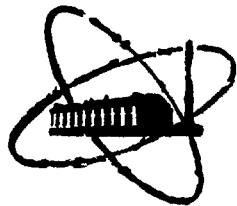


Су 2.21.09.2.5

ФЭИ-1147



ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В. А. ТРОЯН, В. В. БОГДАНОВ, Е. М. ИВАНЮШКИН,
Ю. П. ПЕНЬКОВ

**Изучение дефектов в молибдене и хrome,
облученных ионами, гамма-резонансным
методом**

Обнинск — 1980

ФЗИ - 1147

ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**В.А.Троян, В.В.Богданов, Е.М.Иванюшкин,
В.П.Попков**

**ИЗУЧЕНИЕ ДЕФЕКТОВ В МОЛИБДЕНЕ И ХРОМЕ,
ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ, ГАММА-РЕЗОНАНСНЫМ
МЕТОДОМ**

Объем - 1980

АННОТАЦИЯ

Эффекты ионного облучения молибдена и хрома с примесью ^{57}Co изучались с помощью эффекта Мессбауэра. Образцы молибдена облучались на ускорителях с энергией 40 кэВ ионами He^+ . Образцы хрома облучались ионами водорода с энергией 1,2 МэВ до интегральных доз $2 \cdot 10^{17} + 2 \cdot 10^{19}$ ион/см².

Показано, что введение дефектов в матрицу источника облучением приводит к изменению формы гамма-резонансной линии и величины эффекта. В работе обсуждаются наблюдавшиеся эффекты влияния дефектов на параметры спектров.

ВВЕДЕНИЕ

Слабые растворы кобальта-57 в матрицах различных металлов, облученных быстрыми частицами, используются в настоящее время [1,2] для изучения с помощью эффекта Мессбауэра (Э.М.) конфигурации дефектов возле примесных атомов кобальта-57.

В большинстве работ [1-3] показано, что введение дефектов в сплав металла с примесью кобальта ведет к уменьшению величины Э.М. f_s и увеличению амплитуды среднеквадратичного смещения $\langle x^2 \rangle$ Co-57 в матрице основного металла. При облучении ионами гелия источников Co-57 в W [4] наблюдалось увеличение f_s .

В данной работе изучались параметры спектров γ -резонанса кобальта-57, внедренного диффузионным методом в матрицы монокристаллического Mo (100) и поликристаллического хрома.

МЕТОДИКА

Эксперименты с источниками проводились с одним и тем же поглотителем на нержавеющей стали толщиной 10 мкм с обогащением 0,3 мг Fe - 57/см².

Источники получались методом электролитического осаждения Co-57 на растворах CoCl₂ на подложку Mo и Cr и последующего отжига в вакууме (менее 10⁻⁵ тор) при T = 1600°C в течение 5 часов для Mo и при 1000°C в течение 1 часа для хрома. Чистота исходных материалов была не хуже 99.995. Средняя глубина залегания Co-57 в молибден составляла ~ 1000 Å и концентрация ~ 0,1 ат.%. Для хрома средняя глубина залегания составляла ~ 2 мкм и концентрация составляла 2 + 3 ат.%.

Спектр γ -резонанса получался на установке ЯГРС-4 в режиме постоянных скоростей при комнатной температуре.

Эксперименты по облучению проводились на ускорителях типа ИЛ-70 ионами He⁺ энергией 40 кэВ и ЭГ-2,5 ионами H⁺ с энергией 1,2 МэВ. Молибден облучался при комнатной температуре до интегральной дозы 2 · 10¹⁷ ион/см². Хром облучался до интегральных доз 10¹⁸ + 2 · 10¹⁹ ион/см² при температуре 50 и 300°C. Вакуум при облучении в обоих случаях был не хуже 2 · 10⁻⁶ тор.

Изохрональный отжиг образцов в вакууме 10⁻⁶ тор проводился в интервале температур 20 + 500°C с выдержкой в течение 1 часа при каждой температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр γ -резонанса на необлученном образце Mo показан на рис. 1 (линия 1). Спектральную линию можно представить в виде суммарного спектра из двух кривых Лоренца с измеренными сдвигами

$$\delta_1 = -0.147 \text{ мм/сек} \text{ и } \delta_2 = -0.111 \text{ мм/сек.}$$

Согласно [5], значение δ_1 соответствует изомерному сдвигу для Co-57 в поликристаллическом молибдене по отношению к λ -железу. Линия с большим изомерным сдвигом соответствует, видимо, атомам Co-57, находящимся непосредственно под поверхностью на глубине нескольких λ .

Аналогичный характер спектра описан в [5] для Co-57 в монокристаллах вольфрама.

Авторадиографические исследования показали, что Co-57 при диффузионном отжиге внедряется в матрицу Mo в основном по границам блоков и дислокациям, плотность которых составляла $10^5 + 10^6$ линий/см².

После облучения Mo ионами He⁺ до дозы $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², что соответствует 2 + 3 смещениям на атом (с/а), форма спектральной линии изменилась (рис. 1, линия 2). Параметры линии приведены в таблице I. Как видно из рис. 1 и табл. I, в результате облучения образовалось новое окружение некоторой части ядер Co-57.

Известно, [6], что дефекты, вводимые в кристалл, могут проявлять себя в том, что изменяются отвечающие за тип спектра основные три взаимодействия: квадрупольное, магнитное дипольное и кулоновское. Кроме того, часть атомов Co-57 могла принять участие в образовании каскада смещений и таким образом попасть в один из типов простых или комплексных дефектов. Увеличение среднего изомерного сдвига $\delta_{\text{ор}}$ (табл. I) на облученных образцах говорит об увеличении плотности S' -электронов на ядре Co-57 и изменении типа связи в решетке.

На рис. 2 показано изменение общей площади S под линией спектра при изохронном отжиге. Сразу после облучения S уменьшается, однако при дальнейшем отжиге наблюдается увеличение и в районе $0,2 T_{\text{отж}}/T_{\text{пл}}$ наблюдается стадия отжига. В интервале температур 250-350°C резко снижается S до значений, меньших исходного значения, для необлученных образцов. Облучение образцов хрома ионами

H^+ при $T_{обл} = 300^\circ C$ доза 10^{18} ион/см² также приводит к уменьшению S (рис. 3а и б).

Облучение образца, облученного при $300^\circ C$, дополнительно до интегральной дозы $2 \cdot 10^{19}$ ион/см² также приводило к росту S . При этом S становится выше исходного ~ на 9%, причем полуширина линии на половине высоты почти не изменяется.

Сравнение результатов, полученных на образцах Мо и хрома, показывает, что тенденция к изменению S наблюдается в обоих случаях и определяется температурой и дозой облучения. Одной из причин различия в изменении формы резонансной линии может служить тот факт, что Со лучше растворим в хrome, чем в Мо. Поэтому выделение его в матрице Мо в виде кластеров более вероятно. Площадь под линией спектра связана [7] с величиной эффекта Мессбауэра соотношением:

$$\frac{S}{\Gamma} = \Delta \frac{\pi}{2} f_s \sum_i K(C_{ai}) \quad (1)$$

где $\sum_i K(C_{ai})$ - характеризует поглощение в поглотителе, который в нашем случае был постоянным; f_s - величина эффекта Мессбауэра, равная

$$f_s = + \exp - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \langle x^2 \rangle \quad (2)$$

Учитывая (1) и (2), были получены значения:

$$\Delta \langle x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_{обл} - \langle x^2 \rangle_{необл} = - \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \ln \left(\frac{S}{\Gamma} \right)_{обл} / \left(\frac{S}{\Gamma} \right)_{необл}$$

где $\langle x^2 \rangle_{обл}$ и $\langle x^2 \rangle_{необл}$ - среднеквадратичные отклонения атомов кобальта в облученном и необлученном образцах.

Изменения $\langle x^2 \rangle$ при отжиге облученных образцов связаны, на наш взгляд, с тем фактом, что примесный кобальт, образовав комплексы междузельного типа, вступает в более жесткие связи, чем в позиции замещения. Кроме того, на рис. 1 (линия 4) можно заметить появление признаков многократного расщепления линии. Можно предположить, что этот эффект связан с процессом образования комплексов, включающих в себя несколько атомов кобальта, что приводит к магнитному расщеплению линии при достижении комплексом некоторого крити-

ческого размера. По-видимому, здесь уместна аналогия с суперпарамагнетиками.

Увеличение S наблюдали в работе [1] при введении Co-57 в *Сп* ионным внедрением. При температуре отжига вплоть до 125°C $0.22 T/T_{\text{пл}}$ общая площадь S также была больше, чем сразу после облучения, причем ширина линии 2Γ на полувысоте пика оставалась постоянной. Авторы не рассматривают это увеличение, хотя оно составляет ~12% и по величине превышает ошибку эксперимента.

Как следует из приведенной авторами таблицы, увеличение связано с увеличением числа атомов Co-57, попадающих в позиции замещения.

Стадия отжига в интервале температур $T = 250-400^\circ\text{C}$ можно отнести к 4-ой стадии отжига дефектов. Энергия активации процесса, рассчитанная в предположении кинетики первого порядка, составляла 1.6 ± 0.2 эв и находится в согласии со значением 1.8 эв, полученным [8] для Mo, облученного нейтронами. Рентгенографические исследования изменения параметра решетки Mo, облученного нейтронами, [9] показали, что при отжиге при $T = 300^\circ\text{C}$ происходит уменьшение периода решетки, что связывается с уходом вакансионного типа дефектов на стоки с образованием вакансионного типа петель дислокаций. Так как зарождение петель дислокаций, возможно, происходит на примесях, можно ожидать, что $\langle \chi^2 \rangle$ Co-57 в присутствии таких дефектов увеличится.

Таким образом, можно рассмотреть три стадии изменения общей площади под спектральной линией и $\langle \chi^2 \rangle$ примеси при отжиге.

В процессе облучения в кристалле Mo создаются вакансии и междуузельные атомы. Так как при низкой $T_{\text{обд}}$ коэффициент диффузии вакансий мал $D_v = 10^{-24}$ см²/сек, основным процессом исчезновения вакансий должна быть рекомбинация с междуузельными атомами [10]. Однако при дозе $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² концентрация He в образцах составляет 10 ат.%, что способствует образованию гелиево-вакансионных комплексов. При этом междуузельные атомы, избежавшие рекомбинации, уходят на стоки, в том числе и на примеси. Мы предполагаем, что уже при облучении примесий Co-57 захватывает междуузельные атомы или сам входит в междуузельное положение. Однако ближайшее окружение комплекса: Co-57 - междуузельный атом состоит из вакансий или гелиево-вакансионных комплексов. Такое окружение разрыхляет решетку, что приводит к существенному увеличению $\langle \chi^2 \rangle$ примеси. Повышение $T_{\text{отж}}$ до $T = 100-250^\circ\text{C}$ приводит к разрушению слабо

Таблица I

Параметры спектров Мессбауэра металлов, облученных
 нейтронами. Изомерный сдвиг δ относительно α -железа.
 $\Delta \langle \chi^2 \rangle$ - изменение среднеквадратичного смещения
 Co-57

Материал	δ ср	2Γ	S отн	$\langle \chi^2 \rangle$	Лите- ратура
Mo + Co ⁵⁷ мех.	- 0.143	0,66	8.48	0	
Mo + Co ⁵⁷ обл.	- 0.107	0,70	7.538	$3 \cdot 10^{-3}$	
He ⁺ 10 ¹⁷					
Cr + Co ⁵⁷ мех.	- 0.13	0.26	6.66	0	
Cr + Co ⁵⁷ обл.	- 0.09	0.27	6.14	$5 \cdot 10^{-4}$	
He ⁺ 10 ¹⁷					
W + Co ⁵⁷ мех.	- 0.13	0,67	8.6	0	[4]
W + Co ⁵⁷ обл.	+ 0.02	0.85	9.11	$-9 \cdot 10^{-3}$	[4]
He ⁺ $2 \cdot 10^{17}$					
Cu + Co ⁵⁷ обл.	0.34	0.27	13.6	0	[1]
Co ⁺ $5 \cdot 10^{16}$					
Cu + Co ⁵⁷ обл. отжиг	0.32	0.27	15.0	$-3 \cdot 10^{-2}$	[1]
T = 175°C					
Mo + Co ⁵⁷ обл. отжиг T = 250°C	- 0.071	0.75	10.6	$-3 \cdot 10^{-4}$	

связанных с примесью вакансионных комплексов, причем во время отжига мы наблюдали в этом температурном интервале пик скорости выхода гелия.

Кобальт-57 в этом же температурном интервале может захватить дополнительное количество междуузельных атомов, оторгнув их у примесей с меньшей энергией связи. Такой захват должен изменить динамику колебания атома и приводить к уменьшению $\langle \chi^2 \rangle_{ср}$. В работе [7] наблюдали также увеличение общей площади мессбауэровской линии, принадлежащей комплексу Co-57 - Al. Однако в этой работе общая площадь уменьшалась, т.е. $\langle \chi^2 \rangle$ примеси увеличивалась. В работе [1], где исследовали комплекс Co-57-Si при $T_{отж} = 0,2T_{пл}$, наблюдались рост общей площади S и, следовательно, уменьшение $\langle \chi^2 \rangle$ примеси. Учитывая полученные нами результаты на W, Mo и Cr, можно предположить, что характер динамики комплекса Co-57 - междуузельный атом определяется также отношением масс

$\frac{M \text{ примеси}}{M \text{ междуузельный}}$. Для Co-57 - Al - это отношение больше 1 и $\langle \chi^2 \rangle$ увеличивается, тогда как в рассмотренных выше случаях меди, молибдена и вольфрама наблюдается уменьшение $\langle \chi^2 \rangle$ до значений меньших исходных. Не исключено, что определенную роль в эффекте уменьшения $\langle \chi^2 \rangle$ играет внедренный газ. Однако в работе [1] Co-57 вводился в медь непосредственной имплантацией, и роль газа в этом случае мала.

Следует также иметь в виду, что степень изменения $\langle \chi^2 \rangle$ определяется способностью Co-57 захватывать междуузельные атомы. Так как с ростом интегральной дозы такая способность Co-57 возрастает [6], естественно ожидать уменьшения $\langle \chi^2 \rangle$ с ростом интегральной дозы. При очень больших дозах облучения Co-57, возможно, захватывает не один, а несколько междуузельных атомов. В этом случае образуется своеобразная квазимолекула Co-57 - примесные атомы, динамические характеристики которой будут отличаться от характеристик Co-57 в позиции замещения. Видно, такой эффект наблюдается на хrome при увеличении дозы до $2 \cdot 10^{19}$ ион/см². Увеличение S по сравнению с исходным наблюдали также в работе [10] при деформировании арнко-железа и в экспериментах по изучению давления [12, 13].

При дальнейшем увеличении температуры отжига комплексы: Co-57 - междуузельный атом теряют устойчивость ($T = 350^\circ\text{C}$) и распадаются. Такой распад может быть связан как с малой энергией связи в комплексе (0,5 эв) [6], так и с повышением подвижности

вакансий, которые мигрируют к комплексам и там аннигилируют с междузельными атомами.

Таким образом, изучение параметров спектров Мессбауэра, разбавленных растворов $Co-57$ в матрицах различных металлов позволяет определять динамику движения примесных атомов и дефектов в облученных ионами металлах.

Для уточнения роли внедренного газа и влияния его на динамику дефектов и матричных атомов необходимы эксперименты по облучению таких систем электронами.

Риф

Литература

1. Jain R., Longworth G. - Mössbauer effect study of iron-implanted copper alloys. II As a function of annealing temperature. "J.Phys.", 1978, F8, N°2, 361-374.
2. L.Thome and H.Bernas - Interaction between recoil-implanted In impurities and radiation damage in silver. "Hyperfine Interactions", 1978, 5, 361-380.
3. W.Mansel, G. Vogl, and W.Koch - Direct Evidence for Interstitial-Atom Trapping by Co⁵⁷ Impurities in Aluminium from Mössbauer Effect Measurements after Low-Temperature Neutron Irradiation. "Phys. Rev. Lett.", 1973, v.31, N°6, 359.
4. В.Н.Быков, Г.Г.Здоровцева, В.А.Троян - Изучение радиационных дефектов в ОЦК металлах, облученных ионами методом гамма-резонанса. "Труды международной конференции по реакторному материаловедению, Алушта, 29 мая - 1 июня, 1978, т.3, 336. Изд. "ЦНИАТОМИНФОРМ", М., 1978.
5. R.Ingalls, H.G.Drickamer, and G. de Pauquali - Isomer shift of Fe⁵⁷ in Transition Metals under Pressure. "Phys. Rev.", 1967, v.155, N°2, 165.
6. G.Vogl -Radiation - damage studies with hyperfine interaction methods. "Hyperfine Interactions", 1976, 2, 151-168.
7. И.П.Суздальев - Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии, 1979, М., Атомиздат.
8. Thompson L.W. - Symposium on Ion Bombardment, Bellevue, Paris, December, 1961, "Brit. J. Appl. Phys.", 1962, 13, N°5, 194-196.
9. Ю.Гончаренко, Л.С.Покровский, В.М. Косенков - Вопросы атомной науки и техники. 1977, М., Атомиздат, Вып. 18 (I), стр. 45.

10. Simonen E.P., Kissinger H.E., Brimhall J.L. - Interpretation of irradiation - induced length change in molybdenum from 40 to 450°C. " J.Nucl, Mater", 1978, 69, №1-2, 724-726.
11. В.А.Лагунов, В.И.Полозенко и В.А.Степанов - Влияние пластической деформации на эффект Мёссбауэра в армко-железе. "Ф.Т.Т.", 1970, том.12, выпуск 10, 3064.
12. J.A.Moyzis, J.R., G. de PASQUALI and H.G.Drickamer - Effect of Pressure on f Number and Isomer Shift for Fe⁵⁷ in Cu, V and Ti. "Phys. Rev.", 1968, v.172, №3, 665.
13. D.N.Pipkorn, C.K.Edge, P.Debrunner, G.De Pasquali, H.G.Drickamer, and H.Frauenfelder - Mössbauer Effect in Iron under Very High Pressure. "Phys. Rev.", 1964, v.135, №6A, 1604.

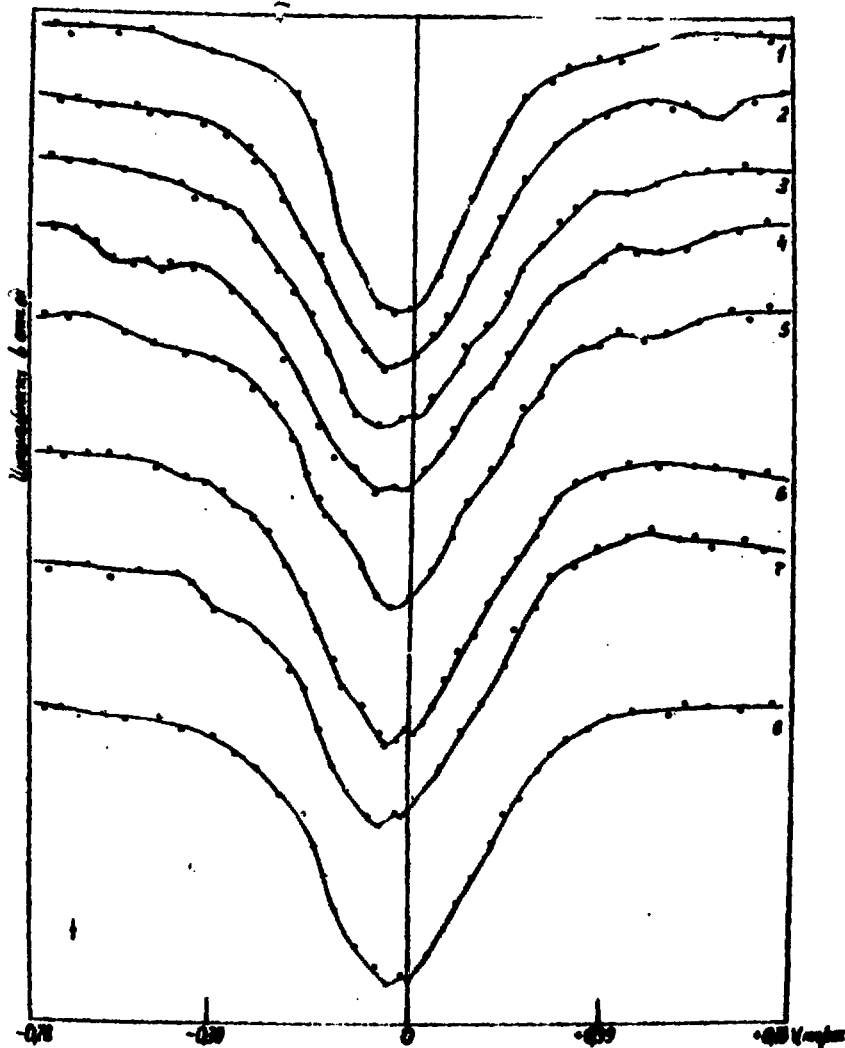


Рис.1. Тонкая структура спектра Co-57 в Mo: 1-до облучения; 2 - после облучения ионами He⁺ с энергией 40 кэВ, дозы $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²; 3, 4, 5, 6, 7, 8 - линии спектра того же образца при отжигах при температурах 100, 200, 300, 350, 400 и 500^oC в течение 1 часа соответственно.

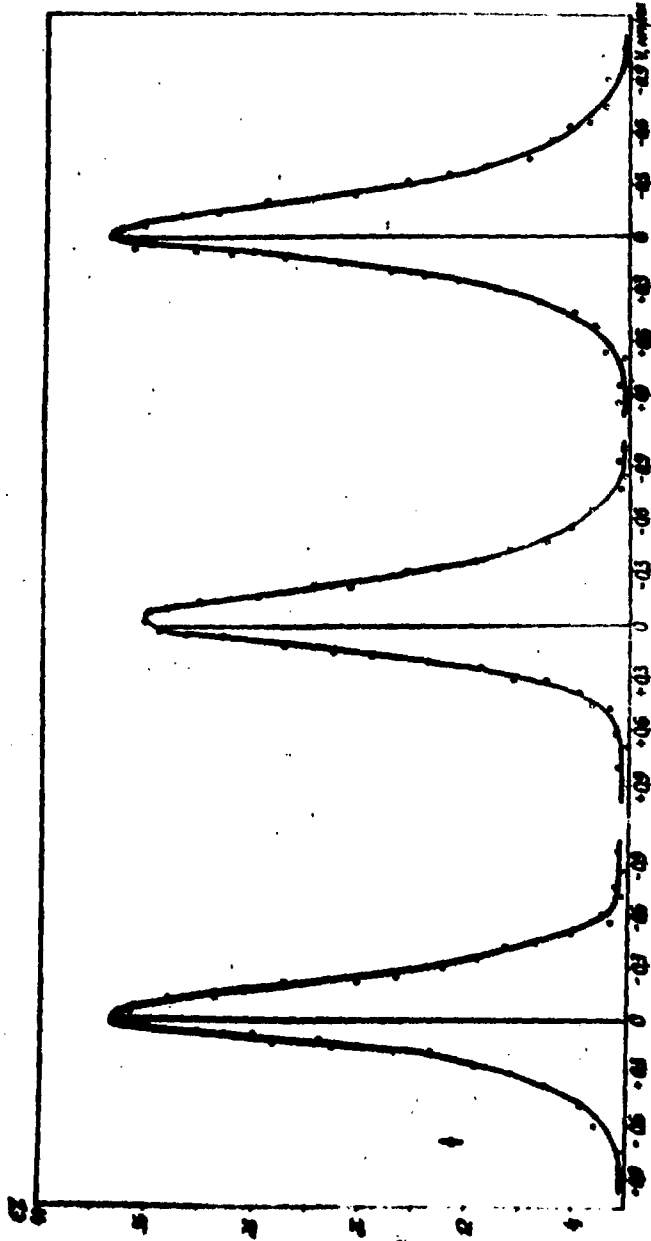


Рис. 2. Форма линии источника Co-57 в хроме: а) до облучения; б) образец хроме облучен ионами H^+ при $T=300^\circ\text{C}$ дозе 10^{18} ион/ cm^2 ; в) образец "б" после дополнительного облучения при $T=500^\circ\text{C}$ дозе $2.1 \cdot 10^{19}$ ион/ cm^2 $E = 1.2$ МэВ.

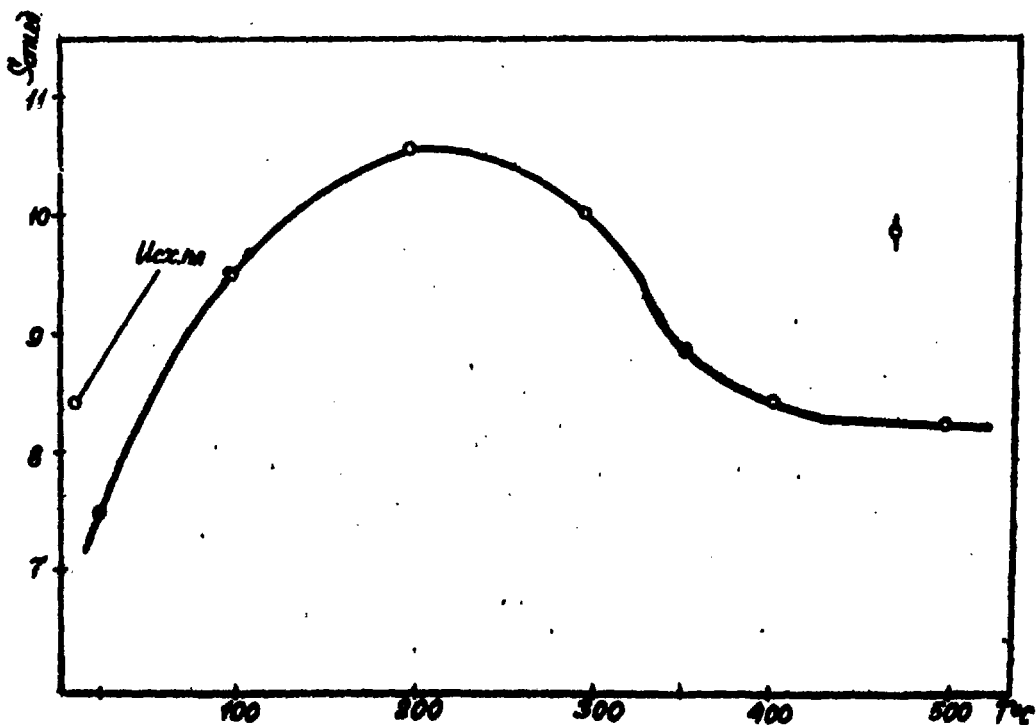


Рис.3. Изменения общей площади под спектральной линией образца, облученного ионами He^+ , дозе $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², $E = 40$ кэВ, при изохрональном отжиге при $T = 50 + 500^\circ\text{C}$ с выдержкой 1 час при каждой температуре.



Подписано в печать 18.11.80 г. Т-18578 формат 60x90 1/16
Офсетная печать Усл.п.л. 0,7 Уч.-изд.л. 0,5 Тираж 96 экз.
Заказ № 1075 Цена 5 коп. Билета 3624 ФЭН-1147
Отпечатано в ФЭН, г.Обнинск

5 коп.

Индекс 3624