

УДК 538.97:539.26

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ МОЛИБДЕНЕ И ТАНТАЛЕ МЕТОДОМ EXAFS

© 2022 г. В. А. Андрианов<sup>а</sup>, \*, К. А. Бедельбекова<sup>б</sup>, А. Л. Ерзинкян<sup>а</sup>, А. Л. Тригуб<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Научно-исследовательский институт ядерной физики, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Институт ядерной физики, Алматы, 050032 Казахстан

<sup>с</sup>НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

\*e-mail: andrva22@mail.ru

Поступила в редакцию 28.08.2021 г.

После доработки 27.09.2021 г.

Принята к публикации 27.09.2021 г.

Радиационные дефекты, возникающие при высокодозной имплантации ионов <sup>57</sup>Fe в матрицы тугоплавких металлов Мо и Та, изучены методом EXAFS-спектроскопии в области *K*-края поглощения Fe. Концентрация атомов Fe, рассчитанная по программе SRIM, на глубине ≈ 300 нм составляла 2.5 ат. %, концентрация радиационных дефектов превышала 100 сна. Определены положения атомов Fe в образцах после имплантации и после дополнительного отжига при 700°C. В Мо атомы Fe преимущественно локализируются в позициях замещения в кристаллической ОЦК-решетке. Анализ спектров EXAFS показывает, что в первой координационной сфере Fe присутствуют в среднем 1.4 атомных вакансий, что соответствует концентрации вакансий около 24 ат. %. В матрице Та атомы Fe локализованы более сложным образом. Для анализа данных были проведены расчеты модельных EXAFS-спектров для типичных атомных конфигураций Fe в матрице Та, возникающих в результате облучения. Учет релаксации кристаллического окружения атомов Fe был выполнен методом функционала электронной плотности. Сравнение экспериментальных спектров с расчетными показал, что атомы Fe локализируются в Та в нескольких позициях, включая позиции внедрения и замещения. Отжиг ведет к изменению координации и частичной сегрегации атомов Fe. Данные EXAFS согласуются с ранее опубликованными данными мессбауэровской спектроскопии. Продемонстрировано, что метод EXAFS позволяет более точно определить конфигурации дефектов, возникающих при облучении.

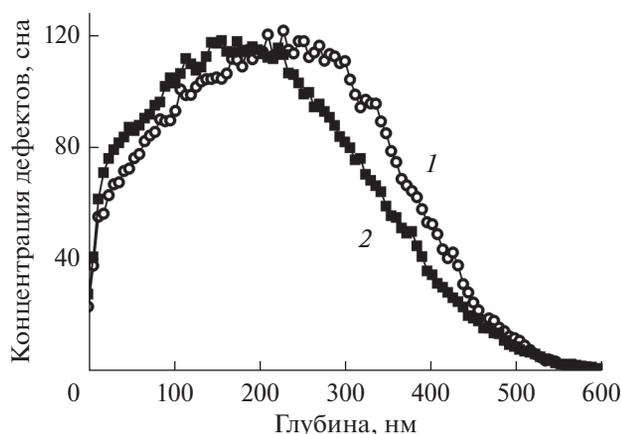
**Ключевые слова:** EXAFS-спектроскопия, Мо, Та, Fe, имплантация, SRIM, радиационные дефекты, теория функционала электронной плотности, позиции внедрения, позиции замещения, вакансии.

**DOI:** 10.31857/S1028096022070020

### ВВЕДЕНИЕ

Физика радиационных повреждений важна при эксплуатации существующих ядерных реакторов и при создании новых ядерных и термоядерных устройств. Материалы, находящиеся в активных зонах, должны быть устойчивы к воздействию интенсивных потоков не только нейтронов, но также протонов и α-частиц. Основной материал, который планируется использовать в передней стенке термоядерного реактора, — это вольфрам. Другими тугоплавкими материалами, которые могут быть также использованы в различных ядерных устройствах, являются металлические Мо и Та и сплавы на их основе. Оба металла имеют кристаллические ОЦК-решетки, обладают коррозионностойкими свойствами и характеризуются высокими температурами плавления — 2620 и 2996°C соответственно.

Как известно, первичными радиационными дефектами являются вакансии и внедренные атомы. При облучении при комнатной или более высокой температуре происходит сегрегация точечных дефектов, образование дислокаций и дислокационных петель, а также вакансионных кластеров и полостей; возможны также процессы фазообразования [1]. Дислокации и объемные дефекты могут быть исследованы с помощью электронных микроскопов. Однако при изучении точечных дефектов и дефектов малых размеров недостаточно разрешения и избирательности электронной спектроскопии. В этом случае могут быть использованы локальные методы, такие как эффект Мессбауэра и EXAFS-спектроскопия (Extended X-Ray Absorption Fine Structure — протяженная тонкая структура поглощения рентгеновских лучей). В настоящей работе метод EXAFS был при-



**Рис. 1.** Концентрация дефектов после имплантации  $^{57}\text{Fe}$  в Мо (1) и Та (2) как функция глубины. Расчеты по программе SRIM; энергии смещения для атомов Мо ( $E_d = 60$  эВ) и для Та ( $E_d = 90$  эВ).

менен для изучения радиационных повреждений в металлических Мо и Та, подвергнутых высокодозному облучению.

Для создания радиационных дефектов образцы Мо и Та были облучены ускоренными ионами изотопа  $^{57}\text{Fe}^+$ . Облучение на ускорителях является стандартным методом создания радиационных дефектов. Это метод позволяет за относительно короткое время создавать необходимую дозу облучения и варьировать тип и энергию облучаемых ионов. В настоящей работе концентрация имплантированных ионов  $^{57}\text{Fe}$  в поверхностном слое составила около 2.5 ат. %. Толщина имплантированного слоя, рассчитанная по программе SRIM [2], составляла 600 нм, концентрацию дефектов оценивали по количеству смещений на атом (сна) матрицы, которая принимала значения до 120 сна.

Синхротронный метод EXAFS при регистрации поглощения рентгеновских лучей вблизи  $K$ -края поглощения атомов Fe дает непосредственную информацию о ближайшем окружении имплантированных атомов. Данные EXAFS и мессбауэровской спектроскопии, полученные на тех же образцах [3], должны давать согласованную и более полную информацию о локализации атомов Fe в матрицах Мо и Та в условиях высокодозного облучения.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые образцы представляли собой металлические фольги Мо и Та толщиной 20 мкм и площадью  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Фольги получали путем многократной холодной прокатки исходных массивных образцов. Рекристаллизационный отжиг проводили в вакууме  $5 \times 10^{-6}$  мм рт. ст. в течение

2 ч при температурах 800–1000°C. Чистота исходных Мо и Та была не хуже 99.9%.

Облучение ионами  $^{57}\text{Fe}^+$  с энергией 1 МэВ проводили на ускорителе тяжелых ионов в Институте ядерной физики (г. Алматы, Республика Казахстан). Ионы  $^{57}\text{Fe}$  инжектировались из металлического железного диска, обогащенного до 95% изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . Плотность ионного тока поддерживали в интервале 50–100 нА/см<sup>2</sup>. Флюенс ионного потока для всех образцов составил  $5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Образцы облучали при комнатной температуре.

Профиль концентрации имплантированных атомов Fe и количество первичных дефектов (вакансий и выбитых атомов матрицы) рассчитывали с помощью программы SRIM [2]. Для обеих матриц общая толщина имплантированного слоя составляла примерно 600 нм; максимальная концентрация атомов  $^{57}\text{Fe} \approx 2.5$  ат. % на глубине 270–300 нм. Концентрация первичных дефектов была максимальной на глубине примерно 200 нм и составляла для Мо и для Та  $\approx 120$  сна (рис. 1). Столь большие величины означают предельно сильное воздействие облучения на вещество.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER в геометрии Брэгга–Брентано. В образцах присутствовала только исходная ОЦК-фаза, дополнительные фазы не обнаружены [3]. Параметр решетки, полученный с облученной стороны для Мо  $a_{\text{обл}} = 3.142$  Å, был несколько меньше стандартных значений  $a_{\text{ст}} = 3.147$  Å, а для Та  $a_{\text{обл}} = 3.304$  Å немного превышал стандартное значение  $a_{\text{ст}} = 3.299$  Å. Наблюдалось уменьшение размеров кристаллического зерна на облученной поверхности по сравнению с тыльной стороной фольги: в молибдене размер зерна уменьшился от 96 до 59 нм, т.е. в 1.6 раза, а в тантале более существенно – от 62 до 28 нм, т.е. в 2.2 раза.

EXAFS-спектры были измерены в Синхротронном центре Курчатовского института (Москва) [4]. В работе были исследованы по два образца каждой матрицы: цифрой 1 обозначали образцы, полученные непосредственно после облучения ионами  $^{57}\text{Fe}$  (Мо-1 и Та-1), цифрой 2 – половина исходных образцов: после облучения они были отожжены в вакууме при температуре 700°C в течение 2 ч (Мо-2 и Та-2). Известно [5], что при этой температуре заметную подвижность имеют межузельные атомы и вакансии, однако подвижность собственно атомов Мо, Та и Fe мала, и рекристаллизация структуры не происходит. В [5] указано, что при этой температуре ожидается выход межузельных атомов на границы зерен и сегрегация вакансий в кластеры и полости.

Измерения образцов Мо и Та методом EXAFS были проведены в флуоресцентном режиме в об-

ласти энергии *K*-края поглощения Fe. Таким образом, были получены данные о координационном окружении имплантированных атомов Fe. Ранее те же образцы были использованы для мессбауэровских исследований [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры EXAFS

На рис. 2а приведены спектры EXAFS атомов Fe, имплантированных в Mo. Кривая 1 соответствует исходному образцу Mo-1, кривая 2 – образцу Mo-2, который был дополнительно отожжен при температуре 700°C. Из сравнения данных рис. 2а видно, что отжиг не вызывает существенных изменений в спектрах EXAFS и, следовательно, в локализации атомов Fe. В случае отожженного образца пики EXAFS становятся более узкими и имеют большую амплитуду. Это указывает на уменьшение дефектов в кристалле в результате отжига.

На рис. 2б изображено распределение атомов по координационным сферам для идеальной ОЦК-решетки Mo. По оси *Y* отложено отношение числа атомов в *i*-й координационной сфере  $N_i$  к квадрату радиуса этой сферы  $R_i^2$ . Амплитуда пиков EXAFS пропорциональна этой величине [6]. Из сравнения рис. 2а и 2б видно, что положение атомов в ОЦК-решетке Mo близко к максимумам экспериментальных спектров EXAFS. Это означает, что атомы Fe преимущественно занимают позиции замещения в Mo.

Кривая 3 на рис. 2а показывает результат математической обработки экспериментальных данных для образца Mo-1 в модели ОЦК-решетки в

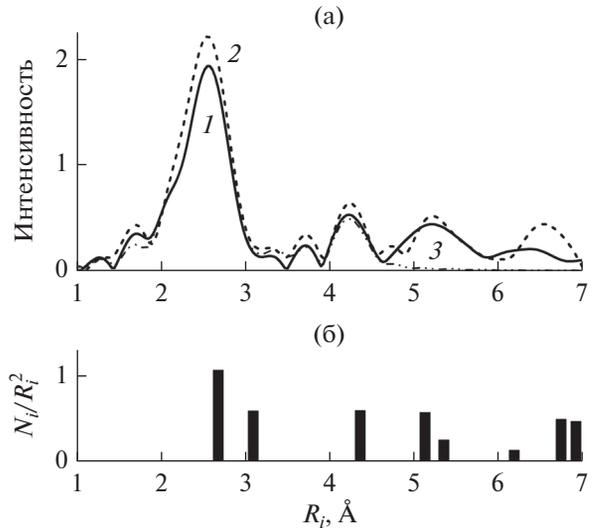


Рис. 2. Спектры EXAFS для атомов Fe, имплантированных в Mo: а – экспериментальные данные для образцов Mo-1 (1), Mo-2 (2), расчет (3); б – распределение атомов по координационным сферам в идеальной ОЦК-решетке Mo.

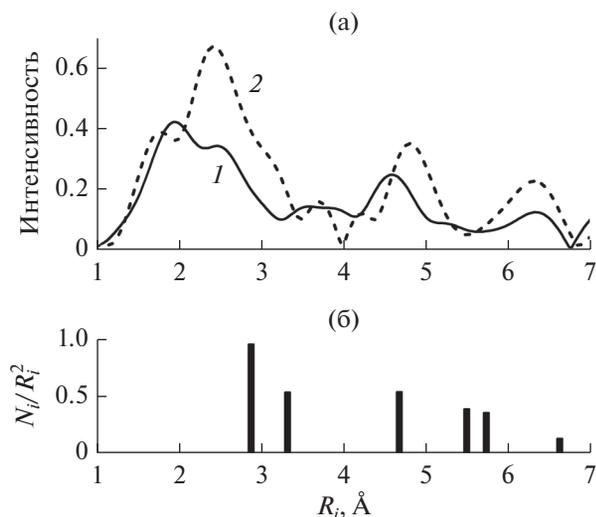
пределах трех координационных сфер. Расчетная кривая проходит близко к кривой Mo-1 и позволяет более точно определить расстояния между атомами Fe и окружающими атомами, а также число атомов в ближайших координационных сферах. Аналогичная обработка была выполнена и для данных Mo-2. Результаты обработки данных для образцов Mo-1 и Mo-2 приведены в табл. 1.

Из обработки спектров EXAFS образца Mo-1 следует, что атомы Fe занимают позиции замеще-

Таблица 1. Результаты обработки экспериментальных спектров EXAFS образцов Mo-1 и Mo-2

| Атомы в <i>i</i> -й координационной сфере Fe | $R_i, \text{Å}$ | Координационное число $N_i$ | $N_{th}$ | $\Delta N_i$ |
|--|-----------------|-----------------------------|----------|--------------|
| Mo-1, после облучения                        |                 |                             |          |              |
| <i>i</i> = 1, Mo                             | 2.70            | 5.8                         | 8        | 1.9          |
| <i>i</i> = 1, Fe                             | 2.59            | 0.3                         |          |              |
| <i>i</i> = 2, Mo                             | 3.08            | 4.6                         | 6        | 1.4          |
| <i>i</i> = 3, Mo                             | 4.43            | 8.7                         | 2        | 3.3          |
| Mo-2, после отжига                           |                 |                             |          |              |
| <i>i</i> = 1, Mo                             | 2.71            | 4.6                         | 8        | 2.6          |
| <i>i</i> = 1, Fe                             | 2.45            | 0.8                         |          |              |
| <i>i</i> = 2, Mo                             | 3.10            | 3.1                         | 6        | 2.9          |
| <i>i</i> = 3, Mo                             | 4.43            | 9.6                         | 12       | 2.4          |

Примечание: *i* – номер координационной сферы,  $R_i$  – расстояние от атома Fe до соседних атомов в *i*-й сфере,  $N_i$  – число атомов в *i*-й координационной сфере Fe,  $N_{th}$  – теоретическое значение для числа атомов в *i*-й координационной сфере,  $\Delta N_i$  – число вакансий в *i*-й координационной сфере.



**Рис. 3.** Спектры EXAFS для атомов Fe, имплантированных в Ta: а – экспериментальные данные для образцов Та-1 (1), Та-2 (2); б – распределение атомов по координационным сферам в идеальной ОЦК-решетке Та.

ния в ОЦК-решетке Mo: в первой координационной сфере вокруг атомов Fe расположены в среднем 5.9 атомов Mo и 0.3 атома Fe, и 1.9 позиции вакантны. Это соответствует концентрации Fe  $\approx 3.7$  ат. % и концентрации вакансий 24 ат. %. Во второй координационной сфере концентрация вакансий почти такая же – 23 ат. %. Концентрация Fe близка к данным SRIM  $\approx 2.5$  ат. %, а концентрация вакансий существенно меньше данных SRIM ( $\approx 100$  сна). Эти данные подтверждают положение о том, что результаты расчетов по программе SRIM числа выбитых атомов матрицы и образовавшихся вакансий следует рассматривать лишь как начальное приближение [7]. Локальный перегрев и последующая рекристаллизация в области трека, рекомбинация дефектов, их уход на границы зерен и целый ряд других процессов приводят к существенному уменьшению концентрации радиационных дефектов и в результате к сохранению исходной ОЦК-фазы [3, 7].

Обработка данных EXAFS для образца Mo-2 (табл. 1) также свидетельствует о том, что атомы Fe занимают позиции замещения, однако отжиг приводит к заметному увеличению среднего количества соседних атомов Fe в ближайшем окружении, что свидетельствует о частичной сегрегации Fe. Кроме того, среднее количество вакансий в первой, второй и третьей координационных сферах увеличивается до 30%. Это может указывать на образование кластеров, содержащих несколько атомов Fe и вакансий в ближайшем окружении.

Данные EXAFS для Mo согласуются с данными мессбауэровских экспериментов [3], в которых было показано, что 90% атомов Fe занимают

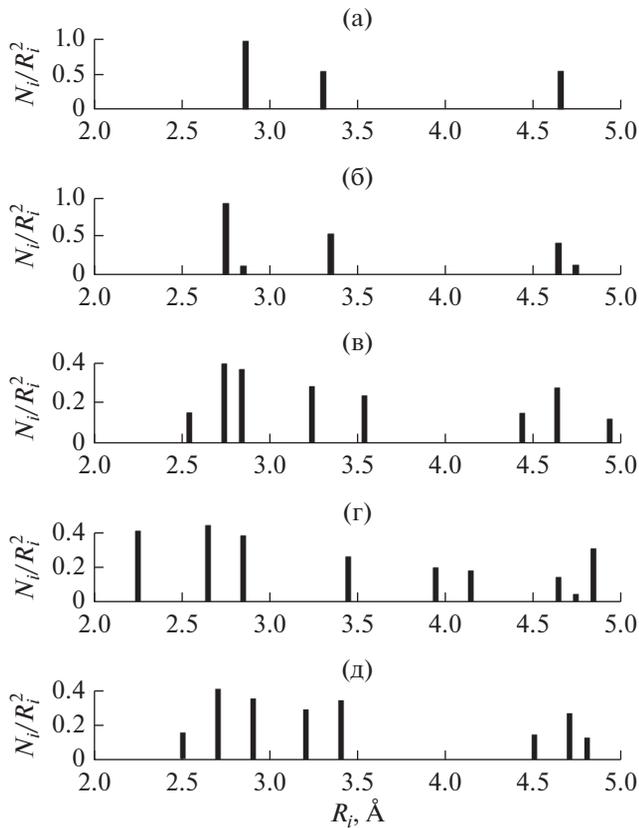
позиции замещения и имеют синглетный спектр. Следует отметить, что 10% интенсивности мессбауэровского спектра описывали квадрупольным дублетом. Данные EXAFS свидетельствуют о том, что атомы Fe локализуются только в позициях замещения, поэтому можно предположить, что мессбауэровский дублет также относится к позициям замещения, однако в сильно несимметричном окружении.

На рис. 3а приведены экспериментальные спектры EXAFS для атомов Fe, имплантированных в Ta. Кривая 1 соответствует исходному образцу Та-1, кривая 2 – образцу Та-2, который был дополнительно отожжен при температуре 700°C. Из рисунка видно, что отжиг вызывает заметные изменения спектров EXAFS и, следовательно, локализацию атомов Fe. На рис. 3б изображено распределение атомов по координационным сферам в идеальной ОЦК-решетке Ta. Из сравнения спектров EXAFS Fe (рис. 3а) и позиций атомов в решетке Ta (рис. 3б) видно, что локализация атомов Fe не соответствует позициям замещения. Отметим, что экспериментальные данные в области первой и второй координационных сфер свидетельствуют о том, что атомы Ta располагаются заметно ближе к атомам Fe, чем в невозмущенной (идеальной) решетке.

#### Анализ данных EXAFS

Для анализа экспериментальных данных были проведены расчеты спектров EXAFS для типичных атомных конфигураций Fe в матрице Ta, возникающих в результате облучения: атом Fe в позиции замещения, смешанная гантель Fe–Ta в позиции внедрения, одна и две вакансии в ближайшем окружении Fe, сегрегация атомов Fe и ряд других конфигураций. В расчетах учитывали, что атомный радиус Fe существенно меньше ( $R_0(\text{Fe}) = 1.22 \text{ \AA}$ ), чем радиусы атомов Mo и Ta:  $R_0(\text{Mo}) = 1.36 \text{ \AA}$ ,  $R_0(\text{Ta}) = 1.43 \text{ \AA}$  [8]. Поэтому матрица Ta, и в меньшей степени Mo, сжимается вокруг атомов Fe. Релаксация (деформация) локального окружения происходит и в тех случаях, когда вблизи атомов Fe локализуются радиационные дефекты, такие как вакансии и атомы внедрения. Расчеты положений атомов были выполнены на основе теории функционала электронной плотности с использованием пакета программ QUANTUM ESPRESSO [9]. Оптимизацию кристаллической структуры проводили в суперячейке, содержащей  $3 \times 3 \times 3$  элементарных ячеек Ta, с использованием алгоритма Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno [10].

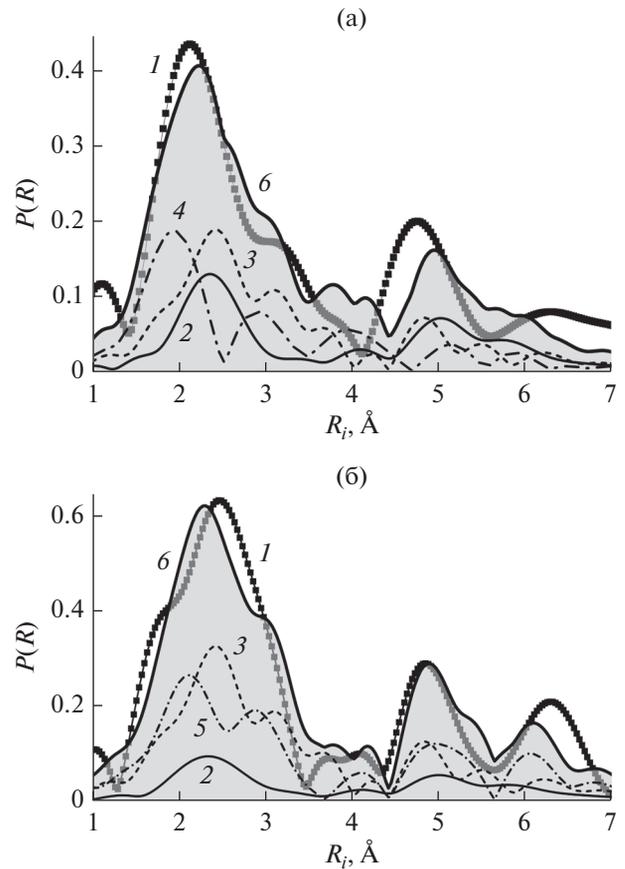
Еще один момент, который следует учитывать при анализе экспериментальных данных EXAFS, – это дополнительный сдвиг максимумов спектра в сторону меньших расстояний  $R$  из-за фазового



**Рис. 4.** Положения атомов Та вокруг атома Fe для различных типов дефектов с учетом релаксации кристаллической решетки: а – идеальная ОЦК-решетка Та; б – позиция замещения Fe в Та; в – позиция замещения с одной вакансией; г – позиция внедрения, гантель Fe–Та вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ ; д – два ближайших атома Fe в позициях замещения.

сдвига при рассеянии электронной волны на соседних атомах. Расчеты EXAFS-спектров были выполнены по программе FEFF8 в приближении потенциала muffin-tin в рамках теории полного многократного рассеяния [11]. В расчетах использовали положения атомов Та в деформированной решетке, полученные на основе теории функционала электронной плотности. Учет структурного разупорядочения проведен путем заданием фактора Дебая–Уоллера, равного  $0.01 \text{ \AA}^2$ . Кроме того, был проведен расчет спектров EXAFS для типичных фаз системы Fe–Та:  $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_2\text{Ta}$  и  $\text{Fe}_7\text{Ta}_6$ .

На рис. 4 показаны распределения атомов по координационным сферам вокруг атома Fe для различных типов дефектов. На рис. 4а приведены данные для идеальной решетки Та. Деформация решетки в случае Fe в позиции замещения учтена на рис. 4б: видно, что линии первой и третьей координационных сфер расщепляются. Введение одной вакансии в первую координационную сферу атомов Fe в позиции замещения еще больше расщепляет и сдвигает линии (рис. 5в). Наиболее



**Рис. 5.** Разложение экспериментальных спектров EXAFS образца Та-1 непосредственно после облучения (а) и образца Та-2 после облучения и отжига при  $700^\circ\text{C}$  (б) на три расчетных спектра: 1 – экспериментальные данные; 2 – атомы Fe в позициях замещения; 3 – одна вакансия вблизи атома Fe в позициях замещения; 4 – атомы Fe в позициях внедрения вдоль диагонали  $\langle 111 \rangle$ ; 5 – два соседних атома Fe в позициях замещения; 6 – суммарная расчетная кривая.

сильные изменения окружения происходят, если атомы Fe занимают позиции внедрения, образуя смещенную гантель Fe–Та вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  (рис. 5г). В этом случае атомы Fe наиболее сильно приближаются к атомам Та до расстояния  $2.25 \text{ \AA}$ . На рис. 4д показано окружение атома Fe в позиции замещения, когда в ближайшей сфере находится атом Fe.

Сравнение экспериментальных спектров EXAFS с расчетными показало, что ни один из расчетных спектров не может удовлетворительно описать экспериментальные данные для Та. Также не было обнаружено образование фаз системы Fe–Та. Следовательно, оба спектра, и Та-1 и Та-2, соответствуют нескольким дефектным атомным конфигурациям.

На рис. 5 приведено разложение экспериментальных спектров EXAFS на три расчетных спектра. Подгонка спектров была проведена методом

**Таблица 2.** Характерная энергия точечных дефектов и энергия локализации атома Fe в матрице Mo по данным [12]

| № | Энергия образования дефектов   | $E(\text{Mo})$ , эВ |
|---|--|---------------------|
| 1 | Энергия образования вакансии   | 2.59                |
| 2 | Минимальная энергия образования позиции внедрения, гантель Mo–Mo вдоль направления $\langle 111 \rangle$       | 7.37                |
| 3 | Энергия локализации атома Fe в позиции замещения   | 1.0                 |
| 4 | Энергия локализации атомов Fe в позиции внедрения в виде гантели Fe–Mo вдоль направления $\langle 111 \rangle$ | 3.8                 |
| 5 | Энергия локализации атомов Fe в позиции внедрения в виде гантели Fe–Mo вдоль направления $\langle 110 \rangle$ | 3.6                 |
| 6 | Энергия связи Fe с вакансией, $E_{\text{Fe}-V}$  | 0.4                 |
| 7 | Энергия связи Fe с ближайшим атомом Fe в позициях замещения, $E_{\text{Fe}-\text{Fe}}$                         | 0.2                 |

наименьших квадратов без учета ошибок. Спектр Та-1, полученный непосредственно после облучения (рис. 5а), содержит следующие вклады: позиция замещения (кривая 2), позиция замещения с вакансией в ближайшем окружении (кривая 3) и позиция внедрения Fe–Ta вдоль диагонали  $\langle 111 \rangle$  (кривая 4).

Спектр Та-2 после облучения и отжига (рис. 5б) также содержит позиции: замещения (кривая 2) и замещения с вакансией (кривая 3), однако вместо позиции внедрения присутствует позиция замещения с ближайшим соседним атомом Fe (кривая 5). Иными словами, при отжиге происходит частичная сегрегация атомов Fe. Суммарные расчетные кривые на рис. 5а, 5б описывают общие особенности экспериментальных данных, однако точного совпадения не происходит. С учетом этого приведенное разложение на компоненты носит скорее качественный характер. Отсутствие более точного описания эксперимента, по видимому, связано с тем, что множественные нарушения кристаллической решетки нельзя описать только ослаблением фактора Дебая–Уоллера до величины  $0.01 \text{ \AA}^2$ .

Полученные данные согласуются с теоретическими расчетами для примесных атомов Fe в матрице Mo [12]. Близкие значения энергии образования дефектов и энергии связи были также получены для матрицы W [8]. К сожалению, непосредственные расчеты для матрицы Ta неизвестны. В табл. 2 приведены данные расчетов для матрицы Mo [12]. Можно ожидать, что атомы Fe в матрице Ta имеют энергию, близкую к данным табл. 2.

Для молибдена в [12] даны следующие значения энергии: энергия образования вакансии +2.59 эВ, минимальная энергия образования позиции внедрения +7.37 эВ, которая соответствует гантели Mo–Mo, ориентированной вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ . Энергия локализации атома Fe в позиции замещения также положительна и равна +1 эВ, что коррелирует с нерастворимостью Fe в Mo. Энергия образования позиции внедрения для атомов Fe в виде гантели Fe–Mo составляет +3.8 эВ вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  и +3.6 эВ вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ . Атомы Fe в Mo имеют положительную энергию связи с вакансией ( $E_{\text{Fe}-V} = +0.4 \text{ эВ}$ ) и положительную энергию связи с соседним атомом Fe в позициях замещения ( $E_{\text{Fe}-\text{Fe}} = +0.2 \text{ эВ}$ ). Положительная энергия связи соответствует энергетически выгодной конфигурации.

В облученном образце Та-1 данные EXAFS о локализации Fe в позициях замещения, внедрения и вблизи вакансии (рис. 5а) согласуются с данными расчетов в табл. 2. При отжиге при температуре  $T = 700^\circ\text{C}$  внедренные атомы и вакансии приобретают заметную подвижность, в то же время атомы Та остаются практически неподвижными. В результате в спектре EXAFS, полученном после отжига (рис. 5б), позиции внедрения исчезают, и остаются позиции замещения и позиции вблизи вакансии. Кроме того, наблюдается частичная сегрегация атомов Fe с образованием кластеров из двух соседних атомов Fe.

Мессбауэровский спектр  $^{57}\text{Fe}$ , имплантированного в Та, состоял из уширенного синглета (83% интенсивности) и квадрупольного дублета

(17% интенсивности), отвечающего атомам Fe, локализованным в поверхностном слое [3]. Предполагалось, что синглетные состояния соответствуют как позициям замещения, так и позициям внедрения. Данные EXAFS подтверждают это предположение и дают более подробную информацию о локализации атомов Fe до и после отжига.

Для детального анализа температурного поведения радиационных дефектов в Mo и Ta можно предложить измерения EXAFS-спектров при изохронном отжиге облученных образцов. Для анализа данных желательнее провести теоретическое рассмотрение методами молекулярной динамики.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имплантиация атомов  $^{57}\text{Fe}$  в матрицы тугоплавких металлов Mo и Ta изучена методом EXAFS-спектроскопии в области  $K$ -края поглощения Fe. Согласно расчетам SRIM при выбранных параметрах облучения (энергия ионов  $^{57}\text{Fe}$  1 МэВ и флюенс  $5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) имплантация Fe происходила на глубину около 600 нм, при этом создавался предельно сильный уровень радиационных повреждений – более 100 сна. Однако экспериментальные данные указывают на сохранение исходной ОЦК-фазы. Это означает, что имплантация ионов Fe сопровождалась формированием тепловых импульсов, которые вызывали локальный перегрев материала вдоль треков и последующую рекристаллизацию, в значительной степени уменьшающую число радиационных дефектов, что позволяло сохранить исходную ОЦК-фазу.

Результаты, полученные методом EXAFS, согласуются с мессбауэровскими данными. В Mo атомы Fe преимущественно локализируются в позициях замещения. Анализ спектров EXAFS показывает, что в первой координационной сфере Fe локализовано в среднем 1.4 атомных вакансий, что соответствует концентрации вакансий около 24 ат. %.

В матрице Ta атомы Fe локализованы более сложным образом. Для анализа экспериментальных данных были проведены расчеты модельных спектров EXAFS для типичных атомных конфигураций Fe в матрице Ta, возникающих в результате облучения. Учет релаксации кристаллического окружения атомов Fe был выполнен методом функционала электронной плотности. Сравнение экспериментальных спектров с расчетными показал, что атомы Fe локализируются в Ta в нескольких позициях. В исходном образце, облученного которого проводили при комнатной температуре, атомы Fe находились в позициях замещения, внедрения и позициях замещения с вакансией в ближайшем окружении. После отжига образца при 700°C в течение 2 ч локализация Fe в матрице

Ta изменялась: позиции внедрения исчезали, сохранялись позиции замещения и позиции вблизи вакансии, и образовывались позиции с двумя соседними атомами Fe. Таким образом, продемонстрировано, что метод EXAFS позволяет более точно определить конфигурации дефектов, которые возникают при облучении.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках научных программ Института ядерной физики им. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” и Института ядерной физики Республики Казахстан. Теоретические расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов МЦК НИЦ “Курчатовский институт” (<http://computing.nrcki.ru>).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вас Г.С.* Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы. М.: Техносфера, 2014. 992 с.
2. Program SRIM. <http://www.srim.org/>.
3. *Andrianov V.A., Bedelbekova K.A., Ozernoy A.N., Vereshchak M.F., Manakova I.A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2020. V. 475. P. 71. <http://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.04.035>
4. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
5. *Downey M.E., Eyre B.L.* // Philosoph. Mag. 1965. V. 11. № 109. P. 53. <http://doi.org/10.1080/14786436508211924/>
6. *Фетусов Г.В.* Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ / Ред. Асланов Л.А. М.: Физматлит, 2007. 672 с.
7. *Nordlund K., Zinkle St.J., Sand A.E., Granberg F., Averback R.S., Stoller R.E., Suzudo T., Malerba L., Banhart F., Weber W.J., Willaime F., Dudarev S.L., Simeone D.* // J. Nucl. Mater. 2018. V. 512. P. 450. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.027>
8. *Yan W.-Li, Zhou H.-Bo, Jin Sh., Zhang Y., Lu G.-H.* // J. Nucl. Mater. 2015. V. 456. P. 260. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.09.045>
9. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502. <http://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
10. *Fletcher R.* Practical Methods of Optimization (2nd ed.) New York: John Wiley & Sons, 2017. 456 p.
11. *Joly Y.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125120. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125120>
12. *Yang K.J., Liu Y.-L., Liu Zh.-Li, Yao Q., Shao P., Zhang X., Han Q.-F., Ma Y.* // J. Nucl. Mater. 2019. V. 527. P. 151805. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151805>

## Study of Radiation Defects in Metal Molybdenum and Tantalum by the EXAFS Method

V. A. Andrianov<sup>1</sup> \*, K. A. Bedelbekova<sup>2</sup>, A. L. Erzinkyan<sup>1</sup>, A. L. Trigub<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup>Institute of Nuclear Physics of the Republic of Kazakhstan, Almaty, 050032 Kazakhstan

<sup>3</sup>National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

\*e-mail: andrva22@mail.ru

Radiation defects arising from high-dose implantation of  $^{57}\text{Fe}^+$  ions into matrices of refractory metals Mo and Ta were studied by EXAFS spectroscopy in the region of the Fe *K* absorption edge. The concentration of Fe atoms, calculated using the SRIM program, at a depth of  $\approx 300$  nm was 2.5 at. %, the concentration of radiation defects exceeded 100 dpa. The positions of Fe atoms in the samples after implantation and after additional annealing at 700°C were determined. In Mo, Fe atoms were predominantly localized in substitutional positions in the bcc lattice. An analysis of the EXAFS spectra showed that, on average, 1.4 atomic vacancies were in the first coordination sphere of Fe, which corresponded to a vacancy concentration of about 24 at. %. In the Ta matrix, Fe atoms were localized in a more complex manner. To analyze the data, we calculated the model EXAFS spectra for typical atomic configurations of Fe atoms in the Ta matrix arising as a result of irradiation. The relaxation of the crystal environment of Fe atoms was taken into account by the electron density functional method. Comparison of the experimental spectra with the calculated ones showed that Fe atoms were localized in Ta in several positions, including interstitial and substitutional positions. Annealing leads to a change in coordination and partial segregation of Fe atoms. The EXAFS data are consistent with previously published Mössbauer spectroscopy data. It has been demonstrated that the EXAFS method makes it possible to more accurately determine the configurations of defects arising from irradiation.

**Keywords:** EXAFS spectroscopy, Mo, Ta, Fe, implantation, SRIM, radiation defects, electron density functional theory, interstitial positions, substitution positions, vacancies.