

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОРОГОВОЙ ЭНЕРГИИ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ГРАФИТЕ

К.Е. Приходько., Б.А Гурович.

Российский Научный Центр "Курчатовский Институт", г. Москва

1. ВВЕДЕНИЕ

Пороговая энергия смещения атомов из узлов кристаллической решетки E_d является важной величиной, определяющей скорость радиационной повреждаемости кристаллов, и в литературе содержится большое количество экспериментальных данных и теоретических расчетов по определению E_d в различных материалах [1,2]. Как правило, экспериментальное определение величины E_d проводят с использованием монохроматических электронных пучков, в частности, путем облучения материалов в электронных микроскопах [1].

Для углеродных материалов пороговая энергия определялась как в алмазе, так и графите. Значения пороговой энергии, полученные для кубического алмаза в работе [3], составили: для направления [100] (37.5 ± 1.2) эВ; для направления [111] (45.0 ± 1.3) эВ и для направления [110] (47.6 ± 1.3) эВ. Эти результаты свидетельствуют об анизотропии E_d атомов углерода в монокристаллическом алмазе. По данным исследований пороговой энергии в пирографите [4] значение E_d составляет: 27 эВ при 20°C и 28 эВ при 100°C. Изучение процессов структурных изменений в пирографите в результате воздействия электронного облучения, выполненное в работе [5] с применением методики спектроскопии энергетических потерь электронов, показало значение $E_d = 30$ эВ при ориентации пучка электронов как вдоль, так и перпендикулярно оси 'с'.

Как показывает анализ литературных данных, не было проведено систематических исследований зависимости пороговой энергии от температуры облучения в алмазе и графите, в то время как для многих кристаллических материалов экспериментально обнаружено уменьшение E_d с ростом температуры [6,7].

В данной работе проведено определение величины пороговой энергии смещения атомов углерода в кристаллическом графите вдоль базисных плоскостей в диапазоне температур от -190 до 950°C.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовался поликристаллический реакторный графит ASR-IRS. Для облучения выбирались кристаллиты, ориентированные осью 'с' перпендикулярно электронному пучку, т.е. атомные смещения производились в основном вдоль базисных плоскостей графита. Размер облучаемой монокристаллической области графита составлял 2 мкм. Диаметр области, от которой получалась ди-

фракционная картина для контроля структурного состояния облучаемого графита, был в несколько раз меньше размеров облучаемого участка и составлял ~0.8 мкм.

Определение пороговой энергии смещения атомов углерода в графите проводилось при температурах облучения -190, 20, 500, 600 и 950°C. Температура образцов контролировалась при помощи специализированных держателей для нагрева и охлаждения, обеспечивающих точность термостатирования $\pm 10^\circ\text{C}$.

Тонкие образцы для исследований и облучения в трансмиссионном режиме были приготовлены по стандартной методике с использованием двухстороннего травления поверхности образца ионами Ag^+ с энергией 4 кэВ.

Облучение моноэнергетическими электронами проводилось непосредственно в колонне электронных микроскопов TEMSCAN-200CX и TEMSCAN-100CX. Особенностью использованного метода является возможность контроля изменений параметров элементарной ячейки непосредственно в ходе электронного облучения. Плотность потока электронов пучка в стандартном режиме составляла $8.1 \cdot 10^{19}$ эл/(см² с). Диапазон использованных энергий электронов ограничивался набором ускоряющих напряжений использованных электронных микроскопов: 40, 60, 80, 100, 120, 160 и 200 кВ. В связи с тем, что имелась возможность изменять ускоряющие напряжения дискретным образом, при каждой температуре облучения определялись лишь энергетические интервалы, внутри которых содержится пороговая энергия.

Методика определения энергетического интервала, содержащего E_d , состояла в следующем. Графит облучался электронами различных энергий, и путем анализа дозных зависимостей относительного изменения параметра решетки $\Delta c/c$ определялось, вызывает ли данное облучение образование радиационных дефектов в материале. Образование радиационных дефектов в графите фиксировалось по увеличению размеров элементарной ячейки вдоль оси 'с', что выражается в росте межплоскостного расстояния (002) кристалла.

Если радиационные дефекты образуются, то максимальная передаваемая энергия T_{max} больше пороговой энергии смещения E_d , в противном случае T_{max} меньше E_d . T_{max} для максимальной энергии электронов, не повреждающих кристаллический графит, задает нижнюю границу интервала, содержащего E_d . T_{max} для минимальной энергии электронов, повреждающих

кристаллический графит, задает верхнюю границу интервала, содержащего E_d . Расчет максимальной энергии T_{max} , которую может передать электрон с энергией E_{kin} атому углерода, проводился по формуле:

$$T_{max} = (2E_{kin}/Mc^2) \cdot (E_{kin} + 2m_e c^2), \quad (1) \text{ где } M - \text{масса атома углерода; } c - \text{ скорость света; } m_e - \text{масса электрона.}$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные дозные зависимости относительного изменения параметра решетки $\Delta c/c$ в процессе облучения графита при 20°C для двух значений энергий электронов представлен на рис.1. Верхняя дозная зависимость (а) соответствует энергии электронов 120 кэВ, а нижняя (б) - 100 кэВ. Были выявлены характерные особенности дозных зависимостей $\Delta c/c$, зафиксированные при всех температурах облучения, которые состоят в следующем.

1. Облучение графита электронами больших энергий сопровождается увеличением параметра решетки 'с', что отражает образование радиационных дефектов в кристалле в результате передачи атомам углерода энергий, превышающих пороговую энергию E_d .

2. По мере уменьшения энергии электронов уменьшается скорость генерации дефектов, что сопровождается замедлением роста параметра решетки 'с' в зависимости от времени облучения. Скорость генерации дефектов уменьшается в связи с приближением максимальной передаваемой энергии к пороговой энергии E_d и соответствующим падением надпорогового сечения процесса выбивания атомов из узлов кристаллической решетки

3. Дальнейшее снижение энергии электронов приводит к тому, что начиная с некоторой энергии, дозная зависимость относительного изменения параметра решетки с становится отрицательной, т.е. происходит уменьшение параметра решетки в ходе облучения исходного монокристалла. Несмотря на то, что этот эффект не очень велик (максимальное уменьшение параметра решетки не превышает 0.1...0.3%), он все же является значимым по сравнению с ошибками измерений и проявляется практически всегда при низких значениях энергии электронов. Возможность уменьшения параметра решетки при подпороговом облучении графита обусловлена пониженным значением E_d в приповерхностном слое тонкого участка образца. Выбивание атомов в нижнем приповерхностном слое графита сопровождается частичным выходом выбитых атомов за границу кристалла, соответствующим накоплением в нем вакансий и падением параметра решетки 'с'. Характерная толщина данного приповерхностного слоя должна по порядку величины соответствовать средней длине цепочек сфокусированных столкновений атомов углерода вдоль базисной плоскости графита.

Подобные дозные зависимости, когда увеличение параметра решетки при граничном надпороговом облучении составляет величину до 1%, а при граничном

подпороговом до -0.3%, были получены при всех исследованных температурах облучения. Исключение составляет лишь температура жидкого азота, когда облучение графита электронами с энергией 160 кэВ инициирует аморфизацию облучаемого участка образца. Аморфизация сопровождается значительным ростом параметра решетки 'с' (до 20%), исчезновением точечных брэгговских рефлексов, большим радиационным ростом графита в направлении оси 'с' и другими характерными эффектами [8,9]. Так как потеря дальнего порядка в графите обусловлена накоплением выбитых атомов, наличие аморфизации однозначно указывает на то, что энергия электронов 160 кэВ при -190°C является надпороговой.

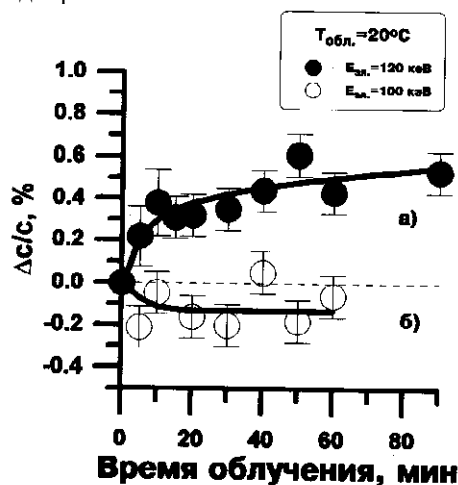


Рис.1 Дозные зависимости относительного изменения параметра решетки 'с' кристаллического графита в процессе облучения при температуре 20°C электронами с энергиями: (а) 120 кэВ и (б) 100 кэВ.

На основании пересчета граничных значений энергий над- и подпороговых электронов в максимальные передаваемые энергии по формуле (1), были получены границы энергетических интервалов, содержащих пороговую энергию смещения атома углерода в кристаллическом графите вдоль базисной плоскости при различных температурах облучения. Результаты представлены в таблице.

Погрешности определения E_d обусловлены дискретным набором ускоряющих напряжений использованных электронных микроскопов.

По данным таблицы построена температурная зависимость пороговой энергии смещения E_d , представленная на рис.2. Как видно, наблюдается уменьшение величины пороговой энергии с ростом температуры облучения от ~29 эВ при -190°C до ~9 эВ при 950°C. Из общей зависимости выпадает точка при T=500°C, поскольку при данной температуре значение пороговой энергии, измеренное в рамках погрешности использованной методики, совпадает со значением E_d при T=20°C и составляет (23±3) эВ.

Пороговая энергия смещения атомов углерода в кристаллическом графите при различной температуре облучения

$T_{обл.}, ^\circ\text{C}$	$E_d, \text{эВ}$
-190	29 ± 5
20	23 ± 3
500	23 ± 3
600	14 ± 3
950	9 ± 2

Рассмотрим, какие физические механизмы вносят свой вклад в пороговую энергию смещения атома из узла кристаллической решетки. Как известно [2], при образовании устойчивой пары Френкеля переданная энергия затрачивается, во-первых, на разрыв связей между атомами ближайшего окружения, а во-вторых, на удаление выбитого атома от вакансии за пределы объема спонтанной рекомбинации. Большая часть энергии расходуется именно в ходе разнесения вакансии и межузельного атома, поскольку во время движения выбитого атома в процессе обмена энергией участвует значительное число атомов решетки. Экспериментально обнаруженная анизотропия величины пороговой энергии смещения атомов в монокристаллах обусловлена отличающимися условиями при движении выбитого атома вдоль различных кристаллографических направлений в решетке [2]. Известно также, что минимальное значение пороговой энергии E_d связано, как правило, с наиболее плотным кристаллографическим направлением упаковки атомов в структуре материала [2]. По этой причине для графита следует ожидать минимального значения величины пороговой энергии при смещении атомов углерода вдоль плоскостей базиса.

Развитые теоретические представления не позволяют точно предсказать результирующее поведение пороговой энергии с увеличением температуры облучения в связи с протеканием различных конкурирующих процессов, одни из которых вызывают увеличение E_d , а другие - ее уменьшение.

Во-первых, с ростом температуры уменьшается энергия связи атома в решетке со своими ближайшими соседями. Это выражается в уменьшении энергии сублимации атома с поверхности материала с увеличением температуры, которая примерно равна половине энергии связи атома в кристалле. Следовательно, вклад энергии связи в пороговую энергию смещения уменьшается с ростом температуры.

Во-вторых, с увеличением температуры возрастает объем спонтанной рекомбинации, что должно приводить к увеличению энергии смещения атома, поскольку для образования устойчивой пары Френкеля необходимо разнести вакансию и выбитый атом на большее расстояние [2].

В-третьих, в связи с увеличением среднего расстояния между атомами при более высокой температуре, при движении сквозь решетку выбитый атом слабее

взаимодействует с окружающими атомами, и поэтому ему необходимо меньше энергии для выхода за пределы объема рекомбинации, что вызывает уменьшение пороговой энергии.

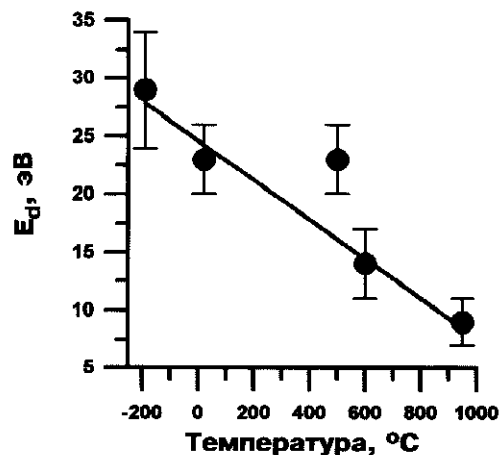


Рис. 2 Зависимость пороговой энергии смещения атома углерода в графите в базисной плоскости от температуры облучения

Теоретическая оценка температурной зависимости пороговой энергии требует детального анализа изменения вклада указанных механизмов в величину E_d при различных температурах. В данной работе экспериментально показано уменьшение эффективной результирующей пороговой энергии смещения атома углерода из узла кристаллической решетки графита вдоль базисной плоскости с увеличением температуры облучения от -190 до 950°C. Характерной чертой полученной температурной зависимости является неравномерное уменьшение величины E_d с ростом температуры облучения, что, скорее всего, связано с особенностями поведения графита под действием облучения при температурах 450..500°C. Как хорошо известно, в данном интервале температур наблюдаются минимальные значения радиационного формоизменения и модуля радиационной ползучести графита [10,11]. Очевидно, что обнаруженное в данной работе большое значение пороговой энергии смещения атомов из узлов кристаллической решетки при температуре 500°C оказывает существенное влияние на скорость генерации дефектов под действием облучения и этим, по-видимому, наряду с другими возможными механизмами, обусловлены особенности радиационного формоизменения и ползучести графита при данной температуре облучения.

Экспериментально полученная температурная зависимость пороговой энергии E_d должна учитываться при анализе и расчетах повреждаемости графита при повышенных температурах облучения, поскольку с уменьшением E_d возрастает сечение надпороговых процессов взаимодействия излучения с атомами углерода, что приводит к росту скорости образования радиационных дефектов в графите.

ЛИТЕРАТУРА

1. T.E Mitchell et. al. Fundamental aspects of radiation damage in metals. Tennessee: 1975, p.73-79.
2. К. Лейман /Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. М.: «Энергоатомиздат». 1979. с.296.
3. J. Koike, D.M Parkin. //Appl.Phys.Let. v.60. N.12, pp.1450-1452. 1992.
4. H.Abe, H Naromoto //Proc.Mater.Res.Soc., v.373, pp.383-388. 1995.
5. J. Kioke et al. //Beam. Proc. of Adv. Mater. 1993, pp.519-536.
6. W. Zag, K Urban //Phys.Stat.Solida.A.1983, v.76, N.1, pp.285-295.
7. Дж Грен. /Основы аналитической электронной микроскопии, М.: «Металлургия», 1990.
8. Б.А. Гурович, К.Е. Приходько //Вопросы атомной науки и техники. Серия "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение". 1997, вып.1(65)-2(66), с.156-164.
9. К.Е. Приходько, Б.А Гурович //Вопросы атомной науки и техники . Серия "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение". 1999, вып.1(73)-2(74), с.143-156.
10. П.А Платонов. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: «Энергоатомиздат». 1995, с.704.
11. Ya.I. Shtrombakh, B.A.Gurovich, P.A.Platonov,
12. V.M. Alekseev //J.Nucl.Mat.,1995, v.225, p.273.
- 13.
- 14.