

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $\text{Pd}_{84,5}\text{-Si}_{15,5}$ , ДЕФОРМИРОВАННЫХ В ЖИДКОМ ГЕЛИИ С МАСС-СПЕКТРАМИ ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ НИХ АТОМОВ ГЕЛИЯ

О.В.Клявин, Б.А.Мамырин, Л.В.Хабарин, Ю.М.Чернов, Е.А.Ионова

*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26  
e-mail: mamyrin.mass@pop.ioffe.rssi.ru*

Изучен поверхностный рельеф деформированных при  $T = 0,5\text{-}0,7\text{K}$  растяжением до разрыва аморфных пленок  $\text{Pd}_{84,5}\text{-Si}_{15,5}$  и получены масс-спектры выделения из них гелия. Установлено количественное соответствие между содержанием гелия и общей длиной и количеством пластических сдвигов в этих материалах. Обнаружены четыре температурных максимума выделения гелия из деформированных образцов аморфных пленок, связанные с различными особенностями изменения их структуры в процессе динамического отжига при  $T = 20\text{-}900^\circ\text{C}$ .

В настоящее время проблема проникновения атомов (или молекул) внешней среды в твердые тела в процессе их пластической деформации для кристаллических материалов изучается на основе явления дислокационно-динамической диффузии (ДДД) [1-4].

Исследования проводили в модельных средах жидкого и газообразного гелия, а также тяжелой воды. Это связано с анализом малых количеств атомов гелия и молекул жидкости, которые проникают в ядра движущихся дислокаций на глубину в несколько мкм в поверхностный слой деформируемых материалов и оказывают существенное влияние на их прочностные свойства. В случае некристаллических тел – аморфных пленок – явление ДДД трансформируется в явление механо-химического проникновения (МХП) частиц внешней среды по дисклинационно-дислокационным дефектам, возникающим в процессе пластической деформации этих материалов [5]. Однако связь деформированной структуры аморфных пленок (а.п.) с количеством и характером выделения из них гелия после деформации в среде жидкого гелия до сих пор еще не изучена. Этому вопросу и посвящена настоящая работа.

Для исследований были выбраны а.п.  $\text{Pd}_{84,5}\text{-Si}_{15,5}$ , изготовленные жидкофазным методом закалкой из расплава (фирма VacuumSchmelze, ФРГ). Образцы ( $2 \times 60 \times 0,06 \text{ мм}^3$ ) подвергались деформации растяжения на специальной машине [6] до момента их разрушения со скоростью  $0,1 \text{ мм/мин}$  в среде жидкого  $^3\text{He}$  при  $T = 0,5 - 0,68\text{K}$ . Процесс разрушения а.п. сопровождался их разделением примерно на две равные части. Поверхность деформированных образцов изучалась в оптическом и интерференционном микроскопах. После этого образцы разрезали механически на 6 частей: захваты, области вблизи разрушения и средние части. Затем различные части разрушенных пленок анализировали на высокочувствительном по  $^3\text{He}$  масс-спектрометре (порог чувствительности  $10^5$  атомов). Методом динамического отжига (скорость отжига  $9\text{K/мин}$ ) были получены масс-спектры выделения гелия в области  $T = 20\text{-}900^\circ\text{C}$  вплоть до температуры плавления аморфных пленок, а также измерено в них количество гелия.

Деформированные в жидком <sup>3</sup>He образцы исследовали на масс-спектрометре после их выдержки в течение 10 лет при комнатной температуре, что позволяет ответить на вопросы: сохраняется ли гелий и в каком количестве в а.п. и о влиянии указанной выдержки на характер масс-спектров выделения гелия.

Наблюдения в оптическом микроскопе показали, что на поверхности а.п. имеется большое число поверхностных дефектов, что является следствием изготовления этих материалов жидкофазным методом. Такими дефектами являются каверны – мелкие углубления округлой формы размером несколько мкм, расположенные хаотично по всей поверхности пленки. Кроме того, были обнаружены дефекты типа кратеров (диаметр 20-200 мкм) с резкими краями. Размеры этих двух типов дефектов и их количество на лицевой, более гладкой поверхности, было существенно меньше, чем на внутренней, более дефектной. Пластические сдвиги (п.с.) в деформированных образцах также имели различный вид. Были обнаружены круговые п.с., расходящиеся в разные стороны в виде звезды (длиною 12-100 мкм) и прямые п.с. Последние встречаются в виде групп в основном на лицевой поверхности образцов (длина 5-120 мкм). Они, как правило, располагаются перпендикулярно длине образцов и отходят от краев пленки или от дефектов типа кратеров. Была обнаружена определенная связь между образованием и расположением групп п.с. различного типа на обеих сторонах деформированной пленки. Связь заключается в том, что вид кривых распределения числа п.с. по длине образцов на их внутренней и лицевой поверхности, как правило, идентичен, хотя они и не полностью совпадают друг с другом. Сами кривые состоят из большого числа пиков, число которых увеличивается к месту разрыва образцов, однако вблизи этой области количество п.с. резко снижается. Область вблизи места разрыва образца (шириною до 100 мкм) окаймлена близко расположенными ветвистыми п.с., продолжающимися друг друга и расположенными вдоль линии разрушения.

Обнаружена прямая пропорциональная зависимость между числом п.с. различных типов и их суммарной длиной по всей длине образцов на их обеих сторонах. Процентное соотношение числа и длины п.с. данного типа к общему числу и длине п.с. на обеих сторонах а.п. (в порядке: круговые, прямые, звездообразные) оказалось примерно одинаковым и составляло 2 : 2 : 1. Было измерено суммарное число и длина п.с. всех типов на единицу площади деформированных образцов для их внутренней и внешней поверхности. Оно достигало, соответственно,  $2 \cdot 10^3$  1/см<sup>2</sup> и  $3 \cdot 10^3$  1/см<sup>2</sup> и  $1,5$  см/см<sup>2</sup> и  $1,8$  см/см<sup>2</sup>.

Была измерена величина локальной деформации ( $\gamma$ ) в п.с. как отношение высоты ступеньки, образуемой полосой сдвига при ее выходе на поверхность к ее ширине. Для различных типов п.с. она находилась в пределах 0,3-1,5. Средняя величина  $\gamma$  составляла 0,9 и оказалась на 1,5 порядка выше, чем в монокристаллах металлов, деформированных в среде жидкого гелия. Этот факт обусловлен тем, что выход п.с. на поверхность пленки приводит к образованию ступеньки, которая является дополнительным концентратором напряжений, что приводит к автокаталитическому развитию п.с. При этом, в отличие от кристаллических материалов, при росте п.с. не происходит накопления дефектов в объеме а.п. из-за наличия механизма ее вязкого течения [7].

Описанная картина деформированной структуры образцов на обеих сторонах, несмотря на некоторое различие их дефектной структуры и, как следствие, в числе п.с., позволяет сделать вывод о том, что значительная часть п.с. проходит по всей толщине а.п. Этот факт, вероятно, обусловлен наличием одинаковых типов поверхностных дефектов (концентраторов напряжений) на обеих сторонах образцов, которые генерируют п.с. различного типа с учетом внутренних напряжений, создаваемых кластерной структурой а.п. в их объеме [7,8].

Масс-спектрометрические исследования количества гелия в деформированных а.п. дали следующие результаты. Установлено прямое пропорциональное соответствие между количеством гелия в деформированных частях образцов и суммарной длиной п.с. всех типов в них. Однако эта закономерность нарушается, если деформированная часть образца содержит область его разрыва, либо незавершенные макротрещины. В этих случаях количество гелия в них возрастает более, чем на порядок ( $70 \cdot 10^{10}$  ат/см<sup>2</sup>) по сравнению с частями, где макротрещины отсутствуют ( $4 \cdot 10^{10}$  ат/см<sup>2</sup>).

Были получены семь кривых выделения гелия из различных частей деформированных образцов а.п. На рис. 1 приведены три типичные кривые для различных частей образцов. Все они имеют качественно одинаковый характер, что указывает на единый механизм проникновения гелия в этот материал; однако высоты пиков на кривых различны.

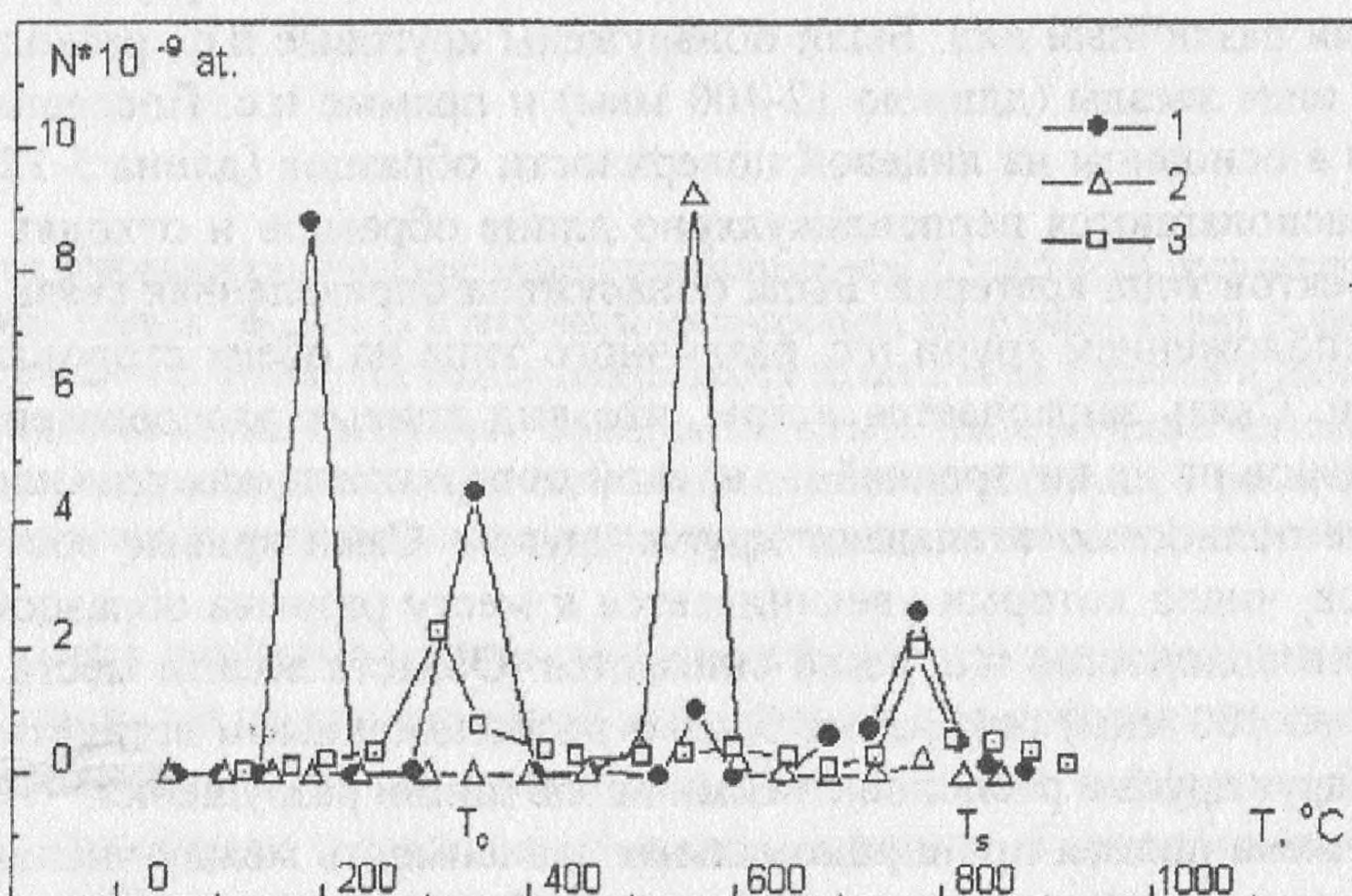


Рис. 1. Масс-спектры выделения гелия при динамическом отжиге аморфной пленки  $Pd_{84.5}Si_{15.5}$ , деформированной до разрыва при  $T = 0.5K$ : 1 – часть пленки, примыкающая к области разрыва; 2 – часть, содержащая макротрещину длиной 0,4 мм; 3 – средняя часть пленки.

Обнаружены четыре пика, расположенных, соответственно, при  $T \approx 190, 350, 550$  и  $790^\circ\text{C}$ . Пик при  $T \approx 790^\circ\text{C}$  находится вблизи температуры плавления а.п. ( $T_m \approx 830-860^\circ\text{C}$ ), при которой происходит радикальное изменение ее структуры, обусловленное постепенным переходом из твердого в жидкое состояние. Пик при  $T \approx 550^\circ\text{C} \approx 0,75T_m$  связан с наличием в а.п. области разрушения, содержащей макротрещину. Последняя усиливает локализацию пластической деформации за счет наличия высоких напряжений, инициирующих рост и слияние микротрещин вблизи ее вершины, рождающихся в областях п.с. и расположенных в поверхностном слое, образованном ее берегами [7,8]. Появление указанных пиков говорит о наличии глубоких, но различных типов структурных ловушек, удерживающих атомы гелия в а.п. при столь высоких температурах. Выделение гелия происходит в узком диапазоне температур и носит взрывной характер (бурст-эффект). Количество гелия в рассматриваемых пиках весьма велико  $(2-4) \cdot 10^{10}$  ат. Поэтому можно предположить, что атомы гелия в процессе длительной выдержки и при отжиге а.п. собираются в микропоры, находящиеся в межкластерных границах и образованные как в процессе их изготовления, так

и пластической деформации и разрушения [7]. Гелий выделяется в этих случаях в виде пузырьков, обнаруживаемых в виде острых пиков на кривых его экстракции.

Другие два пика – низкотемпературный ( $T \approx 190^\circ\text{C}$ ) и расположенный вблизи температуры кристаллизации а.п. ( $T_c \approx 360^\circ\text{C} \approx 0,5T_c$ ) – обусловлены, по нашему мнению, следующими причинами. Последний пик, безусловно, связан с процессом частичной кристаллизации а.п., при котором возникновение и развитие п.с. приводит к образованию в них ближнего атомного порядка. При этом обнаруживаются участки сжатия и растяжения, возникающие из-за наличия короткодействующих напряжений, дающих полосы рентгеновского контраста и появление пятен на полосах электронной дифракции [9]. Поэтому нельзя отрицать наличия в п.с. дислокаций, а также дисклинаций, хотя форма, размеры и плотность этих дефектов должны существенно отличаться по этим параметрам от деформированных кристаллических структур. В ряде работ [7] при описании пластической деформации а.п. успешно используется дисклинационно-дислокационная модель. Природа низкотемпературного пика ( $T \approx 190^\circ\text{C}$ ) остается пока не совсем ясной. Можно предположить, что он связан с выделением гелия из п.с. малой длины, которые не успели сформироваться и пройти по всей толщине а.п. Следовательно, атомы гелия проникали лишь в тонкий поверхностный слой в области, где зародились п.с., что существенно облегчает их выход из а.п. Характер кривых выделения гелия из а.п.  $\text{Pd}_{84,5}\text{-Si}_{15,5}$ , описанный выше, в общих чертах совпадает с результатами работы [5].

Механизм проникновения гелия в а.п. по дисклинационно-дислокационным дефектам должен учитывать также и механизм деформации ее свободного объема, возникшего при ее изготовлении. Оба этих механизма влияют друг на друга при своем взаимодействии, т.к. при этом исходные микропоры в материале меняют свои размеры и конфигурацию, а их число растет в процессе пластической деформации. Определенную роль может играть также механизм аннигиляции дислокаций и захлопывания микропор при кратковременном возникновении в свободном объеме напряжений обратного знака.

Следует также учитывать тот факт, что проникновение атомов гелия в а.п. существенно облегчается за счет сильного локального разогрева областей, где возникают п.с. и сопровождающие их микро- и макротрещины, вплоть до температуры плавления материала [11]. Гелий сохраняется в а.п. после их длительной выдержки при  $20^\circ\text{C}$  и удерживается вплоть до температуры плавления. Эти данные убедительно указывают на то обстоятельство, что энергетические ловушки гелия в а.п. достаточно глубокие. Поэтому можно предположить, что атомы гелия химически связываются с атомной структурой а.п. в процессе их взаимодействия в областях, где развиваются п.с. и соответствующие им микро- и макротрещины. В [10] на примере кристаллов фтористого лития показано наличие химической связи гелия с атомами кристаллической решетки, введенного методом гелиевой дефектоскопии.

Таким образом, носителями, обеспечивающими перенос атомов гелия в а.п., являются динамически возбужденные дефекты ее межкластерной структуры – локализованные состояния групп атомов, находящиеся в процессе энергетической перестройки их электронной структуры, обеспечивающей понижение потенциальных барьеров исходной структуры в процессе пластической деформации этих материалов.

Авторы выражают благодарность В.З.Бенгусу и В.В.Пустовалову за предоставление образцов аморфных пленок, деформированных в жидком  $^3\text{He}$ .

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-32526).*

**Список литературы**

1. Клявин О.В., Мамырин Б.А., Хабарин Л.В., Чернов Ю.М. // ФТТ. 1976. Т.18. Вып.5. С.1281-1289.
2. Клявин О.В.. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. М.: Наука, 1987. 257 с.
3. Klyavin O.V., Likhodedov N.P. and Orlov A.N. //Progr. Surf. Sci. 1990. Vol.33. No.4. P.259-341.
4. Клявин О.В. // ФТТ. 1993. Т.35. Вып.3. С.513-541.
5. Клявин О.В., Мамырин Б.А., Хабарин Л.В., Чернов Ю.М. // ФТТ. 2000. Т.35. Вып.7. С.1256-1261.
6. Кузьменко И.Н., Пустовалов В.В., Шумилин Э.С. //ПТЭ. 1988. Т.1. С.196-201.
7. Глезер А.М., Молотилев Б.В. Структура и механические свойства аморфных пленок. М.: Металлургия, 1992. 208 с.
8. Алехин В.П., Хоник В.А. Структура и физические закономерности деформации аморфных пленок. М.: Металлургия, 1992. 211 с.
9. Noskova N.I., Vildanova N.F., Filippov Yu.I. and Potapov A.P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. Vol.85. No.2. P.549-557.
10. Купряжкин А.И., Куркин А.Ю. // ФТТ. 1993. Т.35. Вып.11. С.3003-3011.
11. Табачникова Е.Д., Бенгус В.З., Шумилин Э.С., Воронова Л.И., Екимов Ю.В. // Металлофизика. 1991. Т.13. Вып.4. С.47-54.