

Неустойчивость междуузельных дислокационных петель в диэлектриках под электронным облучением

А. И. Рязанов¹⁾, А. В. Клапцов

Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 марта 2005 г.

В экспериментах по электронному облучению стабилизированного иттрием оксида циркония вблизи междуузельных дислокационных петель наблюдалось возникновение сильных упругих полей, которые росли по мере роста петель, и при достижении петлями некоторого критического размера возникала неустойчивость петель, связанная с началом пластической деформации и образованием дислокационной сетки вблизи них. Предложен механизм возникновения такой неустойчивости, связанный с накоплением заряда на дислокационных петлях в диэлектрике за счет ионизационных процессов под действием электронного облучения. Показано, что накопление электрического заряда на дислокационных петлях в процессе их роста в диэлектрике может приводить к увеличению упругих напряжений вблизи дислокационных петель и их неустойчивости, связанной с началом пластической деформации вблизи петель при достижении величин напряжений на растущих петлях, близких к теоретическому пределу текучести материала.

PACS: 61.72.Cc, 61.80.Az, 61.82.Ms

Керамические материалы предполагается использовать в качестве элементов конструкционных материалов первой стенки будущих термоядерных реакторов, поэтому чрезвычайно важно изучить влияние высокоэнергетичного облучения на изменение микроструктуры и стабильность их физико-механических свойств. Радиационная устойчивость этих материалов определяется скоростью накопления радиационно-индуцированных точечных дефектов в матрице, а также кинетикой образования и роста кластеров точечных дефектов (дислокационных петель, пор и т.д.) в этих материалах. В отличие от металлов, в керамических материалах под облучением возможно образование зарядовых состояний на точечных дефектах. Наличие заряда может сильно изменить кинетику зарождения и роста кластеров точечных дефектов в керамических материалах и тем самым изменить их физико-механические свойства.

Предыдущие экспериментальные исследования одного из керамических материалов – стабилизированного иттрием кубического оксида циркония – показали, что этот материал под облучением весьма радиационно устойчив, особенно по отношению к радиационному распуханию [1–3]. Однако в работах [4–6] методом просвечивающей микроскопии было обнаружено аномальное образование и рост кластеров дефектов в этом материале при облучении его

электронами с энергиями 100–1000 кэВ и потоком $1.5 \cdot 10^{23} \text{ e/m}^2 \cdot \text{с}$ с предшествующим облучением этого материала ионами: 100 кэВ He^+ и 300 кэВ O^+ . Вокруг кластеров дефектов наблюдалось образование существенных деформационных контрастов, свидетельствующих о наличии больших упругих напряжений вблизи них, которые увеличивались по мере роста кластеров, достигая максимума при критических размерах порядка 1.0–1.5 мкм. При достижении критического размера кластеры дефектов становились неустойчивыми по отношению к началу пластической деформации и образованию дислокационной сетки вблизи них (см. рисунок).

Изменения микроструктуры и образование кластеров точечных дефектов в облучаемом кубическом оксиде циркония определяются как скоростью генерации точечных дефектов (междуузельных атомов и вакансий), так и их диффузионной подвижностью в матрице. При электронном облучении кубического оксида циркония с энергией от 100 кэВ до 1 МэВ подавляющую часть образующихся точечных дефектов составляют междуузельные атомы и вакансии атомов кислорода в решетке. Это связано, во-первых, с сильным различием масс атомов циркония Zr и кислорода O, а во-вторых, с тем, что энергия, необходимая для смещения легких атомов кислорода из узлов кристаллической решетки ($E_d^O = 20 \text{ эВ}$), меньше энергии, необходимой для смещения атомов циркония из узлов ($E_d^{Zr} = 40 \text{ эВ}$). Поэтому при облучении электронами кубического ок-

¹⁾e-mail: ryzanoff@comail.ru

Место для тонового рисунка

Спонтанный переход от заряженной дислокационной петли с высокими упругими напряжениями вблизи нее (а) к дислокационной сетке (б), связанный с пластической деформацией, при критическом радиусе петли $R = 600$ нм в стабилизированном иттрием кубическом оксиде циркония при облучении его электронами с энергией $E = 200$ кэВ при температуре 470 К. Образцы были первоначально облучены ионами O^+ с энергией $E = 300$ кэВ при температуре 470 К до $5.1 \cdot 10^{17} O^+/m^2$ [6]

сида циркония сечение смещения атомов кислорода σ^O благодаря упругим столкновениям быстрых электронов с атомами мишени значительно больше сечения смещения атомов циркония σ^{Zr} ($\sigma^O \gg \sigma^{Zr}$). Например, расчеты показывают [7], что при энергии налетающих электронов 1.09 МэВ сечение смещения атомов кислорода и циркония соответственно равны $\sigma^O = 36$ бн и $\sigma^{Zr} = 4.23$ бн. Междоузельные атомы кислорода в кубическом оксиде циркония имеют эффективный заряд (O^{-2}) [8]. Между тем при диффузионных скачках междоузельные атомы кислорода могут сбрасывать электроны, тем самым становясь нейтральными. В итоге нейтральные междоузельные атомы кислорода участвуют в зарождении и росте междоузельных дислокационных петель в стабилизированном иттрием оксиде циркония.

Закономерно возникает вопрос о причине возникновения столь сильных упругих напряжений вблизи дислокационных петель в процессе их роста и, следовательно, о причине наблюдаемой неустойчивости этих петель в оксиде циркония. В работах [4, 6] было сделано предположение, что сильные деформации вблизи дислокационных петель возникают вследствие появления у дислокационных петель электростатического заряда. Таким образом, неустойчивость дислокационных петель объясняется накоплением на них электрического заряда, что приводит к увели-

чению упругих напряжений вблизи них за счет поляризации материала до тех пор, пока напряжения не достигнут, например, теоретического предела текучести σ_S , когда может начаться пластическая деформация вблизи петель. Следовательно, неустойчивость дислокационной петли может возникать в тот момент, когда упругие напряжения (σ) достигают величины σ_S ($\sigma \geq \sigma_S$). Вместе с тем возникает вопрос о причине накопления электростатического заряда Q на дислокационной петле в диэлектриках под облучением высокоэнергетичными частицами. В этой статье предложен механизм накопления заряда в облучаемых электронами диэлектриках за счет выбивания электронов у междоузельных атомов дислокационных петель. Показано, что даже в самом грубом приближении для достижения критических упругих напряжений вблизи петель ($\sigma \approx \sigma_S$) требуются сравнительно низкие потоки электронов. На основании этого можно утверждать, что даже при учете всех релаксационных процессов указанный механизм может приводить к неустойчивости растущих дислокационных петель в оксиде циркония под электронным облучением.

Как показывают экспериментальные результаты, дислокационные петли в стабилизированном иттрием оксиде циркония появляются на периферии электронного пучка в области, где поток электронов достаточно мал и температуры не столь высоки. Поскольку, как уже отмечалось, в решетке в основном смещаются только атомы кислорода, то рост дислокационных петель под облучением происходит только за счет диффузионного накопления междоузельных атомов кислорода на этих петлях.

При облучении быстрые электроны выбивают электроны как из матрицы, так и из междоузельных атомов дислокационных петель. Очевидно, что образующиеся под облучением в матрице дырки будут существовать за время рекомбинации пары электрон-дырка, в то время как ионизованные междоузельные атомы будут существовать за время диффузии электрона. Последний процесс является значительно более медленным и он будет приводить к накоплению заряда на дислокационных петлях. Поэтому рассмотрим наиболее экстремальный случай, когда ионизованные междоузельные атомы существуют и создают заряд на петлях в течение характерных времен роста дислокационных петель. Междоузельная дислокационная петля под электронным облучением состоит из междоузельных атомов двух типов: нейтральных N_n и заряженных N_c . Таким образом, полное число междоузельных атомов в петле равно

$$N_{\text{tot}} = \frac{\pi R^2}{a^2} = N_c + N_n. \quad (1)$$

Число заряженных междоузельных атомов в дислокационной петле будет увеличиваться за счет ионизации нейтральных атомов под действием облучения быстрыми электронами, причем процессы релаксации в данном случае не учитываются. Тогда скорость накопления заряда на дислокационной петле может быть записана в виде

$$e \frac{dN_c}{dt} = \frac{dQ}{dt} = N_n \langle \sigma \rangle_I \Phi, \quad (2)$$

где R – радиус дислокационной петли, a – период решетки, $\langle \sigma \rangle_I$ – среднее сечение рассеяния налетающих быстрых электронов на электронах междоузельных атомов с энергией, большей энергии ионизации, Φ – поток налетающих электронов, e – заряд электрона. Число же нейтральных междоузельных атомов в дислокационной петле будет увеличиваться за счет диффузии нейтральных междоузельных атомов из матрицы к дислокационной петле и оно уменьшается из-за процессов ионизации под действием облучения быстрыми электронами:

$$\frac{dN_n}{dt} = \oint (\mathbf{j}_i - \mathbf{j}_v) d\mathbf{S} - \frac{dN_c}{dt}, \quad (3)$$

где \mathbf{j}_i и \mathbf{j}_v – поток междоузельных атомов и вакансий, соответственно, на дислокационную петлю. Очевидно, что в изменение полного числа междоузельных атомов в дислокационной петле определяется только потоком на нее вакансий и междоузельных атомов:

$$\frac{dN_{\text{tot}}}{dt} = \frac{2\pi R \cdot 2\pi r_0}{a^4} (D_i C_i - D_v C_v), \quad (4)$$

где r_0 – радиус ядра дислокации, D_i и D_v – коэффициенты диффузии междоузельных атомов и вакансий, C_i и C_v – концентрации междоузельных атомов и вакансий. В случае больших размеров дислокационных петель и низких температур, когда подвижность вакансий мала, рост междоузельной дислокационной петли со временем определяется следующим соотношением [9]:

$$R \approx \left(\frac{3Z_i G t}{\pi q_0 N_L} \right)^{1/3}, \quad (5)$$

где $Z_i \approx 1$ – коэффициент асимметрии поглощения междоузельных атомов дислокационной петлей, G – скорость генерации точечных дефектов, $q_0 \approx 3-5$ – безразмерный коэффициент рекомбинации точечных дефектов, N_L – плотность дислокационных петель.

Уравнение на изменение полного заряда междоузельной дислокационной петли примет следующий вид:

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{\pi R^2}{a^2} - \frac{Q}{e} \right) \langle \sigma \rangle_I \Phi. \quad (6)$$

Общее решение этого уравнения выглядит следующим образом:

$$Q = \frac{\pi \langle \sigma \rangle_I \Phi}{a^2} \int_0^t R^2(\tau) e^{\langle \sigma \rangle_I \Phi (t-\tau)/e} d\tau. \quad (7)$$

Так как энергия налетающих быстрых электронов E_0 значительно превосходит энергию ионизации электронов в междоузельном атоме I , то при расчете упругого сечения рассеяния можно использовать формулу Резерфорда [10]:

$$\langle \sigma \rangle_I = \int_I^{E_0} \frac{d\sigma}{dE} dE = 4\pi a_0^2 \frac{E_R^2}{I E_0} \left(1 - \frac{I}{E_0} \right), \quad (8)$$

где $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ – радиус Бора, $E_R = 13.6 \text{ эВ}$ – энергия Ридберга. В случае, когда число нейтральных междоузельных атомов в дислокационной петле намного превосходит число заряженных $N_n \gg N_c$ и $\langle \sigma \rangle_I \Phi t / e \ll 1$, в выражении (7) можно пренебречь экспонентой. Таким образом, с учетом выражений (5) и (7) следует, что электростатический заряд дислокационной петли будет расти согласно соотношению

$$Q \approx \frac{3\pi R^2}{5a^2} \langle \sigma \rangle_I \Phi t. \quad (9)$$

Известно, что электрическое напряжение вблизи края бесконечно тонкого заряженного диска с зарядом Q и радиусом R на расстоянии ρ равно [11]

$$E \approx \frac{Q}{\epsilon R} \sqrt{\frac{1}{2\rho R}}, \quad (10)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

В результате упругое напряжение, возникающее вблизи края заряженной междоузельной дислокационной петли за счет поляризации среды, в этом случае равно [11]

$$\sigma \approx \frac{Q^2}{16\pi\epsilon\rho R^3} \approx \left(\frac{3}{20} \right)^2 \frac{\pi R}{\epsilon\rho a^4} \langle \sigma \rangle_I^2 (\Phi t)^2. \quad (11)$$

Таким образом, при росте дислокационной петли упругие напряжения растут со временем и при достижении теоретического предела текучести должны приводить к началу пластической деформации

вблизи дислокационной петли. На рисунке показан наблюдаемый на эксперименте [4] спонтанный переход от дислокационной петли с сильными упругими напряжениями к дислокационной сетке, который связан с возникновением пластической деформации вблизи дислокационной петли и релаксацией благодаря этому больших упругих напряжений.

Из экспериментов [4–6] известно, что через 288.3с после образования и роста дислокационной петли ее средний радиус достигает 600 нм, и в этот момент наблюдается неустойчивость дислокационной петли. Таким образом, считая, что энергия ионизации I близка к энергии Ридберга E_R , из формул (8) и (11) следует: для того, чтобы достичь величины упругих напряжений, близкой к теоретическому пределу текучести $\sigma_S = \mu/2\pi \approx 6 \cdot 10^{10}$ дин/см², через 288.3с после начала роста дислокационной петли с размером 600 нм необходим поток электронов с энергией 200кэВ порядка 10^{11} $e/m^2 \cdot c$. Полученный поток электронов значительно меньше максимального потока $1.5 \cdot 10^{23}$ $e/m^2 \cdot c$ в центре электронного пучка, где возникают высокие температуры и процесс образования кластеров дефектов невозможен из-за высоких скоростей отжига и развала кластеров дефектов под действием высоких температур. На периферийной части электронного пучка, где температуры значительно меньше и где происходит образование и рост дислокационных петель и впоследствии наблюдается неустойчивость растущих дислокационных петель, поток электронов значительно меньше (10^{15} – 10^{18} $e/m^2 \cdot c$). Таким образом, можно утверждать, что указанный выше механизм накопления заряда на дислокационной петле за счет динамического выноса электронов из междоузельных атомов дислокационной петли благодаря упругому рассеянию электронов на электронах междоузельных атомов будет присутствовать, даже если учесть все возможные релаксационные механизмы. Подставляя используемые выше значения величин, видим, что $\langle \sigma \rangle_I \Phi t / e \approx 0.14 \ll 1$, что оправдывает справедливость используемых приближений при выводе выражения (11).

Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемый на эксперименте переход от дислокационной

петли с сильными упругими напряжениями к дислокационной сетке (см. рисунок) является следствием накопления заряда на дислокационной петле за счет ионизационных процессов и последующей пластической деформации вблизи дислокационной петли, приводящей к релаксации больших упругих напряжений вблизи петли. Очевидно, что учет диффузионного потока электронов, имеющих в матрице, на положительно заряженную дислокационную петлю увеличит величину потока налетающих быстрых электронов, используемого здесь для оценок неустойчивости заряженной дислокационной петли и начала пластической деформации вблизи нее, но имеющийся запас в пять порядков указывает на то, что релаксационные процессы, о которых говорилось выше, не будут превалировать над ионизационными процессами. Более подробный анализ конкуренции различных процессов является целью будущих исследований и будет опубликован отдельно.

-
1. K. Yasuda, M. Nastasi, K. E. Sickafus et al., Nucl. Instrum. and Meth. **B136-138**, 499 (1998).
 2. K. E. Sickafus, H. J. Matzke, T. Hartmann et al., J. Nucl. Mater. **274**, 66 (1999).
 3. K. E. Sickafus, H. J. Matzke, T. Hartmann et al., Nucl. Instrum. and Meth. **B141**, 358 (1998).
 4. A. I. Ryazanov, K. Yasuda, C. Kinoshita, and A. V. Klaptsov, J. Nucl. Mater. **307-311**, 918 (2002).
 5. K. Yasuda, C. Kinoshita, S. Matsumura, and A. I. Ryazanov, J. Nucl. Mater. **319**, 74 (2003).
 6. A. I. Ryazanov, K. Yasuda, C. Kinoshita, and A. V. Klaptsov, J. Nucl. Mater. **323**, 372 (2003).
 7. O. S. Oen, Cross section for atomic displacements in solids by fast electrons, ORNL-4897 (1973).
 8. S. J. Zinkle and C. Kinoshita, J. Nucl. Mater. **251**, 200 (1997).
 9. В. А. Бородин, А. И. Рязанов, Д. Г. Шерстенников, Препринт ИАЭ-5457/11 (1992).
 10. М. Томпсон, Дефекты и радиационные повреждения в металлах, М.: Мир, 1971.
 11. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М.: Наука, 1992.