

06

Применение метода GIXRD для исследования нарушенных слоев в керамиках $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, подвергнутых облучению высокоэнергетическими ионами

© П.А. Юнин,¹ А.А. Назаров,^{1,2} Е.А. Потанина²

¹ Институт физики микроструктур РАН,
603087 Нижний Новгород, Россия

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022 Нижний Новгород, Россия
e-mail: yunin@ipmras.ru

Поступило в Редакцию 30 марта 2022 г.

В окончательной редакции 30 марта 2022 г.

Принято к публикации 30 марта 2022 г.

Методика рентгеновской дифрактометрии в геометрии скользящего падения (GIXRD) применена для диагностики нарушенных слоев в керамиках $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, облученных высокоэнергетическими ионами. Показаны возможности и границы применимости методики для анализа подобных образцов. Даны оценки степени аморфизации в приповерхностных слоях керамик в зависимости от дозы облучения. Продемонстрирована большая стойкость керамики $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ к внешнему радиационному воздействию по сравнению с $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$.

Ключевые слова: рентгеновская дифрактометрия, метод параллельного пучка, геометрия скользящего падения, ионное облучение, керамики, радиационная стойкость, аморфизация, нарушенный слой.

DOI: 10.21883/JTF.2022.08.52774.69-22

Введение

Одним из основных неразрушающих методов исследования кристаллической структуры твердых тел является рентгенодифракционный анализ. Особой методикой рентгенодифракционного анализа, требующей использования параллельного первичного пучка („метод параллельного пучка“), является рентгеновская дифрактометрия в геометрии скользящего падения (grazing incidence x-ray diffractometry, GIXRD). Распространение многослойной рентгеновской оптики первичного пучка привело к широкому применению этой методики не только на синхротронах [1,2], но и на лабораторных дифрактометрах [3]. Важной особенностью метода является то, что угол падения излучения на образец на протяжении всего эксперимента в отличие от „классического“ анализа в геометрии Брэгга–Брентано остается неизменным. При этом информационная глубина анализа определяется фотоэлектронным поглощением рентгеновского излучения в образце и явлением полного внешнего отражения (ПВО). Вблизи угла ПВО глубина проникновения очень резко зависит от величины угла скользящего падения α . Таким образом, варьирование угла падения рентгеновского излучения на образец в методе рентгеновской дифрактометрии в геометрии скользящего падения дает возможность управлять эффективной информационной глубиной дифракционного анализа в пределах от единиц нанометров до единиц микрон. Появляется возможность проводить анализ распределения кристаллических фаз по глубине, исследовать деформации и структурные

дефекты в приповерхностных слоях [3–5]. Такие возможности анализа становятся востребованными при диагностике тонких поликристаллических пленок [6], а также приповерхностных нарушенных слоев в поликристаллических материалах, вызванных особенностями механической обработки, ионного травления и имплантации или радиационного воздействия [7,8]. При решении задачи поиска радиационно-стойких материалов требуется методика диагностики, позволяющая получать количественные оценки толщины нарушенных слоев и степени аморфизации кристаллических фаз в них, вызванных радиационным воздействием. Настоящая работа посвящена адаптации и применению методики GIXRD для анализа нарушенных слоев в керамиках, подвергнутых облучению высокоэнергетическими ионами.

1. Экспериментальная часть

В качестве перспективных материалов для иммобилизации компонентов радиоактивных отходов исследуются керамики на основе минералоподобных соединений [9,10], в том числе со структурой минерала шеелита [11,12]. Изоструктурные шеелитоподобные соединения могут содержать в своем составе многие элементы, изотопы которых присутствуют в отходах радиохимических технологий [13,14]. В настоящей работе исследованы две серии керамических образцов $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ (NNW) и $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ (NNMo) со структурой минерала шеелита [15–17]. Для синтеза таких вольфраматов и молибдатов использовался метод, основанный

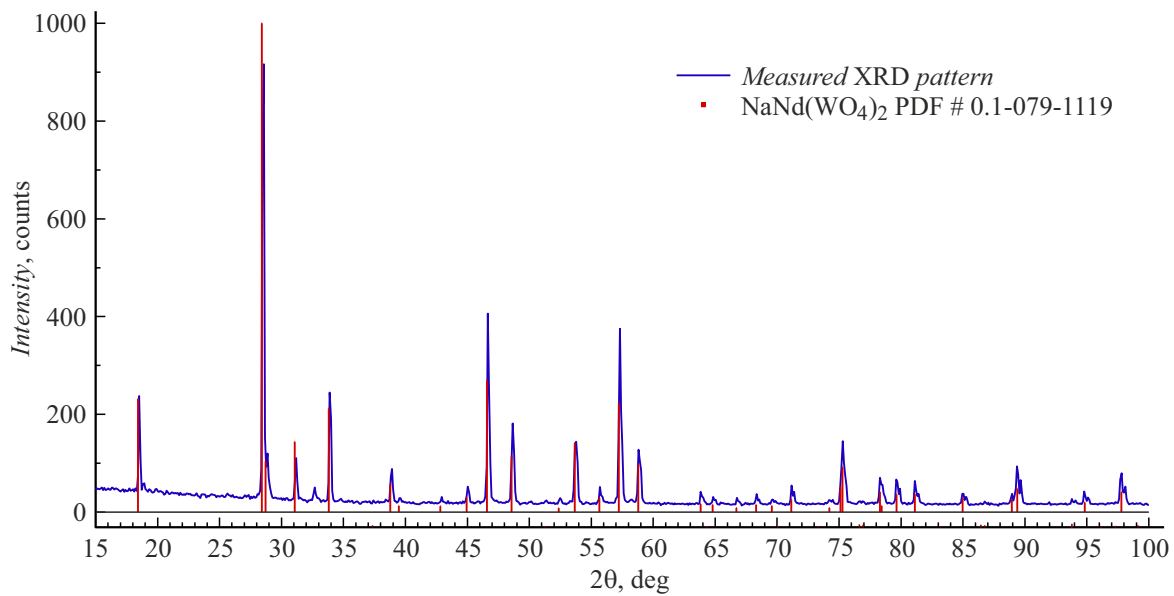


Рис. 1. Дифрактограмма исходной керамики NNW до облучения, снятая в симметричной геометрии.

на протекании реакции осаждения из растворов солей металлов. Для получения керамик использовали метод электроимпульсного плазменного спекания, который заключается в высокоскоростном нагреве порошковых материалов путем пропускания последовательных импульсов постоянного тока через спекаемый материал и графитовую пресс-форму с одновременным приложением давления [10,15–18]. Процесс спекания проводился на установке DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония). В результате спекания были получены цилиндрические образцы диаметром $d = 12\text{ mm}$ и толщиной $h = 2\text{ mm}$. Для проверки радиационной стойкости керамик образцы облучались тяжелыми ионами Ar ($E = 46\text{ MeV}$), Kr ($E = 107\text{ MeV}$) и Xe ($E = 160\text{ MeV}$) с четырьмя разными дозами $6 \cdot 10^{10}$, $2 \cdot 10^{11}$, $6 \cdot 10^{11}$, $2 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$, температура образцов во время облучения не превышала 50°C . Такой подход к симуляции радиационного воздействия традиционно используется для оценки радиационной стойкости материалов, так как имитирует условия облучения продуктами деления ядерного топлива. Известно, что пробег ионов с энергиями осколков деления не превышает $10\text{ }\mu\text{m}$. При этом радиационные дефекты, создаваемые по каналу электронного торможения, образуются в приповерхностном слое материала [19]. Такие структурные изменения могут быть эффективно исследованы методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии скользящего падения.

Рентгеновская дифрактометрия в геометрии скользящего падения проводилась на лабораторном рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover (вакуумная рентгеновская трубка, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) в геометрии параллельного пучка [20] с параболическим зеркалом Гебеля, круглым коллиматором 1 mm на первичном пучке и

щелью Соллера 0.2° перед детектором. В каждой серии GIXRD-экспериментов угол падения α первичного пучка на образец варьировался от 1 до 10° , сканирование в каждом эксперименте осуществлялось детектором по углу 2θ . Перед GIXRD-измерениями проводился рентгенодифракционный эксперимент в „классической“ геометрии Брэгга–Брентано для необлученных образцов.

2. Результаты и обсуждение

Характерный вид дифрактограммы, снятой в симметричной геометрии для образца керамики NNW приведен на рис. 1. В образце зарегистрирована одна кристаллическая фаза $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ со структурой шеелита. Аналогичные результаты были получены для керамик серии NNMo. На основе полученных дифрактограмм для GIXRD-анализа были выбраны наиболее интенсивные дифракционные отражения (112) фаз NNW и NNMo, располагающиеся вблизи угла $2\theta = 28.3^\circ$.

Затем для каждого образца, подвергнутого облучению различными типами ионов с различной дозой, выполнялись серии GIXRD-экспериментов с различным углом падения α , изменяющимся в пределе от 1 до 10° . Характерные экспериментальные результаты для керамик NNW до облучения и после облучения ионами Kr (107 MeV , $6 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$) приведены на рис. 2.

Обработка результатов измерений заключалась в анализе зависимости интегральной интенсивности дифракционного пика от угла падения α с использованием теоретических расчетов и модели нарушенного слоя в образцах. Для построения теоретических зависимостей

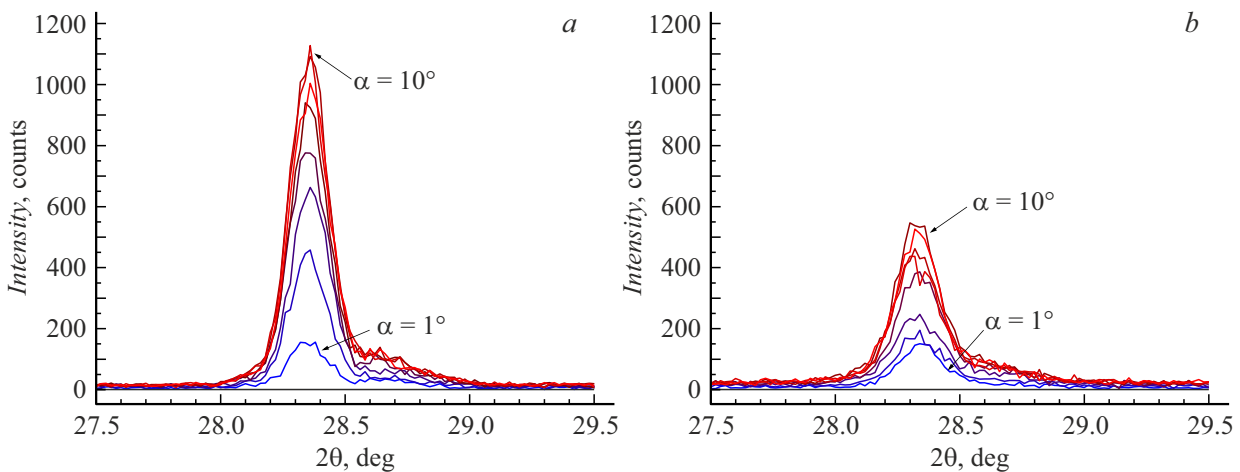


Рис. 2. Результаты рентгенодифракционного GIXRD-анализа керамики NNW при углах падения α от 1 до 10°: *a* — 2θ -сканы отражения (112) исходного образца; *b* — аналогичные сканы для керамики, подвергнутой облучению ионами Kr (107 MeV, $6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$).

использовались следующее выражение (1) [21]:

$$I(\alpha, 2\theta) = \int_0^h |T(\alpha, n)|^2 A(z, \alpha, 2\theta) G(\alpha, \Delta V) dz, \quad (1)$$

где $A(z, \alpha, 2\theta)$ — коэффициент, описывающий поглощение пучка рентгеновского излучения на глубине z , $G(\alpha, \Delta V)$ — коэффициент, учитывающий геометрические и прочие характеристики образца, h — толщина образца (принимается за бесконечность по причине малости глубины проникновения пучка рентгеновских лучей по сравнению с толщиной образца), α — угол падения, $T(\alpha)$ — френелевский коэффициент проникновения излучения в пленку, показатель преломления $n = 1 - \delta + i\beta$, где (δ, β) — дисперсионная и абсорбционная поправки, характерные для конкретного материала [22]. В нашем случае коэффициент $G(\alpha, \Delta V)$ включает в себя модель аморфизованного слоя вблизи поверхности. В качестве искомых параметров модели выступают степень аморфизации и толщина. Остальные параметры, определяющие геометрию эксперимента и материал образца в случае керамики NNW были фиксированы: длина образца в плоскости дифракции $L = 12 \text{ mm}$, ширина щели на первичном пучке $w = 1 \text{ mm}$, $\delta = 9.55 \cdot 10^{-6}$, $\beta = 7.67 \cdot 10^{-7}$.

На рис. 3 показаны характерные результаты обработки экспериментальных данных, вместе с подогнанной теоретической зависимостью в случае керамики NNW облученной Kr (107 MeV, $6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) и исходной.

Различия между зависимостями для необлученных и подвергнутых облучению керамик удалось описать изменением только одного параметра — множителя интенсивности. Для результатов, приведенных на рис. 3, *b*, его величина составила 0.57 по сравнению с необлученной керамикой. Уменьшение интенсивности было интерпретировано как „аморфизация“ приповерхностного

Таблица 1. Степень аморфизации приповерхностного слоя для серии керамик NNMo и NNW, подвергнутых различным дозам облучения ионами Kr ($E = 107 \text{ MeV}$)

Флюенс, cm^{-2}	Степень аморфизации приповерхностного слоя, %	
	NNMo	NNW
$6 \cdot 10^{10}$	25 ± 5	23 ± 5
$2 \cdot 10^{11}$	37 ± 5	45 ± 5
$6 \cdot 10^{11}$	40 ± 5	57 ± 5
$2 \cdot 10^{12}$	48 ± 5	72 ± 5

слоя облученной керамики, а сама величина определена как „степень аморфизации“, интегрально характеризующая нарушение кристалличности в облученном образце. Изменения вида зависимости от угла падения не произошло, что позволяет предположить однородность аморфизации кристаллической фазы по глубине в пределах диапазона глубин анализа. Оценка информационной глубины проникновения рентгеновского излучения в образец NNW составляет $2 \mu\text{m}$ при угле падения 10° [22]. Это позволяет дать экспериментальную оценку толщины нарушенного слоя в данных образцах $> 2 \mu\text{m}$. Обработка всего массива экспериментальных данных показала рост степени аморфизации с ростом дозы облучения от 20% при дозе $6 \cdot 10^{10}$ для керамики NNMo до 70% при дозе $2 \cdot 10^{12}$ для керамики NNW. Керамики NNMo показали большую стойкость кристаллической фазы к внешнему радиационному воздействию по сравнению с NNW при одинаковых дозах облучения. Формирования новых кристаллических фаз в облученных образцах не наблюдалось. Оценки степени аморфизации для каждой из керамик при облучении ионами Kr ($E = 107 \text{ MeV}$) приведены в табл. 1.

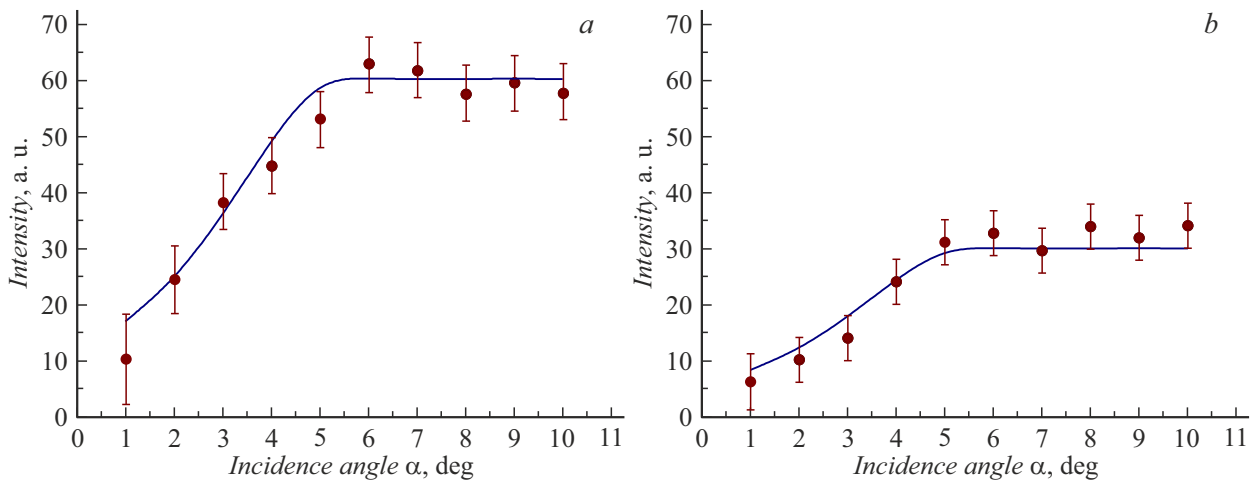


Рис. 3. Зависимости интенсивности отражения (112) фазы NNW от угла падения α : *a* — для необлученной керамики; *b* — для облученной керамики (Kr, 107 MeV, $6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$). Эксперимент и расчет.

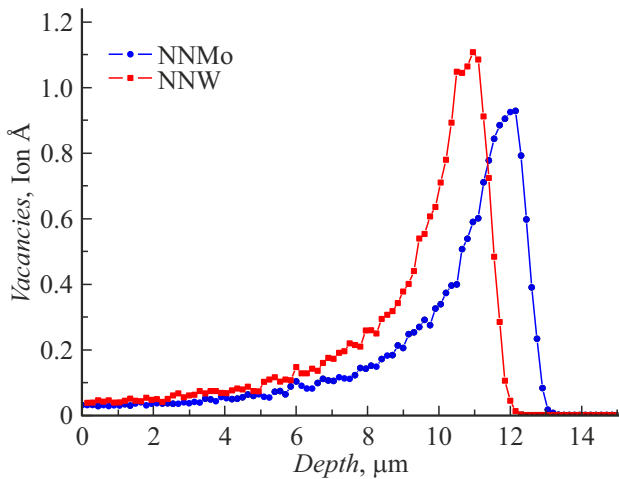


Рис. 4. Результат моделирования в SRIM плотности распределения по глубине вакансий, вызванных воздействием первичных ионов и атомов отдачи, для материалов NNMo и NNW, облученных ионами Kr ($E = 107 \text{ MeV}$).

Таблица 2. Рассчитанное в SRIM значение глубины нарушенного слоя для керамик NNMo и NNW, подвергнутых облучению ионами различной энергии

Тип ионов и их энергия	Глубина проникновения ионов, μm	
	NNMo	NNW
Ar ($E = 46 \text{ MeV}$)	8.7	8.3
Kr ($E = 107 \text{ MeV}$)	11.3	10.8
Xe ($E = 160 \text{ MeV}$)	11.7	11.1

Помимо рентгенодифракционного эксперимента было проведено моделирование процесса ионной имплантации для каждой серии керамик в программном комплексе SRIM [23,24].

В результате моделирования были сделаны оценки глубин проникновения ионов в материалы NNW и NNMo, результаты приведены в табл. 2. Результат моделирования в SRIM плотности распределения по глубине вакансий, вызванных воздействием первичных ионов и атомов отдачи, для материалов NNMo и NNW, облученных ионами Kr ($E = 107 \text{ MeV}$), приведен на рис. 4.

Оценка толщин нарушенных слоев оказалась больше глубины проникновения рентгеновского излучения в образцы ($2 \mu\text{m}$) в нашей серии экспериментов. Проведенное моделирование (рис. 4) качественно подтверждает относительно однородное распределение концентрации дефектов в пределах исследованного диапазона глубин и не противоречит полученным экспериментальным результатам.

Заключение

Была проведена адаптация методики GIXRD анализа для диагностики нарушенных слоев в поликристаллических керамиках NNMo и NNW, облученных высокоэнергетическими ионами. Даны оценки степени аморфизации в приповерхностных слоях керамик в зависимости от дозы облучения. Экспериментально продемонстрирована большая стойкость приповерхностных слоев керамик NNMo к внешнему радиационному воздействию по сравнению с NNW при одинаковых дозах облучения. Экспериментальные результаты не противоречат оценкам, сделанным с помощью моделирования процесса ионной имплантации в программном комплексе SRIM.

Благодарности

Радиационные испытания образцов керамик $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ проводили на циклотроне ИЦ-100 Лаборатории ядерных реакций

Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна. Керамики были получены в Лаборатории технологии керамик Научно-исследовательского физико-технического института ННГУ. Для исследований было использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-21-00145_Росатом. Рентгенодифракционные исследования образцов до и после облучения выполнялись в лаборатории диагностики радиационных дефектов в твердотельных наноструктурах ИФМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (г/з № 0030-2021-0030).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Dosch, B.W. Batterman, D.C. Wack. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1144–1147 (1986). DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.1144
- [2] M.F. Doerner, S. Brennan. *J. Appl. Phys.*, **63**, 126–131 (1988). DOI: 10.1063/1.340503
- [3] P. Colombi, P. Zanola, E. Bontempi, R. Roberti, M. Gelfi, L.E. Depero. *J. Appl. Crystallogr.*, **39**, 176–179 (2006). DOI: 10.1107/s0021889805042779
- [4] P.F. Fewster, N.L. Andrew, V. Holy, K. Barmak. *Phys. Rev. B*, **72**, 174105 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.174105
- [5] M.F. Toney, S. Brennan. *J. Appl. Phys.*, **65**, 4763–4768 (1989). DOI: 10.1063/1.343230
- [6] П.А. Юнин, Ю.Н. Дроздов, Н.С. Гусев. *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.*, **7**, 74–77 (2018). DOI: 10.7868/S0207352818070119
- [7] S. Bera, B. Satpati, D.K. Goswami, K. Bhattacharjee, P.V. Satyam, B.N. Dev. *J. Appl. Phys.*, **99**, 074301 (2006). DOI: 10.1063/1.2184429
- [8] A.J. London, B.K. Panigrahi, C.C. Tang, C. Murray, C.R.M. Grovenor. *Scripta Mater.*, **110**, 24–27 (2016). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.037
- [9] C.M. Jantzen, W.E. Lee, M.I. Ojovan. *Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up. Processes, Technologies and International Experience* (Woodhead Published Limited, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2013), ch. 6, p. 171. DOI: 10.1533/9780857097446.1.171
- [10] A.I. Orlova. *J. Nucl. Mater.*, **559**, 153407 (2022). DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.153407
- [11] G. Canu, V. Buscaglia, C. Ferrara, P. Mustarelli, S. Gonçalves Patrício, A.I. Batista Rondão, C. Tealdi, F.M.B. Marques. *J. Alloys Compd.*, **697**, 392–400 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.111
- [12] J. Cheng, J. He. *Mater. Lett.*, **209**, 525–527 (2017). DOI: 10.1016/j.matlet.2017.08.094
- [13] D. Errandonea, F.J. Manjón. *Prog. Mater. Sci.*, **53**, 711–773 (2008). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.02.001
- [14] R.H. Damascena dos Passos, M. Arab, C. Pereira de Souza, C. Leroux. *Cryst. Eng. Mater.*, **73**, 466–473 (2017). DOI: 10.1107/S2052520617002827
- [15] E.A. Potanina, A.I. Orlova, D.A. Mikhailov, A.V. Nokhrin, V.N. Chuvil'deev, M.S. Boldin, N.V. Sakharov, E.A. Lantsev, M.G. Tokarev, A.A. Murashov. *J. Alloys Compd.*, **774**, 182–190 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.348
- [16] E.A. Potanina, A.I. Orlova, A.V. Nokhrin, D.A. Mikhailov, M.S. Boldin, N.V. Sakharov, O.A. Belkin, E.A. Lantsev, M.G. Tokarev, V.N. Chuvil'deev. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **64**, 296–302 (2019). DOI: 10.1134/S0036023619030161
- [17] M.G. Tokarev, E.A. Potanina, A.I. Orlova, S.A. Khainakov, M.S. Boldin, E.A. Lantsev, N.V. Sakharov, A.A. Murashov, S. Garcia-Granda, A.V. Nokhrin, V.N. Chuvil'deev. *Inorg. Mater.*, **55**, 730–736 (2019). DOI: 10.1134/S0020168519070203
- [18] M. Tokita. *Ceramics*, **4**, 160–198 (2021). DOI: 10.3390/ceramics4020014
- [19] Ф.Ф. Комаров, *УФН*, **187** (5), 465 (2017). DOI: 10.3367/UFN.2016.10.038012
- [20] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006), p. 143–169.
- [21] P. Colombi, P. Zanola, E. Bontempi, L.E. Depero. *Spectrochim. Acta B*, **62**, 554–557 (2007). DOI: 10.1107/S0021889805042779
- [22] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis. *Atom. Data Nucl. Data*, **54** (2), 181–342 (1993). DOI: 10.1006/adnd.1993.1013
- [23] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon Press, NY., 1984)
- [24] R.E. Stoller, M.B. Toloczko, G.S. Was, A.G. Certain, S. Dwaraknath, F.A. Garner. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **310**, 75–80 (2013). DOI: 10.1016/j.nimb.2013.05.008