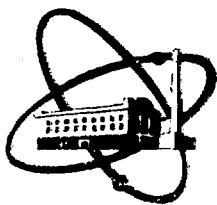


8711053



ФЭИ-1772

ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

*В. В. БОГДАНОВ, В. Н. БЫКОВ, В. В. ЗАКУРКИН, Г. Г. КЛОЧКО*

## **Изучение точечных дефектов в бериллии методом мёссбауэровской спектроскопии**

Обнинск. — 1986

УДК 621.039.531

**В. В. Богданов, В. Н. Быков, В. В. Закуркин, Г. Г. Ключко,**

Изучение точечных дефектов в бериллии методом мёссбауэровской спектроскопии.

ФЭИ-1772. Обнинск: ФЭИ, 1986. — 12 с.

Методом мёссбауэровской спектроскопии впервые проведено исследование процесса восстановления бериллия (с добавкой изотопа железо-57), облученного электронами при температурах 120 и 160 К. При анализе эволюции резонансных спектров в ходе послерадиационных отжигов выделены три области термической стабильности дефектно-примесных комплексов разной природы: 120 — 160 К, 160 — 240 К, 240 — 300 К. На этой основе обсуждены возможные механизмы перестройки дефектной структуры с использованием представлений о двух конфигурациях собственных межузельных атомов, отличающихся энергией активации миграции.

## ВВЕДЕНИЕ

Свойства точечных дефектов в бериллии изучены довольно слабо даже по сравнению с рядом других металлов, имеющих ГПУ-структуру. В работе [1] обобщены результаты исследований отжига радиационных повреждений после облучения бериллии нейтронами до различных интегральных потоков вплоть до  $1 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$  ( $E > 1 \text{ Мэв}$ ) при температурах 27 и 77 К, а также Мэв-ными электронами при 20 К до дозы  $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Исследования проводились, в основном, с использованием методов измерения сопротивления и запасенной энергии. Стадии отжига прироста электросопротивления после облучения нейтронами при 4.2 К до дозы  $5 \times 10^{16}$  и  $1.2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  ( $E > 0.1 \text{ Мэв}$ ) обсуждены в работе [2].

В указанных работах предложена интерпретация процессов отжига в облученном бериллии в рамках двух моделей. Одна из них в значительной степени основывается на аналогиях между характером восстановления свойств бериллии и относительно хорошо изученных ГЦК-металлов. В этой модели свободная миграция собственных межузельных атомов (сма) предполагается в температурной области I-ой стадии отжига, а стадия III считается обусловленной миграцией вакансий. При другом подходе стадии отжига I и II связываются с рекомбинацией близких пар Френкеля с различной структурой, а свободная миграция сма допускается лишь в низкотемпературной части стадии III. Последнее представление, по нашему мнению, выглядит недостаточно обоснованным и противоречит многим экспериментальным результатам. Поэтому далее кратко рассматривается интерпретация, основанная только на первой модели.

Подстадия отжига в интервале 40-50 К предположительно связывается со свободной миграцией сма, хотя исследования зависимости этой подстадии от интегрального потока не проводились, и, как следствие, вопрос о порядке соответствующей реакции отжига дефектов не решен.

Подстадии отжига в температурном интервале 80-220 К относятся, по мнению авторов работ [1,2], к процессам термической диссоциации смешанных комплексов атом примеси - захваченный сма, которые мог-

ли образоваться в ходе свободной миграции сма на стадии I. При этом, освободившиеся из примесных "ловушек" сма аннигилируют с вакансиями, или уходят на стоки дефектов, что приводит к появлению ряда дискретных подстадий отжига. Температурная стабильность подстадий в интервале 80-150 К и выход на насыщение с ростом дозы соответствующих им величин отжига электросопротивления, говорят в пользу того, что они "примесной" природы. По аналогии со случаем ПЦ-металлов процесс возврата облучённого бериллия в области температур 80-220 К определён в работах [1,2] как стадия II, при этом выделены три подстадии: IIA, IIB (80-150 К) и IIC (150-220 К).

Стадия III (220-320 К), незначительная после электронного облучения, сильно выражена после облучения нейтронами. С увеличением дозы она растёт, одновременно сдвигаясь в сторону низких температур. Эту последнюю стадию отжига авторы работ [1,2] связывают с миграцией вакансий к стокам, часть из которых, возможно, является скоплением сма, образовавшимся на стадии I. Вопрос о возможном участии дивакансий в процессах отжига в области стадии III до настоящего времени остаётся открытым, ввиду отсутствия каких-либо теоретических оценок соотношения энергий миграции одиночных вакансий и малых вакансионных комплексов в бериллии. Отметим также, что до настоящего времени не поставлено корректного эксперимента по определению энергии миграции вакансий в бериллии, что не даёт возможности сравнить величину энергии активации III стадии отжига с независимыми данными (полученными, например, из закалочных экспериментов).

Результаты, приведённые в работах [1,2], получены при изучении отжига бериллия с довольно высоким суммарным уровнем содержания различных примесей (~1000 а.р.м.). Примеси в таких концентрациях сильно влияют на диффузию точечных дефектов и их взаимодействие, приводя к большим изменениям кинетики восстановления и энергий активации. В обсуждаемых экспериментах это влияние проявляется в значительном уровне "фонового" отжига, что затрудняет разделение стадий и указывает на сложность процессов возврата. Таким образом, к данному моменту в литературе фактически отсутствует информация о стадиях отжига в облучённом бериллии высокой чистоты.

В настоящей работе представлены первые результаты изучения

процессов отжига радиационных дефектов в бериллии с использованием метода мёссбауэровской спектроскопии на ядрах примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$ . С учетом сделанных выше замечаний об уровне знания свойств точечных дефектов в бериллии, будет дана интерпретация полученных результатов.

## 1. ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

### 1.1 Методика изготовления образцов

Исходным материалом при проведении эксперимента служил бериллий высокой чистоты ( 99.998 а/о,  $\rho_{\text{ком}} / \rho_{4.2\text{ К}} \approx 350$  ), полученный путём бестигельной зонной плавки слитков дистиллированного металла.<sup>\*)</sup> Образцы в форме пластинок размером  $10 \times 8 \times 0.6$  мм вырезались на электроискровом станке, механически шлифовались и электролитически полировались для снятия поверхностного загрязнения. Методом термического распыления в вакууме на поверхность образцов с обеих сторон наносился слой железа, обогащенного по изотопу  $^{57}\text{Fe}$  до уровня 95 %. Диффузионное внедрение  $^{57}\text{Fe}$  в матрицу бериллия проводилось путем отжига в вакууме не хуже  $1 \times 10^{-6}$  мм.рт.ст. с последовательным повышением температуры. После заключительного отжига при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 4-х часов мёссбауэровский абсорбционный спектр образцов представлял собой дублет с пиками лоренцевой формы и полушириной ( $\Gamma$ ) равной 0.253 мм/сек. Положение центра дублета относительно источника  $^{57}\text{Co}$  ( $\delta$ ) и междублетное расстояние ( $\Delta$ ) имели, соответственно, значения 0.365 и 0.625 мм/сек ( $T_{\text{изм}} = 77.3\text{ К}$ ). Сравнение этих параметров спектра с литературными данными для поглотителей, представляющих собой твердый раствор железа в бериллии ( 0.012 а/о  $^{57}\text{Fe}$  ) и приготовленных методом дуговой плавки, показывают хорошее соответствие между ними [3]. Дополнительный отжиг образцов в режиме старения для пересыщенных однофазных сплавов Be - Fe ( $650^{\circ}\text{C}$ , 3 часа) [4] не привёл к изменению параметров спектра, что указывает на равновесный характер твёрдого раствора железа в бериллии при этой температуре.

<sup>\*)</sup> Авторы выражают признательность И.И. Папирову за предоставление слитка бериллия высокой чистоты.

Было проведено исследование зависимости площади мёссбауэровской линии от эффективной толщины поглотителя, изменение которой достигалось при использовании стопок образцов в количестве от одного до двенадцати. При известных величинах вероятностей эффекта Мёссбауэра для источника и поглотителя, соответственно 0.74 и 0.8 [5], расчётная концентрация атомов  $^{57}\text{Fe}$  в твёрдом растворе Be-Fe (при условии равномерного распределения железа по толщине образцов) составила  $\approx 100$  атом.

### 1.2 Методика облучения и изохрональных отжигов

Поглотитель  $\text{Be}^{57}\text{Fe}$ , состоящий из двух образцов, сложенных вместе, размещался в азотном криостате с окнами из бериллиевой фольги. Облучение проводилось электронами с энергией 1.4 Мэв и плотностью тока пучка  $25 \text{ мка/см}^2\text{сек}$  до дозы  $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  при двух температурах - 120 и 160 К.

Послерadiационные отжиги в интервале от температуры облучения до 320 К проводились при нагреве образца в криостате с последующим быстрым охлаждением до 77 К. Выдержка при каждой температуре составляла 10 мин., шаг по температурной шкале равнялся 20 К.

### 1.3 Методика получения мёссбауэровских спектров и их обработка

Съёмка мёссбауэровских спектров проводилась на спектрометре АМЕ-50 с программируемым анализатором IN-96. При съёмках спектра поглотитель  $\text{Be}^{57}\text{Fe}$  находился при температуре 77 К, источник  $\text{Co}^{57}$  - при комнатной температуре (295 К). При выбранной геометрии и использовании сцинтилляционного детектора с толщиной кристалла 0.1 мм, отношение сигнал/фон составляло 6:1. При типичных условиях съёмки счёт на уровне фона мёссбауэровского спектра составлял 530000 имп/сек. Обработка мёссбауэровских спектров проводилась на мини-ЭВМ "Мульти-6Е" с использованием специально созданного комплекса программ.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1 Подход к анализу экспериментальных спектров

Облучение до дозы  $5 \times 10^{18}$   $e^-/cm^2$  и последующие отжиги не приводят к явным изменениям характера распределения интенсивности в мёссбауэровских спектрах. Последующий анализ, основанный на совокупном рассмотрении ряда характеристик, полученных при машинной обработке экспериментальных распределений, позволил выявить закономерности их эволюции в ходе отжигов и на этой основе построить качественную интерпретацию наблюдаемых изменений.

Первичная оценка вызванных облучением и отжигами эффектов, проводилась при описании мёссбауэровских спектров исходным дублетным распределением с закреплёнными параметрами. Величина суммы среднеквадратичных отклонений экспериментальных точек от подгоночной кривой (параметр  $Q^2$ ) является в данном случае параметром, заметное увеличение которого свидетельствует о наличии в спектре дополнительной компоненты, связанной с радиационными дефектами. Такая процедура обработки позволила выделить температурные области отжига, в которых спектральные распределения в наибольшей степени отличны от исходного.

На следующем этапе обработки в качестве основного параметра, описывающего эволюцию мёссбауэровских спектров после облучения и отжигов, было взято изменение полуширины линий дублета ( $\Gamma$ ) по сравнению с её исходным значением. Графическое представление этой величины в зависимости от температуры отжига дано на рис.1. Уширение линии является интегральной характеристикой, и причиной его эволюции при отжиге может быть как изменение интенсивности "дефектной" компоненты спектра, так и её положения относительно исходного дублета.

Особенности распределения "дефектной" составляющей хорошо проявляются на разностных спектрах, полученных при вычитании из экспериментальных распределений дублета с исходными параметрами и с интенсивностью, уменьшенной на 10%. На рис.2 для трёх характерных температур отжига (после облучения при 120 K) представлены распределения интенсивностей после вычитания в сравнении с исходным

дублетом с интенсивностью пиков 10% от фактической.

## 2.2 Эволюция спектров при отжигах

### 2.2.1 Облучение при 120 К

В результате облучения полуширина линий дублета увеличивается по сравнению с исходной (рис. 1) за счёт появления "дефектной" составляющей в области левого пика. Отжиг при 140 К приводит к росту этой составляющей без существенного изменения её положения (см. рис. 2а).

При температуре отжига 160 К полуширина компонент дублета заметно уменьшается, интенсивность "дефектной" компоненты снижается, и проявляется тенденция к развитию в ней составляющей, сдвинутой в сторону положительных доплеровских скоростей. Уширение линий дублета после отжига при 180 К уже обусловлено, по-видимому, компонентой отличной по своей физической природе от компоненты, вызвавшей уширение в области 120 - 160 К (см. рис. 2б),

Дальнейший отжиг при температурах 200 и 220 К приводит к монотонному снижению величины уширения. При отжигах в интервале 240 - 300 К уширение вновь сначала возрастает, сохраняет повышенное значение, а после отжига при 300 К в пределах ошибки измерения уширение исчезает. В интервале 240 - 300 К изомерный сдвиг, вызывающий уширение "дефектной" компоненты, лежит вблизи центра исходного дублета (см. рис. 2в).

### 2.2.2 Облучение при 160 К

Непосредственно после облучения экспериментальные спектры обнаруживают заметное уширение, которое значительно увеличивается в ходе отжигах при 180 и 200 К, а далее снижается в интервале 220 - 240 К (см. рис. 1, кривая 2). При температурах отжига 260 - 280 К ширина линий дублета заметно выше исходной, а при 300 К в пределах ошибки измерений падает до исходного значения.

Таким образом, для образцов, облучённых при 160 К, наблюдается заметный рост числа дефектов, захваченных на примесных атомах



$^{57}\text{Fe}$  в ходе отжига при температурах 180 и 200 К, в то время как после облучения при 120 К, в указанном интервале температур отжига, захват выражен значительно слабее. В этом состоит наиболее заметное отличие в поведении при отжигах образцов, облучённых при различных температурах.

### 2.3 Интерпретация результатов

Согласно работе [1] сма в решётке бериллия подвижны уже, по-видимому, при температуре 50 К. Таким образом, в ходе облучения при 120 К миграция сма может приводить либо к их аннигиляции с неподвижными вакансиями, либо к захвату на примесных атомах, либо к гомогенному образованию скоплений.

Наблюдаемое непосредственно после облучения уширение экспериментальной линии отвечает захвату подвижных сма на примесных атомах  $^{57}\text{Fe}$  (рис. 1). Рост уширения в результате отжига при 140 К, по-видимому, есть результат термической диссоциации части скоплений, появление при этом свободных сма и их дополнительного захвата на примеси. Падение уширения после отжига при 160 К, по нашему мнению, есть следствие потери стабильности смешанных комплексов атом  $^{57}\text{Fe}$ -сма определённой структуры. При отжигах образцов в интервале 160 - 200 К наблюдается некоторая стабилизация числа атомов  $^{57}\text{Fe}$ , захвативших дефекты. Причём, в данной области, как следует из сравнения распределения интенсивностей на рис. 2а и 2б, структура смешанных комплексов, по-видимому, отлична от таковой для области температур 120 - 160 К. С учётом заметного роста числа атомов  $^{57}\text{Fe}$ , захвативших дефекты в интервале температур отжига 160 - 200 К после облучения при 160 К, возможное объяснение наблюдаемых эффектов состоит в следующем. В области температур  $120 < T_{\text{отж}} \leq 160$  К предполагается возможной перестройка конфигурации свободного сма из относительно легкоподвижной (соответствующей подстадии отжига IЕ) в конфигурацию с большей энергией активации миграции. Справедливость таких представлений для металлов с ГЦК-решёткой широко обсуждается в литературе [5]. При этом предполагается возможным термоактивированный переход сма из "крудсионной" конфигурации в "гантельную", энергии миграции которых существенно отличаются. В пользу реальности

такого перехода говорят некоторые экспериментальные результаты, полученные при изучении стадий отжига в облучённых металлах. При исследовании методом каналирования облучённых ГВ-металлов Zr и Mg с малыми добавками, соответственно, Au и Ag, экспериментальные данные объясняются с привлечением представлений о двух конфигурациях сма с разными энергиями активации миграции ( $E_1^M$ ) [7]. В дальнейшем, в целях удобства изложения, предполагаемые конфигурации сма с малой и повышенной  $E_1^M$  мы будем обозначать, соответственно, А и В.

С привлечением этих представлений можно предположить, что непосредственно после облучения при 120 К и отжига при 140 К, "дефектная" компонента спектра связана с захватом на примеси  $^{57}\text{Fe}$  сма, мигрировавшего в конфигурации А. После диссоциации дефектно-примесных комплексов при 160 К происходит термоактивированная перестройка свободных сма из конфигурации А в конфигурацию В, причём, часть из них снова может захватиться на примеси  $^{57}\text{Fe}$  с сохранением стабильности нового комплекса до температуры отжига 220 К.

При повышенной температуре облучения (160 К) переход между конфигурациями А и В возможен в процессе генерации дефектов. Таким образом, захват свободных сма в конфигурации В, начинающих мигрировать с повышением температуры отжига, в данном случае будет выражен сильнее, чем в случае отжига образцов, облучённых при 120 К. Падение степени захвата сма в конфигурации В при отжигах до температуры 240 К можно связать как с диссоциацией смешанных комплексов  $^{57}\text{Fe}$  - сма, так и с активацией движения вакансий и процессами аннигиляции. Последнее предположение подтверждается данными работ [1,2]. Возможно, что в области температур отжига 240 - 300 К "дефектная" компонента мёссбауэровского спектра и связанное с ней уширение обусловлены образованием комплексов атом  $^{57}\text{Fe}$  - вакансия.

## В И В О Д И.

1. Электронное облучение бериллия с добавкой  $^{57}\text{Fe}$  (~100 атом) при температурах 120 и 160 К приводит к изменению структуры абсорбционных мёссбауэровских спектров, обусловленному захватом мигрирующих точечных дефектов на примесных атомах железа. Эволюция спектров в ходе последующих изохрональных отжига наблюдается до  $T_{\text{отж}} =$

300 К, при которой параметры резонансного поглощения полностью восстанавливаются до исходных значений.

2. Анализ изменения характера спектральных распределений при отжигах позволил выделить три температурных интервала стабильности дефектно-примесных комплексов разной природы: 120 - 160 К, 160 - 240 К, 240 - 300 К. На основе сравнения особенностей восстановления параметров спектров образцов, облучённых при разной температуре, дана интерпретация процессов отжига дефектов в интервале 120 - 240 К с использованием представлений о двух конфигурациях сма, отличающихся энергией активации миграции. Предполагается, что в области температур 240 - 300 К, атомы  $^{57}\text{Fe}$  способны захватывать подвижные вакансии с образованием соответствующих смешанных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.C.NICOUD, J.DELAPLACE, J.HILLAIRET, D.SCHUMACHER, Y.ADDA. ETUDE DES DEFAUTS CREEES DANS LE BERYLLIUM PAR IRRADIATION A BASSE TEMPERATURE.- J. NUCL. MATER., 1968, 27, 2, 147-165.
2. J.DELAPLACE, J.C.NICOUD, D.SCHUMACHER, G.VOGL. LOW-TEMPERATURE NEUTRON RADIATION DAMAGE AND RECOVERY IN BERYLLIUM.- PHYS. STAT. SOL., 1968, 29, 2, 813-824.
3. C.JANOT, P.DELCROIX, M.PIECUCH. PROPERTIES OF IRON IMPURITIES IN BERYLLIUM FROM MÖSSBAUER STUDIES.- PHYS. REV. B, 1974, 10, 7, 2661-2668.
4. И.Г.Дьяков, И.И.Палиров, Г.Ф.Тихинский. Изменение остаточного сопротивления при термической обработке бериллия различной чистоты. - ФММ, 1965, 19, 6, 848-851.
5. R.H.HOUSLEY, J.G.DASH, R.H.NUSSBAUM. MEAN-SQUARE DISPLACEMENT OF DILUTE IRON IMPURITY ATOMS IN HIGH-PURITY BERYLLIUM AND COPPER.- PHYS. REV., 1964, 136, 2A, 464-467.
6. R.SCHINDLER, W.FRANK, M.HÜBLE, A.BEGER, M.WILKENS. INVESTIGATION OF THE NATURE OF STAGE - II INTERSTITIALS IN FCC METALS BY MEANS OF TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY.- J. NUCL. MATER., 1978, 69/70, 331-340.
7. L.W.HOWE, M.L.SWANSON, A.F.QUENNEVILLE. DEFECT-SOLUTE ATOM INTERACTIONS IN HEXAGONAL CLOSE-PACKED METALS AS INVESTIGATED USING CHANNELING TECHNIQUES.- J. NUCL. MATER., 1978, 62/70, 744-747.

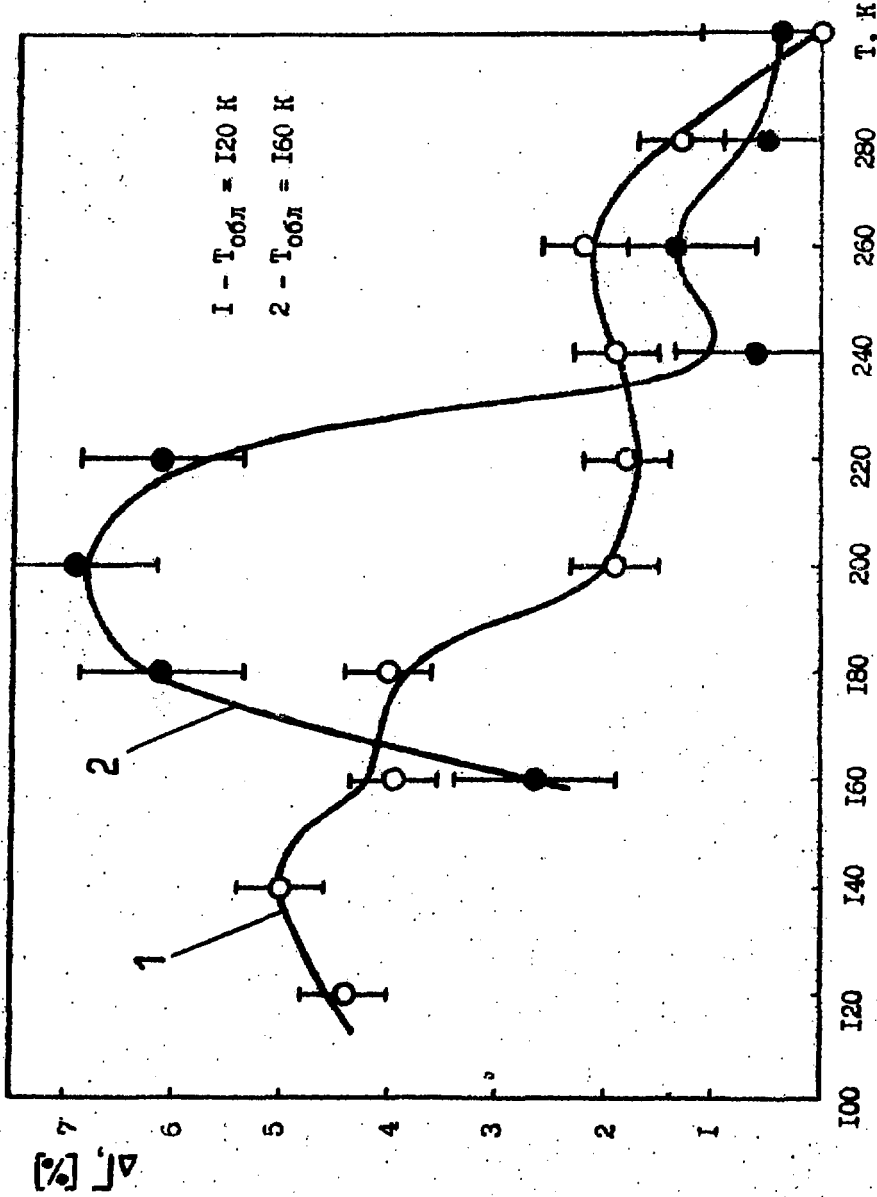


Рис. 1. Зависимость величины уширения линии дублета от температуры отжига после облучения поглотителя  $Be^{57}Fe$  до дозы  $5 \times 10^{18}$   $e/cm^2$  при температурах 120 и 160 K.

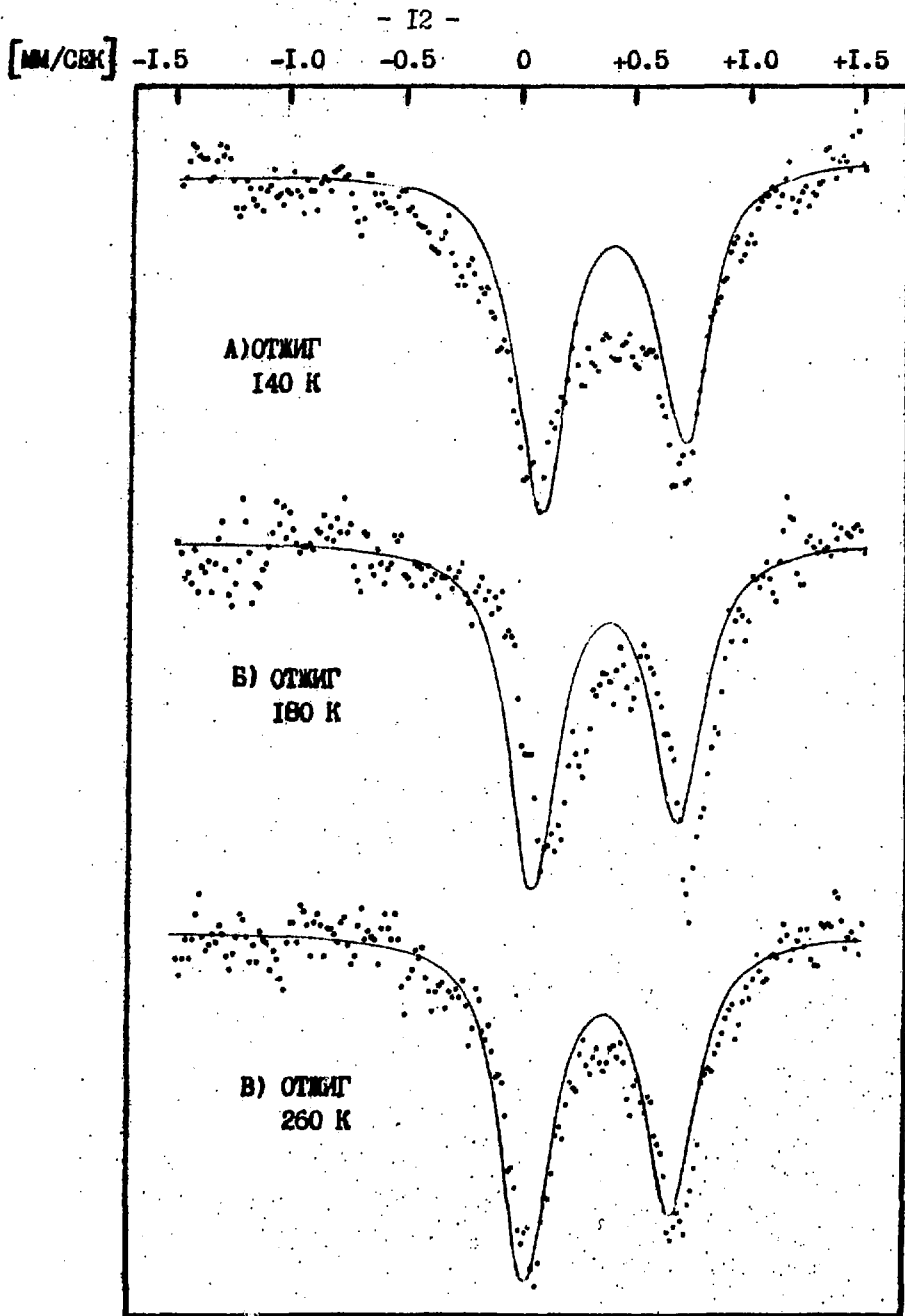


РИС.2. РАЗНОСТНЫЕ СПЕКТРЫ ( ТОЧКИ ) ДЛЯ ТРЕХ ХАРАКТЕРНЫХ  
ТЕМПЕРАТУР ОТЖИГА В СРАВНЕНИИ С ИСХОДНЫМ ДУБЛЕТОМ.

Технический редактор **Н. П. Герасимова.**

---

Подписано к печати 1.02.1986 г.	Т-03256	Формат 60×90 <sup>1</sup> / <sub>16</sub>	
Офсетная печать	Усл. п. л. 0,75	Уч.-изд. л. 0,5	Тираж 90 экз.
Цена 8 коп.	ФЭИ-1772	Индекс 3624	

---

Отпечатано на ротапринтере ФЭИ, г. Обнинск.

**8 коп.**

**Индекс 3624**

**Изучение точечных дефектов в бериллии методом мёссбауэ-  
ровской спектроскопии.  
ФЭИ-1772, 1986, 1-12.**