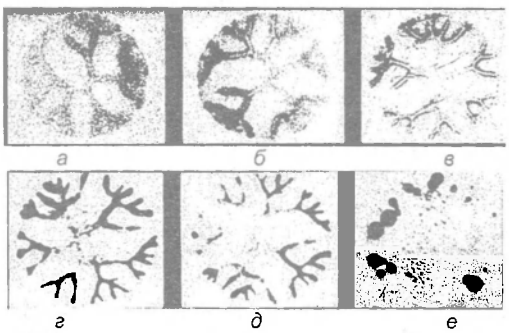


Рис. 5. Распределение атомов радиоактивного изотопа криптона в алюминии после 25 час. обработки, полученное методом послойной авторадиографии: *а* - 0 (поверхность), *б* - 13,5, *в* - 28, *г* - 60, *д* - 81, *е* – 106 мкм.

Анализ полученных методом снятия слоев концентрационных профилей распределения радиоактивного криптона показал, что значения логарифма концентрации укладываются на одну или две прямые линии не от квадрата глубины проникновения, как это имеет место в случае объемной диффузии (рис.3), а от глубины проникновения в первой степени, что позволяет предположить, что линии, образующие сеть находящуюся не только на поверхности, но и распространяющуюся в объем металла, можно интерпретировать как своеобразные границы, по которым и происходит диффузия атомов ^{85}Kr в Al.

Используя формулу Фишера и значение коэффициента объемной диффузии криптона в алюминий при обработке в тлеющем разряде [4] $D_{об} = 3{,}1 \cdot 10^{-11}$ см^2/с, получаем $aD_{гр} = 2 \cdot 10^{-13}$ см^3/с [8]. Это значение сопоставимо по порядку величины с коэффициентом зернограничной диффузии цинка в бикристалле алюминия по границе наклона и кручения <100> и <111>, равным ~ 10^{-13} см^3/с только при температуре 617 К [9]. Таким образом, сравнение полученных результатов с зернограничным проникновением атомов различных элементов показывает высокую скорость миграции атомов криптона при столь низких температурах.

Заключение

Анализ полученных экспериментальных результатов свидетельствует о проникновении инертных газов в металлы под действием тлеющего разряда на макроскопические глубины со скоростью, превышающей таковую для равновесных условий, причем это справедливо для объемной и зернограничной диффузии. Растворение инертных газов (C>1%) в металле происходит по типу вычитания с сохранением исходной симметрии кристаллической решетки ГЦК. Распределение инертных газов в объеме и по поверхности металла определяется параметрами разряда (время и энергия) и составом насыщающей среды.

Список литературы

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1998. — 744 с.
2. *Степаненко О.М., Ледовских В.М., Рейтер Л.Г.* Загальна та неорганічна хімія. Частинаll – Київ:Педагогічна преса, 2000. – 734 с.
3. *Stuart R.V., Wehner G.K.* // J. Appl. Phys. - 1962. - **33**, N 7. - P.2345.
4. *Герцрикен Д.С., Тышкевич В.М., Юрик Т.В.* // Металлофизика. - 1990.- **12**, № 5, С. 45.
5. *Лариков Л.Н., Рясный А.В.* // Письма в ЖТФ. – 1986. – **12**, вып. 10. - С. 591.
6. *Гуревич М.Е., Крушинская Л.А., Лариков Л.Н.* // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. – 1985. -**21**, №4. – С. 636.
7. *Гуревич М.Е., Журавлев А.Ф., Лариков Л.Н., Рясный А.В.* // Вопросы атомной науки и техник . - 1988. - вып. 4. - С. 53.
8. *Герцрикен Д.С., Рясный А.В., Тышкевич В.М.* // Доп. НАНУ. — 2000. — № 12. — С. 119.
9. *Алешин А.Н., Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С.* // Поверхность. - 1982. - № 6. - С. 1

FEATURES OF INTERACTION OF METALS WITH INERT GASES IN PLASMA OF THE GLOW DISCHARGE

S.A.Bobyr[1)], D.S.Gertsriken[2)], V.M.Mironov[3)],V.M.Tyshkevich[2)]

[1)] *The National Technical University of Ukraine "KPI", Chemical - Technological faculty, Kiev, Pobedy prospectus, 37, (044) 2287920, Ukraine, E-mail: bob@n1.kiev.ua*

[2)] *The Physics of Metal Institute in the name of G.V.Kurdiumov of the National Academy of Sciences of Ukraine, 01680, Kiev-142, Vernadsky avenue,36, (044) 4440531, Ukraine.*

[3)] *Samarsky State Agricultural Academy, 446409, Ust – Kinelsky village by the Samara province, Utchebnaij street., 2, Russia, E-mail: miron@ssu.samara.ru*

The penetration of inert gases atoms (argon and krypton) in aluminium and copper during influence over them the glow discharge plasma was investigated in this work by means of methods, which are based on using of radioactive isotopes, the X-ray analysis and the secondary ionic mass-spectrometry.

It was shown, that the ionoic bombardment in the glow discharge results to absorption of inert gases by a surface of metal, at that quantity the krypton, which was entered in aluminium, depends nonlinear on duration of the ionic bombardment. Besides accumulation of the inert gas atoms in the near-surface layer and simultaneously with this process it occurs their migration in depth of metal on a macroscopic distance, that influences on the form of temporary dependence of gas accumulation alongside with dispersion of a superficial layer.

The process of atoms migration in the depth of metal occurs on the volumetric mechanism at speed, which exceeds on some orders the mobility of atoms in equilibrium conditions, and which is measured at allocation of gas at isothermal heating, when is realized the diffusion at borders of grains.

Autoradiography research of samples after the ionic bombardment in the the glow discharge plasma have found out non-uniform distribution of atoms krypton ^{85}Kr on a surface of metal. Since 30^0 C it is characterized by occurrence on a surface of samples of the concentrically located from each other of external and internal areas.

The inert gas contains only in internal sites and it(he) forms with metal in a thin superficial layer a metastable firm solution, which contains significant amounts argon and krypton, which is located in regular intervals on a surface. However at large durations of processing (~18-25 hours.) and presence fluorine-containing combinations in gas environment the heterogeneity is kept, but has other features. The thin (till 15-20 micron) dielectric layer of dim black colour arises on a surface. This layer does not contain inert gas and it has a surface, which is covered with a grid of lines. This grid has a complex configuration and is characterized by increase of quantity of lines from the centre of a sample to its periphery, and practically all radioactive krypton 85Kr concentrates in the field of these lines. At that with processing time growth the contents of this phase on a surface of a sample is increased.

The analysis of phase composition of the samples, sated with inert gas, has shown, that besides gas-filled pores in a crystal lattice of metal a firm solution of inert gas appear. At the same time the symmetry of a lattice is kept. However depending on concentration of inert gas in a firm solution its type varies. So, at the contents argon in aluminium about shares of percent the dissolution occurs as replacement, and at introduction in metal ~ 2 - 3 % of gas a firm solution of subtraction appears.

At simultaneous penetration argon and krypton the same laws, as for migration of atoms of each element separately are observed.