

Российская академия наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт электрофизики
Уральского отделения Российской академии наук
(ИЭФ УрО РАН)

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ФИЗИКА И АСТРОНОМИЯ (НАПРАВЛЕННОСТЬ: ФИЗИКА
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ)»**

Б1.В.ОД.1

Специальность 03.06.01 – «Физика и астрономия»

**Исследование воздействий ионной бомбардировки на
металлические сплавы методом ядерного гамма-резонанса**

Материалы разработал:

д.ф.-м.н.

Овчинников В.В.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие ускорительной техники стимулировало создание принципиально новых способов воздействия на структуру и свойства материалов, в основе которых лежит использование мощных потоков различных видов корпускулярного и электромагнитного излучения. В то время как традиционные методы создания новых материалов с особыми оптическими, электрическими, магнитными, физико-механическими, трибологическими и другими свойствами во многом уже исчерпали свои возможности. Разрабатываемые в последнее время методы радиационной обработки, в частности, воздействия на вещества мощными пучками заряженных частиц (ионов и электронов) позволяют получать материалы с совершенно новыми уникальными свойствами существенно, в отдельных случаях на порядок и более, превосходящими достигнутые пределы.

Реальные возможности применения радиационной обработки твердых тел пучками частиц, ускоренных до энергий порядка 10^4 - 10^6 эВ, возникли после открытия явления взрывной электронной эмиссии, использование которого позволило увеличить токи в ускорителях более чем в 10^6 раз [1,2], а также в результате создания сильноточных плазменных ускорителей заряженных частиц различных типов [3], в том числе технологических ускорителей ионов и электронов с большим (10^2 и более см^2) сечением пучка.

При этом удается изменять как характеристики тонких, составляющих доли микрона, поверхностных слоев материалов, толщина которых сопоставима с длиной пробега бомбардирующих частиц, что используется, например, для формирования р-п переходов в изделиях микроэлектроники, так и свойства глубинных слоев материалов толщиной на несколько порядков (в 10^3 - 10^5 раз) превышающей проективные пробеги частиц [4-6]. Последнее связано с наличием вторичных по отношению к процессам в каскадной области эффектов дальнего действия характера ("эффектов дальнего действия"), природа которых пока еще окончательно не выяснена. Предполагается, что существенную роль в изменении свойств материалов на значительной глубине при облучении может играть возникновение и распространение ударных волн [7,8], а также распространение возбуждений по электронной подсистеме, способных влиять на подвижность атомов решетки, и в отдельных случаях вызывать взрывное разрушение кристаллической решетки.

Настоящие методические указания посвящены описанию лабораторной работы по изучению эффектов дальнего действия при ионной бомбардировке металлических сплавов методами ядерного гамма-резонанса и рентгеноструктурного анализа.

В ходе выполнения лабораторной работы студентам предлагается самостоятельно убедиться в протекании индуцированного ионной бомбардировкой фазового превращения на большой глубине в сплаве при его

облучении малыми дозами ионов Ar^+ или N^+ (10^{14} - 10^{15} см^{-2} – во избежание сопутствующего нагрева) с энергией 20-40 кэВ.

1. ЭФФЕКТЫ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ ПРИ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ

Известно [9,10], что пробеги ускоренных ионов с энергиями 10^4 - 10^6 эВ в твердых телах составляют значения от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Вместе с тем, в ряде работ обнаружено изменение свойств [6,8] и дислокационной структуры [11] облучаемых ионами материалов, а также протекание в них индуцированных ионной бомбардировкой структурных фазовых превращений [4-6] на глубине до $(10^3$ - $10^4) R_p$ (где R_p – средний проективный пробег ионов). Обнаруженные эффекты пока еще не получили исчерпывающего объяснения.

Наиболее изученные к настоящему времени явления, вызываемые облучением, имеют отношение к приповерхностной зоне, протяженность которой, как правило, не превышает нескольких десятков проективных пробегов ионов и, следовательно, не позволяет объяснить, экспериментальные факты "дальнодействия" при облучении. Речь идет о таких известных явлениях, как распыление и легирование поверхности твердых тел, образование первичных радиационных дефектов, каналирование, возникновение сильно разогретых областей (термических пиков), радиационно-усиленная диффузия, образование приповерхностных фаз и др.

В работах [4,8] за счет использования заведомо малых доз облучения ($< 10^{15}$ $1/\text{см}^2$ – ионов на квадратный сантиметр) из числа возможных причин дальнодействия были исключены также такие тривиальные причины, как нагрев материалов в процессе ионной обработки и накопление высоких статистических напряжений от внедряемых примесей. Последние способны приводить к образованию в образце дислокаций, их перемещению и, как следствие, изменению характера распределения дефектов на достаточно большой глубине [11], а также к протеканию бездиффузионных фазовых превращений мартенситного типа [12]. Индуцированные ионной бомбардировкой фазовые превращения в железо-никелевых сплавах (по всей глубине пластин толщиной 400 мкм) наблюдались даже в тех случаях, когда на облучаемые поверхности наносились слои Cu и Pt толщиной от 0.1 до 0.5 мкм [13]. Каскады атомных столкновений и возникающие в результате их термализации¹ термические пики² при этом были полностью локализованы в напыляемых слоях. Это означает, что за фазовые превращения на большой

¹ Имеется в виду установление максвелловского распределения частиц по энергиям в области каскада, когда уже можно вводить понятие температуры.

² Сильно разогретые (до нескольких тысяч градусов) прикаскадные области.

глубине должны быть ответственны какие-то вторичные по отношению к процессам в каскадной области эффекты, по всей вероятности, динамического характера. Одним из возможных эффектов такого рода, способных приводить к возникновению протяженных слоев с измененной структурой и свойствами, может являться эффект распространения ударных волн, возникающих в результате эволюции каскадов атомных столкновений [7], расщепляющихся впоследствии на упругую и неупругую уединенные волны (см. рис.1). Такие волны в обычных условиях должны, однако, достаточно быстро затухать, что затрудняет объяснение изменения свойств на значительной глубине их распространением.

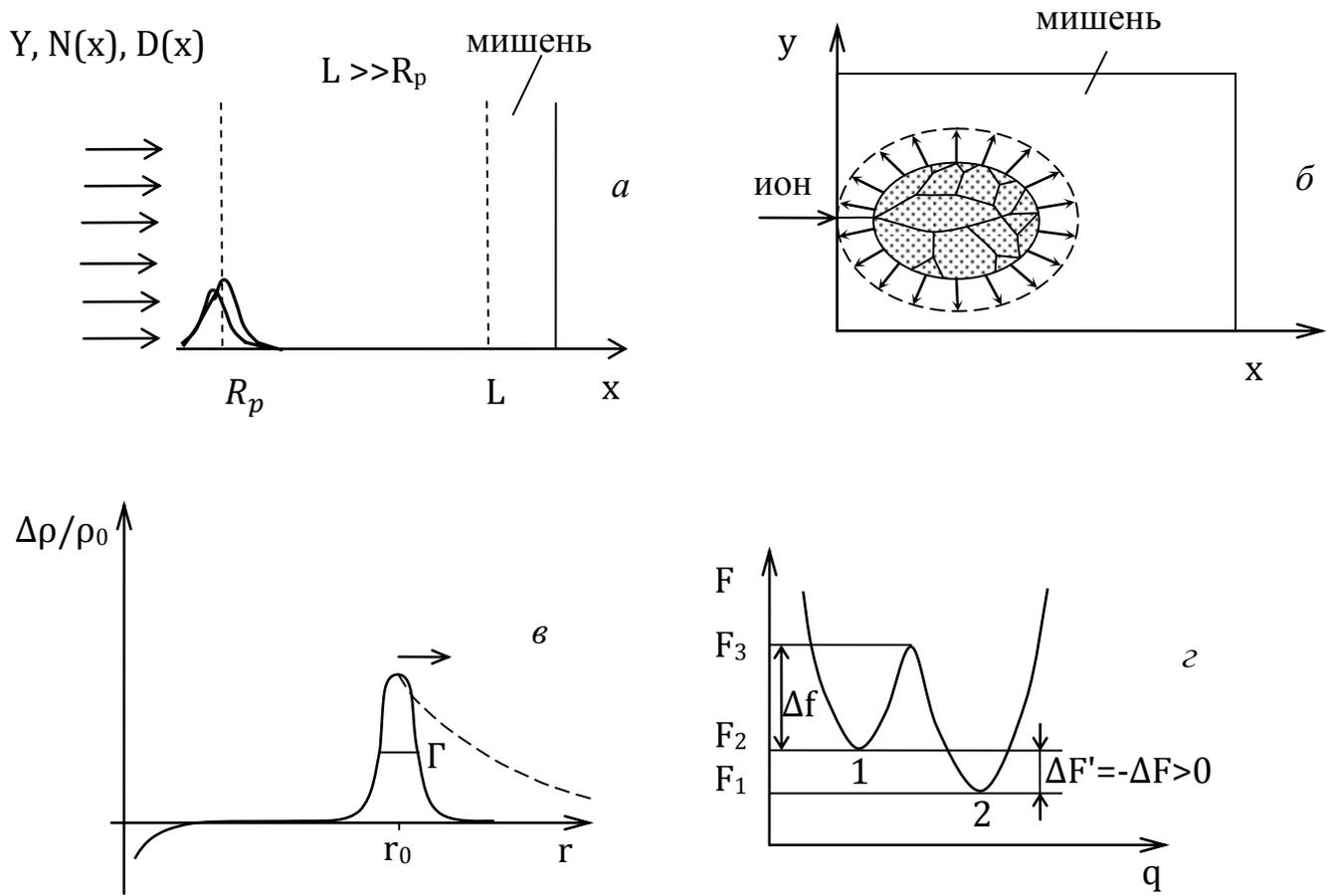


Рис. 1. Иллюстрация к механизму самораспространяющихся фазовых превращений в метастабильных средах при ионной бомбардировке: а – профили внедренных ионов $N(x)$, радиационных дефектов $D(x)$, (L – зона изменения структуры и свойств мишени); б – каскадная область и фронт ударной волны; в – профиль уединенной ударной волны в момент ее перехода в упругую [17] (штриховая линия указывает на быстрое затухание); г – изменение свободной энергии F при переходе системы из метастабильного (1) в стабильное (2) состояние.

Известно, что характер распространения решеточных волн в твердых телах, связанных со смещением атомов из положения равновесия, существенно зависит как от параметров, описывающих природу и состояние самих волн (ударные, упругие, продольные, поперечные и т.д.), так и от конкретных свойств среды. Так, например, известно явление аномального затухания волн за счет передачи их энергии внутренним степеням свободы некоторых сред (акустическая релаксация). В связи с проблемой дальнего действия при облучении представляет интерес реализация условий, при которых возможен обратный процесс: передача энергии среды (энергии, запасенной средой) распространяющейся в ней. В работе [14] показано, что в условиях, когда среда находится в метастабильном состоянии (энергия, выделяемая в результате перехода в стабильное состояние $\Delta F' > 0$), а плотность энергии ε уединенной волны превышает величину потенциального барьера $\varepsilon > \Delta f$ (см. рис.1, 2), возможно формирование незатухающих авторегулируемых по амплитуде уединенных волн типа солитонных (исходно генерируемых по механизму [7], способных приводить к протеканию самораспространяющихся вглубь вещества структурно-фазовых превращений при радиационных воздействиях, в частности, при ионной бомбардировке. В рассматриваемом случае уединенная волна подпитывается энергией превращения, что компенсирует ее затухание.

Следует обратить внимание на то, что значительная часть твердых тел при температурах существенно ниже температуры плавления ($T < 0.3-0.4 T_{пл}$) находится не в стабильном (равновесном), а в метастабильном состоянии, переходу из которого в стабильное состояние препятствует наличие энергетического барьера (энергии активации диффузионных процессов или барьера, связанного с наличием упругой энергии – для бездиффузионных превращений). Этот факт свидетельствует о том, что идея о формировании незатухающих уединенных волн, способствующих передаче и аккумуляции энергии радиационных воздействий на большой глубине, является достаточно общей.

Затронутые проблемы являются принципиально важным предметом исследований, проводимых Институтом электрофизики УрО РАН, касающихся воздействия пучков заряженных частиц на металлические сплавы.

2. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ И ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ НАБЛЮДЕНИЯ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

2.1. Природа эффекта

Атомные ядра характеризуется дискретным набором энергетических состояний. При переходе ядра из первого возбужденного состояния в основное излучается γ -квант с энергией $E = h\omega$. Для жестко закрепленного

ядра наиболее вероятное значение этой энергии (E_0) равно разности энергий основного и возбужденного состояний: $E_0 = E_e - E_g$. Переход ядра из основного состояния в возбужденное может происходить при поглощении γ -кванта с энергией $E = h\omega$, также не обязательно равной, но достаточно близкой к E_0 . Как и в случае излучения, вероятность поглощения γ -кванта и возбуждения ядра максимальна, когда энергия кванта $E = E_0$. При возбуждении совокупности одинаковых ядер на один и тот же уровень, энергия испущенных квантов будет характеризоваться некоторым разбросом около среднего значения E_0 . Форма линии излучения, т.е. плотность вероятности излучения γ -кванта с энергией E , определяется соотношением Брейта-Вигнера (рис.2):

$$\omega(E) = \frac{2(\Gamma_0/2)^2}{\pi((E - E_0)^2 + (\Gamma_0/2)^2)} \quad (1)$$

где Γ_0 – ширина линии испускания на половине ее высоты (естественная ширина линии), равная неопределенности в энергии возбужденного состояния ядра. В соответствии с соотношением неопределенностей $\Gamma_0 = h / \tau$ или $\Gamma_0 = h \ln 2 / \tau_{1/2}$, где τ и $\tau_{1/2}$ – среднее время жизни и период полураспада возбужденного состояния ядра. Среднее время жизни возбужденного состояния для различных ядер обычно составляет 10^{-7} - 10^{-8} с, что соответствует ширине линии $\sim 10^{-8}$ - 10^{-7} эВ. Контур линии поглощения описывается тем же самым законом, что и контур линии испускания (см. рис. 2).

Известно явление резонансного поглощения электромагнитного излучения оптического диапазона, которое наблюдается в случае, когда оптические кванты, испускаемые при переходе электронов на нижележащие электронные уровни атомов, поглощаются веществом, содержащим атомы того же самого сорта. Поглощение квантов сопровождается резонансным возбуждением "настроенных на ту же энергию" атомов поглотителя. Явление резонансного оптического поглощения хорошо наблюдается, например, на парах натрия.

К сожалению, явление резонансного ядерного поглощения на свободных ядрах не наблюдается. Причина заключается в том, что γ -кванты, излучаемые в ядерных переходах, имеют значительно более высокую энергию, десятки и сотни кэВ (по сравнению с несколькими десятками эВ для квантов видимой области). При сопоставимых значениях времени жизни (порядка 10^{-8} - 10^{-7} с) и, соответственно, значений естественной ширины электронных и ядерных уровней, в ядерном случае существенную роль начинает играть энергия отдачи $E_R = p^2 / 2m = E\gamma^2 / 2mc^2$, где $p = E/c$ – импульс отдачи ядра, равный по модулю импульсу излученного γ -кванта, m – масса ядра (атома). Легко подсчитать, что в оптическом случае E_R того же порядка величины, что и Γ_0 . Поэтому имеет место оптический резонанс на свободных

(несвязанных) атомах. В ядерном же случае $E_R \gg \Gamma_0$ и резонанс на свободных ядрах не наблюдается (см. рис.2, б и в).

В 1958 г. немецкий физик Рудольф Мессбауэр, изучая поглощение γ -квантов, испущенных изотопом ^{191}Ir , в кристалле ^{191}Ir (см., например, [15]) обнаружил, в противоположность предсказаниям классической теории, увеличение рассеяния γ -квантов при низких температурах. В дальнейшем он доказал, что этот эффект обусловлен резонансным поглощением γ -квантов ядрами атомов и дал объяснение его природы.

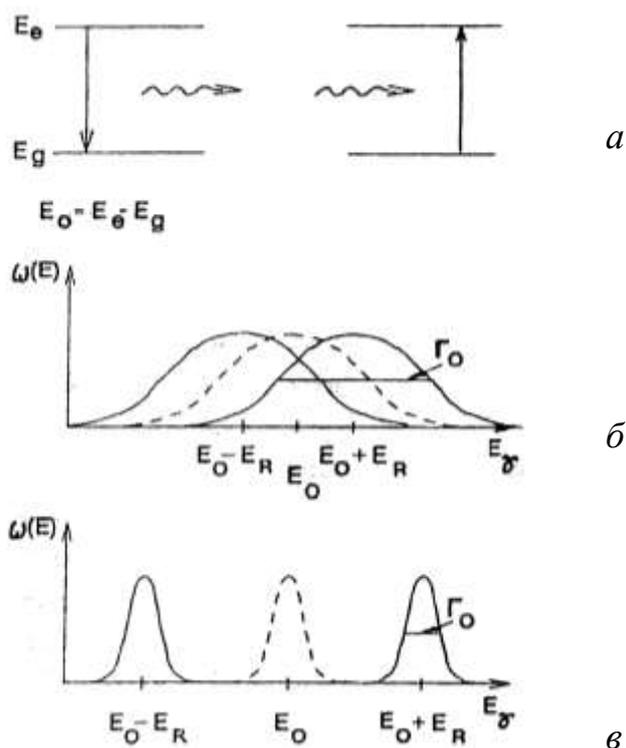


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая ядерные переходы с излучением и поглощением γ -квантов (а) и вид линий излучения и поглощения для свободных («незакрепленных») атомов в оптическом (б) и ядерном случае (в)

В модели Эйнштейна кристалл, содержащий N атомов, может быть описан в виде набора гармонических осцилляторов с энергиями $E = h\omega_E(n + 1/2)$ ($n=0,1,2,\dots,3N$), где ω_E – некоторая характерная для данного кристалла частота, определяющаяся жесткостью связей атомов в кристаллической решетке. В том случае, когда атом закреплен в кристалле и энергия отдачи меньше энергии его связи в решетке³, энергия и импульс делятся между γ -квантом, кристаллом, как единой квантовой системой, и возбуждаемыми фононами (колебаниями решетки). При этом возбуждению

³ Т.е. при испускании γ -кванта не возникает радиационного повреждения и атом остается в своем положении в решетке.

фононов с разрешенными энергиями E_0, E_1, \dots, E_{3N} соответствуют вероятности f_0, f_1, \dots, f_{3N} . Следовательно, существует конечная вероятность $f = f_0$ ($n = 0$) того, что энергия колебаний решетки не изменяется (напомним, что $1 / 2h\omega_E$ – энергия нулевых колебаний при $T = 0$ К). В этом случае энергия отдачи ничтожно мала, ($E_R = p^2 / 2M$, где M – масса всего кристалла) и наблюдается резонансное поглощение γ -квантов. Вероятности $f = f_0$ (и $f' = f'_0$) называют вероятностями бесфононного и безотдачного испускания (f) и поглощения (f') γ -квантов кристаллом, или вероятностями эффекта Мессбауэра (в общем случае различными для источника и поглотителя, см. следующий раздел). Вероятность особенно велика вблизи $T = 0$ К. Для изотопа ^{57}Fe , например, вблизи нуля Кельвина $f' = 0.92$.

2.2. Параметры мессбауэровских спектров. Линия резонансного поглощения

В экспериментах по эффекту Мессбауэра измеряются не сами по себе линии испускания (или поглощения), а кривые резонансного поглощения (суть мессбауэровские спектры, см. ниже соотношение (3)). Когда резонансные ядра в источнике и поглотителе закреплены силами межатомного взаимодействия в кристаллической решетке, энергии γ -квантов, соответствующие максимальным вероятностям их испускания и поглощения, практически совпадают с E_0 , в силу того, что энергия отдачи пренебрежимо мала. Слегка варьируя энергию источника или поглотителя, например с помощью эффекта Допплера, удастся получать кривые резонансного поглощения. Для этого достаточен диапазон изменения скорости относительного смещения источника и поглотителя от нуля до всего лишь нескольких мм/с (иногда десятков мм/с). Чаще всего задают движение источника. Энергия γ -кванта за счет эффекта Допплера в общем случае изменяется на величину

$$\Delta E = v / c E_0 \cos \theta \quad (2)$$

где v – скорость движения источника относительно поглотителя (ее абсолютная величина), c – скорость света в вакууме. Поскольку в эксперименте угол θ между направлением движения источника и направлением испускания γ -квантов принимает только два значения $\theta = 0$ и $\pi / 2$, то $\Delta E = \pm v / c$, (положительный знак соответствует сближению, а отрицательный – удалению источника от поглотителя). Схема мессбауэровского эксперимента показана на рис.3.

В отсутствие резонанса, например, когда в поглотителе отсутствует ядро резонансного изотопа или когда доплеровская скорость очень велика ($v \rightarrow \pm\infty$, что соответствует разрушению резонанса из-за слишком большого изменения энергии γ -кванта), все излучение из источника, испущенное в направлении детектора, попадает в детектор. Сигнал от детектора усиливается и импульсы от отдельных γ -квантов регистрируются

анализатором. Обычно регистрируют число γ -квантов за одинаковые промежутки времени при различных значениях ν . В случае резонанса (см. рис. 3.) γ -кванты поглощаются и по истечении времени жизни ядерного уровня переизлучаются поглотителем в произвольных направлениях. Доля излучения, попадающего в детектор, при этом уменьшается. Интегрирование по всему диапазону энергий E испускаемых γ -квантов (от 0 до ∞ , см. соотношение (1)) позволяет получить выражение для формы кривой резонансного поглощения [16], которая в случае тонкого поглотителя (обычно не более десятков мг резонансного изотопа на см^2) представляет собой линию лоренцевской формы:

$$I(\nu) = I(\infty) \left[1 - \frac{a}{1 + 4 / \Gamma^2 (\nu - \delta)^2} \right] \quad (3)$$

где $I(\infty)$ – отсчет при $\nu \rightarrow \pm\infty$, δ – сдвиг "центра тяжести" линии резонансного поглощения относительно $\nu = 0$, a – величина эффекта поглощения в максимуме поглощения ($a \sim f'$, где f' – вероятность эффекта Мессбауэра или вероятность бесфононного поглощения мессбауэровских квантов в исследуемом образце), $\Gamma = 2\Gamma_0$ – ширина линии идеально тонкого поглотителя (когда отсутствует перепоглощение). Обычно для оценки f' из эксперимента пользуются не величиной a , а интегральной характеристикой – площадью под кривой резонансного поглощения. Сдвиг центра тяжести δ относительно нуля скоростей может быть обусловлен температурным красным смещением [15], а также изомерным или химическим сдвигом (см. ниже).

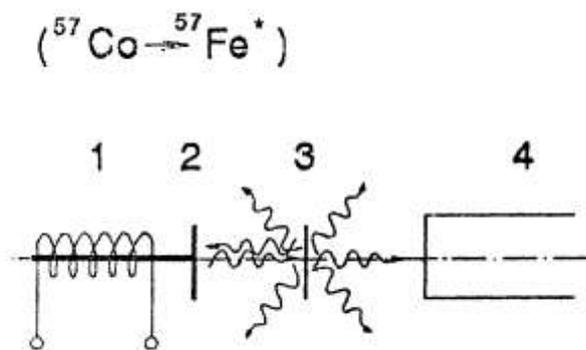


Рис. 3. Схема мессбауэровского эксперимента: 1 – электродинамический вибратор, задающий различные значения скорости ν источника; 2 – мессбауэровский источник (например, ^{57}Co); 3 – поглотитель, содержащий ядра мессбауэровского изотопа (^{57}Fe); 4 – детектор, прошедших через поглотитель γ -квантов (обычно пропорциональный счетчик или фотоэлектронный умножитель).

2.2.1. Вероятность эффекта Мессбауэра

Вероятность эффекта Мессбауэра (т.е. вероятность излучения или поглощения γ -кванта без потери энергии на отдачу) в дебаевском приближении может быть выражена следующим образом:

$$f = \exp[-2W(\theta_D)] \quad (4)$$

где фактор Дебая-Валлера $W(\theta_D)$ задается соотношением:

$$W(\theta_D) = \frac{3E_R}{k\theta_D} \left[1 + (T/\theta_D)^2 \int_0^{\theta_D} \frac{\theta_D x dx}{e^x - 1} \right] \quad (5)$$

θ_D – температура Дебая, характеризующая жесткость межатомной связи в кристалле.

Вероятность f может быть представлена также как функция среднеквадратичного смещения $\langle \chi^2 \rangle$, совершающего тепловые колебания мессбауэровского атома из положения равновесия (в направлении излучения γ -кванта): $f = \exp[-2\pi / \lambda \langle \chi^2 \rangle]$, где λ – длина волны γ -кванта. Как уже отмечалось, различают вероятности излучения f и поглощения f' , без отдачи. По f (или по f'), таким образом, можно судить о параметрах жесткости межатомной связи в кристаллической решетке источника (или поглотителя). Одна из величин, чаще всего f (когда исследуется поглотитель) постоянна, что позволяет изучать изменение вероятности эффекта Мессбауэра в различных процессах. Для монокристаллов могут быть измерены не только усредненные, но и угловые зависимости f и f' , и получены оценки соответствующих силовых констант.

Вероятность эффекта Мессбауэра может быть определена также из измерений температурного (релятивистского) сдвига мессбауэровского спектра, обусловленного эффектом Доплера второго порядка (по этим вопросам см. [17-19]).

2.2.2. Ширина резонансной линии

Ширина резонансной линии в идеальном случае⁴ равна удвоенной естественной ширине ($2\Gamma_0$) возбужденного уровня ядра ($\Gamma_0 = \hbar / \tau$, τ – среднее время жизни ядра в возбужденном состоянии). В реальном

⁴ Для идеально тонкого поглотителя (см. (3)) в отсутствие перечисленных ниже эффектов, приводящих к уширению линии.

эксперименте имеет место аппаратурное уширение линии, определяемое характеристиками данного конкретного мессбауэровского спектрометра (уровнем вибраций, линейностью, стабильностью и т.д.), уширение, обусловленное самопоглощением в источнике и поглотителе, вследствие их конечной толщины [15-18], и, наконец, уширение, связанное с относящимися к предмету изучения физическими причинами. К последним относятся динамические эффекты, обусловленные движением атомов, а также эффекты, связанные с наличием широкого спектра состояний мессбауэровских ядер в кристалле, вследствие вариаций их локального атомного

и электронного окружения (при этом уширенная резонансная кривая представляет собой суперпозицию близко расположенных смещенных друг относительно друга или частично расщепленных линий). Уширение мессбауэровской линии может быть связано с созданием высокой плотности точечных дефектов и дислокаций.

2.2.3. Эффекты смещения и расщепления линий

Мессбауэровское ядро взаимодействует с окружающим его электронным зарядом и магнитным полем. Это проявляется в смещении и расщеплении ядерных уровней. Все изменения электрических и магнитных взаимодействий резонансного ядра в твердых телах связаны с изменением внешних электронных оболочек резонансного атома, т.к. внутренние оболочки при образовании сплавов и соединений остаются неизменными. В связи с этим смещения и расщепления ядерных уровней дают информацию о параметрах химической связи, локальных изменениях (или искажениях) атомного и электронного окружения резонансного ядра, параметрах магнитного и электрического взаимодействия.

Изомерный (или химический) сдвиг "центра тяжести" мессбауэровского спектра $\delta = (2\pi/3)Ze^2(\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle) \cdot (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2)$ реагирует на изменение плотности электронного заряда на ядре (в точке расположения ядра $r = 0$) $\rho_{a,s}(0) = e|\Psi_{a,s}(0)|^2$ в источнике (s) и/или поглотителе (a) (см. рис.4, a). Для изотопа ^{57}Fe , например, среднеквадратичный радиус ядра $\langle r_g^2 \rangle$ в основном состоянии больше, чем $\langle r_e^2 \rangle$ – в возбужденном, поэтому изомерный сдвиг δ при увеличении плотности заряда на ядре в поглотителе уменьшается, а при ее уменьшении увеличивается. Сдвиг несет информацию о перераспределении внешних s- и d- электронов резонансного атома. Вклад в электронную плотность на ядре дают только электроны s-симметрии, d-электроны (так же как и p- и f-) имеют "узел" т.е. нулевую плотность на ядре, но влияют на изомерный сдвиг косвенно, экранируя s-электроны (при увеличении числа d-электронов изомерный сдвиг ^{57}Fe увеличивается и наоборот).

Квадрупольное расщепление. В простейшем случае (для полужелтых ядерных спинов $I < 2$) оно проявляется себя как возникновение дублета линий в мессбауэровском спектре с расщеплением (расстоянием между этими линиями) равным ΔE_Q , что обусловлено наличием у ядра электрического квадрупольного момента (характеризующего несферичность распределения заряда ядра) при одновременном наличии градиента электрического поля в точке расположения ядра: $\Delta E_Q \sim q_{zz}\Omega$, где Ω – квадрупольный момент ядра, q_{zz} – главная компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП), рис.4, б (подробнее см., например, [15-16]).

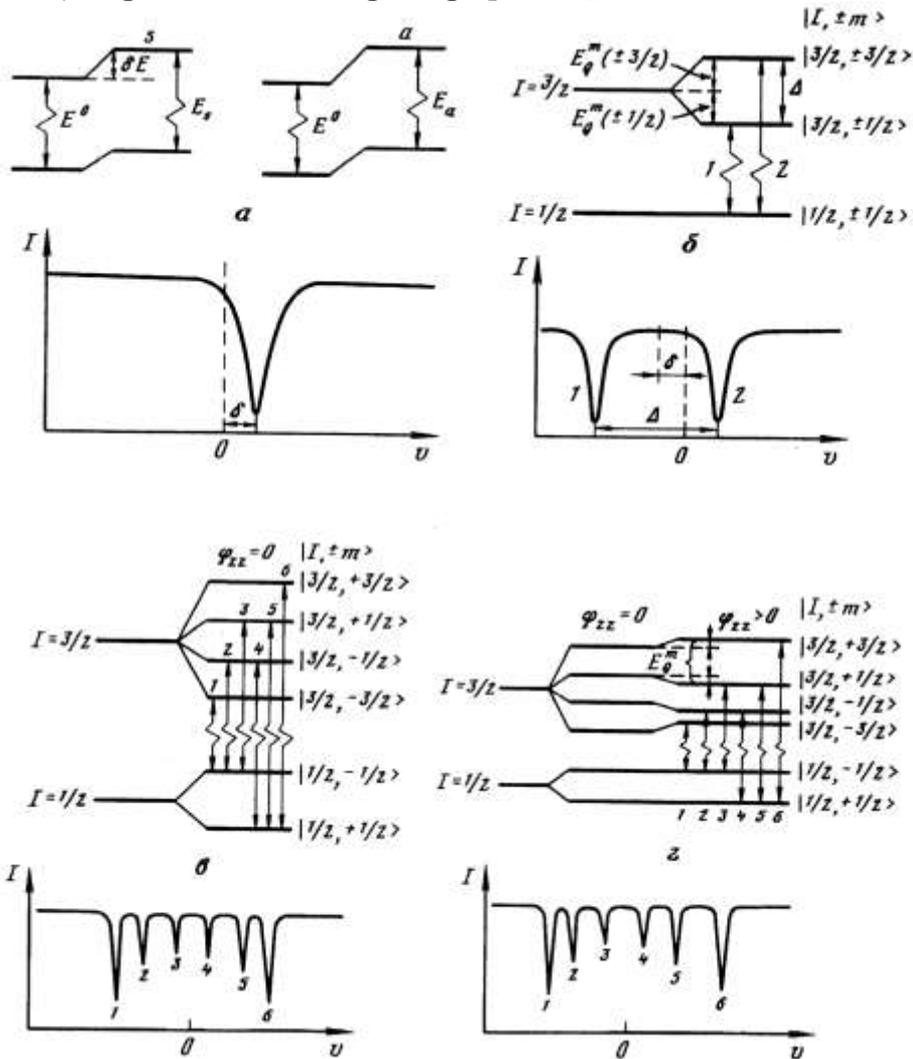


Рис. 4. Схема смещения и расщепления энергетических уровней ядра ^{57}Fe и вид мессбауэровских спектров на пропускание при изомерном (химическом) сдвиге (а), квадрупольном взаимодействии (б), магнитном и дипольном взаимодействии (в) и комбинированном взаимодействии (магнитное дипольное плюс относительно слабое квадрупольное взаимодействие) (г)

По величине ΔE_Q можно судить об искажении симметрии кристаллической решетки, например, о наличии искажений связанных с внедрением примесей при ионной бомбардировке. Используя результаты

теоретического расчета величины ГЭП, например, в простейшей модели точечного заряда, можно оценить величину заряда примеси в твердом теле. По относительной интенсивности квадрупольной компоненты спектра в некоторых случаях удастся определить местоположение внедренных атомов.

Магнитное дипольное расщепление ядерных уровней (ядерный эффект Зеемана) обусловлено взаимодействием магнитного момента μ ядра с магнитным полем \mathbf{H} на ядре. На ядрах атомов магнетиков формируется собственное (внутреннее) магнитное поле, в которое дают вклад различные механизмы. Результирующее поле складывается из внутреннего и внешнего поля с учетом магнитной восприимчивости материала. Энергия магнитного взаимодействия определяется соотношением: $E_m = -(m_I/I)\mu_N$, где I – спин ядра, m_I – магнитное квантовое число ($-I < m_I < I$). В магнитном поле происходит полное снятие вырождения уровней ядра по магнитному квантовому числу. В случае ^{57}Fe основной уровень с $I = 1/2$ расщепляется на два эквидистантных подуровня с $I = -1/2, 1/2$, а возбужденный уровень с $I = 3/2$ на четыре подуровня с $m_I = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$. Согласно правилам отбора разрешенными являются шесть переходов $\Delta m_I = 0, 1$ (рис.4, в), что обуславливает наличие шести линий в мессбауэровском спектре.

3. СТРОЕНИЕ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ИХ ОБРАБОТКА

3.1. Неэквивалентные группы резонансных ядер в кристалле

При достаточно низких температурах, когда за время жизни ядра лишь незначительная часть атомов изменяет свое состояние (совершает диффузионное перемещение, изменяет электрическое или магнитное состояние), мессбауэровский спектр представляет собой суперпозицию парциальных "подспектров", каждый из которых может представлять собой отдельную линию, дублет линий (при квадрупольном взаимодействии) или зеемановский секстет линий при магнитном дипольном взаимодействии. Отдельные подспектры соответствуют различным (неизменным за время жизни ядра) неэквивалентным позициям резонансных ядер в кристалле.

Неэквивалентными являются положения мессбауэровских ядер (атомов) в различных фазах сплавов. Выделенными являются позиции вблизи точечных дефектов, ядер дислокаций, границ зерен. В химических соединениях, твердых растворах, фазах переменного состава неэквивалентными являются положения ядер, различающиеся составом ближайшего химического (атомного) окружения (обычно учитывают лишь значимые различия на уровне нескольких ближайших координационных сфер). С учетом последнего замечания, очевидно, что число различных неэквивалентных позиций значительно меньше числа атомов в кристалле макроскопических размеров. Поэтому принято говорить о различных

неэквивалентных группах резонансных ядер. Число таких групп может быть невелико (например, несколько неэквивалентных кристаллографических позиций резонансных ядер в строго стехиометрическом соединении) и, наоборот, достаточно велико, например, в твердых растворах и фазах переменного состава. Каждой такой группе соответствует отдельный парциальный подспектр в мессбауэровском спектре, который имеет заданную форму, определяемую соответствующими параметрам сверхтонкого взаимодействия для данной группы ядер в кристалле и площадь, пропорциональную вероятности данной неэквивалентной позиции. В этом и заключается принцип линейной суперпозиции формирования мессбауэровского спектра. Параметры мессбауэровского спектра, таким образом, содержат, информацию о фазовом и структурном состоянии твердых тел, о их электронной структуре (через параметры сверхтонких взаимодействий резонансных ядер) и, кроме того, о динамике кристаллической решетки.

3.2. Суперпозиционная структура мессбауэровского спектра

В общем случае форма мессбауэровского спектра поглощения может быть представлена следующим образом:

$$I(\nu) = I(\infty) \left[1 - \sum_j P_j(x_1) F(x_{2,j}) \right] \quad (6)$$

где $I(\nu)$ – интенсивность мессбауэровского излучения, прошедшего через поглотитель; ν – доплеровская скорость; $I(\infty)$ – интенсивность в отсутствие резонанса (на "крыльях" спектра, $\nu = \pm\infty$); x_1 – вектор (набор) параметров, полностью определяющий множество неэквивалентных групп атомов (при учете взаимодействий в радиусе n ближайших координационных сфер мессбауэровского ядра в кристалле) и вероятности этих групп; $P_j(x_1)$ – вероятности различных неэквивалентных групп (позиций) резонансных ядер в кристалле; x_2 – набор параметров, характеризующих динамические свойства и сверхтонкие взаимодействия резонансных ядер в источнике и поглотителе, а также некоторые другие конкретные свойства источника, поглотителя и спектрометра, $F(x_{2,j})$ – функция, определяющая форму каждого отдельного (j -го) парциального подспектра.

При решении задачи определения набора параметров x из эксперимента сложную нумерацию этих параметров заменяют одноиндексной и рассматривают упорядоченные наборы x_k как векторы параметров в n -мерном пространстве $x = \{x_1, x_2, x_3, \dots, x_n\}$. Современные методы оценки неизвестных параметров x_k основаны на использовании объективных критериев согласия, одновременно являющихся критериями оптимальности решения. Исторически были предложены различные критерии. В настоящее

время предпочтение отдается методу максимального правдоподобия (МП), основанному на использовании критерия МП. Ошибки значений параметров полученных методом МП оказываются в большинстве случаев меньшими, чем при любых других методах оценки.

Экспериментально регистрируемое количество γ -квантов $I^*(v_k)$ за некоторый промежуток времени, определяется закономерностями радиоактивного распада и описывается распределением Пуассона, которое при достаточно больших $I^*(v_k)$ стремится к нормальному (гауссовскому) распределению. Условия МП совпадают при этом с требованием минимума квадратов отклонений теоретической и экспериментальной интенсивностей мессбауэровского спектра:

$$S(x) = \sum_{i=1}^R [I(v_k, x) - I^*(v_k)]^2 / I^*(v_k) = \min \quad (7)$$

где R – число экспериментальных точек (предполагается, что R значительно превосходит n); $I(v_k, x)$ и $I^*(v_k)$ – значения теоретической и экспериментальной интенсивностей; $1 / I^*(v_k)$ – величина, обратная значению дисперсии в k -й точке, учитывающая различный "вес" отдельных точек в рассматриваемой сумме вследствие разной статистической точности измерения значений $I^*(v_k)$.

Компоненты вектора x определяют с помощью математических методов поиска минимума нелинейного функционала (в данном случае функционала $S(x)$).

3.3. Аналитическое описание формы простейших мессбауэровских спектров

В отсутствие эффектов квадрупольного и магнитного дипольного расщепления ядерных уровней мессбауэровский спектр имеет вид одиночной линии, которая в случае тонкого поглотителя (при отсутствии эффектов перепоглощения) описывается лоренцевской функцией (3), рис.4, а:

$$I(v_i) = I(\infty) \left[1 - \frac{a}{1 + 4/\Gamma^2(v_i - \delta)^2} \right]$$

При наличии квадрупольного расщепления ядерных уровней форма кривой резонансного поглощения задается выражением, рис.4, б:

$$I(v_i) = I(\infty) \left[1 - \frac{a}{1 + 4/\Gamma^2(v_i - \delta)^2} - \frac{a}{1 + 4/\Gamma^2(v_i - \delta)^2} \right] \quad (8)$$

где $\Delta = \Delta E_Q$ – величина квадрупольного расщепления ядерных уровней. В магнетиках, где возникает магнитно-дипольное расщепление ядерных уровней, мессбауэровский спектр имеет более сложное строение. В случае изотопа ^{57}Fe – это зеемановский секстет линий, рис.4, в:

$$I(v_i) = I(\infty) \left[1 - \frac{a}{1 + 4/\Gamma^2(v_i - \delta)^2} \right]$$

где H – величина эффективного магнитного поля на ядре ^{57}Fe ; A_j – коэффициенты, учитывающие тонкую структуру энергетических уровней ядра, задаваемые матрицей: $A = (+0.5 + 0.288 + 0.079 - 0.079 - 0.288 - 0.5)$; a_j – амплитуды линий секстета, рис.4, в. В случае, когда различные направления намагниченности в отдельных магнитных доменах равновероятны, то $a_1:a_2:a_3:a_4:a_5:a_6=3:2:1:1:2:1$. В общем случае $a_1:a_2:a_3:a_4:a_5:a_6=3:Z:1:1:Z:1$, где Z изменяется от 0 до 4 в зависимости от угла между направлением намагниченности и направлением падающих на образец γ -квантов [15].

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Цель работы: Исследование эффекта дальнего действия при ионной бомбардировке на примере индуцируемого ионным облучением фазового перехода: (атомный беспорядок)-(дальний атомный порядок) в сплаве $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{50}\text{Au}_{25}$.

4.1. Описание экспериментальной установки

Облучение $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{50}\text{Au}_{25}$ сплава выполняется на одной из действующих в ИЭФ УрО РАН установок для ионно- и электронно-лучевой обработки материалов, оснащенной ионными источниками: 1) на основе тлеющего отражательного разряда с полым холодным катодом непрерывного действия и 2) на основе дуги низкого давления с экранированным катодным пятном импульсно-периодического действия с частотой от 1 до 50 Гц и длительностью импульса от 10^{-6} до 10^{-3} с. Схема установки для ионно-лучевой обработки представлена на рис.5.

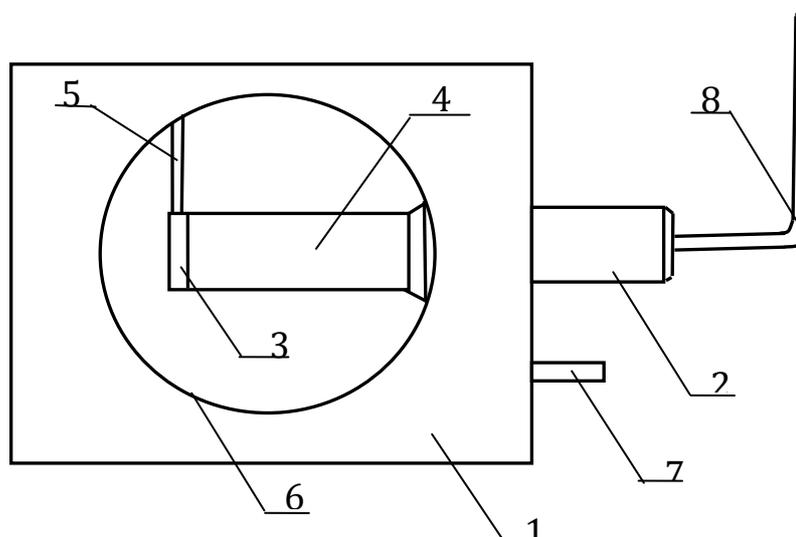


Рис.5. Схема установки для ионной имплантации:

- 1 – вакуумная камера;
- 2 – ионный источник непрерывного или импульсно- периодического действия;
- 3 – облучаемый объект;
- 4 – ионный пучок;
- 5 – держатель образца;
- 6 – окно для наблюдения за процессом ионной имплантации;
- 7 – вакуумопровод;
- 8 – высоковольтный кабель

Переход от условий генерации потока электронов к условиям генерации потока ионов осуществляется изменением полярности ускоряющего напряжения.

4.2. Расчет дозы и времени облучения

Для исключения нагрева образцов под воздействием ионного пучка до температуры, при которой начинается обычное термическое упорядочение ($\sim 450^\circ\text{C}$), необходимо выбрать небольшой флюенс Φ [ион/см²], определяющийся при заданном значении энергии ионов E и плотности ионного тока j временем облучения образцов. Примем за величину предельно допустимого нагрева $\Delta T_{\text{пр}} = 330^\circ\text{C}$. Считая, что $T_0 = 20^\circ\text{C}$, получаем $T = T_0 + \Delta T_{\text{пр}} = 20 + 330 = 350^\circ\text{C}$, что на 100°C ниже температуры начала термического упорядочения.

Для образца сплава $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{50}\text{Au}_{25}$ представляющего собой пластинку толщиной l и площадью s . Уравнение баланса энергии может быть записано в виде:

$$P_s \cdot s \cdot t = c_p \cdot \rho \cdot l \cdot s \cdot \Delta T \quad (10)$$

где P_s – плотность мощности пучка ионов ($\text{Вт}/\text{см}^2$), c_p – теплоемкость материала при постоянном давлении, ρ – плотность образца. Отсюда может быть получено расчетное время облучения $t_{\text{пр}}$ для $T_{\text{пр}} = 330^\circ\text{C}$; $t_{\text{пр}} = c_p \cdot \rho \cdot l \cdot \Delta T_{\text{пр}} / P_s$ ($P_s = Ej/e$, где e – заряд электрона) и соответствующий флюенс $\Phi_{\text{пр}} = jt_{\text{пр}}/e$ (ион/ см^2). Для импульсно-периодического режима работы источника достаточно заменить плотность ионного тока на её среднее значение $\langle j \rangle = j\tau f$, где f – частота следования импульсов.

Проведенный расчет с запасом гарантирует отсутствие существенного нагрева образца, т.к. он предполагает, что вся энергия пучка идет на нагревание образца (т.е. тепло ни теплопроводностью, ни излучением не отводится). Реально температура образца при той же дозе облучения будет значительно ниже. В ходе проведения данной работы температура T образца контролируется тонкой хромель-алюмелевой термопарой с непрерывным выводом данных на ПЭВМ.

4.3. Объект исследования

Объектом исследования является сплав $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{50}\text{Au}_{25}$, испытывающий фазовый переход (дальний атомный порядок)-(атомный беспорядок) при нагреве и охлаждении. Если сплав закалить в воде от 1000°C , то фиксируется разупорядоченное состояние. При медленном охлаждении или при отогреве закаленного сплава до $T \sim 450^\circ\text{C}$ возникает дальний атомный порядок (рис.6), о чем свидетельствует группа дополнительных (сверхструктурных) линий на рентгеновских дифрактограммах.

Сплав $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{50}\text{Au}_{25}$ представляет собой систему со смешанным обменным взаимодействием (знаки интегралов обменного взаимодействия в зависимости от сорта взаимодействующих атомов могут быть как положительными, так и отрицательными, т.е. в сплаве имеют место как ферро- так и «антиферромагнитные взаимодействия»). В силу этого сплав имеет сложную магнитную структуру и множество магнитных фазовых переходов в интервале температур $273\text{-}1000^\circ\text{C}$. При комнатной температуре неупорядоченный (закаленный) сплав имеет ферромагнитную структуру, а упорядоченный – парамагнитную. На рис.7 показаны соответствующие мессбауэровские спектры: секстет линий магнитного расщепления и одиночная парамагнитная линия.

Как отмечалось ранее, проективный пробег R_p ионов низкой (несколько десятков кэВ) энергии в твердых телах не превышает нескольких десятков нанометров.

В настоящей работе исследуется воздействие пучков низких энергий с высокой плотностью ионного тока на образцы сплава $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{50}\text{Au}_{25}$ (пластинки 8×8 мм толщиной 0.4 мм), разупорядоченные закалкой от 1000°C . Предполагаемый результат воздействия заключается в протекании процесса

атомного упорядочения при anomalно низких температурах ($T < 350^\circ\text{C}$) на anomalно большой глубине ($l = 10^3\text{-}10^4 R_p$).

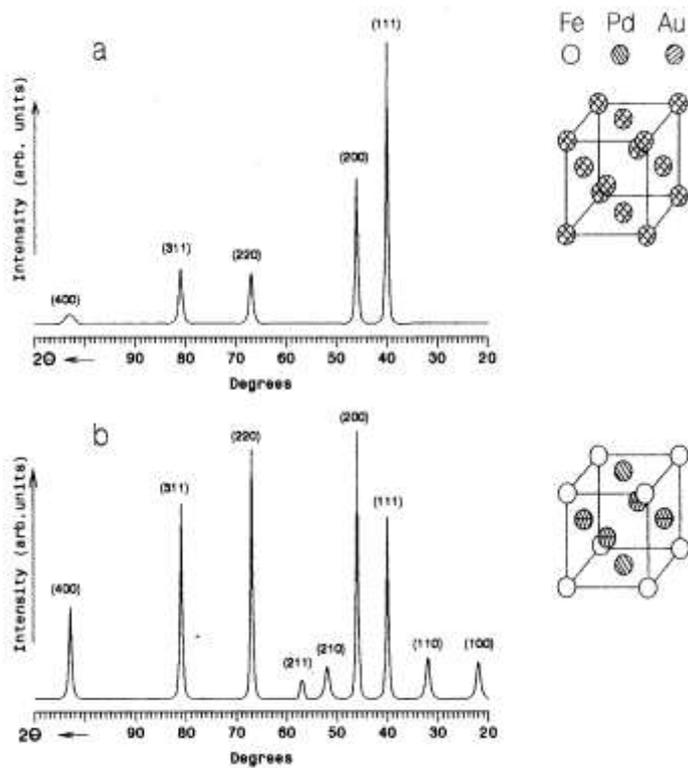


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы сплава FePd_2Au после закалки (а) в воде от 1000°C и после отжига (б) в течение 1 ч при 600°C (охлаждение с печью)

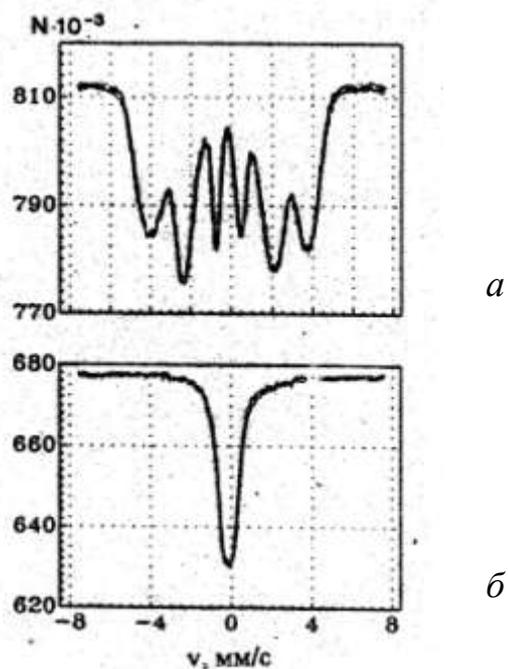


Рис. 7. Мессбауэровские спектры сплава FePd_2Au при $T=300\text{ K}$ (а – разупорядоченный сплав, б – сплав с дальним атомным порядком)

5. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

На ядерном гамма-резонансном спектрометре СМ2201 осуществляется съемка мессбауэровского спектра сплава $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{50}\text{Au}_{25}$ в исходном (разупорядоченном) состоянии после закалки от 1000°C . Мессбауэровский спектр исходного образца должен быть аналогичен спектру, приведенному на рис.7, а.

После этого образец подвергается облучению пучком ионов Ar^+ с энергией $E=20$ кэВ при плотности ионного тока $j = 80\text{-}100$ мкА/см². Время облучения и соответствующий флюенс рассчитываются по формуле (10). Теплоемкость сплава принять равной $c_p = 167$ Дж/кг·К, плотность $\rho = 13,25 \cdot 10^3$ кг/м³. Толщина образца l измеряется микрометром.

После облучения снова снимается мессбауэровский спектр образца. Если в результате ионной бомбардировки произошло атомное упорядочение по всей его глубине, то мессбауэровский спектр должен иметь вид, аналогичный рис.7, б. Такой результат является свидетельством возбуждения в образце низкотемпературной подвижности атомов при $T < 350^\circ\text{C}$ на аномально большой глубине (более чем 10^3 раз превышающей проективный пробег ионов Ar^+ с энергией $E = 20$ кэВ).

Для сравнения определить по таблицам [20] расчетный проективный пробег R_p ионов Ar^+ в сплаве $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{50}\text{Au}_{25}$, приняв в качестве усредненной атомной массы мишени величину $A = 0.25 A_{\text{Fe}} + 0.5 A_{\text{Pd}} + 0.25 A_{\text{Au}}$.

6. ФОРМА ОТЧЕТА

В отчете должны присутствовать следующие разделы:

- 1) теоретическое введение (существующие представления, основные формулы, обоснованные цели работы);
- 2) краткая формулировка цели работы;
- 3) описание установки для облучения материалов ускоренными ионами;
- 4) расчет дозы и времени облучения;
- 5) фазовая диаграмма системы $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{50}\text{Au}_{25}$;
- 6) график зависимости температуры образца от времени облучения;
- 7) мессбауэровские спектры сплава $\text{Fe}_{25}\text{Pd}_{50}\text{Au}_{25}$ после следующих обработок:

а – закалка от 1000°C ;

б – закалка от 1000°C и последующее облучение ионами Ar^+ .

Контрольные вопросы

1. Перечислить эффекты, обуславливающие изменение состава, структуры и свойств поверхностных слоев материалов при ионном облучении.

2. Привести примеры, иллюстрирующие эффекты дальнего действия при ионной бомбардировке сплавов. Изложить существующие представления о природе этих эффектов.
3. Чем определяется выбор предельной дозы облучения образцов?
4. В чем заключается физический смысл эффекта Мессбауэра?
5. Описать основы экспериментальной методики ядерного гамма-резонанса.
6. Перечислить основные элементы установки для ионно-лучевой обработки материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бугаев С.П., Искольдский А.М., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Электронно-оптические наблюдения инициирования и развития импульсного пробоя короткого вакуумного промежутка // Журнал технической физики. 1967. Т. 37. № 12. С. 2206-2208.
2. Сильноточные импульсные электронные пучки и технологии / Под. Ред. Месяца Г.А. – Новосибирск: Наука. 1983. – 168 с.
3. Источники заряженных частиц с плазменным эмиттером / Под. Ред. Щанина П.М. Екатеринбург: Наука. 1993. – 145 с.
4. Kreindel Yu.E., Ovchinnikov V.V. Structural Transformations and Long-Range Effects in Alloys Caused by Gas Ion Bombardment // Vacuum. 1990. V. 42. N ½. P. 81-83.
5. Ovchinnikov V.V., Kogan Yu.D., Gavrilo N.V., Shtoltz A.K. The formation of extraordinary magnetic states in an iron-nickel alloy with b.c.c.-f.c.c. transitions induced by ion irradiation // Surface and Coating Technology. 1994. V. 64. P. 1-4.
6. Гусева М.И. Ионная имплантация в неполупроводниковые материалы. //Итоги науки и техники. Сер. Физические основы лазерной и пучковой технологии. – М.: ВИНТИ. 1989. Т. 5. С. 5-54.
7. Жуков В.П., Демидов А.В. Расчет пиков смещения в приближении сплошной среды // Атомная энергия. 1985. Т. 59 № 1. С. 29-33.
8. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // Успехи физических наук. 2008. Т. 178. № 9. С. 991-1001.
9. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под. Ред. Поута Дж.М. и др. – М.: Машиностроение. 1987. – 423 с.
10. Риссел Х., Руге И.: Ионная имплантация. Пер. с англ. /Под. Ред. Гусевой М.И. – М.: Наука. 1983. – 360 с.
11. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: Изд-во НТЛ. 2004. – 328 с.
12. Johnson E., Grabac L., Johansen A. et al. Transformation in 304 stainless steel after implantation with helium, hydrogen and deuterium // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Research B. 1989. V. 39. N. 1-4. P. 567-572.
13. Крейндель Ю.Е., Мизгулин В.Н., Овчинников В.В. Фазовые превращения в Fe-Ni сплавах под действием ионных пучков // Тезисы докладов II Всесоюзной конференции "Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц. Свердловск. 1984. С. 13-15.
14. Ovchinnikov V.V. Self-propagating phases transformations in metastable media induced by ion bombardment. Proceedings XVI International

Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. Moscow-St.Petersburg. 1994. SPIE Vol. 2259. P. 605-608.

15. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра: принципы и применения / Пер. с англ. М.: Мир. 1966. – 172 с.
16. Химическое применение мессбауэровской спектроскопии / Пер. с англ. Под. Ред. Гольданского В.Н. и Гербера Г. – М.: Мир. 1970. – 502 с.
17. Литвинов В.С., Каракишев С.Д., Овчинников В.В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. – М.: Металлургия. 1982. – 144с.
18. Овчинников В.В. Мессбауэровские методы анализа атомной и магнитной структуры сплавов. Монография. Москва: Физматлит. 2002. – 256 с.
19. Ovchinnikov V.V. Mössbauer Analysis of the Atomic and Magnetic Structure of Alloys. Cambridge International Science Publishing. Cambridge. UK. 2006. 248 p. ISBN 10: 1-904602-13-4. ISBN 13: 978-1-904602-13-2.
20. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений в твердых телах. М.: Энергоатомиздат. 1985. – 248 с.