

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В НИТРИДЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ИОНАМИ C^{2+}

© 2019 г. А. Л. Козловский^{a, b, *}, Т. Ю. Гладких^b, М. В. Здоровец^{a, b, c}

^aИнститут ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

^bЕвразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

^cУральский федеральный университет им. первого Президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*E-mail: artem88sddt@mail.ru

Поступила в редакцию 04.09.2018 г.

После доработки 16.10.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

В работе представлены результаты исследования радиационной стойкости керамических материалов на основе нитрида алюминия. Облучение проводилось ионами C^{2+} с энергией 40 кэВ с флюенсом от 10^{14} до 10^{15} ион/см² при температуре облучения 300 К. На основе полученных данных методами РСА, РЭМ, ЭДА установлены зависимости изменения кристаллографических характеристик и прочностных свойств от дозы облучения. Установлено, что в результате облучения в приповерхностном слое наблюдается формирование примесной фазы Al_4C_3 , приводящей к увеличению параметров кристаллической решетки, что свидетельствует об имплантации ионов C^{2+} и формировании фазы внедрения в структуре.

Ключевые слова: керамики, ионизирующее излучение, структурные свойства

DOI: 10.1134/S0023119319020098

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к применению AlN в качестве материала для ядерной энергетики обусловлен высокой коррозионной стойкостью и радиационной устойчивостью к продуктам деления, а также малым поперечным сечением захвата тепловых нейтронов [1–5]. Для определения влияния нейтронного облучения на структурные и механические свойства конструкционных материалов широко используются эксперименты по облучению различными типами ионов, благодаря следующим преимуществам: короткому времени облучения, большими каскадными эффектами при облучении, простотой контроля параметров облучения, отсутствием индуцированной радиоактивности [6–8]. При этом облучение ионами может вызвать изменение химических и физических свойств материала путем образования каскадных дефектов в результате столкновения налетающих ионов с атомами мишени и последующей быстрой диссипации энергии в приповерхностных областях материала [9–11]. Одновременно в структуре могут возникнуть дополнительные напряжения, которые влияют на механические свойства, а облучение с высокими флюенсами (выше 10^{14} ион/см²) может привести к частичной или полной аморфизации кристаллической структуры. При облучении

низкоэнергетичными ионами (20–500 кэВ) доминирующими являются ядерные потери, в результате чего в структуре наблюдаются как баллистические эффекты, так и эффекты перемешивания за счет формирования термических пиков. При этом данные эффекты наблюдаются в малом приповерхностном слое толщиной не более 100–500 нм [12, 13].

Несмотря на большое количество работ посвященных изучению процессов дефектообразования в керамических нитридных и оксидных материалах [12–15], все еще есть множество вопросов связанных с процессами имплантации легких ионов с малой энергией в приповерхностные слои, а также изучением влияния имплантации на структурные и механические свойства керамик. На основании всего вышесказанного представляет интерес изучение процессов влияния ионизирующего излучения на структурные свойства и дефектообразование в керамических материалах на основе AlN. В работе представлены результаты изучения влияния облучения ионами C^{2+} с энергией 40 кэВ на свойства керамик AlN. Данное исследование является продолжением цикла работ посвященных исследованию влияния ионизирующего излучения на структурные свойства AlN керамик, выполняющихся на базе

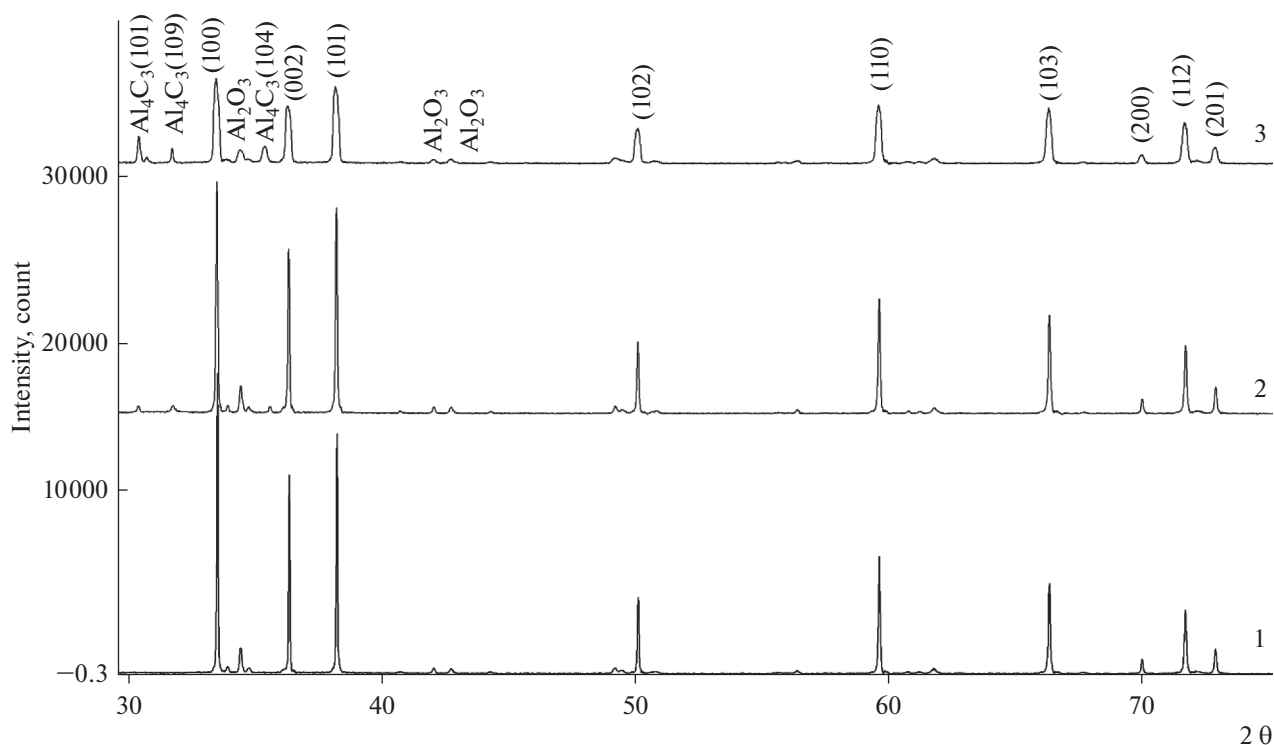


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образцов AlN до и после облучения: 1 – исходный; 2 – 1×10^{14} ; 3 – 1×10^{15} ион/см².

ускорителя тяжелых ионов “ДЦ-60” Астанинского филиала Института Ядерной Физики [16–18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы керамик AlN были приобретены у CRYSTAL GmbH (Germany), плотность материала составляла 3.226 г/см³, твердость – 1100 кг/мм², удельное сопротивление $>10^{14}$ Ом см. Облучение образцов проводилось на ускорителе тяжелых ионов “ДЦ-60” Астанинского филиала Института Ядерной Физики ионами C²⁺ с энергией 40 кэВ с флюенсом от 10^{14} до 10^{15} ион/см² при температуре облучения 300 К. Согласно расчетам максимальной длины пробега и энергетических потерь налетающих ионов выполненным с помощью программного кода SRIM Pro 2013, максимальная длина пробега ионов C²⁺ с энергией 20 кэВ/заряд составляет 136 ± 10 нм, радиальное отклонение – 35 ± 5 нм, количество вакансий создаваемых одним ионом составило 268 ± 20 вакансий/ион. Энергетические потери ионов на электронах $dE/dx_{\text{elec}} = 0.32$ кэВ/нм, энергетические потери на ядрах $dE/dx_{\text{nuclear}} = 0.12$ кэВ/нм, энергия первично-выбитого атома составляет 25 эВ, в то время как энергия связи атомов в кристаллической решетке составляет 3.36 эВ.

Для оценки влияния ионизирующего излучения на изменение структурных свойств и процессов дефектообразования в керамических материалах был применен метод рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ (XRD) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения CuK α . Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение BrukerAXSDIF-FRAC.EVA.v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении в кристаллической структуре материала мишени могут образоваться неравновесные дефекты и аморфные включения, которые могут оказать существенное влияние на свойства материала. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов до и после облучения.

Установлено, что исходные образцы представляют собой поликристаллические структуры с гексагонального типа решеткой пространственной сингонии R $\bar{3}m$ (186), являющейся аналогом сульфида цинка (вюрцит). Анализ дифракционных пиков выявил, что в исходной структуре наблюдается наличие примесной фазы Al₂O₃ с про-

Таблица 1. Оценка вкладов в уширение дифракционных линий

Образец	Исходный		1×10^{14} ион/см ²		1×10^{15} ион/см ²	
	W_{size}^* , %	W_{strain}^{**} , %	W_{size} , %	W_{strain} , %	W_{size} , %	W_{strain} , %
1	51	49	34	66	21	79

* W_{size} – величина вклада изменения размеров кристаллитов. ** W_{strain} – величина вклада от напряжений в кристаллической структуре. Все результаты представлены в процентном соотношении.

странственной сингонией P1(1), в процентном содержании не более 4.5% [16–18], наличие которой обусловлено технологическими процессами получения керамических образцов AlN. Для облученных образцов наблюдается формирование дополнительной фазы характерной для Al₄C₃, появление которой может быть обусловлено процессами имплантации ионов C²⁺ в приповерхностные слои и замещением ионов азота ионами углерода в кристаллической решетке. Увеличение дозы облучения до 10¹⁵ ион/см² приводит к резкому снижению интенсивностей и уширению дифракционных линий характерных для AlN, а также сильной асимметрии дифракционных линий и смещению максимумов в область малых углов. При этом наблюдается увеличение вкладов от примесных фаз Al₂O₃ и Al₄C₃. Как известно при энергиях налетающих ионов меньше 0.5 МэВ при взаимодействии налетающих ионов с кристаллической решеткой доминирует перенос энергии на атомные ядра (ядерные потери), приводящие к смещению атомов в результате упругих столкновений, а также баллистических каскадах. При этом в случае если энергии налетающих ионов хватает создания первично выбитого атома, в решетке появляется вакансия, которую может занять налетающий ион. Увеличение концентрации примесных фаз в структуре может привести к дополнительным искажениям межплоскостных расстояний и деформации кристаллической решетки. Примесные фазы внедрения приводят к деформации кристаллической структуры приповерхностного слоя, а также образованию областей разупорядоченности в структуре и дроблению кристаллитов в результате облучения. При этом на рентгеновской дифрактограмме для образцов облученных 10¹⁵ ион/см² наблюдается асимметрия дифракционных максимумов, которая подтверждает высказанное предположение об увеличении концентрации дефектов. Анализируя величину ширины и площади линии наиболее интенсивных дифракционных максимумов можно оценить вклад различных дефектов в изменение свойств материала. В свою очередь уширение ширины дифракционных линий может быть обусловлено микронапряжениями в структуре, которые связаны с накоплением дислокаций, а также дроблением кристаллитов, связанным с процессами рекристаллизации. Анализ угловой зависи-

мости физического уширения позволяет оценить влияние обоих факторов. Для оценки влияния был применен метод Ульямсона–Холла, в основе которого лежит соотношение (1) [17]:

$$\beta^2 = W_{\text{size}}^2 + W_{\text{strain}}^2,$$

$$W_{\text{size}}^2 = \left(\frac{\lambda}{D \cos(\theta)} \right)^2, \quad (1)$$

$$W_{\text{strain}}^2 = (4\epsilon \tan(\theta))^2,$$

где β – физическое уширение дифракционного максимума, λ – длина волны рентгеновского излучения (1.54 Å), D – размер кристаллитов, θ – Брегговский угол дифракции, ϵ – величина микронапряжений в решетки. Результаты оценки различных вкладов в уширение дифракционных линий представлены в табл. 1.

Как видно из представленных данных, для исходного образца наблюдается равное соотношение вкладов в уширение дифракционных линий. Для облученных образцов наблюдается увеличение вкладов от деформаций и микронапряжений, при этом для образцов облученных дозой 10¹⁵ ион/см² наблюдается резкое увеличение вклада микронапряжений, что подтверждает результаты изменения искажений решетки.

Одним из основных критериев применимости реакторных конструкционных материалов являются их механические свойства, которые могут изменяться при облучении ионизирующим излучением. Влияние облучения на разрушение кристаллической структуры оценивали с использованием модифицированного критерия Гриффитса (2) [16, 17]:

$$K_{\text{cr}} = S^2 L, \quad (2)$$

где S – среднее напряжение, L – размер кристаллита. Критерий Гриффитса характеризует степень разрушения структуры и образование трещин в образцах в результате внешнего воздействия. На рис. 2а представлен график динамики изменения критерия Гриффитса в результате внешних воздействий.

Как видно из представленных данных, в результате облучения наблюдается резкое снижение величины критерия Гриффитса, которое обусловлено разрывом химических связей и изменением кристаллографических характеристик. При

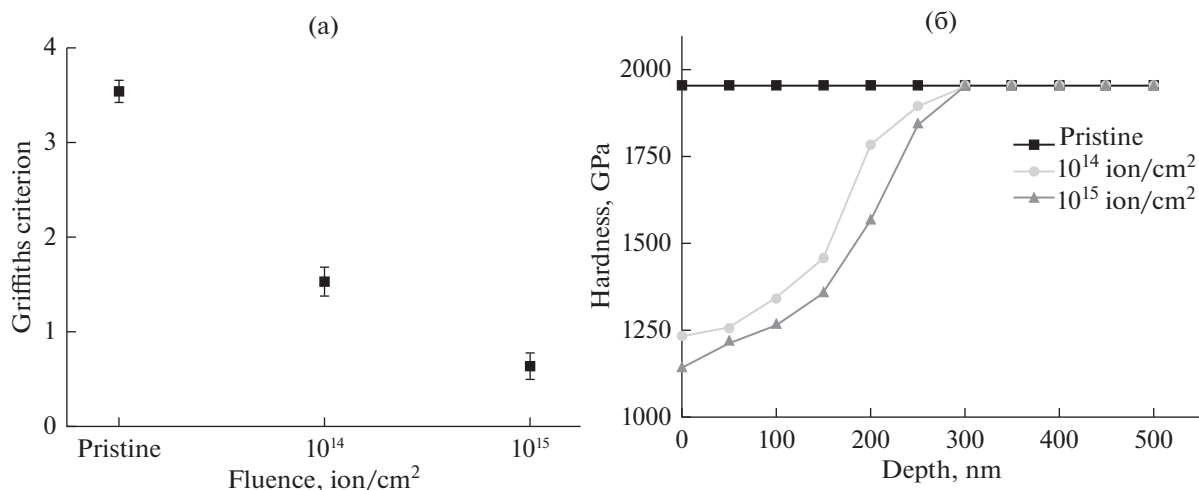


Рис. 2. (а) График изменения критерия Гриффитса в результате внешних воздействий; (б) График изменения твердости по Викерсу в результате внешних воздействий. Графики динамики изменения параметров кристаллической решетки а и с в зависимости от дозы облучения.

этом увеличение концентрации примесных фаз, которое приводит к снижению плотности и увеличению пористости также оказывает существенное влияние на образование микротрещин, превышающих по размеру межмолекулярные соединения. Снижение величины критерия свидетельствует об изменении прочностных свойств керамических материалов. В свою очередь изменение прочностных свойств может привести к изменению твердости керамики и, следовательно, снижению проводящих характеристик (теплопроводности и электропроводности). Твердость по Викерсу керамики AlN определялась с применением формулы (3):

$$HV = 0.18544 F/d^2, \quad (3)$$

где F – сила (Н), d – длина длинной диагонали отпечатка оставленного индентером (мм). Метод наноиндентирования заключался в следующем: заданная нагрузка прикладывалась к наконечнику известной формы, находящемуся в контакте с поверхностью. По мере увеличения нагрузки измерялась глубина внедрения индентора в материал. Площадь контакта определялась функцией формы индентора в зависимости от глубины внедрения. Результаты изменения твердости в результате облучения представлены на рис. 2б.

Согласно полученным данным наибольшее снижение твердости наблюдается в малом приповерхностном слое толщиной не 50–100 нм, что соответствует максимальным энергетическим потерям налетающих ионов в структуре. При этом увеличение дозы облучения до 10¹⁵ ион/см² приводит к более сильному снижению твердости, что обусловлено большими концентрациями примесных фаз в структуре, а также образованием перекрывающихся областей каскадных дефектов, которые

не успевают регенерировать и образуют области разупорядоченности. Снижение твердости на глубине превышающей максимальную длину пробега ионов в AlN обусловлено каскадными эффектами, которые мигрируют в структуре на большую глубину. Также видно, что на глубине больше 270 нм значение твердости становится равным значению для исходного образца, что свидетельствует о том, что все структурные изменения происходят в приповерхностном слое керамики. Резкое снижение твердости в приповерхностном слое может быть объяснено изменением морфологии поверхности приповерхностного слоя в результате облучения, а также процессов имплантации и свеллинга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных данных методами XRD, SEM, EDX установлены зависимости изменения кристаллографических характеристик и прочностных свойств от дозы облучения ионами C²⁺ с энергией 40 кэВ. Установлено, что в результате облучения в приповерхностном слое наблюдается формирование примесной фазы Al₄C₃, приводящей к увеличению параметров кристаллической решетки, что свидетельствует об имплантации ионов C²⁺ и формировании фазы внедрения в структуре. При этом увеличение вкладов примесных фаз приводит к снижению интенсивности дифракционных пиков, а также их асимметрии, которая обусловлена увеличением микронапряжений и деформаций в решетке. Установлено, что в результате облучения и образования каскадов дефектов основные изменения прочностных свойств керамики наблюдаются в приповерхностном слое толщиной 200–250 нм.

Полученные результаты хорошо согласуются с ранее проделанными исследованиями в этой области, а также могут внести существенный вклад в понимание процессов дефектообразования и радиационной устойчивости в керамических нитридных материалах, которые являются перспективными кандидатами для применения в современных ядерных реакторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nappé J.-C. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2011. V. 269 (2) P. 100.
2. *Weber W.J. et al.* // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2015. V. 19.1 P. 1.
3. *Jin K. et al.* // J. of Applied Physics. 2014. V. 115 (4). P. 044903.
4. *Zhang Y. et al.* // Journal of applied physics. 2004. V. 95 (5). P. 2866.
5. *Aidhy D.S., Zhang Y., Weber W.J.* // Scripta Materialia. 2014. V. 83. P. 9.
6. *Sina Y. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2014. V. 321. P. 8.
7. *Jain I.P., Agarwal G.* // Surface Science Reports. 2011. V. 66. 3–4. P. 77.
8. *Ferré F.G. et al.* // Corrosion Science. 2017. V. 124. P. 80.
9. *Zinkle S.J. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2002. V. 191 (1–4). P. 758.
10. *Yano T. et al.* // J. of nuclear materials. 2000. V. 283. P. 947.
11. *Obradović M. et al.* // Thin Solid Films. 2015. V. 591. P. 164.
12. *Cao C. et al.* // Ceramics International. 2017. V. 43.12. P. 9334.
13. *Zhang Y. et al.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2012. V. 14 (38). P. 1342.
14. *Jamison L. et al.* // Journal of Nuclear Materials. 2–14. V. 445 (1–3) P. 181.
15. *Trinkler L. et al.* // Radiation measurements. 2001. V. 33 (5). P. 731.
16. *Kozlovskiy A.L. et al.* // Materials Research Express. 2018. V. 5. P. 065502.
17. *Kozlovskiy A. et al.* // Vacuum. 2018. V. 155. P. 412.
18. *Kozlovskiy A. et al.* // Ceramics International. 2018.