

Аморфизация твердых тел быстрыми нейтронами

© С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко, С.Г. Теплоухов, Б.Н. Гощицкий

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 3 февраля 1998 г.)

Систематизированы дифракционные картины аморфных тел, полученных традиционным способом и облучением быстрыми нейтронами. Обнаружено, что картины рассеяния веществ этих двух классов разные. На примере монокристалла никелида титана впервые показано, что радиационно-модифицированные твердые тела относятся к классу аморфных веществ дисторсионного типа.

Первые работы по аморфизации твердых тел быстрыми нейтронами появились более десяти лет назад [1,2]. В этих работах установлено, что феррогранат $Y_3Fe_5O_{12}$ и интерметаллид V_2Zr со структурой C-15 после воздействия флюенсом быстрых нейтронов $\Phi = 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ теряют трансляционную симметрию и переходят в аморфное состояние.

В 80–90-е годы стало известно еще несколько типов веществ, аморфизованных быстрыми нейтронами [3–5]. В качестве примера на рис. 1, *b, c* представлены картины рентгеновской и нейтронной дифракции облученного монокристалла никелида титана ($\Phi = 2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$, $T_{irr} = 340 \text{ K}$), измеренные при 300 K [5]. Векторы рассеяния $k_i (i = 1, 2, 3)$, отвечающие пиковым интенсивностям диффузных максимумов на рис. 1, *c*, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Векторы рассеяния диффузных максимумов на дифракционных картинах твердых тел, аморфизованных быстрыми нейтронами

Вещество	Исходная фаза	$k_1, \text{Å}^{-1}$	$k_2, \text{Å}^{-1}$	$k_3, \text{Å}^{-1}$
V_2Zr [2]	C-15	2.5	3.6	4.2
Mo_3Si [3]	A-15	2.9	4.5	
$Gd_3Ga_5O_{12}$ [4]	Гранат	2.2	3.8	
$Ti_{49}Ni_{51}$ [5]	B2	1.9	3.0	3.5

В табл. 1 содержатся также экспериментальные значения k_i и для других аморфных веществ этого класса. Обращает на себя внимание тот факт, что величины k_i для различных веществ существенно отличаются. Это свидетельствует о различии в облученных материалах позиционного ближнего порядка, во многом определяющего картину рассеяния.

Особенность рассмотренных дифракционных картин отчетливо выявляется после сравнения их с хорошо известными в литературе рентгенограммами аморфных веществ, полученных закалкой из жидкой фазы. В связи с этим на рис. 1, *a* показана рентгенограмма аморфизованного таким способом никелида титана [6]. Диффузные пики на этом рисунке отвечают векторам рассеяния

$$k_1 = 3 \text{ Å}^{-1}, \quad k_2 = 5 \text{ Å}^{-1}. \quad (1)$$

Как следует из рис. 1, *a–c*, экспериментальная ситуация существенно зависит от способа получения аморфной фазы.

Уже давно подмечено, что величины (1) являются универсальными. Это видно, например, из табл. 2, в которой указаны векторы рассеяния диффузных максимумов на дифрактограммах аморфных веществ, полученных традиционными методами [6–8].

В настоящее время дифракционные картины классических аморфных веществ достаточно надежно расшифрованы. Установлено, что их универсальный характер во многом обусловлен сходством ближних атомных порядков этих материалов в аморфной и жидкой фазах [7].

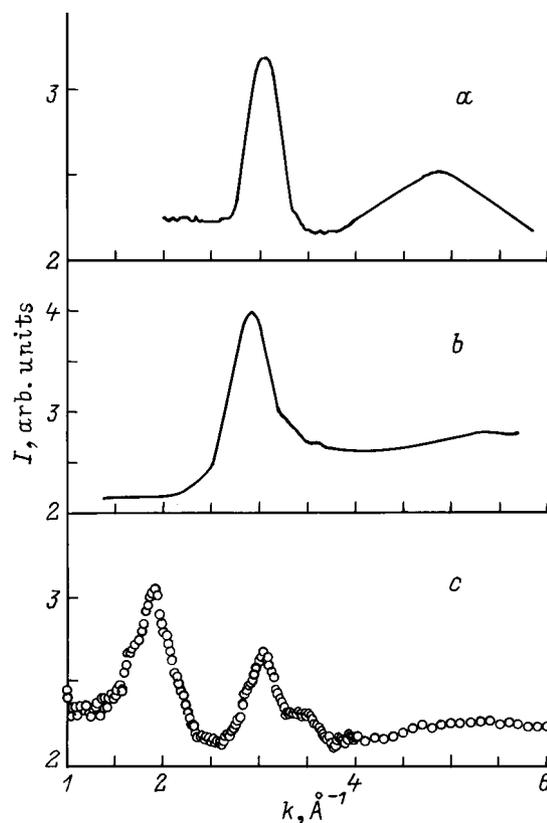


Рис. 1. *a* — картина рентгеновской дифракции аморфного никелида титана, полученного закалкой из жидкой фазы; *b, c* — картины рентгеновской и нейтронной дифракции аморфного никелида титана, полученного воздействием быстрых нейтронов.

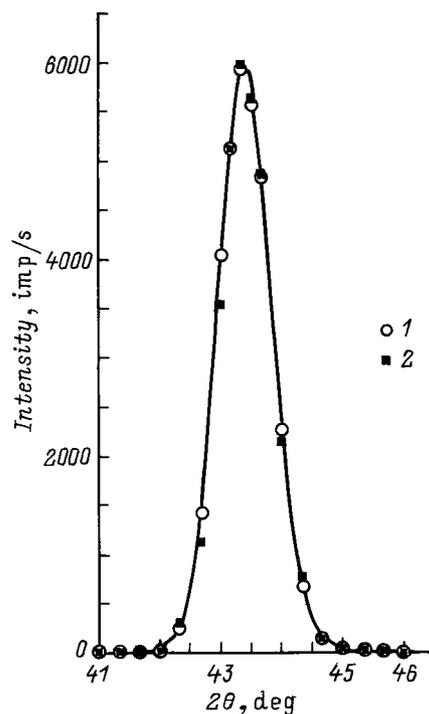


Рис. 2. Структурный рефлекс (110) на нейтронограмме никелида титана. 1 — до облучения; 2 — после отжига сплава, аморфизованного быстрыми нейтронами.

Именно отсутствие универсальности картин диффузного рассеяния твердых тел, аморфизованных быстрыми нейтронами (табл. 1), и составляет их особенность. Определение специфики структурного состояния аморфных материалов данного класса явилось основной целью данной работы.

Для решения поставленной задачи был выбран монокристалл упорядоченного бинарного сплава с простой кубической решеткой — β -Ti₄₉Ni₅₁. Структурное состояние облученного никелида титана исследовалось методом дифракции тепловых нейтронов, а информация о точечных дефектах была получена из данных по электросопротивлению. Подробные сведения об образцах и методике содержатся в работе [9].

Рассмотрим сначала собственно структуру аморфного никелида титана, а затем — особенности аморфизации твердых тел быстрыми нейтронами.

Таблица 2. Векторы рассеяния диффузных максимумов на дифракционных картинах веществ, аморфизованных закалкой из жидкой фазы

Вещество	Исходная фаза	$k_1, \text{Å}^{-1}$	$k_2, \text{Å}^{-1}$
Fe [7]	A2	3	5
NiTi [6]	B2	3	5
Ni ₆₀ Nb ₈ [8]	R	3	5

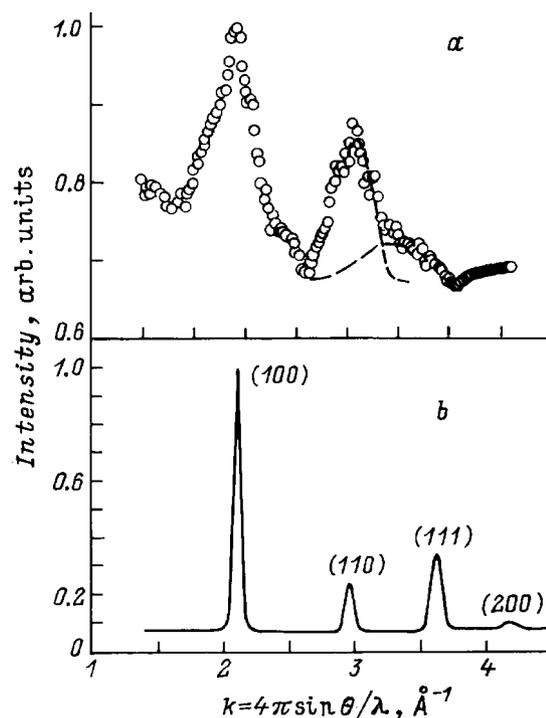


Рис. 3. Нейтронограммы никелида титана, аморфизованного быстрыми нейтронами (а), и поликристаллического никелида титана (b).

Наиболее характерная особенность никелида титана, аморфизованного быстрыми нейтронами, состоит в том, что отжиг облученного сплава восстанавливает не только исходную кристаллическую структуру, но и степень совершенства монокристаллического образца. Это видно из рис. 2, на котором светлыми кружками и темными квадратами представлены соответственно интенсивности (110) структурного брэгговского рефлекса на нейтронограммах исходного и отожженного после воздействия быстрых нейтронов никелида титана.¹ Отмеченный факт является принципиальным, поскольку означает, что ближний позиционный порядок аморфной фазы имеет прямое отношение к B2-кристаллической фазе (КФ). Другими словами, структурный переход в аморфную фазу (АФ) осуществляется под воздействием быстрых нейтронов по прямой схеме КФ → АФ, а не в последовательности КФ → ЖФ → АФ, как в случае закалки из жидкой фазы (ЖФ).

Обратимся в связи с этим к картине нейтронного рассеяния никелида титана в аморфном состоянии и сравним ее с нейтронограммой поликристаллического Ti₄₉Ni₅₁. Необходимые данные содержатся соответственно на рис. 3, а и b. Как видно из этих рисунков, угловые положения диффузных максимумов приблизительно совпадают с брэгговскими рефлексами (100), (110) и (111)

¹ Обратимость макроскопической структуры монокристалла никелида титана полностью снимает, на наш взгляд, вопрос о том, является ли картина диффузного рассеяния на рис. 1, с результатом образования наноструктуры в облученном сплаве.

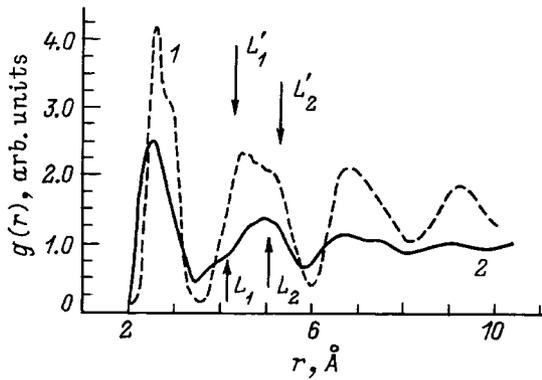


Рис. 4. Функции радиального распределения атомов в аморфном никелиде титана. 1 — после закалки, 2 — после воздействия быстрых нейтронов.

исходной $B2$ -фазы. При этом первый и третий максимумы на рис. 3, *a*, так же как и брэгговские рефлексы (100), (111) на рис. 3, *b*, являются сверхструктурными. Происхождение этой сверхструктуры связано с сохранением в аморфной фазе никелида титана химического ближнего порядка. Логично полагать, что интенсивности сверхструктурных диффузных максимумов на дифрактограмме будут пропорциональными разности атомных факторов рассеяния никеля и титана — $(f_{Ni} - f_{Ti})^2$. Тогда в случае дифракции тепловых нейтронов сверхструктура должна быть видна хорошо, поскольку ядерные амплитуды рассеяния никеля и титана имеют разные знаки, а на рентгенограмме отсутствовать, так как атомные факторы Ni и Ti положительны и близки по величине. Это хорошо согласуется с экспериментом (рис. 1, *b* и *c*).

Таким образом, только один диффузный максимум на рис. 1, *b, c*, отвечающий $k = 2.9 \text{ \AA}^{-1}$, характеризует позиционный ближний порядок в облученном $Ti_{49}Ni_{51}$. Это составляет еще одну особенность дифракционной картины аморфного никелида титана, полученного воздействием быстрых нейтронов. Отсутствие на рис. 1, *b* диффузных максимумов в области $k > 3 \text{ \AA}^{-1}$ свидетельствует о компактном позиционном ближнем порядке, или, другими словами, размещение атомов в радиационно-модифицированном сплаве является более однородным. Обратимся в связи с этим к функции радиального распределения атомов в таком сплаве.

Для изотропных систем приведенная функция радиального распределения имеет вид [10]

$$g(r) - 1 = \Omega / (2N\pi^2 r) \int [I(k) - 1] \sin(kr) k dk. \quad (2)$$

Функция $g(r)$ пропорциональна среднему числу атомов в слое между двумя сферами с радиусами r и $r + dr$. Величина N/Ω в (2) равна средней плотности атомов аморфного сплава, а $I(k)$ — структурный фактор, который за вычетом известных поправок представляет собой экспериментальную дифракционную картину. Результаты нашего расчета $g(r)$ показаны сплошной кривой на рис. 4. Как видно из этого рисунка, по мере удаления

от центрального атома ($r = 0$) модуляции плотности атомов быстро затухают и выше $r = 6 \text{ \AA}$ $g(r)$ становится постоянной и равной своему среднему значению. Для сравнения на этом же рисунке штриховой линией приведена функция $g(r)$ закаленного из жидкой фазы никелида титана [6]. Видно, что модуляции штриховой кривой распространяются до величин $r = 10 \text{ \AA}$, т.е. ближний порядок в классическом аморфном сплаве является более протяженным.

Отметим еще одно важное отличие двух функций на рис. 4. Наиболее четко оно проявляется в структуре второй большой модуляции $g(r)$, которая включает в себя два максимума [6]. На рис. 4 их положения показаны символами L'_1 и L'_2 для штриховой кривой и L_1 и L_2 для сплошной кривой. Логично считать, что величины этих максимумов пропорциональны числам заполнения кристаллических решеток, по типу которых реализуется ближний порядок в конкретном аморфном веществе. В разбираемом нами случае сравнение необходимо вести с характерными атомными расстояниями ОЦК-решетки, а для анализа функции $g(r)$, указанной на рисунке штриховой линией, надо использовать атомные расстояния плотноупакованных решеток, например ГЦК.

Числа заполнения для ОЦК- и ГЦК-решеток даны на рис. 5, *a* и *b* соответственно. На этом рисунке отмечены атомные расстояния и числа заполнения, которые, на наш взгляд, формируют анализируемый нами максимум корреляционной функции. Их соотношение качественно объясняет величины соответствующих парциальных максимумов на рис. 4.

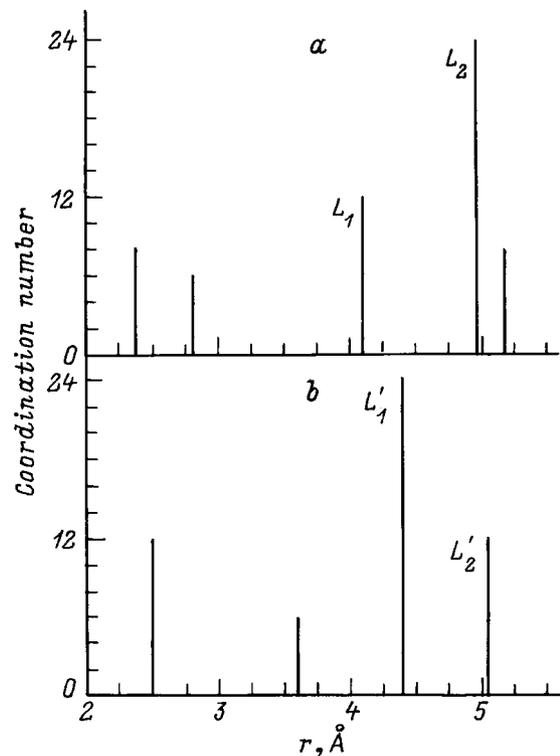


Рис. 5. Функции атомного заполнения ближайших координационных сфер ОЦК- (*a*) и ГЦК-решеток (*b*).

Подведем первый итог данной работы, касающийся структуры никелида титана, аморфизованного быстрыми нейтронами. Во-первых, это то, что его ближний позиционный порядок отвечает не плотноупакованной кристаллической структуре (как это имеет место в аморфном сплаве, полученном традиционным способом), а соответствует исходной $B2$ -фазе. Во-вторых, в аморфной фазе сохраняется химический ближний порядок. И наконец, ближний позиционный порядок радиационно-модифицированного никелида титана является более компактным.

Перейдем теперь к обсуждению происхождения эффекта аморфизации в облученном никелиде титана. Ранее в [11] было показано, что причиной аморфизации являются радиационные дефекты, которые обуславливают хаотические смещения атомов из узлов исходной кубической решетки. Рассмотрим здесь более подробно качественную модель аморфизованного быстрыми нейтронами никелида титана, структура которого стабильна в широком температурном интервале.

В рассматриваемом нами случае радиационные повреждения осуществляются по схеме $n^0 \rightarrow \text{ПВА} \rightarrow \text{КАС}$, где n^0 — быстрый нейтрон; ПВА — атом, выбитый нейтроном из узла кристаллической решетки, который принято называть первично выбитым атомом; КАС — каскад атомных столкновений, создаваемый ПВА при торможении в кристалле. Величины сечений указанных отдельных реакций подробно обсуждаются в [12].

В соответствии с экспериментом [11] следует считать, что аморфная фаза образуется на месте прохождения КАС в массиве $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$. Определим в связи с этим средний объем микрообласти КАС V . Связь V с долей аморфной фазы C в образце ($T_{\text{ит}} = 80 \text{ К}$, $\Phi = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^2$, $C = 0.42$ [11]) задается известным выражением [13]

$$C = 1 - \exp(-VN\sigma\Phi), \quad (3)$$

где N и σ — известные параметры [11]. Полагая форму аморфного кластера сферической, находим, что его диаметр равен 70 \AA . Таким образом, составные части аморфного материала имеют довольно малый размер. Выделим связанные с этим фактом обстоятельства.

Как известно [12], ПВА передает микрообласти КАС энергию в несколько десятков килоэлектронвольт. Поскольку время релаксации КАС очень мало ($\tau \cong 10^{-11} - 10^{-10} \text{ с}$ [12]), можно было бы ожидать, что после прохождения КАС в этом объеме кристалла будет фиксироваться позиционный беспорядок, близкий к структуре жидкой фазы. Однако экспериментальная ситуация не соответствует такой простой физической схеме. В самом деле, известны типы многокомпонентных твердых тел (не говоря уже о чистых металлах), которые вообще не аморфизуются быстрыми нейтронами при температуре 80 К (это, например, шпинели [14] и сплавы FeNiCr [15]), а только атомно разупорядочиваются.

На наш взгляд, при построении реальной картины радиационных эффектов необходимо принимать во внимание то, что микрообласть КАС мала; следовательно,

окружающая ее кристаллическая решетка должна препятствовать аморфизации этой области на стадии релаксации. В рамках нашей модели восстановлению атомной периодичности в области КАС могут препятствовать дефекты замещения и точечные дефекты,² если они обуславливают достаточно большие локальные деформации кристалла и их количество превышает некоторый критический уровень [11].

К сожалению, корректное определение амплитуды атомных смещений и концентрации точечных дефектов из дифракционных экспериментов сделать трудно. Поэтому мы оценим эти величины из косвенных данных и путем расчета.

Точечный дефект можно рассматривать как центр, вызывающий вблизи себя атомные смещения. Для целей расчета среду, окружающую точечный дефект, будем считать изотропным упругим континуумом. В этой модели смещение атома, находящегося на расстоянии r от дефекта, происходит в радиальном направлении и равно [16]

$$U_{PD} = c/r^2, \quad (4)$$

где c — постоянная, характеризующая "силу" дефекта. Поскольку вакансии в облученном сплаве существуют в широком температурном интервале, при дальнейшем анализе будем учитывать только этот тип точечных дефектов. В случае вакансий атомные смещения направлены к дефекту и по величине постоянная c составляет $0.033v$, где v — атомный объем. Приведем расчетные значения U_{PD} для $r = 2$ и 5 \AA . Они составляют соответственно 0.1 и 0.01 \AA . Таким образом, зона локальных искажений отдельной вакансией представляет собой сферу радиусом не более 5 \AA . Логично считать, что искажения вокруг дефектов атомного замещения U_{AS} происходят по такой же схеме. Искажения в данном случае возникают из-за различия атомных размеров никеля и титана на 10% . По нашим оценкам максимальная амплитуда атомных смещений (относительно идеальных позиций в решетке $B2$) в микрообласти, поврежденной КАС, не превышает $U = U_{PD} + U_{AS} = 0.2 \text{ \AA}$. Необходимость атомного разупорядочения в механизме аморфизации никелида титана не ограничивается только заметным вкладом в общую величину атомных смещений. Его необходимость, по-видимому, связана еще с тем, что в разупорядоченном сплаве может быть достигнута более высокая концентрация точечных дефектов, чем в упорядоченном сплаве.

² Отметим здесь, что в отличие от кристаллических металлов дефекты в аморфном твердом теле нельзя рассматривать как локальное отклонение от идеальной структуры. Дефект в аморфном металле представляет собой область, в которой атомная плотность значительно отклоняется от своего среднего значения. Например, имеют место негативные (n -тип) и положительные (p -тип) флуктуации атомной плотности. Эти два типа дефектов аморфной структуры соответствуют вакансиям и межузлиям в кристаллических твердых телах. Со всеми оговорками мы для простоты изложения сохраним при дальнейшем обсуждении эксперимента терминологию точечных дефектов идеального кристалла.

Оценку критического числа вакансий n , обеспечивающего аморфизацию микрообласти, поврежденной КАС, можно провести по формуле $n = v/w$, где w — объем зоны, искаженной отдельной вакансией. В этой формуле предполагается, что зоны w заполняют всю микрообласть. Критическая величина n получилась равной 150. Это составляет около 1% общего числа атомов в КАС.

Полученные величины параметров U и n являются, на наш взгляд, физически разумными, однако необходимы более прямые и надежные методы их определения.

Таким образом, в данной работе построена модель структурного состояния аморфного никелида титана, полученного методом облучения быстрыми нейтронами. В соответствии с этой моделью в радиационномодифицированном $Ti_{49}Ni_{51}$ имеет место не классическая аморфизация, а так называемая аморфизация дисторсионного типа. При этом речь идет об искажениях исходного кристалла в масштабе элементарной ячейки.

Центрами атомных смещений в кристалле являются радиационные дефекты, а именно дефекты атомных замещений (размеры атомов титана и никеля отличаются на 10%) и точечные дефекты (наиболее вероятно, что это вакансии). Для того чтобы эффект аморфизации существовал в металлическом сплаве в широком температурном интервале, необходимо наличие в кристалле вполне определенного количества точечных дефектов, которые должны обуславливать достаточно сильные искажения кристаллической решетки.

По нашим оценкам максимальная амплитуда атомных смещений в модифицированном никелиде титана составляет около 7% параметра исходной решетки, а критическая концентрация вакансий равна 1%. Вполне естественно, что атомная упаковка и характерные расстояния в такой аморфной фазе не должны сильно отличаться от этих параметров в исходном кристалле. Именно поэтому после отжига в сплаве аморфной фазы восстанавливается макроскопическая структура монокристалла никелида титана.

Для выяснения универсальности предлагаемой здесь модели аморфизации твердых тел быстрыми нейтронами необходима апробация ее на большем числе примеров. При этом необходимы эксперименты на монокристаллических образцах. К сожалению, из упомянутых работ [1–4] только в [4] эксперимент был поставлен на монокристалле галлий-гадолиниевого граната. Принадлежность к классу аморфных структур дисторсионного типа была показана результатом изохронного отжига облученного галлий-гадолиниевого оксида, а именно после отжига аморфного оксида макроскопическая структура монокристаллического образца восстановилась.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной научно-технической программы "Нейтронные исследования веществ" (проект № 96-104), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 98-02-17341, 98-02-16166) и Программы государственной поддержки ведущих научных школ РФ (проект № 96-15-96515).

Список литературы

- [1] Yu. Chukalkin, V. Stirts, B. Goshchitskii. Phys. Stat. Sol. (a) **79**, 361 (1983).
- [2] V. Arkhipov, V. Voronin, B. Goshchitskii. Phys. Stat. Sol. (a) **86**, K59 (1984).
- [3] В.Е. Архипов, В.И. Воронин, Б.Н. Гощицкий. ФММ **63**, 748 (1987).
- [4] Yu. Chukalkin, V. Stirts. Phys. Stat. Sol. (a) **144**, 9 (1994).
- [5] С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко. ФММ **82**, 136 (1996).
- [6] R.B. Schwazz, R.R. Petrich, C.K. Saw. Non-Cryst. Sol. **76**, 281 (1985).
- [7] W. Grant. Nucl. Instr. Meth. **182**, 809 (1981).
- [8] С.С. Koch, О.В. Cavin. Appl. Phys. Lett. **43**, 1017 (1983).
- [9] С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко, С.Г. Теплоухов, А.Е. Карькин. ФММ **83**, 125 (1997).
- [10] К. Хандрих, С. Кобе. Аморфные ферро- и ферримагнетики. М. (1982). С. 34.
- [11] С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко, С.Г. Теплоухов. ФММ **85**, 6 (1998).
- [12] В.В. Кирсанов. ЭВМ-эксперимент в атомном материаловедении. М. (1990). С. 302.
- [13] A. Benyagoub, L. Thome. Phys. Rev. **38**, 10205 (1988).
- [14] V. Parkhomenko, C. Dubinin, B. Goshchitskii. Phys. Stat. Sol. (a) **38**, 57 (1976).
- [15] С.Ф. Дубинин, В.Г. Вологин, Е.А. Кинев. ФММ **77**, 63 (1994).
- [16] Дж. Динс, Дж. Виньярд. Радиационные эффекты в твердых телах. М. (1960). С. 126.