

УДК 539.23:539.125.5

©1993

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ ГРАФИТА

И.Г.Азәледиани, Т.Л.Калабегшвили, Ц.Т.Таркашвили, Н.Я.Цибазашвили

Методом ЭПР-поглощения исследована дефектная структура облученного в реакторе графита марки РВМК-2М. Проведено разделение парамагнитных центров (ПЦ), находящихся в слоях (делокализованные ПЦ) и между слоями (локализованные ПЦ) графита. Установлено, что если в процессе нейтронного облучения графита в решетку внедряется тритий отдачи, то дефектная структура существенно меняется, что, следовательно, отражается и на ходе восстановительных процессов матрицы. Анализ экспериментальных данных проделан по модифицированной модели обменного взаимодействия.

Графит благодаря своим физическим и механическим свойствам рассматривается как материал, из которого можно изготавливать поверхности элементов, контактирующих с плазмой в термоядерных установках [1]. В настоящее время практически отсутствуют исследования относительно структурных изменений графита под воздействием нейтронов при одновременной имплантации изотопов водорода.

Цель данной работы — изучение дефектной структуры конструкционного графита, облученного в реакторе при одновременной имплантации трития.

1.Методика эксперимента

Конструкционный графит марки РВМК-2М облучался в реакторе Института физики АН Грузии при одновременной имплантации трития [2]. Флюенс тепловых нейтронов $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, количество имплантированного трития 10^{17} г^{-1} . После облучения часть образцов отжигалась в атмосфере гелия при температурах 600 и 1000 °С в течение 2 ч. ЭПР-исследование осуществлялось на радиоспектрометре РЭ-1306 в условиях отсутствия насыщения.

2.Результаты и обсуждение

В графитах существуют парамагнитные центры (ПЦ) двух типов — локализованные и делокализованные [3,4]. Однако из-за сильного обменного взаимодействия между обоими типами ПЦ наблюдается одна линия ЭПР-поглощения. Несмотря на это, а также исходя из того, что для локализованных ПЦ температурная зависимость интенсивности ЭПР-поглощения описывается законом Кюри, а для локализованных ПЦ

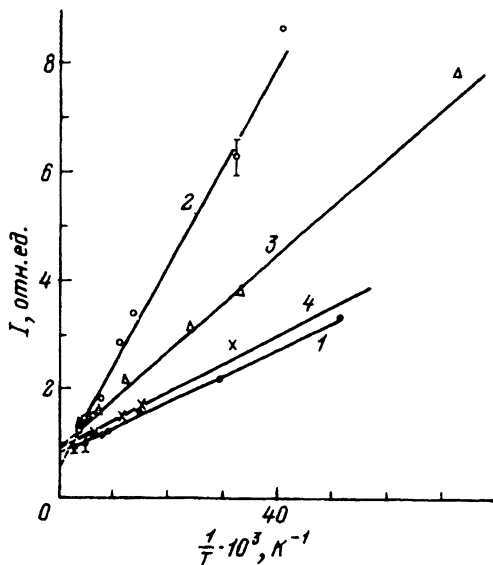


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности ЭПР поглощения от обратной температуры измерения для графита.

- 1 — необлученный образец;
- 2 — образец, облученный нейтронами при одновременной имплантации трития;
- 3 — то же, $T_{отж} = 600^\circ \text{C}$;
- 4 — то же, $T_{отж} = 1000^\circ \text{C}$.

в случае вырождения электронного газа интенсивность ЭПР-поглощения не зависит от температуры, можно разделить вклад в наблюдаемый сигнал ЭПР двух типов ПЦ по выражению

$$I = I_c + C/T, \quad (1)$$

где I_c — интенсивность носителей заряда; C — постоянная, пропорциональная константе Кюри.

На рис. 1 представлены зависимости суммарных интенсивностей ЭПР-поглощения от обратной температуры измерения для необлученного, облученного и дополнительно отожженного графита при разных температурах (измерения проделаны в интервале температур 10–300 К). Из анализа кривых можно утверждать, что начальное соотношение количества локализованных и делокализованных ПЦ для необлученного графита меняется как в процессе облучения, так и в процессе послерадиационного отжига.

Согласно табл. 1, в необлученном графите делокализованные ПЦ составляют $\sim 80\%$. Эти ПЦ представляют собой дефекты, обусловленные разрывом связей или отсутствием атома (группы атомов) в гексагональной сетке. Наличие также межслоевых дефектов в необлученных образцах связано в основном с присутствием винтовых и краевых дислокаций. Этот вид дислокаций в графите в некоторых случаях обусловлен образованием на отрыве слоя соединений атома углерода с водородом = O, -O- или гидроксильной группы OH.

При воздействии ионизирующего излучения образуются как локализованные, так и делокализованные ПЦ, причем скорость образования первых намного выше, поэтому с увеличением флюенса в интенсивность ЭПР-сигнала преимущественный вклад вносят локализованные центры [4,5].

В исследуемых нами образцах в результате облучения интенсивность ЭПР-поглощения увеличилась (табл. 1), но вместе с тем разделение вклада локализованных делокализованных ПЦ показало уменьшение числа

Изменение относительной интенсивности ЭПР-поглощения в графите под воздействием реакторного облучения (при одновременной имплантации трития) и послерадиационного отжига (температура измерений комнатная)

Образец	Суммарная	Интенсивность	Интенсивность
	интенсивность I , отн.ед.	делокализованных ПЦ I_c , отн.ед.	локализованных ПЦ I_d , отн.ед.
Необлученный	100	84	16
Облученный, $2.5 \cdot 10^{17}$ нейтр.см ⁻²	126	56	67
Облученный, $T_{отж} = 600^\circ\text{C}$	137	96	41
Облученный, $T_{отж} = 1000^\circ\text{C}$	115	93	22

делокализованных ПЦ на 30%. Уменьшение числа этих центров объясняется имплантацией трития в решетку графита.

При температурах отжига 600°C происходит уменьшение числа локализованных ПЦ, что объясняется исчезновением одиночных межслоевых атомов и их малых скоплений. Вместе с тем наблюдается увеличение числа делокализованных ПЦ. Причиной этого является десорбция одной части имплантированного трития. Действительно, как известно [2], отжиг облученного в реакторе графита (содержащего имплантированный тритий) при 600° приводит к интенсивному выделению захваченного в решетку трития. Известно также, что в графитовых образцах, не содержащих имплантированного трития, при такой температуре отжига увеличения числа делокализованных ПЦ не наблюдается [4].

Дальнейший отжиг образцов при температуре 1000°C практически уменьшает лишь число локализованных ПЦ. Так как энергия активации миграции вакансий ~ 2.7 эВ [6], частичное уменьшение концентрации делокализованных ПЦ связано с распадом межслоевых комплексов и последующей миграцией продуктов распада.

Далее было исследовано влияние облучения и послерадиационного отжига на радиоспектрометрические величины ПЦ.

На рис. 2, 3 представлены температурные зависимости ширины линии и g -фактора ЭПР-поглощения. Видно, что изменение ширины линии и g -фактора носит симбатный характер и наблюдаемые зависимости имеют максимум. Наличие максимума указывает на существование двух видов магнетизма.

Как видно из рис. 2, 3 при облучении графита наблюдается уменьшение g -фактора и ширины линии. Причиной этому может служить тот факт, что возникшие под воздействием облучения одиночные дефекты влияют на параметр решетки и вызывают изменение размеров элементарной ячейки — удлиняют в направлении кристаллографической оси C и уменьшают в базисной плоскости. И выбитые атомы, и вакансии обладают тенденцией образовывать скопления. Возникновение скоплений равноценно внедрению (удалению в случае вакансий) части плотноупакованного слоя [7]. Такая деформация решетки должна повлиять на величину спин-орбитальных взаимодействий (S -эффект) [4]. Вместе с тем в

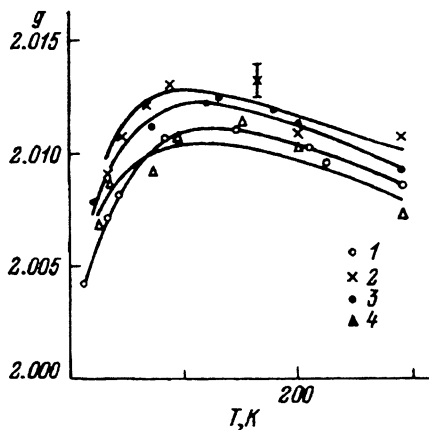
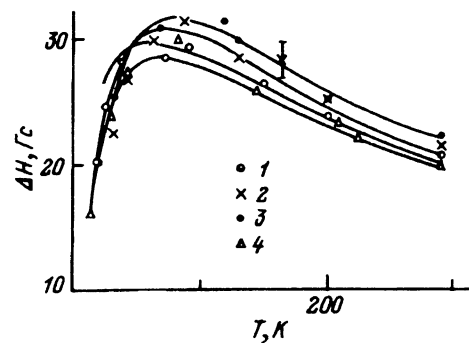


Рис. 2. Температурная зависимость ширины линии ЭПР поглощения для необлученного образца (1) и для образца, облученного нейтронами при одновременной имплантации трития (2).

3, 4 — то же при $T_{отж} = 600$ и 1000°C соответственно.

Рис. 3. Температурная зависимость g -фактора линии ЭПР поглощения для необлученного образца (1) и для образца, облученного нейтронами при одновременной имплантации трития (2).

3, 4 — то же при $T_{отж} = 600$ и 1000°C соответственно.

облученных образцах интенсивность носителей заряда уменьшается. Но так как интенсивность электронов проводимости пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми $n(E_F)$, то можно заключить, что такой спад значений обусловлен понижением уровня Ферми. Со своей стороны понижение уровня Ферми означает ослабление спин-орбитальных взаимодействий (F -эффект) [4], в результате чего уменьшается соответственно и g -фактор.

Как показали дальнейшие исследования, из этих двух S - и F -эффектов основной вклад в уменьшение g -величины вносит S -эффект. Действительно, после отжига облученных графитов при температуре 600°C увеличения g не наблюдается, хотя при этой температуре число электронов проводимости существенно увеличивается и соответственно уровень Ферми поднимается (табл. 1). С другой стороны, при температуре отжига 600°C число локализованных ПЦ все еще велико и, следовательно, значительна деформация графита, вызванная облучением (соответственно и S -эффект), что и определяет поведение g -величины.

С повышением температуры отжига уменьшается число локализованных ПЦ (табл. 1). В результате этого процесса спин-орбитальное взаимодействие увеличивается и наблюдается возрастание ширины линии и g -фактора (рис. 2, 3).

Таким образом, на основе исследований можно заключить, что если в процессе нейтронного облучения графита в решетку внедряется тритий отдачи, то дефектная структура графита существенно меняется, что, следовательно, отражается и на ходе восстановительных процессов матрицы.

В настоящей работе анализ экспериментальных данных проделан по модифицированной модели обменного взаимодействия [8]. Согласно этой модели, в графите из-за обменного взаимодействия между локализованной спиновой подсистемой (система d) и делокализованной спиновой под-

Расчетные значения параметров g_d , g_c , Δg_0 , T_0' , ΔH_d , ΔH_c , ΔH_0 , T_0'' для графита

Образец	g_d	g_c	Δg_0	T_0'	ΔH_d	ΔH_c	ΔH_0	T_0''
Необлученный	2.0021	2.0023	0.058	166	5.17	8.0	171	110
Облученный, $2.5 \cdot 10^{17}$ нейтр. см ⁻²	2.0018	2.0034	0.256	53	19.5	1.6	381	49
Облученный, $T_{отж} = 600^\circ \text{C}$	2.0012	2.0037	0.0776	137	7.64	9.48	253	66
Облученный, $T_{отж} = 1000^\circ \text{C}$	2.0017	2.0017	0.0584	146	1.16	9.02	167	99

системой (система с) наблюдается эффект смешивания (M -эффект), который состоит в непосредственном смешивании величины g_d и ширины линии локализованных спиновых центров ΔH_d с величиной g_c и шириной линии носителей заряда ΔH_c . Расположение и ширина линии определяются относительными вкладами обоих типов спинов

$$g = \alpha g_d + (1 - \alpha)[g_c + (1/3)\Delta g_0(1 - \exp(-T_0'/T))], \quad (2)$$

$$\Delta H = \alpha \Delta H_d + (1 - \alpha)[\Delta H_c + (1/3)\Delta H_0(1 - \exp(-T_0''/T))], \quad (3)$$

где Δg_0 и ΔH_0 — соответственно анизотропия g -фактора и ширины линии носителей заряда при 0 К; $\alpha = I_d/I$; T_0' и T_0'' — «псевдо-температуры» возрождения электронного газа.

Определение искоемых параметров в нелинейных температурных зависимостях g -фактора и ширины линии (2), (3) проделано методом Левенберга-Маргвардта с использованием сингулярных чисел [9–11]. Сплошная линия на рис. 2, 3 соответствует теоретической кривой. Как показывают эти рисунки, наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальных результатов с теоретическими. Значения параметров g_d , g_c , Δg_0 , T_0' , ΔH_d , ΔH_c , ΔH_0 , T_0'' приведены в табл. 2.

Авторы выражают благодарность Л.Л.Буишвили за обсуждение работы и полезные советы.

Список литературы

- [1] Winter J. // J. Nucl. Mater. 1989. V. 161. N 3. P. 265–330.
- [2] Пецхладзе Т.В., Черкезишвили Л.И., Пибахашвили Н.Я. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 1690–1691.
- [3] Виргильев Ю.С., Котосонов А.С., Куприянов С.Д. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 6. С. 1035–1037.
- [4] Mrozowski S. // J. low. Temp. Phys. 1979. V. 35. N 3/4. P. 231–298.
- [5] Kazumata Y., Nakano Y., Yugo S., Kimura T. // Phys. Stat. Solidi (b). 1986. V. 136. P. 323–329.
- [6] Котосонов А.С., Тверской В.С. и др. Конструкционные материалы на основе графита. В.В. М.: Металлургия, 1974. 141 с.
- [7] Лебедев И.Г. // Материалы Всесоюзной конф. «Радиационное воздействие на материалы термоядерных реакторов». Л., 1990. С. 179.
- [8] Delhaes P., Carmona F. // Carbon. 1972. V. 10. P. 677–690.

- [9] Таркашвили Ц.Т. // Алгоритмы методов прикладной математики для исследования физических задач и вопросы автоматизации экспериментов. Тбилиси: Мецниереба, 1983. 285 с.
- [10] Лоусон Ч., Хенсон Р. Численное решение задач методом наименьших квадратов. М.: Наука, 1986. 144 с.
- [11] Зайкин П.Н., Уфимцев М.В. Методическое и информационное обеспечение автоматизированной обработки на ЭВМ результатов эксперимента. М., МГУ, 1989. 230 с.

Институт физики АН Грузии
Тбилиси

Поступило в Редакцию
17 июня 1991 г.
В окончательной редакции
27 апреля 1993 г.