

## Аморфизация оксидов при облучении быстрыми нейтронами

© Ю.Г. Чукалкин

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: chukalkin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 февраля 2013 г.)

На примере оксидов со структурой граната и перовскита, облученных быстрыми нейтронами, рассмотрен вариант твердотельной радиационной аморфизации в результате накопления критической концентрации дефектов в кристалле. Показано, что такими дефектами могут быть антиузельные дефекты, образование которых приводит в кристаллах данных классов к значительным неоднородным статическим смещениям из положений равновесия близлежащих ионов и, как следствие, потере стабильности кристаллической структуры. На основе анализа экспериментальных данных построены зависимости среднеквадратичных смещений ионов кислорода от концентрации антиузельных дефектов. Установлено, что так называемые критические концентрации антиузельных дефектов, при которых происходит спонтанная аморфизация, различаются для оксидов со структурой граната и перовскита. В качестве критерия спонтанной радиационной аморфизации предлагается рассматривать критическое статическое смещение ионов, которое одинаково для исследованных оксидов и равно  $\sim 0.28 \text{ \AA}$  или в долях межатомных расстояний  $\sim 0.14$ , что близко к известному критерию плавления Линдемманна.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ-офи № 12-02-12065-офи\_м.

Твердотельная аморфизация различных кристаллов при облучении частицами высоких энергий привлекает внимание исследователей на протяжении десятков лет, поскольку представляет как академический, так и практический интерес (см., например, обзоры в [1–4]). Аморфизация в данном случае является реакцией кристалла на структурное и химическое разупорядочение при облучении. Под структурным разупорядочением понимается образование различных дефектов (вакансии, внедренные атомы, их агломерации, дислокации и пр.), а под химическим — радиационное перераспределение атомов (ионов) по кристаллографически неэквивалентным позициям в элементарной ячейке. Последний тип радиационных повреждений иногда называют антиузельными дефектами. Этот термин и будет использоваться в дальнейшем. Можно выделить две основные концепции радиационной аморфизации: 1) образование аморфных микрообластей в кристалле непосредственно в результате разового воздействия каскада атом-атомных смещений; 2) спонтанная аморфизация кристалла после накопления критической концентрации радиационных дефектов. Аморфизация по первому типу происходит преимущественно при облучении тяжелыми ионами высоких энергий (десятки и сотни MeV). Аморфизация второго типа наблюдается при облучении электронами, легкими ионами, быстрыми нейтронами или тяжелыми ионами низких энергий. В зависимости от массы и энергии падающих ионов и элементного состава облучаемого образца возможны и смешанные варианты аморфизации. Подробный обзор моделей радиационной аморфизации на примере окисных керамик приведен, например, в работе [5]. Рассмотрим более детально аморфизацию в результате накопления дефектов. Возникает естественный вопрос: какие дефекты вносят преимущественный

вклад в процесс аморфизации и какова их критическая концентрация, при которой дефектный кристалл спонтанно превращается в аморфное твердое тело? Попытаемся ответить на этот вопрос на примере оксидов со структурой граната и перовскита, облученных быстрыми нейтронами.

Известно [6], что при облучении быстрыми нейтронами окисных соединений основным физическим процессом, оказывающим наибольшее влияние на структуру и различные физические свойства, является статистическое перераспределение различных катионов по неэквивалентным узлам кристаллической решетки, т.е. химическое разупорядочение. Число антиузельных дефектов, приходящихся на один первично выбитый быстрым нейтроном атом, примерно на полтора — два порядка превышает число образующихся при этом таких структурных дефектов как внедренные атомы и вакансии. Этот вывод подтверждается и результатами машинного моделирования с использованием молекулярной динамики. В цикле работ [7], где моделировались каскады атомных смещений в оксидах со структурой пироклора при 350 K, вызванные первично выбитым атомом урана с энергией 6 keV, показано, что в результате образуются преимущественно точечные дефекты, 90% которых аннигилируют практически мгновенно. Большая часть повреждений в катионной подсистеме после завершения каскада — антиузельные дефекты. Вероятно это обусловлено тем, что энергия образования френкелевской пары (внедренный атом+вакансия) в катионной подсистеме составляет от 6 до 14 eV, тогда как энергия образования антиузельного дефекта  $\sim 2 \text{ eV}$  [7].

Последствия радиационного перераспределения катионов зависят от типа исходной кристаллической структуры. Оксиды шпинельного типа хорошо адаптируются

к химическому разупорядочению, сохраняя четко выраженную кристаллическую структуру [6]. Иная ситуация реализуется в оксидах со структурой граната и перовскита. Известно [8], что для устойчивости структуры как граната  $R_3Me_5O_{12}$ , так и перовскита  $RMeO_3$ , необходима определенная согласованность размеров катионов  $Me$  и  $R$ . Напомним, что в структуре граната относительно небольшие катионы  $Me$  (ионные радиусы  $r = 0.5-0.9 \text{ \AA}$ ) локализованы в тетраэдрических и октаэдрических (т.е. окруженных четырьмя и шестью ионами кислорода соответственно) позициях, а крупные катионы  $R$  ( $r = 1.0-1.5 \text{ \AA}$ ) — в наиболее просторных додекаэдрических. В структуре идеального кубического перовскита катионы  $Me$  расположены в тетраэдрических позициях, а катионы  $R$  — в позициях с 12-кратной кислородной координацией. Межподрешеточное перераспределение катионов  $R$  и  $Me$  с существенно различающимися ионными радиусами (т.е. образование антиузельных дефектов) неизбежно должно привести к значительным неоднородным смещениям близлежащих ионов кислорода и, как следствие, потере стабильности кристаллической структуры как граната, так и перовскита.

Действительно, в предшествующих наших работах было показано, что при облучении быстрыми нейтронами в ядерном реакторе при температуре 340 К аморфизуются оксиды различного состава, обладающие структурой граната [9,10] и перовскита [11,12]. Полная аморфизация исследованных оксидов, как правило, наблюдается после облучения флюенсом быстрых ( $E_{eff.} \geq 1 \text{ MeV}$ ) нейтронов  $(2-3) \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ . Оксиды, обладающие другой структурой, например, магнетоплюмбита или шпинели, при таких условиях облучения обычно не аморфизуются [6,13]. Облучение быстрыми нейтронами в известном смысле эквивалентно облучению собственными (входящими в состав образца) ионами средних энергий, поскольку радиационные дефекты преимущественно образуются в результате воздействия каскада атом-атомных смещений, вызванного первично выбитым быстрым нейтроном атомом. Расчеты показывают [14], что при облучении быстрыми нейтронами спектра деления ( $E_n = 2 \text{ MeV}$ ), например, типичного представителя ферритов-гранатов  $Y_3Fe_5O_{12}$ , средние энергии первично выбитых атомов равны 222 keV для кислорода, 69.5 keV для железа, 29 keV для иттрия. Однако, в отличие от ионного облучения, при котором повреждается только приповерхностный слой образца толщиной несколько тысяч ангстрем, при нейтронном облучении повреждения макроскопически равномерно распределяются по объему даже достаточно массивных образцов, поскольку длина свободного пробега быстрого нейтрона между столкновениями с атомами твердого тела составляет несколько сантиметров [15].

Таким образом, есть основания предполагать, что антиузельные дефекты вносят преимущественный вклад в процесс аморфизации оксидов со структурой граната и перовскита. Рассмотрим ситуацию с экспериментальным обнаружением антиузельных дефектов в

облученных оксидах данных классов. В работах [9], где структурные изменения в гранате  $Y_3Fe_5O_{12}$  при облучении исследовались в основном методами дифракции нейтронов, антиузельных дефектов в облученных образцах обнаружено не было на уровне погрешности  $\sim 5-10\%$  (в зависимости от флюенса). Такая относительно большая погрешность обусловлена тем, что величины амплитуд когерентного рассеяния нейтронов ядрами железа и иттрия близки ( $b_{Fe} = 0.945 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ,  $b_Y = 0.775 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$  [16]). Методами дифракции нейтронов антиузельные дефекты были обнаружены в облученных быстрыми нейтронами окисных манганитах  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) со структурой перовскита [12,17-20]. Картины нейтронной дифракции для этих соединений весьма чувствительны к антиузельным дефектам, так как амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами лантана (бария) и марганца имеют разные знаки [16]. Поэтому, как показывают соответствующие оценки [20], концентрацию антиузельных дефектов возможно определить с погрешностью  $\sim 1\%$ . Экспериментально установлено, что концентрация антиузельных дефектов в манганитах относительно невелика ( $6-10\%$ ) даже после облучения флюенсами более  $10^{20} \text{ cm}^{-2}$  и зависит от состава, поскольку под действием облучения статистически перераспределяются по неэквивалентным узлам преимущественно катионы допанта (Ba) и марганца [12,20].

Рассмотрим подробнее структурные последствия появления антиузельного дефекта в рассматриваемых оксидах. На рис. 1 в качестве примера изображены исходная элементарная ячейка идеального кубического перовскита (a), и элементарная ячейка, содержащая антиузельный дефект (b). Исходя из размерных соображений, нетрудно показать, что при образовании антиузельного дефекта ионы кислорода должны смещаться от центра октаэдра, занятого крупным ионом  $R$ , и к центру координационного многогранника, занятого относительно небольшим ионом  $Me$ . Направления смещений ионов кислорода указаны на рис. 1, b стрелками. Очевидно, что эти смещения не могут полностью взаимно компенсировать друг друга даже для ближайших к центру

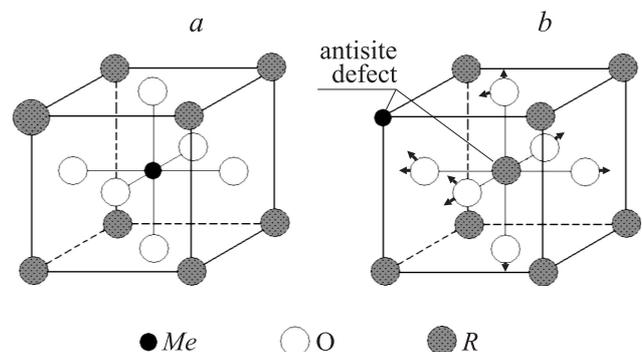
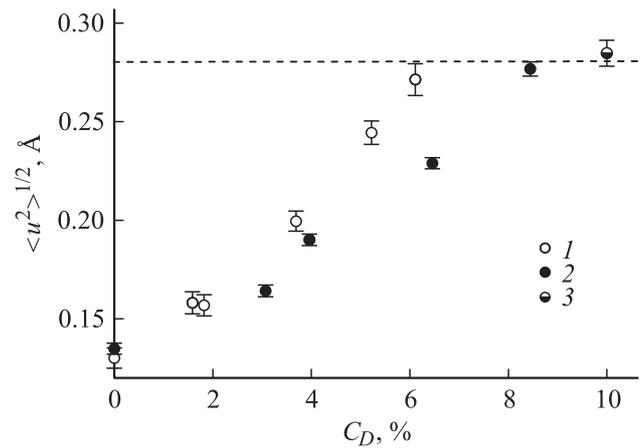


Рис. 1. Кубическая элементарная ячейка перовскита  $RMeO_3$ : a — исходная, b — содержащая антиузельный дефект.

тяжести антиузельного дефекта ионов кислорода, т.к. направления смещений не совпадают. В первом случае это направления типа [100]; во втором — направления типа [110]. На рис. 1, *b* для наглядности изображена ситуация, когда взаимозамещающие ионы *R* и *Me* находятся в непосредственной близости. Такие дефекты, скорее всего, взаимно аннигилируют. Можно полагать, что в реальном дефектном кристалле устойчивые антиузельные дефекты находятся на значительном расстоянии друг от друга. Для этого случая нетрудно оценить в приближении твердых сфер, исходя из ионных радиусов, что локальные смещения других ближайших ионов кислорода при образовании антиузельного дефекта могут достигать 0.8–1.0 Å [12,20]. Очевидно, что для частичной компенсации напряжений, возникающих при таких значительных смещениях ближайших анионов, неизбежно должна появиться своеобразная волна последующих смещений ионов, распространяющаяся, как минимум, на несколько координационных сфер. В общем случае, имея в виду статистический характер образования антиузельных дефектов, смещения ионов следует рассматривать как некоррелированные в пределах кристаллита. Тем не менее, опыт показывает, что отдельные корреляционные эффекты смещений могут проявляться. В работе [21] методом дифракции нейтронов исследовали монокристалл перовскитообразного манганита  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ , облученный быстрыми нейтронами. Установлено, что введение в кристалл  $\sim 3\%$  антиузельных дефектов приводит к появлению дополнительных диффузных максимумов слева и справа от структурного рефлекса (200). Наблюдаемый эффект, по мнению авторов [21], обусловлен возникновением во всем объеме кристалла длинноволновых поперечных атомных смещений с периодом  $\sim 125$  Å. Видимо такие деформации спонтанно возникают в решетке для уменьшения градиентов напряжений, обусловленных образованием антиузельных дефектов, и тем самым частичной компенсации возрастания упругой энергии кристалла.

Именно напряжения на атомном уровне, достигая некоего критического уровня [22], являются, по-видимому, микроскопической причиной радиационной аморфизации. Поскольку источником таких напряжений являются статические смещения ионов в результате образования дефектов, то в качестве возможного критерия аморфизации логично рассмотреть на основе экспериментальных данных эволюцию таких смещений. Для исследованных поликристаллических образцов можно определить средние по кристаллу некоррелированные смещения ионов, исходя из изотропных „температурных“ факторов (*B*). Величина *B* в факторе Дебая–Уоллера, определяемая из эксперимента, характеризует средне-статистические тепловые и статические смещения ионов из положения равновесия  $\langle u \rangle^2$ . Сопоставление картин нейтронной дифракции для облученных образцов перовскитообразных манганитов, полученных при 4.2 К и 300 К, показывает, что величины *B* лишь незначительно (на  $\sim 0.3 \text{ \AA}^2$ ) уменьшаются при понижении тем-



**Рис. 2.** Зависимости статических смещений ионов кислорода от концентрации антиузельных дефектов для различных оксидов: 1 —  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , 2 —  $\text{La}_{0.825}\text{Ba}_{0.175}\text{MnO}_3$  [20] и 3 —  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  [12]. Пунктирная линия — величина критического смещения.

пературы [12,18]. Таким образом, можно полагать, что возникающие в облученных образцах смещения ионов носят преимущественно статический характер. Так как  $B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$  [23], то из этих данных можно рассчитать среднеквадратичные некоррелированные смещения ионов  $\langle u^2 \rangle$ .

На рис. 2 приведены зависимости величин смещений для ионов кислорода  $\langle u^2 \rangle^{1/2}$  от концентрации антиузельных дефектов  $C_D$  в перовскитообразных манганитах (2, 3), рассчитанные на основе экспериментальных данных из наших предшествующих работ [12,20]. Именно ионы кислорода претерпевают наибольшие смещения при образовании антиузельного дефекта. Как уже отмечалось выше, использование методов дифракции нейтронов не позволило определить наличие антиузельных дефектов в облученном гранате  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [9], т.к. величины амплитуд когерентного рассеяния нейтронов ядрами железа и иттрия близки. По этой причине в рамках настоящей работы были повторно исследованы эти облученные образцы [9] методом рентгеновской дифракции, поскольку рентгеновские атомные факторы рассеяния пропорциональны порядковому номеру элемента *z* в периодической системе. Как следствие, анализ рентгеновских данных позволяет уверенно различить места локализации ионов железа (*z* = 26) и иттрия (*z* = 39). Рентгеновские дифракционные исследования облученных порошковых образцов  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  были выполнены на дифрактометре ДРОН-УМ1 при комнатной температуре с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Уточнение структурных параметров выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программного пакета „Fullprof“ [16]. Анализ полученных результатов показал, что в облученных образцах содержится относительно небольшое (до  $\sim 6\%$ ) количество антиузельных

дефектов)<sup>1</sup>. С использованием полученных ранее нейтронограмм [9] для этих же образцов были рассчитаны парциальные дебай–уоллеровские факторы, и на их основе по изложенной выше схеме определены среднеквадратичные смещения ионов кислорода. Сопоставление нейтронограмм, измеренных при различной температуре, показало, что, как и в случае облученных перовскитов, смещения являются преимущественно статическими. Полученные на основе этих данных зависимости  $\langle u^2 \rangle^{1/2} = f(C_D)$  приведены на рис. 2 (точки 1). Определим критическое смещение как максимальное значение  $\langle u^2 \rangle^{1/2}$ , экспериментально наблюдаемое в дефектных образцах в кристаллическом состоянии. Из рис. 2 видно, что величина критического смещения примерно одинакова как для гранатов, так и для перовскитов и равна  $\sim 0.28 \text{ \AA}$ . При этом „критические“ концентрации антиузельных дефектов (полученные линейной экстраполяцией зависимостей  $\langle u^2 \rangle^{1/2} = f(C_D)$  на критическое значение смещений, обозначенное пунктирной линией) существенно различаются и равны 6.7% и  $\sim 9\%$  для гранатов и перовскитов соответственно. Такое различие неудивительно, поскольку очевидно, что средние по кристаллу величины смещений ионов не только зависят от концентрации антиузельных дефектов, но и определяются особенностями кристаллической структуры, а также величинами ионных радиусов катионов  $R$  и  $Me$ . В свете изложенного выше разумно, на наш взгляд, в качестве универсального (по крайней мере, для оксидов) критерия твердотельной аморфизации выбрать величину некоррелированных статических смещений ионов.

Таким образом, есть основания полагать, что радиационная аморфизация происходит при возрастании статических смещений ионов, вызванных образованием дефектов, до величин более  $\sim 0.28 \text{ \AA}$ . Иными словами, учитывая, что среднее расстояние между ближайшими катионами и ионами кислорода  $d$  равно  $\sim 2 \text{ \AA}$ , потеря стабильности кристалла происходит при условии  $\langle u^2 \rangle^{1/2}/d = 0.14$ . Сопоставим полученное значение с известным критерием плавления Линдемманна [24]. Напомним, что согласно гипотезе Линдемманна, твердое тело плавится, когда отношение средней амплитуды тепловых колебаний к межатомному расстоянию достигает критической величины  $L = \langle u_D^2 \rangle^{1/2}/d$ . Анализ, проведенный в [25], показал, что в точке плавления амплитуда динамического смещения атомов из положения равновесия составляет  $\sim 1/8$  межатомного расстояния, что близко к статической величине, полученной в данной работе. Необходимо отметить, что существует и альтернативная точка зрения по поводу критерия Линдемманна. Так, например, автор [26] полагает, что фактически вибрационная неустойчивость должна соответствовать пределу абсолютной устойчивости кристалла, а не равновесной точке превращения кристалл–жидкость. Таким образом, можно полагать, что кристалл теряет стабильность

при примерно одинаковых величинах смещения атомов (ионов) как при статическом, так и при динамическом сценарии.

## Список литературы

- [1] J.T. Motta. *J. Nucl. Mater.* **244**, 227 (1997).
- [2] K. Trachenko. *J. Phys. Cond. Matter.* **16**, R1491 (2004).
- [3] K.E. Sickafus, R.W. Grimes, J.A. Valdez, A. Cleave, M. Tang, M. Ishimaru, S.M. Corish, C.R. Stanek, B.P. Uberuaga. *Nature Mater.* **6**, 217 (2007).
- [4] W.J. Weber, Y. Zhang, L. Wang. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **277**, 1 (2012).
- [5] W.J. Weber. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **166–167**, 98 (2000).
- [6] Б.Н. Гошицкий, А.Н. Мень, И.А. Сеницкий, Ю.Г. Чукалкин. Структура и магнитные свойства окисных магнетиков, облученных быстрыми нейтронами. Наука, М. (1986). 176 с.
- [7] A. Chartier, C. Meis, J.-P. Crocombette, L.R. Corrales, W.J. Weber. *Phys. Rev. B* **67**, 174102 (2003); *Phys. Rev. Lett.* **94**, 025505 (2005).
- [8] С. Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов. Т. 1. Мир, М. (1976). 353 с.
- [9] Yu.G. Chukalkin, V.R. Shtirts, B.N. Goshchitskii. *Phys. Status Solidi A* **79**, 361 (1983); *Phys. Status Solidi A* **112**, 161 (1989); *Phys. Status Solidi A* **125**, 301 (1991).
- [10] Yu.G. Chukalkin, V.R. Shtirts. *Phys. Status Solidi A* **144**, 9 (1994).
- [11] Yu.G. Chukalkin, B.N. Goshchitskii. *Phys. Status Solidi A* **200**, R19 (2003).
- [12] Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых, В.И. Воронин, А.Е. Карькин, И.Ф. Бергер, Б.Н. Гошицкий. *ФММ* **99**, 45 (2005).
- [13] Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых, А.Н. Пирогов, Д.Г. Келлерман. *ФТТ* **52**, 2382 (2010).
- [14] У.А. Улманис. Радиационные явления в ферритах. Энергоатомиздат, М. (1984). 160 с.
- [15] Б. Келли. Радиационное повреждение твердых тел. Атомиздат, М. (1970). 236 с.
- [16] <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>.
- [17] Yu.G. Chukalkin, A.E. Teplykh, B.N. Goshchitskii. *Phys. Status Solidi B* **242**, R70 (2005).
- [18] Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых. *ФТТ* **48**, 2183 (2006).
- [19] Yu.G. Chukalkin, A.E. Teplykh, B.N. Goshchitskii. *Phys. Status Solidi (RRL)* **1**, R19 (2007).
- [20] Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых. *ФММ* **104**, 105 (2007).
- [21] С.Ф. Дубинин, Ю.Г. Чукалкин, С.Г. Теплоухов, В.Е. Архипов, В.Д. Пархоменко, Я.М. Муковский. *ФТТ* **48**, 1805 (2006).
- [22] J. Koike. *Phys. Rev. B* **47**, 7700 (1993).
- [23] М.А. Порай-Кошиц. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2. Изд-во МГУ, М. (1960). 632 с.
- [24] F.A. Lindemann. *Phys. Zs.* **11**, 609 (1910).
- [25] Д. Пайнс. Элементарные возбуждения в твердых телах. Мир, М. (1965). 383 с.
- [26] С.М. Стишов. *УФН* **96**, 467 (1968).

<sup>1</sup> Подробные результаты этих исследований будут опубликованы позднее.