

Мукашев К.М.,
Яр-Мухамедова Г.Ш.,
Мурадов А.Д.

**Радиационная
повреждаемость сплавов
Ti-Ge и аннигиляция
позитронов**

Mukhashev K.M., Yar-
Mukhamedova G.S.,
Muradov A.D.

**Radiation damage alloys Ti-Ge
and positron annihilation**

Мукашев Қ.М.,
Яр-Мухамедова Г.Ш.,
Мурадов А.Д.

**Ti-Ge қорытпаларының
радиациялық ақаулануы және
позитрондар аннигиляциясы**

В статье обсуждается возможность применения метода позитронной спектроскопии для исследования структурных дефектов в системе сплавов титан-германий. Дефекты создаются путем облучения заряженными частицами. Позитроны оказываются чувствительными к радиационным дефектам вследствие влияния последних на электронную структуру металлов. Зная поведение позитронов и по изменению аннигиляционных параметров, можно отслеживать и прогнозировать эволюцию структурных нарушений. Такая информация крайне важна как с точки зрения фундаментальных проблем образования и накопления радиационных дефектов, так и с позиции выработки рекомендаций для их практического использования.

Ключевые слова: металлы, сплавы, дефекты, альфа – частицы, позитрон, электрон, аннигиляция.

In article the possibility of applying method of positron spectroscopy for system titanium-germanium alloys structural defects studying is discussed.

Defects created by irradiation with charged particles. The positrons are sensitive to radiation defects due to influence on the electronic structure of metals. Knowing the behavior of the positron annihilation and change parameters, you can monitor and predict evolution of structural damage. Such information is crucial both in terms of fundamental problems of the radiation defects formation and accumulation, and from perspective of developing recommendations for their practical use.

Key words: metals, alloys, defects, alpha – particle positron electron annihilation.

Позитрондық спектроскопия тәсілінің көмегімен титан-германий қорытпаларындағы құрылымдық ақауларды зерттеу мүмкіншіліктері қарастырылған. Қорытпалардағы құрылымдық ақаулар зарядталған бөлшектермен атқылау арқылы туғызылады. Радиациялық ақаулардың металдың электрондық құрылымына әсерінің айрықша болуына сәйкес, позитрондардың ақауларға деген сезімталдығы жеткілікті дәрежеде болып қалыптасады. Позитрондардың кристалдық тордағы күйін және аннигиляциялық көрсеткіштерінің өзгерістерін саралау арқылы, металдардағы құрылымдық өзгерістерді болжауға және қадағалауға мүмкіндік орнайды. Мұндай мағлұматтар радиациялық ақаулардың туындауы мен қорлануына және оларды іс жүзінде пайдалануға байланысты жүргізлетін іргелі проблемаларды шешу үшін аса құнды ұсыныстарды қабылдауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: металдар, қорытпалар, ақаулар, альфа-бөлшектер, позитрон, электрон, аннигиляция.

**РАДИАЦИОННАЯ
ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ
СПЛАВОВ TI-GE И
АННИГИЛЯЦИЯ
ПОЗИТРОНОВ****Введение**

В физике радиационных повреждений правильная постановка задачи и грамотный выбор объектов исследований имеют решающее значение в достижении поставленной цели, особенно если основным средством исследований является метод позитронной спектроскопии. По данным [1] по степени изученности с точки зрения проявления эффекта захвата позитронов, все металлы можно было разделить на три класса. Первый класс был составлен из 18 элементов-металлов, проявляющих эффект захвата. Следующая, более малочисленная группа из 14 элементов, в том числе (Ti и Ge), считается не проявляющими эффект захвата позитронов. Правда, из каких соображений авторы работы [1] относят те или иные металлы к классу проявляющих или не проявляющих эффект захвата позитронов, остается не выясненными.

На основании всестороннего анализа этих данных, былработан следующий критерий отбора объектов исследований методами электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА). Поскольку тщательный, критический анализ на присутствие эффекта захвата позитронов для всех перечисленных металлов на представляется возможным, было решено отобрать среди элементов 2-класса такой базовый металл, который во всех отношениях был доступным и перспективным конструкционным материалом, без особой сложности и затрат образовывал систему бинарных сплавов с представителями как среди своего, так и других классов. Именно всем этим требованиям во всех отношениях удовлетворяет титан, обладающий многими уникальными свойствами, которых невозможно найти в других металлах. В качестве второго компонента при изготовлении бинарных сплавов был выбран Ge из числа элементов 2 – класса. Для исследования характера радиационной повреждаемости при одновременном установлении эффекта захвата позитронов были приготовлены сплавы на основе иодидного титана, содержащие 0; 1,2; 2,5; 3,3; и 4,1 ат. % Ge. Концентрации второго компонента были выбраны так, чтобы все сплавы находились в области твердых растворов. По форме образцы имели вид диска диаметром 15 мм, толщиной 1 мм. Исходное состояние ма-

териалов достигалось отжигом при температуре 900°C и вакууме 10^{-7} торр. в течение 1 часа.

Методика эксперимента

Поскольку методы позитронной аннигиляции чувствительны в основном к дефектам вакансионного характера, то здесь ставилась задача сохранения в ходе облучения исследуемого материала дефектов именно этого типа. Вакансионные дефекты становятся подвижными при температуре выше 100°C [2]. Следовательно, при облучении необходимо обеспечить температуру образца не выше указанной, что в принципе является не сложной задачей. Междоузельные атомы в этих условиях мигрируют к стокам и на результаты исследования методами ЭПА не оказывают существенного влияния [3].

Обычно при облучении металлов заряженными частицами, последние теряют свою энергию на образование радиационных дефектов и на нагрев образца. Температура образцов измерялась привариванием термопары группы хромель-алюмель к заземленным краям, т.е. при облучении термопара находилась вне поля действия ионизирующего излучения. Облучение образцов ионами гелия на изохронном ускорителе У-150 проводилось в воздушной атмосфере с водоохлаждаемым основанием с принудительным воздушным обдувом образца или парами жидкого азота. При интенсивности альфа-частиц $(1,5-2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ и энергии $E = 50 \text{ МэВ}$, температура образца не превышала 60-70°C. Измерив среднее значение тока пучка I , можно определить флюенс частиц в течение заданного времени t или время, необходимое для достижения требуемой дозы при данной величине тока пучка через образец:

$$D = 6,25 \cdot 10^{12} It / S,$$

где S – площадь образца.

Обсуждение результатов

Для интерпретации результатов исследований были использованы следующие аннигиляционные параметры: F -перераспределение вероятности аннигиляции позитронов между электронами проводимости и связанными электронами, извлекаемая в результате обработки спектра угловой корреляции аннигиляционного излучения и угол, соответствующий импульсу Ферми θ_F [2,3]. Кинетика накопления радиаци-

онных дефектов в результате облучения альфа-частицами выбранной системы сплавов Ti – Ge изучалась при флюенсах 10^{14} ; $3,2 \cdot 10^{14}$; $3,2 \cdot 10^{15}$ и 10^{16} см^{-2} . При этом дозовая зависимость радиационной повреждаемости системы изучалась при фиксированной энергии α -частиц $E=29 \text{ МэВ}$ и интенсивности пучка $1,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Наряду с этим, эти же исследования повторились при энергии частиц $E=50 \text{ МэВ}$ при флюенсе $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Температура образцов во время облучения поддерживалась в пределах 60 – 70°C. После облучения при очередном флюенсе частиц, проводилось измерение спектра угловой корреляции с последующей его обработкой с целью выделения структурно – чувствительных параметров, как F и θ_F , а также соответствующие им относительные изменения ΔF и $\Delta \theta_F$. Результаты выполненных исследований сведены в таблицу 1. Не трудно заметить, что с ростом флюенса в поведении аннигиляционных параметров наблюдаются заметные изменения уже при самом низком его уровне – 10^{14} см^{-2} . Неуклонный рост вероятности аннигиляции позитронов, следовательно, и эффективности захвата позитронов с флюенсом имеет место практически для всех изученных сплавов.

Наибольшее значение эффективности захвата позитронов наблюдается при облучении α -частицами с $E = 50 \text{ МэВ}$, результаты которых приведены здесь же для сравнения. При этом флюенс частиц был на порядок меньше, чем при облучении α -частицами с $E = 29 \text{ МэВ}$. Сравнительно равномерное снижение угла Ферми θ_F с ростом флюенса облучения можно заметить для первых двух составов, в то время как для сплава Ti-3,1 ат. % Ge после обычного уменьшения при первых двух значениях флюенса 10^{14} и $3,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ наблюдается постепенное его повышение, который достигает значения $\theta_F = 5,87$ мрад. при флюенсе 10^{16} см^{-2} . Однако оно все же остается ниже значения для отожженного состояния $\theta_F = 6,0$ мрад. Безусловно, первоначальное уменьшение θ_F в этом случае, очевидно, связано с образованием дефектов, обладающих более низкой электронной плотностью. Но последующий рост θ_F с увеличением флюенса может быть вызван с радиационным отжигом, тогда в этом случае наряду с увеличением θ_F следовало бы ожидать и снижение параметра F , чего не наблюдается на практике. Поэтому, вероятно, следует допустить, что образованию радиационных повреждений в этом сплаве сопутствует инициирование частиц выделений вследствие распада пересыщенного твердого раствора. Согласно данным работ [4,5] при распаде сплава

Ti-3,1 ат. % Ge образуется фаза Ti_5Ge_3 . Электронная плотность таких выделений должна отличаться от таковой для α - и β -Ti. Следовательно,

одновременное увеличение параметров F и θ_F при повышенных дозах может указывать на захват позитронов частицами фазы выделений.

Таблица 1 – Влияние флюенса и энергии α -частиц на аннигиляционные параметры сплавов Ti-Ge

Состав, ат. %	Энергия, МэВ	Флюенс, см ⁻²	F	ΔF %	θ_F мрад.	$\Delta\theta_F$ %
Ti-0.8 Ge	-	отож.	0.26	-	6.40	-
	29	10^{14}	0.32	23	5.82	6.2
	29	$5 \cdot 10^{14}$	0.48	85	5.68	11.2
	29	10^{15}	0.50	92	5.80	9.4
	29	$5 \cdot 10^{15}$	0.55	112	5.57	10.9
	29	10^{16}	0.71	173	5.39	15.8
	50	$5 \cdot 10^{15}$	0.78	200	5.57	10.9
Ti-1.5 Ge	-	отож.	0.27	-	6.33	-
	29	10^{14}	0.35	30	6.00	5.2
	29	$5 \cdot 10^{14}$	0.40	48.1	5.83	7.9
	29	10^{15}	0.51	89	5.48	13.4
	29	$5 \cdot 10^{15}$	0.56	107	5.57	12.0
	29	10^{16}	0.67	148	5.39	14.8
	50	$5 \cdot 10^{15}$	0.76	181	5.57	12.0
Ti-3.1 Ge	-	отож.	0.41	-	6.00	-
	29	10^{14}	0.47	145	5.76	4.0
	29	$5 \cdot 10^{14}$	0.56	37	5.57	7.2
	29	10^{15}	0.52	27	5.66	5.7
	29	$5 \cdot 10^{15}$	0.60	46	5.83	2.8
	29	10^{16}	0.77	88	5.87	2.2
	50	$5 \cdot 10^{15}$	0.84	105	5.57	7.2
Погрешности \pm		-	0.01	0.5	0.05	0.1

Анализ результатов облучения сплавов Ti, содержащих 0,8 и 1,5 ат. % Ge, указывает на полную идентичность характера изменений параметров F и θ_F для них, для которых отсутствует стремление к насыщению при увеличении флюенсов α -частиц до 10^{16} см⁻². Если допустить, что увеличение флюенса α -частиц влечет за собой только повышение концентрации центров захвата позитронов в этих сплавах, то это не должно отражаться на значениях θ_F . Одновременное уменьшение угла Ферми θ_F с повышением флюенса при постоянной тенденции к росту вероятности аннигиляции F можно интерпретировать только соответствующим увеличением эффективности захвата ловушками позитронов. Вероятно, такими ловушками могут быть в данном случае образование связанных состояний вакансия-примесь, эффективность к захвату которых должна быть выше простых вакансионных

дефектов и их скоплений. Общее приращение аннигиляционного параметра F при увеличении флюенса от 10^{14} до 10^{16} см⁻² составило для сплава, содержащего 0,8 ат.% Ge, $\Delta F = 173$ %. Для второго сплава Ti – 1,8 ат.% Ge оно оказалось равным уже 148 % и в последнем случае – около 88 %. Такая же тенденция наблюдается в отношении изменения угла Ферми (см. таблицу 1). И самое главное, данная закономерность сохраняется при облучении сплавов α -частицами $sE = 50$ МэВ, но приращение вероятностей ΔF соответственно в каждом случае уже составило 200; 181 и 105% при постоянном значении флюенса $5 \cdot 10^{15}$ см⁻². Разумеется, для достижения таких значений аннигиляционного параметра следовало бы довести флюенсы 29 МэВ-ных α -частиц еще на один порядок от достигнутого уровня 10^{16} см⁻². Следовательно, при постоянном значении $\theta_F = 5,57$ мрад. для всех трех сплавов, полу-

ченном при облучении α -частицами более высокой энергии, значительное (почти в 1,8 раза) возрастание ΔF является причиной соответствующего повышения концентрации радиационных дефектов. Данное обстоятельство является основанием полагать, что радиационные дефекты в исследуемых материалах имеют сходную конфигурацию в данном энергетическом диапазоне. Но значительное возрастание эффективности захвата позитронов по параметру F с изменением энергии бомбардирующих частиц указывает на роль ядерных реакций в процессах радиационного дефектообразования материалов [6], тем более, что радиационная активность последних по данным результатов дозиметрического контроля при облучении α -частицами $sE=50$ МэВ значительно выше, чем после облучения частицами $sE=29$ МэВ. Таким образом, достигнутые значение аннигиляционных параметров, полученных при облучении α -частицами сплавов Ti, являются не предельными и находятся еще достаточно далеко от насыщения.

Кинетику накопления радиационных дефектов в сплавах Ti-Ge в зависимости от флюенса α -частиц можно оценить по изменению эффективности захвата позитронов, определяемой по коэффициентом захвата:

$$K = (F_{\alpha} - F_0) / (F_m - F_{\alpha}),$$

где F_{α} – текущее значение параметра; F_0 – значение параметра для отожденного состояния материала; F_m – максимальное значение параметра в изучаемом интервале.

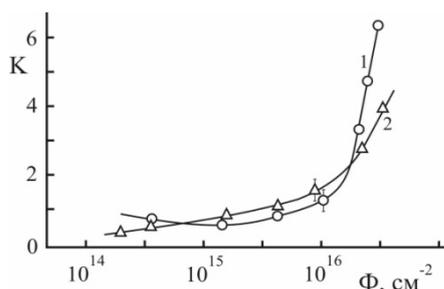


Рисунок 1 – Дозовая зависимость эффективности захвата позитронов для сплавов Ti (1) и Ti – 3,1 ат.% Ge (2)

Характер изменения данного коэффициента в зависимости от флюенса α -частиц для Ti (1) и Ti-3,1 ат.% Ge представлен на рис.1. Видно, что коэффициент захвата позитронов возрастает для рассматриваемых материалов примерно с оди-

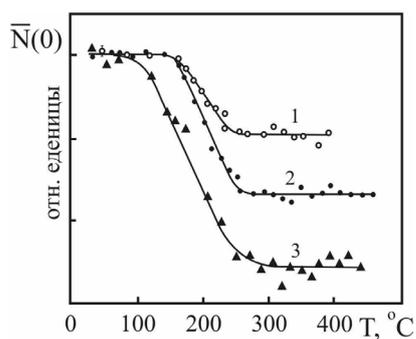
наковым темпом, а характер изменения практически не зависит от концентрации легирующего элемента.

В то же время скорость роста коэффициента K для сплава несколько отстает от таковой для Ti, причиной которого может быть изменение конфигурации радиационных дефектов, приводящее к соответствующему перераспределению электронной плотности в поврежденных областях.

В интервале флюенсов $10^{14} \div 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ скорость роста коэффициента захвата позитронов существенно ниже, чем при дозах, превышающих $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Данный участок представляет собой инкубационный период накопления радиационных дефектов, выше которого процесс накопления дефектов растет стремительно. Но поскольку дефекты в данном случае носят вакансионный характер, то накопление в начале идет по принципу кластеризации, а в дальнейшем могут объединяться в микропоры. Характерным признаком микропор является ее критический радиус, которого они достигают флуктуационным способом за счет поглощения точечных дефектов, в результате чего они растут в размере интенсивно. Правда, не все поры одновременно достигают критического радиуса, и в этом случае начинается новая стадия процесса распухания – растворение мелких пор более крупными. Одновременно рождающиеся под облучением вакансии и междоузельные атомы (МУА) диффундируют к стокам. Если МУА захватываются порами, скорость роста последних резко замедляется, что влечет за собой изменение функции распределения пор по размерам. В этом случае изменение объема металла в процессе распухания описывается выражением [7]:

$$V(t) = A(D_V C_V R_S)^{1/3} \sqrt{G \cdot \rho_d (Z_i - Z_V)} \cdot t^{5/6}$$

откуда видно, что процесс распухания зависит от температуры облучения $V \sim (DVCV)^{1/3}$; скорости генерации дефектов $V \sim \sqrt{G}$ и времени облучения $V \sim t^{5/6}$. Таким образом, с течением времени облучения, т.е. от флюенса частиц, распухание растет без признаков насыщения, что и наблюдается в данном случае (рис. 2). Очевидно, этот процесс идет тем эффективнее, чем ниже энергия дефектов упаковки металла, а изучаемые сплавы титана относятся именно классу таких материалов. Данное обстоятельство хорошо проявляется в характере плотности распределения электронов, о чем пойдет речь позже.



1. $E = 29$ МэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{15}$ см⁻²;
2. $E = 29$ МэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{16}$ см⁻²
3. $E = 50$ МэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{15}$ см⁻²

Рисунок 2 – Отжиг дефектов в сплавах Ti – 3.1 ат.% Ge, облученных α - частицами различной энергии и флюенса

Сходность конфигурации образующихся радиационных дефектов в сплавах при облучении α -частицами проявляется в результатах изохронного отжига, представленных на рис. 2. Видно, что независимо от флюенса и энергии последних, наблюдается только одна стадия возврата, свидетельствующая о присутствии в сплавах только одного типа структурных нарушений. Увеличение как флюенса (с $5 \cdot 10^{15}$ до 10^{16} см⁻²), так и энергии частиц (с 29 до 50 МэВ) приводят лишь к повышению концентрации дефектов. Несколько затянутый характер завершения стадии отжига при облучении α -частицами с $E = 50$ МэВ по сравнению с $E = 29$ МэВ является следствием наличия отличительных черт в характеристиках, прежде всего – конфигурациях радиационных повреждений, созданных за счет упругих взаимодействий без образования или незначительно отличающихся от вакансионных скоплений субкаскадов (при $E_\alpha = 29$ МэВ, кривые 1, 2) и за счет тех же упругих взаимодействий с образованием значительных субкаскадов и ядерных реакций ($E_\alpha = 50$ МэВ, кривая 3).

В то же время найденные по выше изложенной методике значения энергии активации миграции радиационных дефектов в изученных сплавах в первом случае $E_{a1} = 1.40 - 1.42$ и $E_{a2} = 1.50 - 1.55$ эВ – во втором, лишней раз может служить подтверждением указанных предположений. Кроме того, из анализа приведенных кривых отжига можно извлечь еще одну крайне

важную информацию. Чем выше концентрация радиационных дефектов в сплаве, тем ниже начало температуры отжига, т.е. с возрастанием флюенса (от $5 \cdot 10^{15}$ до 10^{16} см⁻²) при постоянной энергии α -частиц (29 МэВ) или энергии (с 29 до 50 МэВ) при постоянном флюенсе ($5 \cdot 10^{15}$ см⁻²) начало возврата все более смещается в сторону низких температур. Вероятно, с увеличением концентрации точечных дефектов в кристалле снижаются те потенциальные барьеры, которые препятствуют активационным процессам, связанным с перемещением ионов. Одновременно с этим, очевидно, уменьшается и энергия связи между ними. Последнее в свою очередь ведет к снижению температурного порога миграции дефектов, что и отражается на кривых изохронного отжига. Полный отжиг структурных нарушений в сплавах, облученных α - частицами с $E = 29$ МэВ завершается в области температуры 300°C.

Заключение

Образование и накопление структурных дефектов радиационного происхождения может оказывать существенное влияние на вероятность захвата позитронов в металлах и сплавах системы Ti-Ge. С этой точки зрения сплавы титана с высоким содержанием германия, при которых наблюдаются аномально высокие изменения аннигиляционного параметра под воздействием высокоэнергетических альфа-частиц, следует считать наименее устойчивыми в отношении радиационной повреждаемости. Поэтому, исходя из анализа полученных данных, можно сделать предположение, что облучение, как и деформация, может инициировать такие структурные нарушения, потенциал захвата которых для позитронов гораздо больше, чем для простых дефектов типа вакансии и дислокации. Но радиационные явления, сопровождающие эти превращения, очевидно, представляют для термализованных позитронов более глубокие потенциальные ямы захвата, чем те, которые сопутствуют полиморфным превращениям, инициированным деформацией.

Работа выполнена при поддержке программы Грантового финансирования научных исследований МОН РК, грант 3110/ГФ4.

Литература

- 1 Tanigawa S., Hinode K., Owada N., Doyama M. The phenomenological Interpretation of positron lifetime and Trapping effect in metals with the special reference to the state of Hydrogen// Proc. 5th. Int. Conf. of Positron Annihilation. Japan, Tokyo. 1979.- P.159 – 165.
- 2 Мукашев К.М., Тронин Б.А. Дефекты водородного происхождения в сплавах тугоплавких металлов и аннигиляция позитронов // Известия ВУЗов. Серия физика, Томск. – 2010. – С. 55-58.
- 3 Мукашев К.М. Физика медленных позитронов и позитронная спектроскопия. – Алматы, 2009. – 507 с.
- 4 Новоселова А.В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. – М.: МГУ, 1987. – 151 с.
- 5 Quillan M. Titanium. – Bettelworth, 1956. – 235 p.
- 6 Гиндин И.А., Лапиашвили Э.С., Леселидзе И.К. и др. Влияние радиационных дефектов на процессы программного упрочнения титана//Реакторное материаловедение.- М.: ЦНИИ Атоминформ., 1978,Т. 2. – С. 317 – 343.
- 7 Ибрагимов Ш.Ш., Реутов В.Ф., Вагин С.П., Ботвин К.В. Радиационные повреждения в Мо, облученном протонами и α -частицами // Физика иХОМ. 1987, N1. – С.3 – 9.

References

- 1 Tanigawa S., Hinode K., Owada N., Doyama M. The phenomenological Interpretation of positron lifetime and Trapping effect in metals with the special reference to the state of Hydrogen// Proc. 5th. Int. Conf. of Positron Annihilation. Japan, Tokyo. 1979. P.159 – 165.
- 2 Mukashev K.M., Voronin B.A. Izvestiya VUZov. Seriyafizika, Tomsk.(2010). S. 55-58.(in Russ).
- 3 Mukashev K.M. Fizika medlennykh pozitronov i pozitronnaya spektroskopiya. – Almaty, 2009. 507 s.(in Russ).
- 4 Novoselova A.V. Fazovyie diagrammy, ikh postroyeniye i metody issledovaniya. – M.: MGU, 1987. – 151 s.(in Russ).
- 5 Quillan M. Titanium. – Bettelworth. 1956, – 235 p.
- 6 Gindin I.A., Lapiashvili E.S., Leselidze I.K. i dr. Vliyaniye radiatsionnykh defektov na protsessy programmno uprochneniya titana // Reaktornoye materialovedeniye. – M.: TSNII Atominform., 1978,Т. 2. – S. 317 – 343.(in Russ).
- 7 Ibragimov SH.SH., Reutov V.F., Vagin S.P., Botkin K.V. Radiatsionnyye povrezhdeniya v Mo, obluchennom protonami i α -chastitsami // Fizika I KHOM. N1. (1987). S.3-9.(in Russ).