

26. Colloquium of metallurgy  
 Saclay (France) 20-22 Jun 1983  
 CEA-CONF--7077

APPLICATION DE LA R.M.N. A L'ETUDE DES DEFAUTS D'IRRADIATION  
 DANS LES METAUX

M. MINIER

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Scientifique et  
 Médicale de Grenoble. B.P.68- 38402 St Martin d'Hères Cedex.

C. MINIER

D.R.F.-Section de Physique des Solides, Centre d'Etudes Nucléaires  
 de Grenoble. B.P.85X- 38401 Grenoble Cedex

Résumé : La Résonance Magnétique Nucléaire a été relativement peu  
 utilisée pour étudier les défauts d'irradiation dans les métaux.  
 Nous essaierons de montrer ici quelles informations sont ou  
 seraient accessibles par cette technique dans ce domaine. Quelques  
 résultats sont brièvement décrits.

Summary : N.M.R. studies of defects created by irradiation in  
 metals.- Nuclear Magnetic Resonance has been rarely used to study  
 point defects created by irradiation in metals. We will show which  
 kind of information could be obtained in this field using N.M.R..  
 Some results will be also described.

1. INTRODUCTION

La résonance magnétique nucléaire est une technique très  
 largement utilisée dans les études fondamentales sur les métaux  
 car elle permet d'obtenir des informations précises et variées. En  
 effet, les noyaux porteurs d'un spin et d'une charge constituent  
 des sondes extrêmement sensibles à leur environnement nucléaire et  
 électronique. L'étude par R.M.N. du magnétisme nucléaire peut  
 ainsi donner des informations sur les interactions dipolaires  
 magnétiques entre noyaux et leurs fluctuations (donc sur les  
 mouvements des noyaux à l'échelle locale), sur les interactions  
 magnétiques avec les spins électroniques (donc sur la structure de  
 bande et le magnétisme électronique à l'échelle microscopique) et  
 sur les interactions électriques avec les charges électroniques  
 environnantes (donc sur la structure cristallographique). La  
 R.M.N. est ainsi utilisée aussi bien dans la caractérisation  
 précise d'un matériau que dans des études fondamentales.(1-5)

Les études par R.M.N. des défauts d'irradiation dans les  
 métaux sont restées jusqu'à maintenant relativement rares bien que  
 les applications potentielles soient nombreuses. Ces études sont

Science des matériaux

17 cm

basées sur la détermination des gradients de champ électrique autour des défauts créés et seront décrites en premier.

Il faut également citer les déterminations par R.M.N. des coefficients de diffusion à l'équilibre thermique dont la connaissance est fondamentale pour certaines études. Enfin, la R.M.N. pourrait également contribuer à une meilleure connaissance des défauts dans les composés magnétiques.

2. ETUDES BASEES SUR LES MESURES DE GRADIENT DE CHAMP ELECTRIQUE

2.1 Gradient de champ électrique autour d'un défaut

Considérons un métal à structure cubique (cfc, bcc). Pour des raisons de symétrie, le gradient de champ électrique (g.c.e.) est nul au niveau des noyaux. Si l'on introduit un défaut ponctuel, (impureté en substitution, lacune), il se crée un écran de charges électroniques qui en première approximation, a la forme oscillante bien connue (oscillations de Friedel)

$$n(r) = \frac{A \cos(2K_F r + \varphi)}{r^3}$$

où  $K_F$  est le vecteur de Fermi et  $r$  la distance à l'impureté. La symétrie cubique étant détruite, les noyaux de la matrice proches du défaut sont alors soumis à un gradient de champ électrique (g.c.e.)  $q(r)$  proportionnel à  $n(r)$ :

$$q(r) = C n(r)$$

On aura ainsi des couches de noyaux (1ers, 2nds...voisins) tous soumis au même g.c.e. ( $q(r_1), q(r_2)...$ ).

2.2 Principe de la mesure de  $q(r)$ . (4)

Lorsque les noyaux de la matrice sont porteurs d'un moment quadrupolaire  $Q$ , la R.M.N. permet de mesurer  $q(r)$  car l'interaction entre  $Q$  et le g.c.e. modifie les niveaux d'énergie des spins nucléaires. Deux techniques peuvent être utilisées :

- La R.M.N. classique nécessite une concentration de défauts relativement élevée ( $>10^{-3}$ ) et donne des résultats plus précis sur la structure du défaut lorsque les mesures sont effectuées sur des monocristaux,
- La résonance nucléaire quadrupolaire pure détectée par la R.M.N. conventionnelle en haut champ, est la technique qui a été utilisée dans les études sur les défauts d'irradiation en raison de sa très grande sensibilité.

En l'absence de champ magnétique, les spins nucléaires sont soumis à l'interaction quadrupolaire qui s'écrit :

$$H = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I(I+1))$$

La valeur des niveaux d'énergie est alors

$$E_m = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3m^2 - I(I+1)) = \nu h_m$$

et un champ radiofréquence à la fréquence  $\nu = \nu_m - \nu_{m-1}$  induira

This document is a reproduction of the original document. It is not a translation. The original document is in French. The original document is in French. The original document is in French.

21.5 cm

3.5 cm

17 cm

des transitions entre ces niveaux. La détection directe de ces transitions n'est pas possible car peu de noyaux sont concernés et les fréquences sont typiquement dans la gamme des 100Khz, soit une perte de sensibilité de l'ordre de  $10^4$  par rapport à des expériences classiques de R.M.N.. La détection s'effectue indirectement en manipulant astucieusement les différents réservoirs d'énergie des spins. Ceci n'est possible que dans certains cas favorables, ce qui limite les applications de cette technique.

Dans le cas d'un spin 3/2, on détectera les transitions quadrupolaires pures 1/2-3/2 associées à chaque couche de noyaux autour du défaut (on a ainsi détecté les couplages quadrupolaires sur les dix premières couches de noyaux de cuivre autour d'une impureté de platine en substitution(6)).

### 2.3 Renseignements apportés par les mesures de q(r)

-Une connaissance parfaite de q(r) permet de déterminer le potentiel perturbateur. Donc si q(r) est mesuré sur un nombre important de couches, il est possible de tester les modèles théoriques de potentiel.(7,8)

-Dans le cas d'un défaut ponctuel, l'intensité d'une transition donnée est proportionnelle à la concentration en défauts (à faible concentration) et l'on peut en suivre l'évolution au cours de différents traitements thermiques, sans être sensible à la présence d'autres défauts.

-Lorsque le défaut est plus complexe (comme la bilacune, l'interstitiel dédoublé, un agglomérat, une dislocation), il n'est plus possible de définir des couches de voisins aussi distinctes ce qui conduit à une distribution des valeurs de g.c.e. sur les atomes environnants que l'on peut détecter.

## 3. EXEMPLES D'APPLICATION

### 3.1 Caractérisation du défaut migrant durant le stade III dans du Cuivre irradié aux électrons.(9)

L'identification du défaut qui migre durant le stade III a été l'objet d'une longue controverse dans plusieurs métaux. Dans un premier modèle, les monolacunes sont mobiles au stade III et disparaissent ou s'agglomèrent, alors que dans un second modèle, les interstitiels dissociés migrent durant le stade III et les monolacunes durant le stade IV. Dans ce dernier cas, quelques monolacunes sont encore présentes après le stade III. Des mesures couplées de résistivité et de R.M.N. dans le cuivre ont permis de trancher entre ces deux modèles.

L'échantillon R.M.N. est constitué de poudre de Cuivre 5N de 60 $\mu$  de diamètre maintenue dans un ciment réfractaire et est irradié aux électrons à 120K. La mesure de la variation de résistivité d'un fil de Cuivre noyé au centre de l'échantillon permet d'évaluer la quantité de défauts créés par irradiation et d'en contrôler par la suite l'évolution au cours des recuits.

Après irradiation, le spectre de résonance quadrupolaire pure présente plusieurs raies. On peut en particulier identifier aisément les transitions qui sont au dessus de 100KHz comme étant celles des 1ers, 2nds, 3es et 4es couches de voisins des monolacunes. La figure 1 montre les raies dues aux 2es, 3es et 4es

Do not write on this page. If you need to add information, please use the blue postcard. Specially on the first page, leave the box at the top of a spare blank.

Do not write on this page. If you need to add information, please use the blue postcard. Specially on the first page, leave the box at the top of a spare blank.

24.5 cm

24.5 cm

17 cm

voisins, celle des premiers voisins se trouvant vers 3.4MHz. L'échantillon est alors recuit à des températures croissantes et le spectre R.M.N. est enregistré après chaque traitement thermique, ce qui permet de suivre l'évolution de la concentration de monolacunes. C'est ainsi que l'on peut affirmer que toutes les monolacunes disparaissent durant le stade III confirmant d'une manière non ambiguë qu'elles sont mobiles à cette température.

Cette expérience illustre une des particularités de la technique qui permet de suivre l'évolution de la concentration d'un défaut donné, indépendamment des autres défauts éventuellement présents dans l'échantillon.

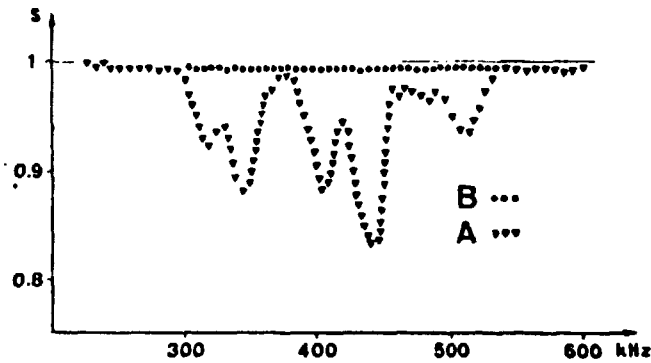


FIG.1 - Spectre quadrupolaire obtenu dans le Cuivre après irradiation et recuit à 150K (A), et après recuit à 320K (B).

3.2 Etude de la mobilité d'un complexe interstitiel-impureté dans un alliage Al-Cr.(10)

L'étude du piégeage des défauts interstitiels créés par irradiation, par les impuretés révèle que dans l'Aluminium, le Chrome a un comportement particulier non conforme aux modèles habituellement utilisés. Une interprétation possible consiste à admettre que le complexe impureté-interstitiel est mobile au dessus de 58K et est piégé par les impuretés, ce qui conduit à un transport de Chrome à basse température. La R.M.N. a permis de tester cette hypothèse.

Dans un premier temps, un échantillon d'Aluminium contenant 150 ppm de Chrome en substitution est analysé par la technique de R.M.N. avec cyclage du champ magnétique. Les transitions quadrupolaires pures associées à différentes couches de noyaux autour de l'impureté (jusqu'aux 5es voisins) sont détectées et leur intensité est mesurée avec précision. L'échantillon est ensuite soumis à une irradiation aux neutrons à 24K qui crée de l'ordre de 350 ppm de défauts de Frenkel, puis il est réchauffé à la température ambiante. On peut alors estimer que, pour expliquer les résultats des mesures de résistivité dans le modèle proposé, 20% des atomes de Chrome initialement isolés doivent maintenant se trouver sous forme de paires ou de petits agglomérats. Or les mesures de R.M.N. montrent que l'intensité des transitions quadrupolaires associées aux couches de noyaux autour des atomes de Chrome isolés a varié de moins de 5%. Une autre interprétation a donc dû être recherchée.

This document is a reproduction of the original document. It is not a translation. It is a reproduction of the original document. It is not a translation. It is a reproduction of the original document. It is not a translation.

This document is a reproduction of the original document. It is not a translation. It is a reproduction of the original document. It is not a translation. It is a reproduction of the original document. It is not a translation.

17 cm

### 3.3 Structure des interstitiels créés par irradiation dans l'aluminium

Il est communément admis que les autointerstitiels créés par irradiation dans des structures c.f.c. présentent une structure dédoublée (l'interstitiel haltère) et donc, contrairement à ce que l'on observerait si l'interstitiel était dans un site octaédrique, on doit relever une succession de transitions très proches les unes des autres et qui se recouvrent pour former une absorption étendue en fréquence. C'est ce qui a été observé dans un échantillon d'Aluminium bombardé par des électrons à 30K en dessous de la température de migration de l'interstitiel (11).

### 4. MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

La connaissance des coefficients d'autodiffusion dans un métal est souvent essentielle pour comprendre le comportement thermique des défauts d'irradiation et en particulier de la lacune.

Lorsqu'un atome se déplace, il modifie les interactions nucléaires dipolaires magnétiques sur tous les noyaux environnants. Les effets sur les paramètres observés sont liés à la modulation de ces interactions. Lorsque cette modulation est rapide ( $>10^4$  Hz), les interactions dipolaires vues par les noyaux sont moyennées et la raie de résonance s'affine. Lorsque la densité spectrale de cette modulation a des composantes à la fréquence de résonance des noyaux, des transitions entre niveaux de spin sont induites et c'est alors le temps de relaxation spin-réseau qui est modifié. Une étude quantitative de l'évolution de ces paramètres en fonction de la température peut conduire à la détermination de l'énergie d'activation et du terme préexponentielle de la loi d'Arrhénius. (12,13).

### 5. COMPOSES MAGNETIQUES

Dans certains composés magnétiques, il est possible d'observer la raie de résonance des noyaux dans leur champ interne avec une très bonne sensibilité. Si un défaut est introduit dans ce composé, les champs hyperfins sur les noyaux environnants seront affectés ce qui se traduira par l'apparition de nouvelles raies correspondant aux différentes couches de voisins du défaut. Des études analogues à celles mentionnées pour les gradients de champ électriques pourraient ainsi être entreprises.

### 6. CONCLUSION

Bien que la R.M.N. soit parfois difficile à mettre en oeuvre, que tous les noyaux ne soient pas accessibles avec une sensibilité convenable, que peuvent se poser des problèmes liés aux valeurs des temps de relaxation (spin-spin ou spin-réseau), on peut penser que cette technique est loin d'avoir été exploitée dans toutes ses possibilités dans le domaine des défauts d'irradiation.

This document is a reproduction of the original document. It is not to be used for legal purposes. It is to be used for information purposes only.

This document is a reproduction of the original document. It is not to be used for legal purposes. It is to be used for information purposes only.

24.5 cm

17 cm

BIBLIOGRAPHIE

- (1) WINTER (J), Magnetic resonance in metals, Oxford University Press, 1971.
- (2) WEISMAN (J.D.), SWARTZENDRUBER (L.J.), BENNETT (L.H.), Nuclear resonances in metals. Techniques of metals research, Vol 6, John Wiley et Sons inc. 1973
- (3) DURAND (J.), Nuclear Energy Review, 1981, suppl. No1, 143
- (4) GRUNER (G.), MINIER (M.), Advances in Physics, 1981, 231
- (5) MINIER (M.), dans Techniques du Laboratoire de Metallurgie Physique (à paraître)
- (6) MINIER (M.), MINIER (C.), Phys. Rev. B, 1980, 22, 21.
- (7) PONNAMBALAM (M.J.), JENA (P.), Phys. Rev. Lett., 1981, 46, 610.
- (8) PRASAD RAO (K.K.), MOHAPATRA (N.C.), HAFIZUDDIN (S.), Phys. Rev. B, 1981, 24, 1941.
- (9) MINIER (C.), MINIER (M.), ANDREANI (R.), Phys. Rev. B, 1980, 22, 28. (1980)
- (10) DIMITROV (O.), MINIER (M.), DIMITROV (C.), J. Phys. F: Metal Phys., 1980, 10, 541.
- (11) MINIER (M.), ANDREANI (R.), MINIER (C.), Phys. Rev. B, 1978, 18, 102.
- (12) SEEGER (A.), WOLF (D.), MEHRER (H.), Phys. Stat. Sol.(b), 1971, 48, 481.
- (13) TIERS (J.F.), CHABRE (Y.), J. Phys. F: Metal Phys., 1981, 11, 1943.



to type in the top left corner. Only on the first page. In the box at the top of the page blank.

to type in the top left corner. Only on the first page. In the box at the top of the page blank.

24,5 cm