

УДК 538.971

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА РАЗМЕР ЗЕРНА И ТЕКСТУРУ В ПЛЕНКАХ Мо И Та

© 2024 г. В. А. Андрианов^{а,*}, К. А. Бедельбекова^б

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

^бИнститут ядерной физики, Алматы, 050032 Казахстан
*e-mail: andrva22@mail.ru

Поступила в редакцию 26.08.2023 г.

После доработки 21.10.2023 г.

Принята к публикации 21.10.2023 г.

Имплантация тяжелых ионов в металлические матрицы ведет к созданию высокой концентрации радиационных дефектов. Проведены рентгенодифракционные исследования фольг Мо и Та, имплантированных ионами ^{57}Fe . Показано, что имплантация атомов Fe не оказывает заметного влияния на параметры решетки. Обнаружено, что облучение ведет к уширению дифракционных рефлексов и уменьшению размеров кристаллических зерен. Определено, что фольги Мо и Та с ориентацией {100} сильно текстурированы. Облучение ионами Fe не оказывает заметного влияния на текстуру. Однако последующий отжиг при температуре 700°C ослабляет текстуру с облученной стороны фольг, не оказывая влияния на текстуру необлученной стороны.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, имплантация, параметр решетки, радиационные повреждения, вакансии, текстура, кристаллические зерна, отжиг.

DOI: 10.31857/S1028096024030087, EDN: HFJINH

ВВЕДЕНИЕ

Физика радиационных повреждений важна при эксплуатации существующих ядерных реакторов и при создании новых ядерных и термоядерных устройств. Материалы, находящиеся в активных зонах, должны быть устойчивы к воздействию интенсивных потоков не только нейтронов, но также протонов и α -частиц. Основным материалом, который планируется использовать в передней стенке термоядерного реактора, — это вольфрам. Другие тугоплавкие материалы, которые могут быть также использованы в различных ядерных устройствах, — металлические Мо и Та и сплавы на их основе. Молибден и тантал имеют кристаллические ОЦК-решетки, обладают коррозионно-стойкими свойствами и характеризуются высокими температурами плавления — 2620 и 2996°C соответственно.

Как известно, первичные радиационные дефекты — это вакансии и внедренные атомы. При облучении при комнатной или более высоких температурах происходит рекомбинация точечных дефектов и их сегрегация, идут процессы образования дислокаций и дислокационных петель,

а также вакансионных кластеров и полостей. В ряде случаев возможны процессы изменения размеров кристаллических зерен и образования новых фаз [1, 2]. В отличие от точечных дефектов фазообразование и изменение ориентации кристаллических зерен представляют собой макроскопические процессы, что предполагает воздействие с существенно большей энергией. Источником этой энергии служат механические напряжения, которые либо присутствовали в исходном материале, либо образуются в процессе облучения.

В настоящей работе радиационные повреждения в фольгах Мо и Та создавали при имплантации ионов ^{57}Fe на ионном ускорителе. Этот традиционный метод позволяет генерировать высокие дозы облучения, порядка десятков сна (смещений на один атом матрицы), за относительно короткие времена. Заметим, что концентрация радиационных дефектов значительно превосходит концентрацию имплантированных атомов. Ранее на облученных образцах Мо и Та были проведены исследования методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и методом EXAFS на

K_{α} -линии Fe [3–5]. Оба метода позволили получить данные о локализации атомов Fe в условиях высокодозного облучения.

В настоящей работе представлены результаты рентгенодифракционных исследований этих образцов, которые дают информацию о кристаллической решетке в целом. Измерения проведены как со стороны облученной поверхности фольг, так и с обратной, необлученной, стороны. Проанализированы параметры кристаллической решетки, уширение линий и их интенсивность на наличие текстуры.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые образцы представляли собой металлические фольги Ta и Mo толщиной 20 мкм с размерами 10×10 мм. Фольги получали путем многократной холодной прокатки исходных массивных образцов. Рекристаллизационный отжиг проводили в вакууме 5×10^{-6} мм рт. ст. в течение 2 ч при температуре 800–900°C. Чистота исходных Mo и Ta была не хуже 99.9%.

Радиационные дефекты создавались в результате имплантации ионов ^{57}Fe . Облучение ионами $^{57}\text{Fe}^+$ с энергией 1 МэВ проводили при комнатной температуре на ускорителе тяжелых ионов в Институте ядерной физики (г. Алматы, Республика Казахстан). Плотность ионного тока поддерживали в интервале 50–100 нА/см². Флуенс ионного потока для всех образцов составил 5×10^{16} см⁻². Образцы закрепляли на медном держателе с водяным охлаждением. Температура образцов в процессе облучения не превышала 60°C.

Профиль концентрации имплантированных атомов Fe и количество первичных дефектов (вакансий и выбитых атомов матрицы) рассчитывали с помощью программы SRIM-2013 [6]. Для обеих матриц общая толщина имплантированного слоя составляла примерно 600 нм; максимальная концентрация атомов $^{57}\text{Fe} \approx 2.5$ ат. % на глубине 270–300 нм (рис. 1а). Средняя концентрация атомов Fe в области поверхности около 2 ат. % была подтверждена флуоресцентным методом в электронном микроскопе LIRA. Каждый ион ^{57}Fe создавал примерно 7000 выбитых атомов и столько же вакансий. Концентрация первичных дефектов в зависимости от глубины показана на рис. 1б. Максимум достигнут на глубине 200–250 нм и составляет для Mo и для Ta примерно 120 сна. Столь большие величины означают предельно сильное воздействие облучения на вещество.

Локализация атомов ^{57}Fe в кристалле была исследована методами мессбауэровской спектроскопии и EXAFS [3–5]. В матрице Mo атомы Fe занимают преимущественно позиции замещения, а в матрице Ta – позиции внедрения и замещения. В обеих матрицах вблизи атомов Fe формируются вакансии. Концентрация вакансий оценена в 20 ат. %. Она существенно меньше рассчитанного значения (120 сна), и свидетельствует о том, что уже в процессе облучения идет рекомбинация первичных радиационных дефектов. Тем не менее концентрация вакансий 20 ат. % свидетельствует о значительных нарушениях кристаллической решетки в поверхностном слое.

После облучения фольги Mo и Ta были разделены пополам, и вторые половины образцов были

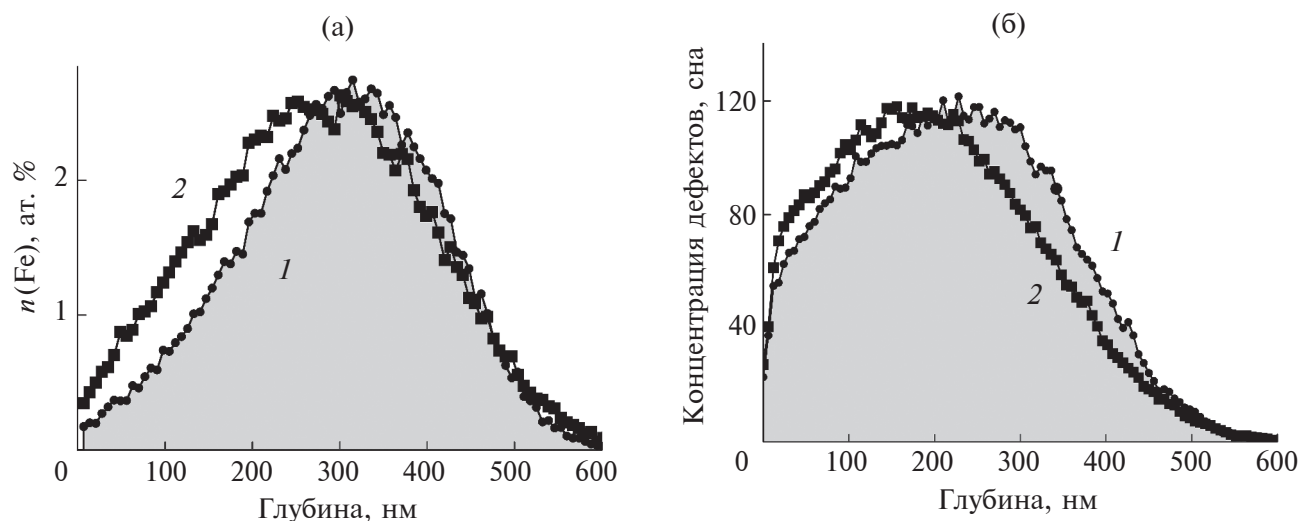


Рис. 1. Концентрация в зависимости от глубины: а – имплантированных атомов ^{57}Fe в матрицы Mo (1) и Ta (2); б – первичных дефектов для Mo (1) и Ta (2). Расчеты выполнены с помощью программы SRIM-2013; энергия смещения $E_d(\text{Mo}) = 60$ эВ и $E_d(\text{Ta}) = 90$ эВ.

отожжены в вакууме при температуре 700°C в течение 2 ч. Известно [7], что при этой температуре заметную подвижность имеют межузельные атомы и вакансии, однако подвижность собственно атомов Мо, Та и Fe мала, и рекристаллизация структуры не происходит. В [7] отмечено, что при этой температуре ожидается выход внедренных атомов на границы зерен и сегрегация вакансий в кластеры и полости.

Кристаллическая структура, размер и ориентация кристаллических зерен (текстура) были изучены методом рентгеновской дифракции. Измерения проводили на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER (ИЯФ, Алматы, Казахстан) и на дифрактометре Empyrean Panalytical Кафедры физики твердого тела Физического факультета МГУ. На обеих установках применяли схему измерений Брэгга–Брентано и использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение с длиной волны 1.54056 Å. Графитовый монохроматор был установлен на пути дифрагированного луча. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов 2θ 20–90°.

Особенностью исследованных образцов была неоднородность по толщине: общая толщина фольг составляла 20 мкм, глубина имплантированного слоя — около 0.6 мкм. Следовательно, можно было ожидать отличий между облученной стороной фольг и их обратной стороной. Кроме того, глубина, доступная для измерений методом рентгеновской дифракции, определяется эффективной толщиной слоя поглощения рентгеновского излучения μ :

$$t_{\text{eff}} = \mu \sin \theta / 2, \quad (1)$$

где θ — угол падения рентгеновского излучения. Для линии $\text{CuK}\alpha$ в молибдене $\mu(\text{Mo}) = 6.5$ мкм и в тантале $\mu(\text{Ta}) = 3.8$ мкм. При угле падения $\theta = 30^\circ$ эффективная толщина для Мо равна $t_{\text{eff}} = 1.6$ мкм, для Та $t_{\text{eff}} = 0.9$ мкм, что несколько превышает толщину имплантированного слоя для обоих материалов. С учетом сказанного, дифрактограммы снимали как с облученных, так и с обратных сторон фольг. Предполагали, что обратная сторона не подвергалась действию облучения. Таким образом, было измерено 10 дифрактограмм, которые имели следующие обозначения: Mo-Irr, Mo-Back, Mo-Irr-700, Mo-Back-700, Mo-No-Irr и Ta-Irr, Ta-Back, Ta-Irr-700, Ta-Back-700 и Ta-No-Irr, где буквами Irr обозначалась облученная сторона и буквами Back — тыльная сторона фольг, и цифры 700 соответствовали отожденным образцам. Символами No-Irr обозначены исходные фольги до облучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы, полученные на фольгах Мо и Та с облученной и обратной сторон, показаны на рис. 2. Оба образца имеют ОЦК-решетки, пространственная группа $Im\bar{3}m$. Дифрактограммы соответствуют структурным карточкам базы данных ICSD и содержат три основных рефлекса: 110, 200 и 211.

В табл. 1 приведены результаты обработки дифрактограмм Мо и Та, а также литературные

Таблица 1. Данные рентгеноструктурного анализа фольг Мо и Та, имплантированных ионами ^{57}Fe

Образец	Параметр решетки a , Å	Размер кристаллитов (Шеррер), нм	Деформация решетки, %	Полюсная плотность текстуры, Φ_{100}
JCPDS-ICDD 42-1120 Mo	3.14700			1
Mo-No-Irr	3.147(1)	96	—	5.2
Mo-Irr	3.147(1)	59	—	5.1
Mo-Back	3.148(1)	31	—	5.1
Mo-Irr-700	3.1472(3)	208	0.23	4.9
Mo-Back-700	3.1485(3)	246	0.17	5.5
JCPDS-ICDD 04-0788 Ta	3.3050			1
Ta-No-Irr	3.303(1)	62	—	4.3
Ta-Irr	3.304(1)	28	—	4.2
Ta-Back	3.303(1)	54	—	3.5
Ta-Irr-700	3.307(1)	67	0.11	3.8
Ta-Back-700	3.305(1)	175	0.13	4.9

Примечание. Обозначения: No-Irr — фольга до облучения, Irr — облученная сторона фольги, Back — обратная сторона фольги.

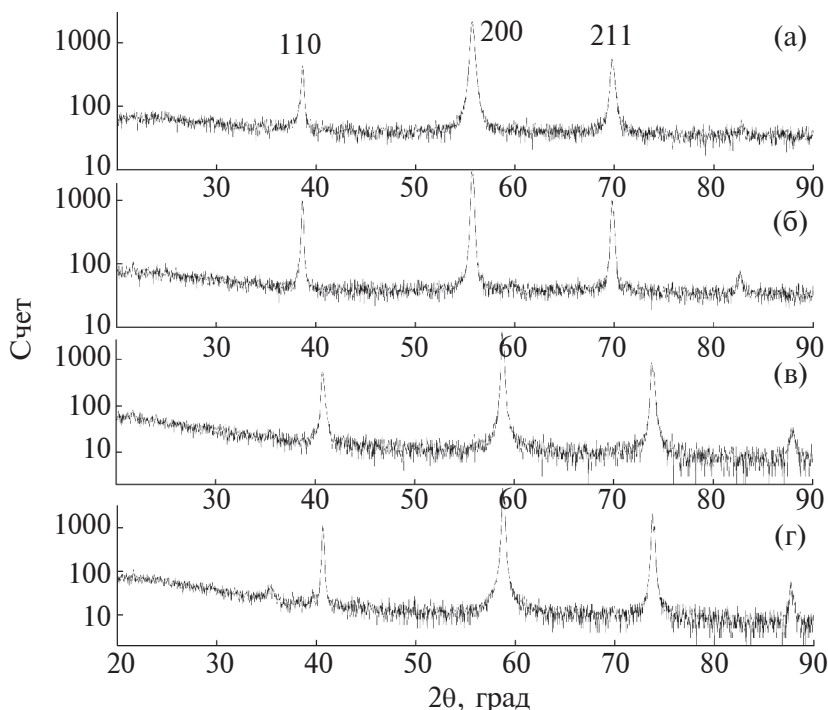


Рис. 2. Дифрактограммы фольг Мо и Та, имплантированных ионами ^{57}Fe . Измерения с облученной (Irr) и обратных сторон (Back): а – Та-Irr; б – Та-Back; в – Мо-Irr; г – Мо-Back.

данные. Из таблицы видно, что параметры решетки Мо и Та в пределах ошибок совпадают с литературными данными. Имплантация ионов Fe концентрацией до 2 ат. % не приводит к заметным изменениям параметров решетки.

Известно, что атомы Fe не “растворяются” в Мо и Та. Согласно данным EXAFS [4, 5], при имплантации в Мо атомы Fe преимущественно локализуются в позициях замещения, а при имплантации в Та – в позициях внедрения и замещения. Основным дефектом являются вакантные позиции, концентрация которых может достигать 20 ат. %, а также, возможно, дислокации. Тенденции изменения параметров решетки в данных условиях априори не известны. Возможно, что для наблюдения эффекта имплантации ионов Fe необходимо увеличить точность измерений не менее чем в три раза.

Основная особенность дифрактограмм – проявление текстуры фольг Мо и Та. В изотропных ОЦК-материалах наиболее интенсивное отражение 110. Однако в исследованных фольгах (рис. 2) наиболее интенсивными являются рефлексы 200. На рис. 3 приведены интенсивности основных отражений 110, 200, 211 и 220 для различных образцов фольг Мо и Та. Они нормированы на 100%. Черные квадраты соответствуют литературным данным для изотропных образцов Мо и Та.

Данные Irr (треугольники) отвечают облученным образцам и получены с облученной стороны. Данные с тыльной (Back) стороны и данные исходных фольг до облучения (No-Irr) практически совпадают с данными Irr. Из графиков видно, что на дифракционных картинах всех образцов резко усилен рефлекс 200, что означает, что фольги Мо и Та текстурированы и имеют ориентацию {100}. Можно сделать вывод, что рекристаллизационный отжиг при температурах 800–900°C, который был использован при приготовлении фольг, оказался недостаточным для ликвидации текстуры механической прокатки. Отметим, что высокодозное облучение ионами Fe (≈ 100 сна) также не оказало заметного влияния на текстуру как облученной, так и тыльной сторон.

На рис. 3 приведены также данные для образцов, отожженных при температуре 700°C (Irr-700 и Back-700). Из рисунка видно, что отжиг привел к небольшому ослаблению текстуры, но только с облученной стороны фольги (данные Irr-700 как для Мо, так и для Та). Таким образом, отжиг при сравнительно небольшой температуре ослабляет текстуру, но только в облученном слое.

Для количественного анализа текстуры был использован метод, основанный на анализе интенсивностей дифракционных линий [8]. Была рассчитана относительная полюсная плот-

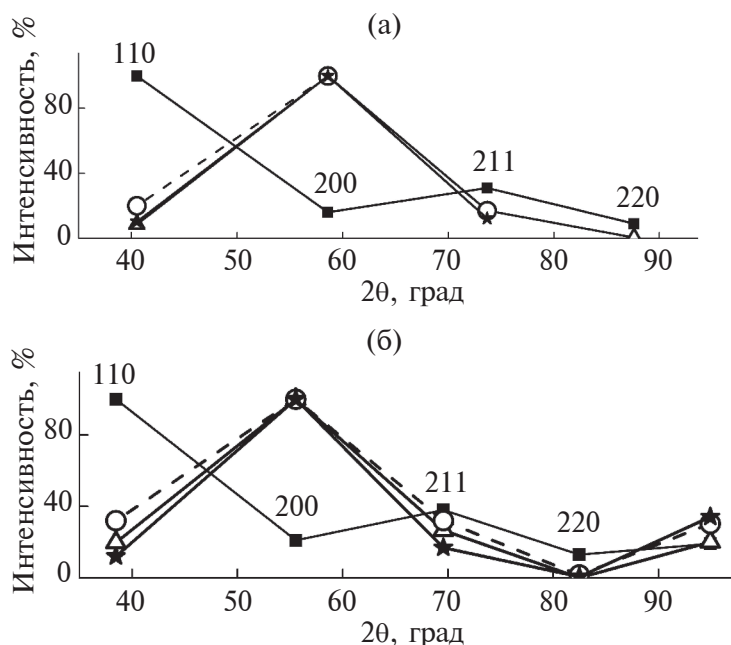


Рис. 3. Интенсивность рентгеновских рефлексов 110, 100, 211 и 220 в текстурированных фольгах Мо (а) и Та (б): ■ — литературные данные, изотропный образец; △ — облученная сторона фольги; ○ — облученная сторона после отжига 700°C; ★ — тыльная сторона после отжига 700°C.

ность Φ_{hkl} , которая показывает, во сколько раз вероятность плоскостей $\{hkl\}$ быть параллельными плоскости образца отличается от вероятности в изотропном случае:

$$\Phi_{hkl} = \frac{\frac{I_{HKL}^T}{I_{HKL}^0} \sum_n M_{hkl}}{\sum_n M_{hkl} \frac{I_{HKL}^T}{I_{HKL}^0}}, \quad (2)$$

где I_{HKL}^T и I_{HKL}^0 — интенсивности отражений HKL для текстурированного и изотропного образцов соответственно, M_{hkl} — фактор повторяемости для плоскостей $\{hkl\}$ [9]. Суммирование n ведется по всем дифракционным отражениям, отвечающим различным плоскостям.

Рассчитанные значения полюсной плотности для плоскостей $\{100\}$ приведены в табл. 1. Данные подтверждают выводы, сделанные ранее: использованные фольги сильно текстурированы; облучение не влияет на текстуру как облученной, так и тыльной сторон; отжиг при относительно малой температуре ($\approx 0.3T_{пл}$) ослабляет текстуру с облученной стороны.

Анализ ширин дифракционных линий показал, что в случае облученной стороны фольг они шире, чем в случае тыльной стороны. Уширение рефлексов может быть вызвано малыми размерами областей когерентности (размером кристал-

лических зерен) и полем деформаций, возникающих при облучении. На деформацию решетки также может влиять и текстурированность фольг. В табл. 1 приведены размеры зерен, рассчитанные по Шерреру [10–12], и относительная деформация в тех случаях, когда ее было возможно рассчитать. Для Та размеры кристаллических зерен с облученной стороны меньше, чем с тыльной стороны, в том числе и после отжига при 700°C. С учетом этого можно сделать вывод, что облучение ведет к уменьшению размеров кристаллических зерен в Та. Однако в случае Мо корреляции отсутствуют. Возможно, что это связано с взаимовлиянием двух факторов — дефектами, вызванными текстурой, и радиационными повреждениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены рентгенодифракционные исследования фольг Мо и Та, имплантированных ионами ^{57}Fe . Проведено сравнение данных для необлученных и облученных образцов, а также данных, полученных с облученной и необлученной сторон фольг. Показано, что имплантация атомов Fe не оказывает заметного влияния на параметры решетки, которые в пределах ошибок совпадают с литературными данными. Обнаружено, что облучение ведет к уширению дифракционных рефлексов и уменьшению размеров кристаллических зерен в случае Та.

Рентгеновские данные свидетельствуют о том, что фольги Мо и Та сильно текстурированы с ориентацией {100}. Облучение ионами Fe не оказывает заметного влияния на текстуру. Однако последующий отжиг при температуре 700°C ($0.34T_{пл}$) ослабляет текстуру с облученной стороны фольг Мо и Та, не оказывая влияния на текстуру необлученной стороны.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2021-1353). Авторы благодарны Т.Ю. Киселевой за исследования отожженных фольг Мо и Та в Центре коллективного пользования Кафедры физики твердого тела Физического факультета МГУ.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Е.Г., Перлович Ю.А., Соловьев Г.И., Удовский А.Л., Якушин В.Л. Физическое материаловедение. Т. 4. Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование / Ред. Калинин Б.А. М.: МИФИ, 2008. 696 с.
2. Вас Г.С. Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы. М.: Техносфера, 2014. 992 с.
3. Андрианов В.А., Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Вережак М.Ф., Манакова И.А., Дектерева А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 4. С. 63. <https://doi.org/10.31857/S1028096020040032>
4. Andrianov V.A., Bedelbekova K.A., Trigub A.L. // Vacuum. 2021. V. 193. P. 110521. <https://doi.org/10.1016/J.Vacuum.2021.110521>
5. Андрианов В.А., Бедельбекова К.А., Ерзинкян А.Л., Тригуб А.Л. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 7. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S1028096022070020>
6. Program SRIM. <http://www.srim.org/>
7. Downey M.E., Eyre B.L. // Philosoph. Mag. 1965. V. 11. № 109. P. 53. <http://doi.org/10.1080/14786436508211924/>
8. Лобанов М.Л., Юровских А.С., Кардонина Н.И., Русаков Г.М. Методы исследования текстур в материалах. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 115 с.
9. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Распоргуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. С. 584.
10. Scherrer P. // Göttinger Nachrichten Gesell. 1918. V. 2. P. 98.
11. Patterson A. // Phys. Rev. 1939. V. 56. № 10. P. 978. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
12. Чижов П., Левин Э., Митяев А., Тимофеев А. Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции. Учебное пособие. М.: Московский физико-технический институт, 2011. 151 с.

Effect of Irradiation on Grain Size and Texture in Mo and Ta Films

V. A. Andrianov^{1,*}, K. A. Bedelbekova²

¹Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

²Institute of Nuclear Physics, Almaty, 050032 Kazakhstan

*e-mail: andrva22@mail.ru

Implantation of heavy ions into metal matrices leads to the creation of a high concentration of radiation defects. X-ray diffraction studies of Mo and Ta foils implanted with ⁵⁷Fe ions have been carried out. It is shown that the implantation of Fe ions does not significantly affect the lattice parameters. It has been established that irradiation leads to broadening of diffraction lines and a decrease in the size of crystal grains. The Mo and Ta foils with {100} orientation are found to be highly textured. Irradiation with Fe ions has no noticeable effect on the texture. However, subsequent annealing at a temperature of 700°C weakens the texture on the irradiated side for Mo and Ta foils without affecting the texture of the nonirradiated side.

Keywords: X-ray diffraction, implantation, lattice parameter, radiation damage, vacancies, texture, crystal grains, annealing.