

05;11;12

Автоионно-микроскопические анализы роли различных компонентов слаборазбавленных сплавов вольфрама в формировании дефектной структуры областей развития каскадов атомных смещений

© А.Л. Суворов,¹ А.Г. Залужный,¹ А.Ф. Бобков,¹ С.В. Зайцев,¹ В.П. Бабаев,¹ М.И. Гусева,²
С.Н. Коршунов,² И.Н. Николаева,¹ А.А. Залужный¹

¹ Государственный научный центр РФ, Институт теоретической и экспериментальной физики,
117218 Москва, Россия

² Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия
e-mail: alex.suvorov@itep.ru

(Поступило в Редакцию 29 мая 2002 г.)

Приведены некоторые новые результаты комплексных автоионно-микроскопических исследований радиационных эффектов в сверхчистом вольфраме ВЧВ, технически чистом вольфраме ВА-3 и четырех слаборазбавленных сплавах вольфрама: ПЗ9А (W–Hf–C), ВТ-15 (W–1.5% ThO₂), ВР-5 (W–5% Re), ВЖ-2 (W–2% Fe). Облучение образцов осуществлялось во внешнем устройстве ионами Ag⁺ и Ni⁺ с энергией 35 keV. Плотность ионного тока во всех случаях поддерживалась равной $j = 2.0 \mu\text{A}$, флюенс облучения составлял $\Phi t = 5 \cdot 10^{14} \text{ ion/cm}^2$. Изучены особенности кластеризации единичных вакансий в облученных образцах во взаимосвязи с уровнем и типом содержащихся в них примесей. Получены и проанализированы распределения комплексов вакансий в облученных образцах по числу объединенных в них единичных вакансий. Обнаружено заметное различие таких распределений для объемов обедненных зон и объемов материала вне их. Косвенно измерены средние значения длин цепочек фокусированных замещающих столкновений атомов в образцах с различным уровнем и разным типом примесей. По этим результатам оценена эффективность захвата собственных междоузельных атомов различными примесями в вольфраме.

Введение

Применение автоионной микроскопии для исследования разнообразных радиационных эффектов в электропроводящих материалах на сегодняшний день еще далеко себя не исчерпало, даже несмотря на весьма существенный объем уже полученной информации [1,2]. Связано это прежде всего с обеспечиваемой этой методикой уникальной возможностью непосредственно видеть единичные точечные дефекты, расшифровывать атомную структуру других дефектов кристаллического строения, анализировать объемное распределение дефектов и, наконец, проводить (используя атомный зонд [3]) элементный масс-спектрометрический анализ непосредственно наблюдаемых и специально выбираемых на микроскопических изображениях как единичных частиц (атомов и молекул), так и их комплексов.

Целью настоящей работы явилось выяснение роли некоторых примесей в вольфраме в процессах развития радиационной повреждаемости при каскадообразующем облучении. Настоящая работа является логическим продолжением исследований, начатых авторами ранее [4–6].

Экспериментальная процедура

В качестве объектов исследования в работе были выбраны сверхчистый монокристаллический вольфрам марки ВЧВ (ориентация — $\langle 100 \rangle$, характеристики

описаны в [7]), вольфрам технической чистоты марки ВА-3, а также четыре слаборазбавленных сплава вольфрама: W–1.5% ThO₂ (ВТ-15), W–5% (Re ВР-5), W–2% Fe (ВЖ-2) и W–HfC–W₂C (ПЗ9А). Последний сплав был приготовлен методом порошковой металлургии, причем углерод в нем выполнял роль раскислителя — добавлялся для удаления кислорода и образовывал карбид вольфрама. Для всех образцов рентгеноспектральным методом на электронно-зондовом приборе „SuperProbe-733“ фирмы „Jeol“ (Япония) был проведен полный анализ химического состава. Во всех изученных материалах основными примесями (помимо указанных в марке) были: Ni < 0.02%; Al–0.02–0.06%; Mo < 0.05%; Fe < 0.02%; Si 0.02–0.03%; Nb < 0.05% (кроме технически чистого вольфрама ВА-3); Mn < 0.02%; Ti < 0.02%; Cu < 0.02%; Mg < 0.02%; V < 0.05%.

Все образцы — иглообразные острия, полученные стандартным электрохимическим травлением проволочных заготовок (за исключением образцов из сверхчистого вольфрама, для которого в качестве заготовок использовались штабики квадратного сечения), предварительно просматривались в автоионном микроскопе и только затем переносились (по воздуху) в облучательное устройство — ионно-лучевую установку ИЛУ-4 Института ядерного синтеза РНЦ „Курчатовский институт“. Образцы облучались ионами Ag⁺ и Ni⁺ с энергиями 35 keV. Плотность ионного тока во всех случаях составляла $j \approx 2.0 \mu\text{A}$, флюенсы облучения $\Phi t \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ ion/cm}^2$. Направление ионного пучка бы-

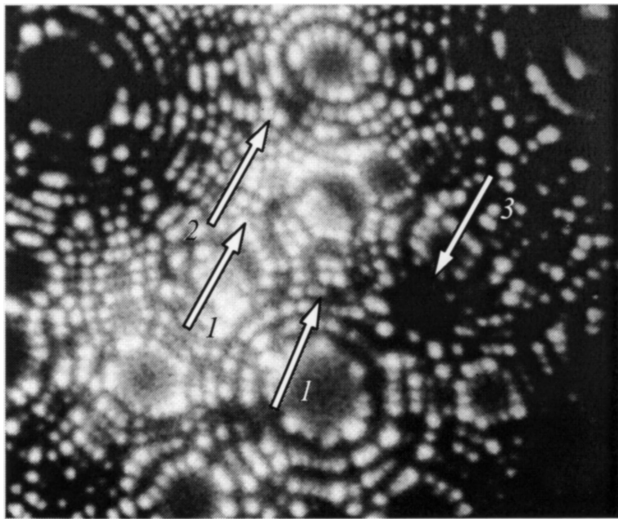


Рис. 1. Автоионное изображение поверхности образца из технически чистого вольфрама ВА-3, облученного ионами Ni^+ с энергией 35 keV. 1 — единичные вакансии, 2 — тривакансия, 3 — „растравленная“ испарением полем обедненная зона.

ло перпендикулярно оси образцов-острий. Температура облучения поддерживалась комнатной.

Проводимый автоионно-микроскопический анализ образцов предусматривал стандартную процедуру: предварительную очистку и полировку поверхности остриевых

заготовок путем десорбции и испарения полем, съемку и оцифровку изображений следующих друг за другом нескольких поверхностных атомных слоев. Затем образцы извлекались из микроскопа и на специальном охлаждаемом держателе помещались в облучательное устройство (см. выше). После облучения все образцы снова помещались в микроскоп и для каждого из них в режиме контролируемого последовательного испарения полем получались микроскопические изображения следующих друг за другом не менее сотни атомных слоев. Во всех случаях автоионно-микроскопического анализа изображающим газом служил гелий при давлении 10^{-2} Pa, температура образцов составляла 77 K.

Результаты и обсуждение

Основными обнаруженными во всех облученных образцах дефектами были единичные вакансии и их комплексы невысокой кратности, а также обедненные зоны, предположительно представляющие собой результаты развития в кристаллической решетке образцов каскадов атомных смещений. Дефекты наблюдались со стороны падения ионного пучка в приповерхностном слое ~ 20 nm. Высокое качество полученных автоионных изображений (см., например, рис. 1) позволило во многих случаях с весьма удовлетворительной точностью (на уровне $\pm 5\text{--}10\%$) определить основные параметры

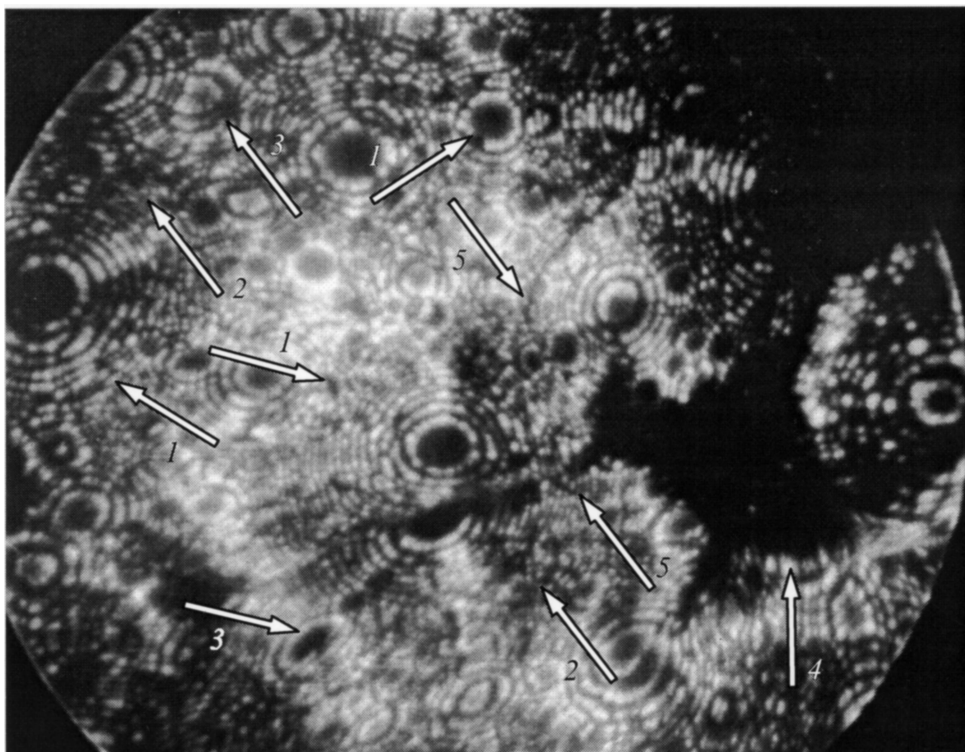


Рис. 2. Автоионное изображение поверхности образца из сплава W-5% Re (BP-5), облученного ионами Ni^+ с энергией 35 keV и продеформированного (частично разрушенного) пондеромоторными силами электрического поля. 1 — единичные вакансии, 2 — комплексы вакансий невысокой кратности, 3 — дислокации, 4 — крупные каверны, 5 — тройная граница между зернами.

Таблица 1.

| Материал | ВЧВ | ВА-3 | ВР-5 | ВТ-15 | ВЖ-2 | В39А |
|---------------------------------|-----|------|------|-------|------|------|
| Каскадная функция ν^* | 180 | 160 | 150 | 130 | 120 | 140 |
| Концентрация вакансий $C_v, \%$ | >20 | 20 | 20 | <15 | <15 | 20 |
| Объем зоны ν_z, Ω_a | 900 | 800 | 750 | 870 | 800 | 700 |

Таблица 2.

| Материал | ВА-3 | ВР-5 | ВТ-15 | ВЖ-2 | В39А |
|---|------|------|-------|------|------|
| Средняя длина цепочек \bar{l}_{ch} вдоль направления $\langle 110 \rangle$, nm | 4.0 | 4.0 | 2.5 | 2.3 | 3.6 |
| Средняя длина цепочек \bar{l}_{ch} вдоль направления $\langle 111 \rangle$, nm | 3.8 | 3.7 | 2.2 | 2.0 | 3.4 |
| Средняя длина цепочек \bar{l}_{ch} по данным измерения расстояний до ближайшей к каждому из межузельных атомов вакансии, nm | 3.0 | 3.2 | 1.9 | 1.9 | 2.5 |

обедненных зон: число составляющих их вакансий, концентрацию вакансий и объемы. Причем во многих случаях это удалось сделать и для случая образцов, разрушившихся в процессе послойного исследования под действием пондеромоторных сил электрического поля (рис. 2). Отметим, что доля разрушившихся облученных образцов составила в настоящих исследованиях порядка 10%, тогда как оцененное для этих образцов снижение механической прочности по сравнению с необлученными образцами составляло 15–20%. Полученные средние значения параметров обедненных зон для всех изученных материалов приведены в табл. 1. Подчеркнем, что величина ν^* может быть названа каскадной функцией весьма условно; строго говоря, она соответствует полному числу „выживших“ в месте развития каскада вакансий, т.е. истинная величина каскадной функции ν всегда меньше ν^* . Отметим также, что приведенные в табл. 1 величины усреднены для двух типов бомбардирующих ионов. Прежде всего это вызвано тем, что в эксперименте не обнаружено явного разброса в измеряемых параметрах обедненных зон для использованных типов ионов и, кроме того, оправдано относительной близостью значений максимально переданных энергий (20.53 и 25.68 keV для ионов Ag^+ и Ni^+ соответственно). Наконец, отметим, что в ряде случаев испарение полем приводило к „вытравливанию“ материала образцов из объема обедненных зон и превращению их в артефактные поры. Такие случаи при анализе параметров обедненных зон исключались.

Как видно из табл. 1, весьма близки параметры обедненных зон (и, следовательно, соответствующие им параметры каскадов атомных смещений) для высоко-

чистого вольфрама ВЧВ, технически чистого вольфрама ВА-3 и сплава ВР-5, в то время как для трех других сплавов они заметно отличаются. Обнаруженные различия могут быть в значительной степени объяснены с позиций представлений о развитии в кристаллической решетке материалов цепочек фокусированных замещающих смещений [8]. В настоящей работе по развитию и впервые реализованному в [9] методу были измерены средние длины \bar{l}_{ch} цепочек в двух основных кристаллографических направлениях $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, а также безотносительно к какому-либо направлению по данным измерения расстояний до ближайшей к каждому межузельному атому вакансии. Указанные результаты приведены в табл. 2. В силу самой специфики измерений (по сериям многочисленных автоионных изображений определялись расстояния от каждой из идентифицированных вакансий до ближайшего комплекса межузельный атом–атом примеси как вдоль двух указанных кристаллографических направлений, так и безотносительно направления) длины цепочек для высокоочищенного вольфрама в настоящей работе определены не были. Т.е. во всех случаях оценке подвергались длины цепочек, прерванных на примесях, поскольку на микроскопических изображениях могли наблюдаться только комплексы собственной межузельный атом–атом примеси в гантельной конфигурации [10].

Как видно из табл. 2, значения \bar{l}_{ch} близки для сплавов ВА-3 и ВР-5, заметно отличаются от этих значений для сплава В39А и существенно для близких по этому параметру сплавов ВТ-15 и ВЖ-2. Вполне логично предположить, что в случае более коротких цепочек заметно увеличивается вероятность рекомбинации ближайших к комплексам вакансий как внутри области развития каскада, так и на ее периферии. Первое, возможно, благоприятствует снижению концентрации вакансий внутри обедненной зоны (ближе к ее краям), второе обуславливает уменьшение объема (размеров) зон. Поскольку приведенные соображения носят весьма общий, умозрительный характер, представляется целесообразным провести соответствующие количественные оценки с помощью компьютерного моделирования [11]. Существенный интерес представляет и доведение до логического конца процедуры измерения длин l_{ch} цепочек фокусированных замещающих смещений в вольфраме и его сплавах — построение статистических распределений цепочек по длинам в основных кристаллографических направлениях. Отметим, что такая работа в значительной степени уже выполнена в рамках настоящей работы. В качестве примеров на рис. 3 и 4 даны статистические распределения величин l_{ch} для сплавов В39А и ВЖ-2 соответственно. Ясно также, что существенно большую ценность имели бы прямые измерения и анализ расстояний между единичными вакансиями и межузельными атомами в случае облучения и исследования образцов при температурах ниже начала дальней миграции межузельных атомов (в вольфраме это ~ 28 К) [12].

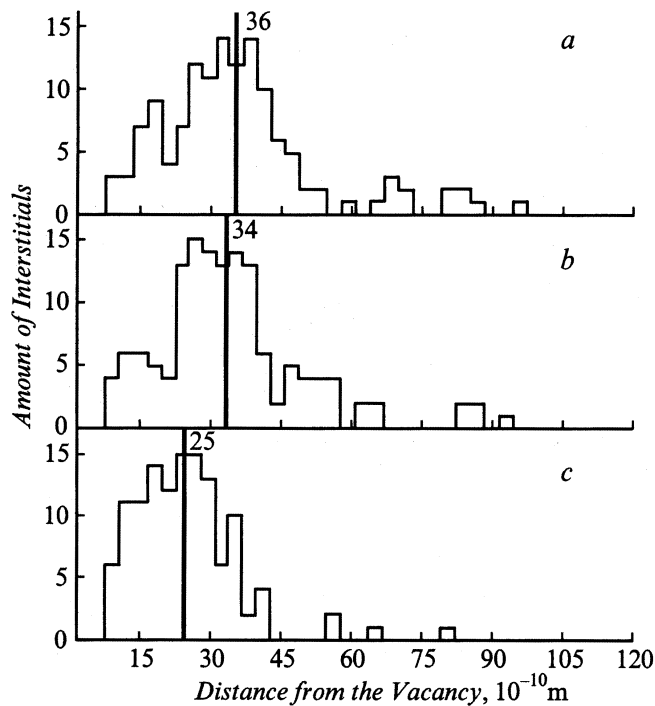


Рис. 3. Построенные по данным автоионно-микроскопических анализов распределения цепочек фокусированных замещающих столкновений атомов по длине l_{ch} в сплаве W-HfC-C (ПЗ9А), облученном ионами Ag^+ или Ni^+ с энергией 35 keV, вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ (a) и $\langle 111 \rangle$ (b); (c — по данным измерения расстояний до ближайшей к каждому из межузельных атомов вакансии).

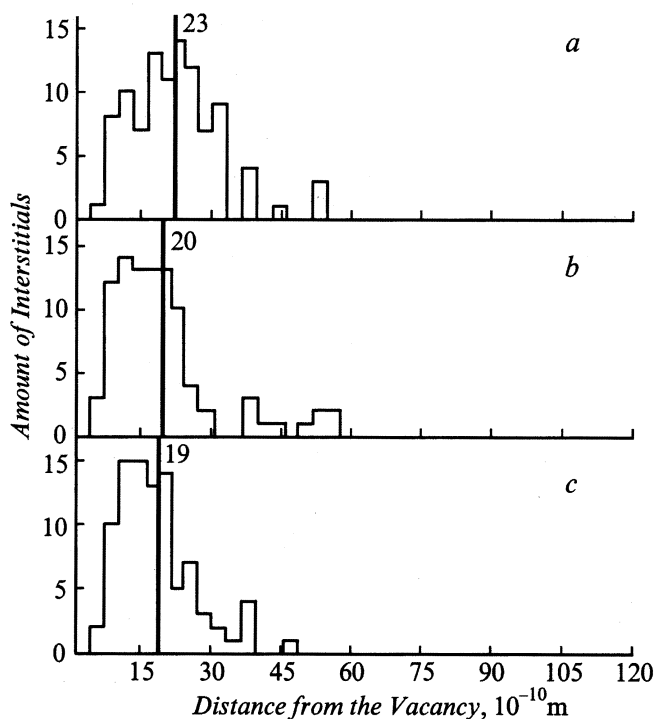


Рис. 4. То же, что на рис. 3, в сплаве W-2% Fe (ВЖ-2).

Помимо сказанного, анализ данных табл. 2 позволяет заключить, что наибольшей эффективностью захвата (остановки) цепочек фокусированных замещающих столкновений на примесях в изученных сплавах вольфрама обладают атомы Fe (самые короткие цепочки), затем идут атомы (или комплексы) Th, затем Hf, Re и, наконец, по-видимому, атомы щелочных металлов в вольфраме технической чистоты. Причем все образуемые комплексы межузельный атом-атом примеси устойчивы при комнатной температуре и начинают распадаться (либо двигаться в виде комплексов — этот вопрос обсуждался, в частности, в [13]) при температуре в несколько сот градусов Цельсия.

В [14,15] была предложена и впервые реализована идея измерения энергий связи E_{ia}^b собственных межузельных атомов с атомами примесей и энергий E_{ia}^m миграции таких комплексов. В ее основе лежат получение и последующая теоретическая обработка зависимостей числа вышедших на поверхность автоионно-микроскопического образца комплексов от температуры в процессе ступенчатого изохронного отжига. Проведение систематических измерений величин E_{ia}^b и E_{ia}^m по указанной методике для изучавшихся в настоящей работе образцов представляется весьма плодотворным и планируется авторами как следующий этап исследований.

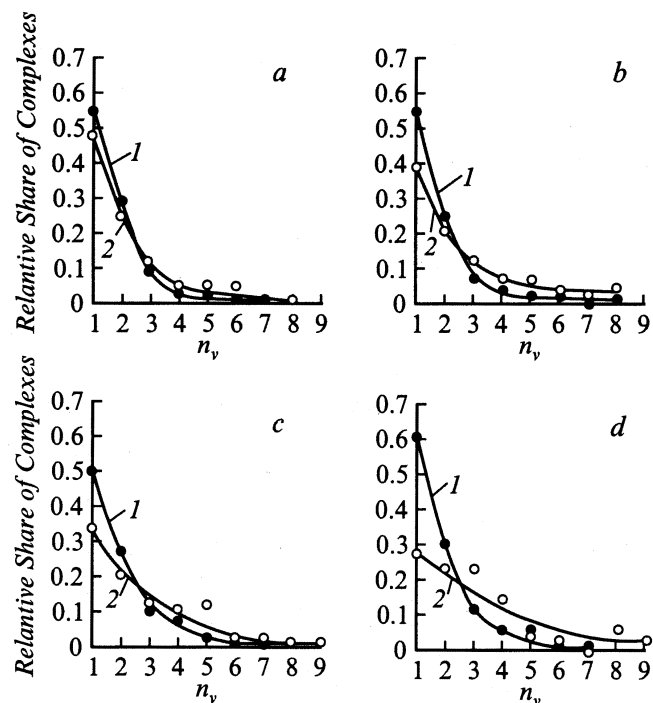


Рис. 5. Распределения комплексов вакансий по кратности n_v в образцах из высокочистого вольфрама ВЧВ (a), технически чистого вольфрама ВА-3 (b), сплава W-HfC-C-ПЗ9А (c) и W-2% Fe-ВЖ-2 (d). Во всех случаях 1 — распределение в объеме материала, 2 — в объеме обедненных зон.

Наконец, подчеркнем, что важное значение для оценки и понимания изучаемых процессов образования и эволюции дефектной структуры как в местах развития каскадов атомных смещений, так и вне их имеет информация о распределении в облученных материалах комплексов вакансий по кратности n_v во взаимосвязи с типом присутствующих примесей и их концентрацией, параметрами обедненных зон [16]. Получение такой информации было впервые успешно начато (для случая облученных образцов из технически чистого вольфрама) в предшествующей работе [5]. В настоящей работе были получены распределения комплексов вакансий по кратности n_v в облученных образцах из высокочистого вольфрама ВЧВ, технически чистого вольфрама ВА-3 (новые данные) и двух сплавов вольфрама ПЗ9А и ВТ-15. Все они приведены на рис. 5. Из них прежде всего хорошо видно различие в распределениях n_v для объемов облученных материалов вне и внутри обедненных зон. Кроме того, сравнение этих распределений между собой позволяет вполне однозначно установить их корреляцию (для объемов обедненных зон) с длинами цепочек фокусированных атомных столкновений (табл. 2). Видно, что по мере уменьшения \bar{l}_{ch} в объеме обедненных зон явно возрастает доля комплексов вакансий и заметно снижается доля единичных вакансий и дивакансий. В то же время в объеме облученного материала вдали от обедненных зон распределения комплексов вакансий по кратности n_v весьма близки друг к другу для всех материалов.

Как уже указывалось выше, обрыв цепочек фокусированных замещающих столкновений на примесях (в более общем случае сам факт существования таких цепочек и их длина) заметно влияет на параметры формируемых в местах развития каскадов атомных смещений обедненных зон. Причем влияние это имеет двоякий характер. С одной стороны, чем дальше „уходит“ межузельный атом от вакансии при образовании пары Френкеля (т.е. чем больше величина \bar{l}_{ch}), тем ниже вероятность его возвращения в эту вакансию — ниже вероятность аннигиляции точечных дефектов внутри обедненной зоны. Оговоримся, правда, что это никак не определяет увеличение концентрации вакансий в обедненной зоне в случае образования устойчивых комплексов собственный межузельный атом-атом примеси, поскольку они (эти комплексы) могут присутствовать в объеме обедненных зон наряду с вакансиями. При этом в чистых металлах такая возможность отсутствует: ввиду большой подвижности межузельных атомов уже при криогенных температурах в объеме обедненных зон присутствуют только единичные вакансии и их комплексы различной кратности. С другой стороны, чем больше величина \bar{l}_{ch} , тем дальше от краев обедненной зоны формируется окружающая ее „шуба“ из стабилизированных примесями собственных межузельных атомов, т.е. тем ниже вероятность „сращения“ этой „шубой“ краев обедненной

зоны, определяющего уменьшение величины каскадной функции v^* и объема обедненной зоны V_z в случае коротких цепочек.

Сравнивая теперь данные табл. 1 и 2 можно видеть, что они качественно подтверждают приведенные выше рассуждения. Более того, анализируя с этих позиций распределения (рис. 5), можно заключить, что укорочение цепочек (снижение \bar{l}_{ch}) приводит в основном к аннигиляции в обедненных зонах единичных вакансий; в результате их доля в распределениях комплексов вакансий по кратности n_v снижается. В этом плане несомненно важной задачей видится построение и анализ распределений вакансий по комплексам в облученных материалах в зависимости от температуры облучения, а также в зависимости от температуры послерадиационного отжига.

Заключение

Как уже было отмечено, настоящая работа представляет вторую часть результатов, полученных в ходе проведения запланированных авторами комплексных исследований. Полученные в ней данные позволяют наметить связь параметров формируемых в местах развития каскадов атомных смещений обедненных зон (в том числе и распределение в них вакансий по комплексам) с длиной цепочек фокусированных замещающих столкновений (повторимся, весьма условной для данной работы). Кроме того, полученные данные устанавливают эффективность обрыва цепочек на тех или иных конкретных примесях в вольфраме, т.е. позволяют оценить влияние примесей на параметры обедненных зон, а в общем случае на параметры формируемой дефектной структуры слабооблученных металлических сплавов.

Список литературы

- [1] *Seidman D.N.* // Surf. Sci. 1978. Vol. 70. P. 532–560.
- [2] *Суворов А.Л.* Автоионная микроскопия радиационных дефектов в металлах. М.: Энергоиздат, 1982. 167 с.
- [3] *Миллер М., Смут Г.* Зондовый анализ в автоионной микроскопии. М.: Мир, 1993. 302 с.
- [4] *Bobkov A.F., Guseva M.I., Zaitsev S.V.* et al. // The Third International Ural Seminar „Radiation Damage Physics of Metals and Alloys“. Book of Abstracts. Snezhinsk (Russia), 1999. P. 21.
- [5] *Suvorov A.L., Babaev V.P., Bobkov A.F.* et al. // Proc. 11th Conf. on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter. Tomsk (Russia), 2000. Vol. 1. P. 273–275.
- [6] *Suvorov A.L., Zaluzhnyi A.G., Bobkov A.F.* et al. // 47th Intern. Field Emission Symposium. Berlin, 2001. IP-13.
- [7] *Марченко В.В., Архипов В.Е., Суворов А.Л.*, и др. // Физика металлов и металловедение. 1999. Т. 88. № 1. С. 41–49.
- [8] *Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В.* Процессы радиационного дефектообразования в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 242 с.

- [9] Суворов А.Л. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. Харьков: ХФТИ, 1981. № 1 (15). С. 39–41.
- [10] Suvorov A.L., Dolin D.E. // Appl. Surf. Sci. 1996. Vol. 94/95. P. 384–390.
- [11] Кирсанов В.В. ЭВМ-эксперимент в атомном материаловедении. М.: Энергоатомиздат, 1990. 340 с.
- [12] Scanlan R.M., Styris D.L., Seidman D.N. // Philos. Mag. 1971. Vol. 23. P. 1439–1447.
- [13] Суворов А.Л. Структура и свойства поверхностных атомных слоев металлов. М.: Энергоатомиздат, 1990. 285 с.
- [14] Трушин Ю.В., Суворов А.Л., Долин Д.Е. и др. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 17. С. 81–85.
- [15] Suvorov A.L., Trushin Yu.V., Dolin D.E. et al. // Mat. Sci. Forum. 1992. Vol. 97–99. P. 217–221.
- [16] Melker A.I. // AIP Conf. Proc. 303. Slow Positron Bean Techniques for Solids and Surfaces / Ed. E. Ottewitte, A.H. Weiss. New York: American Institute of Physics, 1994. P. 156–158.