

Глава 6. ДЕСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД И МЕТОД ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ.

Содержание

1. ВВЕДЕНИЕ ИНЕРТНОГО ГАЗОВОГО ЗОНДА В ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ	2
1.1 Методы введения материнского нуклида инертного газа.	2
1.2 Методы введения инертных газов за счет энергии отдачи	3
1.3 Введение метки методом ионной бомбардировки	4
1.4 Образование инертных газов в результате ядерных реакций	6
1.5 Диффузионный метод введения	7
1.6 Введение газа в ходе приготовления образца или твердофазных превращений	7
2. СТРУКТУРНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МАТЕРИАЛА В ХОДЕ ВВЕДЕНИЯ ЗОНДОВ.	8
2.1 Радиационные эффекты в кристаллических структурах.	8
2.2 Твердофазные превращения под действием ядерных облучений и ионной бомбардировки.	11
3. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕЧЕНЫХ ОБРАЗЦОВ.	
4 АППАРАТУРА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ	
5. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА	
5.1 Постоянная температура	
5.2 Линейное нагревание	
5.3 Обработка результатов.	
5.4. Десорбционные процессы со спектром энергий активации	
5.5 Применение программированного нагрева для разрешения и интерпретации сложных ТД-спектров	

Десорбционный метод, основанный на изучении процессов выделения газа из образца в окружающую атмосферу, широко применяется для определения параметров диффузии инертных газов в твердых телах. В ходе эксперимента измеряют либо уменьшение количества диффузанта в образце (интегральный вариант), либо увеличение его концентрации в газе-носителе (вакууме). В последнем случае регистрируют изменение количества газа, выделившегося из твердого тела к моменту времени t (интегральный вариант) или изменение во времени потока газа из образца (дифференциальный вариант). Феноменологическая теория метода аналогична сорбционному методу, но возможности десорбционного метода несколько шире: 1. Варьируя условия введения зонда в образец можно получать различные концентрационные профили и, тем самым, изучать газовыделение при различном характере распределения диффузанта по объему образца. В результате можно усилить или ослабить влияние на кинетику миграции приповерхностных слоев материала, в частности переходить от объемной диффузии к десорбции с поверхности. 2. Применение ионных ускорителей позволяет вводить зонд в местоположения, недоступные для обычной, диффузии (например, в кристаллиты полимеров). 3. Десорбцию легко проводить в различных режимах: изотермический или изохронный отжиг, ступенчатый, линейный или пилообразный нагрев и т.п.

В случае программированного нагрева различают метод термодесорбционной спектроскопии, ТДС, - изучаются процессы выделения газов, предварительно адсорбированных на поверхности твердого тела; метод термодиффузионной спектроскопии, ТДифС, - изучается выделение газов из объема исследуемого вещества; метод радиоактивной газовой метки, РГМ, - используются для целей ДСА радиоактивные инертные газы и др. Эти варианты можно рассматривать как частные случаи метода термостимулированного газовыделения, ТСГ. В методе ТСТ нашли применение различные газы и пары, но в данной главе мы рассмотрим технику эксперимента исключительно с точки зрения использования благородных газов.

1. Введение инертного газового зонда в исследуемые материалы

Некоторые природные объекты содержат инертные газы и их можно непосредственно использовать для целей диффузионного материаловедения. К таким объектам прежде всего относятся природные минералы, содержащие уран и торий, при распаде которых образуются изотопы тяжелого радиоактивного инертного газа - радона, легкого стабильного газа - гелия (^4He), а также калий (^{40}K), при β -распаде которого образуется стабильней изотоп аргона (^{40}Ar).

Однако обычно исследуемые материалы не содержат инертного газа, и для проведения экспериментов методом газовой выделенности в образцы необходимо ввести сам инертный газ, либо некоторый элемент, из которого в результате радиоактивного распада, ядерной реакции и т.п. получается газообразный элемент.

1.1 Методы введения материнского нуклида инертного газа.

Самый тяжелый инертный газ - радон-222 - образуется при α -распаде ^{226}Ra (см. гл.2), который вводят в образец при сокристаллизации или осаждении из раствора, содержащего этот нуклид. Например, в случае гидроксидов металлов ^{226}Ra адсорбируется в процессе гелеобразования. Иногда материнский изотоп (МИ) инертного газа сначала вводят в другое соединение, используемое затем для приготовления требуемого вещества [2]. Так, неорганические оксиды, меченные радием, можно получить при термическом разложении гидроксидов, карбонатов, оксалатов, содержащих ^{226}Ra [3]. Меченые оксиды типа шпинелей получают при нагревании смеси оксидов, один из которых содержит МИ. В металлы МИ вводят электролитически или сплавлением. Меченый никель был получен восстановлением NiO , меченного ^{226}Ra , в атмосфере водорода [4].

Аналогично могут быть введены и материнские изотопы, из которых инертные газы получаются путем β -распада. Например, мечение AgI нуклидом ^{133}I (материнский изотоп ^{133}Xe) можно провести осаждением иодида серебра из раствора, содержащего ^{133}I [5]. Иодиды щелочных металлов, меченные ^{133}I получены путем выращивания монокристаллов из радиоактивного расплава. ^3He образуется в металлах при распаде меченных тритием гидридов (используется реакция $^3\text{H} \xrightarrow{\beta^-} ^3\text{He}$), а ^4He - при α -распаде тяжелых элементов.

Введение материнского изотопа в материалы, с которыми он кристаллизуется изоморфно или изодиморфно, приводит к равномерному распределению его по объему образца. Следует, однако, помнить, что равномерно распределяется только родоначальник ряда. Из-за наличия эффекта отдачи (особенно сильного при α -распаде) приповерхностные слои образца обедняются инертным газом (эти вопросы подробно обсуждены в гл.7). Форма возникающего концентрационного профиля РБГ зависит от размеров зерна, его геометрической формы, длины цепочки и величины пробегов атомов отдачи (т.е. от типа распада, энергии ядерных частиц и тормозной способности исследуемого материала).

Если радий равномерно распределен по толщине пластины, то распределение концентрации радона имеет вид [6] односторонняя пластина, $H \geq 2R$):

$$\begin{cases} \frac{\lambda_1 C_1}{\lambda_2} \left(\frac{1}{2} + \frac{x}{2R} \right); & 0 \leq x \leq R \\ \frac{\lambda_1 C_1}{\lambda_2}; & R \leq x \leq H - R \end{cases} \quad (1)$$

где λ_1 и λ_2 - постоянные радиоактивного распада радия и радона соответственно, C_1 и C_2 - концентрации радия и радона, H - толщина односторонней пластины ($H \leq 2R$), x - координата, R - побег атомов отдачи в материале.

Если радий равномерно распределен по объему сферы, то распределение радона:

$$C_2 = \begin{cases} \frac{\lambda_1 C_1}{\lambda_2} \left[\frac{1}{2} + \frac{r_0^2 - R^2}{4Rr} - \frac{1}{4} \frac{R}{r} \right]; & r_0 - R \leq r \leq r_0 \\ \frac{\lambda_1 C_1}{\lambda_2}; & 0 \leq r \leq r_0 - R \end{cases} \quad (2)$$

Таким образом, радон равномерно распределен по объему зерна с концентрацией C_0 , а в приповерхностном слое толщиной R концентрация падает при росте r до значения $0,5C_0$ при $r = r_0$.

1.2 Методы введения инертных газов за счет энергии отдачи

Радон может быть введен в материал за счет энергии отдачи, выделяющейся при α -распаде радия [7]. С этой целью образец в течение месяца выдерживают в растворе, содержащем соль радия, дочерние продукты распада которого вводятся за счет энергии отдачи в твердое тело. Глубина внедрения эманации определяется величинами пробегов отдачи в растворе (R^*) и в твердом теле (R). В этом способе меченая распределение эманации по образцу падает от поверхности к центру (для образцов с $H \geq 2R$ мечится только приповерхностный слой толщиной R).

Распределение концентрации радона по толщине односторонней пластины описывается уравнением:

$$C_2 = \begin{cases} \frac{\lambda_1 C_1}{\lambda_2} \left(\frac{R^*}{2R} + \frac{x}{2R} \right); & 0 \leq x \leq R \\ 0; & R \leq x \leq H - R \end{cases} \quad (3)$$

Распределение радона в сфере, расположенной в растворе радия:

$$C_2 = \begin{cases} \frac{R^*}{4R^2} \left(\frac{R^2 - r_0^2}{r} + 2R + r \right) \frac{\lambda_1 C_1}{\lambda_2}; & r_0 - R \leq r \leq r_0 \\ 0; & 0 \leq r \leq r_0 - R \end{cases} \quad (4)$$

Если $R^* = R$, то $C_2 = \frac{\lambda_1 C_1}{\lambda_2} [2Rr - (r_0^2 - R^2) + r^2]$

В методе пропитки раствор, содержащий радий, упаривают на поверхности образца (образуется тонкий слой МИ). В ходе последующей выдержки образца, радон внедряется в приповерхностный слой за счет эффекта отдачи. В случае пластины, распределение концентрации радона описывается уравнением:

$$C_2 = \begin{cases} \frac{\lambda_1 C_1}{\lambda_2} \frac{1}{2R}; & 0 \leq x \leq R \\ 0; & R \leq x \leq H - R \end{cases} \quad (5)$$

а в случае сферы - уравнением:

$$C_2 = \begin{cases} \frac{\lambda_1 C_1}{\lambda_2} \frac{r_0}{r}; & r_0 - R \leq r \leq r_0 \\ 0; & 0 \leq r \leq r_0 - R \end{cases} \quad (6)$$

Иногда для введения радона используют сэндвич, состоящий из плотно прижатых друг к другу пластин, одна из которых равномерно мечена радием. После достижения радиоактивного равновесия распределение радона по толщине описывается уравнением [6]:

$$C_2 = \begin{cases} \frac{\lambda_1 C_1}{\lambda_2} \left(\frac{T + H + x}{2R} \right); & H - R \leq x \leq H + R \\ \frac{\lambda_1 C_1}{\lambda_2}; & -\infty \leq x \leq H - R \\ 0; & H + R \leq x \leq \infty \end{cases} \quad (7)$$

Радиоактивный ксенон, ^{133}Xe , может быть введен в материал за счет энергии отдачи, выделяющейся при делении урана. Так, в работе [8] металлическую проволоку окружали окисью урана и облучали тепловыми нейтронами в ядерном реакторе. Образовавшийся при делении ксенон за счет энергии отдачи внедрялся в проволоку.

1.3 Введение метки методом ионной бомбардировки

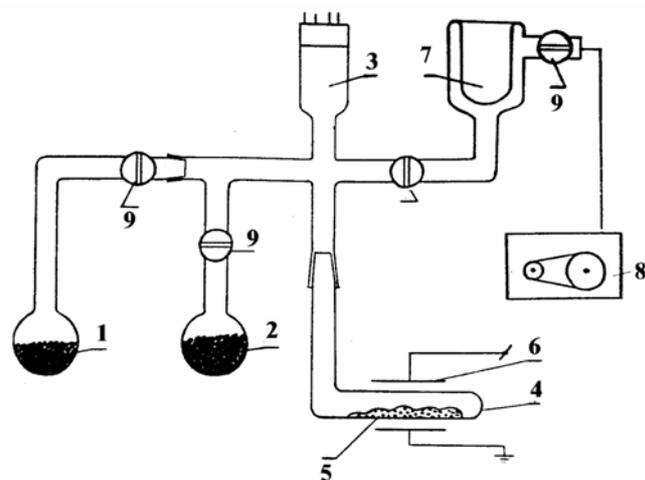


Рис. 1. Аппаратура для введения инертного газа в порошкообразные материалы путем ионной бомбардировки в высокочастотном разряде.

1 - цеолит с адсорбированным на нем радиоактивным инертным газом, 2 - цеолитовый насос, 3 - манометрическая лампа, 4 - ячейка для образца, 5 - образец, 6 - электроды, связанные с трансформатором Тесла, 7 - ловушка, 8 - форвакуумный насос, 9 - вакуумный кран.

Простейшая аппаратура для введения газов в порошки неорганических материалов методом высокочастотной ионной бомбардировки (метод Ч. Еха) приведена на **рис. 1** [9, 10]. Она состоит из источника инертного газа (источником радона обычно служит соль RaCl_2 , адсорбированная на цеолите), ампулы для размещения образца и вакуумного поста, включающего форвакуумный и цеолитовый насосы и вакуумметр. Порошок исследуемого вещества помещают в плоскую ампулу и вакуумируют (давление 10^{-3} мм рт.ст.). Затем открывают вентиль, ведущий к источнику РБГ, добиваясь

давления $1 \cdot 10^{-1}$ тор (в случае необходимости цеолит подогревают). Высокочастотный разряд создают через внешние электроды с помощью трансформатора Тесла. В ходе разряда ионы РБГ ионизируются, ускоряются (энергия 10 - 14 кэВ) и внедряются в приповерхностный слой образца на глубину 10 - 20 Å. Обычно используют несколько серий введения по 10 сек каждая.

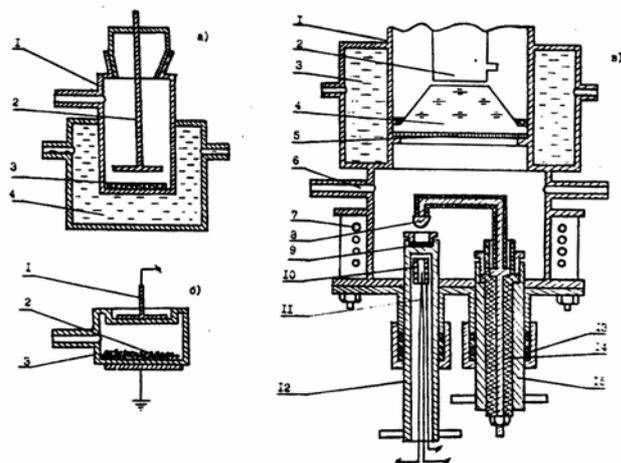


Рис.2. Конструкции ячеек для введения радиоактивных газов в твердые тела методом ионной бомбардировки

а) Простая стеклянная ячейка для введения газа в порошки
б) Устройство для введения зонда в планарные образцы

образцы

в) Устройство для введения газа в разряде или диффузией при повышенных температурах и давлениях.

Известны различные конструкции ячеек для введения РБГ методом Ех_α [10]. На **рис.2а** показана простейшая стеклянная ячейка с внешними электродами, предназначенная для мечения порошков ионной бомбардировкой при комнатной температуре. Изображенная на **рис.2б** кварцевая ячейка с внутренним электродом используется для введения РБГ в планарные материалы (фольга, таблетка) и порошки при контролируемой температуре (от температуры жидкого азота до 700°С). Более сложная конструкция ячейки приведена на **рис.2в**. Она позволяет вводить радиоактивную газовую метку как в вакууме (с помощью высокочастотного или тлеющего разряда), так и при повышенных давлениях (до 20 атм) и температурах (до 400°С). Образец закреплен на подвижном штоке, способном перемещаться в вертикальной плоскости. В штоке располагаются нагреватель и контрольная термопара. Высокочастотный или тлеющий разряд создается с помощью подвижного электрода (использование сменных насадок различной формы, перемещающихся в горизонтальной и вертикальной плоскостях, позволяет либо создавать широкий пучок, охватывающий всю поверхность образца, либо концентрировать его в одной точке). Предусмотрена возможность сканирования поверхности образца тонким пучком ускоренных ионов. В ячейку вмонтирован сцинтилляционный детектор радиоактивного излучения, который в ходе мечения измеряет радиоактивность меченного вещества. Из значений радиоактивности газовой и твердой фазы рассчитывают коэффициент внедрения инертного газа в исследуемый материал, η.

Тлеющий разряд успешно применяли для введения инертных газов в металлы [11]. Разряд в трубке с полым катодом зажигали при 1500 В, а затем поддерживали при напряжении 300 В. Свойство полого катода поглощать неограниченное количество газа связано с тем, что ионы, попадающие на запыляемую часть поверхности катода и внедряющиеся на некоторую глубину в его материал, покрываются слоем оседающего металла и замуровываются в нем.

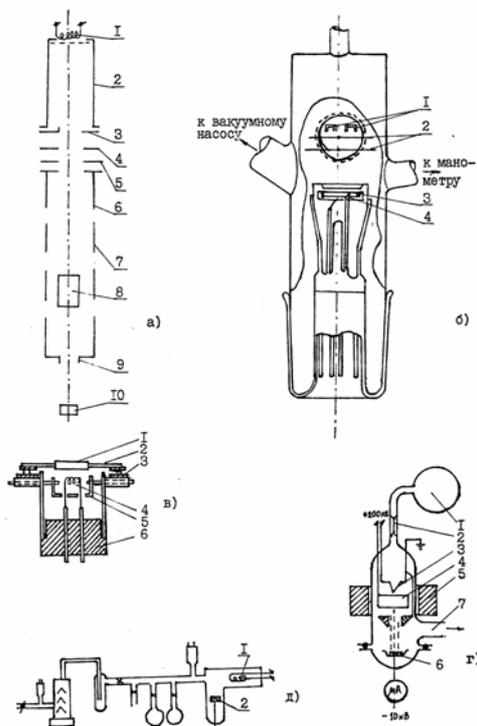


Рис. 3. Аппаратура для ионной бомбардировки твердых тел инертными газами

а) Ионная пушка

1 - нить нагревателя, покрытая торием, 2 - анод, 3 - вытягивающий электрод, 4 и 5 - колимирующие линзы, 6 - ускоритель ионов, 7 - высоковольтный ускоряющий электрод, 8 - отклоняющие пластины, 9 - выходная диафрагма, 10 - мишень.

б) Простейший ионный ускоритель

1 - вольфрамовая нить, 2 - управляющая сетка, 3 - держатель образца, 4 - нагреватель

в) Держатель образца в методе ионной бомбардировки

1 - мишень, 2 - молибденовое поддерживающее кольцо, 3 - изолятор, 4 - вольфрамовая нить электронной пушки, 5 - вольфрамовый отражатель, 6 - блок из Al₂O₃.

г) Ионный источник

1 - резервуар для зонда, 2 - калиброванная щель, 3 - нить, 4 - ионный ускоритель, 5 - постоянный магнит, 6 - образец (мишень), 7 - вакуумный насос.

д) Источник ионов (ионизация электронной бомбардировкой)

1-электронная пушка, 2 - мишень

Для мечения планарных образцов хорошие результаты дает использование ионных ускорителей [2]. Некоторые примеры конструкций ионных пушек приведены на **рис.3** [13 – 16], а общая блок-схема аппаратуры - на **рис.4** [17].

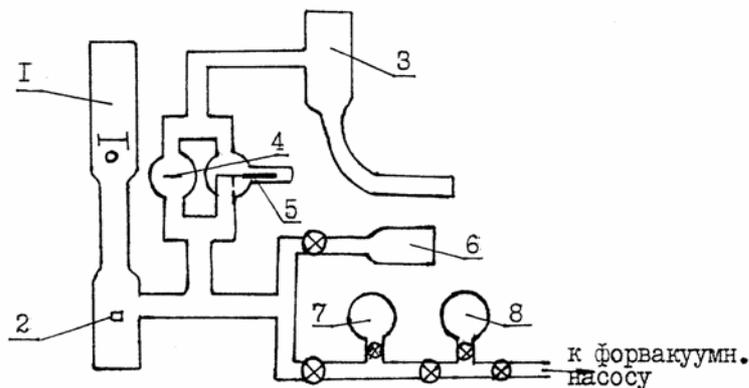
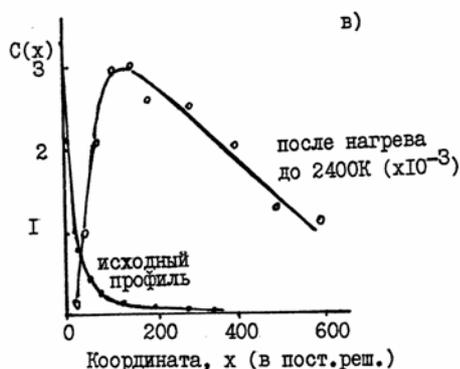
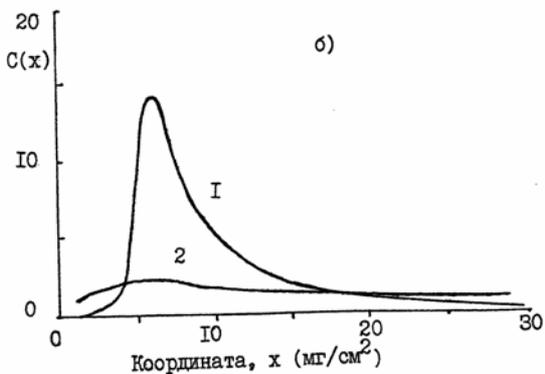
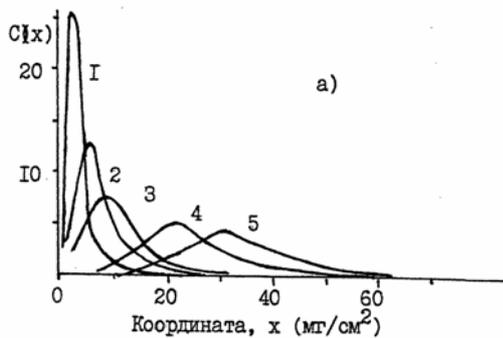


Рис. 4. Блок-схема аппаратуры для ионной бомбардировки и изучения процессов термодесорбции.

1-ионная пушка, 2-мишень, 3-масс-спектрометр, 4- геттер (испаритель титана для поглощения выделяющихся H_2 и N_2), 5-заслонка, 6-ионный насос, 7-калиброванный объем с газовым зондом, 8-чистый газ.



Ионные пушки позволяют создать хорошо сконцентрированный пучок высокоэнергетических ионов. Часто применяются источники с электромагнитным разделением компонентов пучка: получаются пучки ионов со строго определенной энергией, массой, зарядом и углом вхождения в образец. Пучок ионов сканирует поверхность мишени, что позволяет достигнуть равномерного распределения инертного газа.

Изменяя энергию бомбардирующих ионов, плотность потока, время и температуру, применяя предварительную или последующую бомбардировку ионами других инертных газов, можно получить различные типы концентрационных профилей (рис.5а,б) [18], зависящие также от типа материала мишени, а в случае монокристаллов - и от ориентации его кристаллических осей относительно падающего пучка: при некоторых ориентациях ионы внедряются на аномально большие глубины - эффект "каналирования". В случае необходимости концентрационные профили можно существенно изменить термическим отжигом: обеднить приповерхностный слой материала, добиться более глубокого проникновения метки в образец (рис.5в) и т.п.

Рис. 5. Экспериментальные профили концентраций инертных газов в металлах
а) ^{222}Rn в Al : 1- $E=16$, 2- 47, 3-140, 4 - 300, 5 - 450 кэВ б) 40 кэВ ^{133}Xe в Al и W (Al , 2 - W).

в) Влияние термического отжига на концентрационный профиль:
10 кэВ Kr^+ в W .

1.4 Образование инертных газов в результате ядерных реакций

Инертные газы можно генерировать непосредственно в твердом теле, бомбардируя его ядерными частицами [19-21]. В результате многих ядерных реакций, протекающих с элементами, составляющими решетку, или специально введенными в вещество (гл.2), образуются газообразные

элементы. Обычно на щелочных металлах идут (n, p)-реакции, на щелочно-земельных - (n, α)-реакции, а на галогенах - (n, γ)-реакции. Возникающие в процессе (n, γ)-реакций радиоактивные атомы галогенидов переходят в результате β -распада в стабильные атомы инертных газов. При нейтронном облучении в реакторе стабильный инертный газ подвергается вторичной активации с образованием регистрируемых количеств радиоактивного инертного газа.

В солях урана или тория (или в минералах, содержащих эти элементы) под действием тепловых нейтронов по (n, f)-реакции деления образуются наряду с другими нуклидами и радиоактивные инертные газы (например, ^{85}Kr , ^{133}Xe , ^{135}Xe).

В данном методе введения обычно достигается равномерное распределение газа по толщине образца, за исключением тонкого приповерхностного слоя, обедненного за счет энергии отдачи.

Для введения метки можно использовать эффект отдачи (n, γ)-реакции, поместив образец в атмосферу инертного газа. Порошок исследуемого материала находится в атмосфере инертного газа в проточной ампуле и облучается потоком быстрых нейтронов. Бомбардировка нейтронами вызывает (n, γ)-реакцию и приводит к возникновению атомов радиоактивного инертного газа, которые внедряются в приповерхностные слои. В качестве примера можно привести такие реакции, как ^{41}Ar (n, γ) ^{42}Ar , ^{84}Kr (n, γ) ^{85}Kr , ^{132}Xe (n, γ) ^{133}Xe и др. [22].

1.5 Диффузионный метод введения

Инертные газы можно вводить в различные вещества при повышенных температурах и давлениях [23,24]. Основным элементом аппаратуры для введения метки является сосуд для работы при повышенном давлении, в который помещается исследуемый образец. Изучаемый газ (например, ^{85}Kr) запускается в сосуд при нормальной температуре и давлении, сосуд (автоклав) закрывается, температура повышается до 300-400 $^{\circ}\text{C}$, а давление - до 20 атм. Образец выдерживается при этих условиях в течение нескольких часов и затем охлаждается жидким азотом.

Количество газа, введенное в образец, в первом приближении пропорционально давлению, корню квадратному из времени диффузионного отжига и экспоненциально зависит от температуры.

Микродиффузионный метод введения метки [25] позволяет уменьшить потери зонда. Он заключается в введении газа в порошок, расположенный в толстостенном капилляре. После введения РБГ капилляр присоединяют с помощью специального держателя к баллону с азотом и создают в течение необходимого времени высокое давление (до 100 атм).

Этими методами удалось ввести инертные газы в металлы, оксиды и ионные кристаллы, но диффузионная техника особенно эффективна при мечении органических соединений и полимеров (см. гл.4).

1.6 Введение газа в ходе приготовления образца или твердофазных превращений

Во многие вещества инертный газ можно ввести в ходе приготовления образца. Различные варианты этого метода основаны на процессах кристаллизации из расплава или раствора, сублимации твердого тела, испарении материала с последующей конденсацией в виде тонкой пленки на холодной поверхности, полимеризации мономеров, нагревании твердого тела в атмосфере РБГ до температур, при которых имеют место фазовые переходы, спекание или другие процессы.

Введение инертного газа в ходе образования твердой фазы было впервые использовано для приготовления так называемых радиоактивных криптонатов типа клатратов. Гиброксихинолин, меченный ^{85}Kr , был получен путем медленной кристаллизацией из расплава при небольшом избыточном давлении газообразного криптона, содержащего ^{85}Kr [26].

Используя кристаллизацию из расплава или раствора, можно получить однородное распределение метки по объему образца. Конденсация твердого тела после сублимации в

атмосфере РБГ создает благоприятные условия для введения инертного газа, если образуется решетка клатратного типа.

Меченные криптоном полимеры готовили путем полимеризации мономера (метилметакрилат, стирол и др.) в атмосфере инертного газа [27]. В ходе полимеризации ^{85}Kr захватывается полимером и равномерно распределяется в полученном материале.

При нагревании кварца в атмосфере радиоактивного криптона инертные газы входят в кристаллическую решетку в интервале температур, соответствующем полиморфному превращению β -кварца в β -кристобалит [28]. В то же время при фазовых переходах $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \text{кварц}$ и $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \text{кристобалит}$ никакого захвата не наблюдается. Этот факт объясняется различным типом фазовых переходов. В последних двух случаях при переходе меняются только валентные углы, а связи практически не нарушаются. В случае превращения β -кварца в β -кристобалит образуется совершенно другая решетка.

Процессы рекристаллизации, закрытия пор и спекания могут приводить к захвату инертного газа, что экспериментально наблюдалось при нагревании порошка Al_2O_3 в атмосфере ^{85}Kr [29].

2. Структурные и химические изменения материала в ходе введения зондов.

Следует помнить, что в ходе введения инертного газа могут возникнуть такие нежелательные эффекты, как деструкция материала, амортизация приповерхностных слоев, появление радиационных дефектов, микротрещин, газовых пузырьков и т. п. В результате, зонд стабилизируется не только в природных дефектах, существовавших до начала введения зонда, но и в дефектах, созданных в ходе внедрения. Все эти эффекты необходимо учитывать при направленном приготовлении образцов для целей ДСА.

2.1 Радиационные эффекты в кристаллических структурах.

Под действием ядерного излучения в твердых телах, возможно образование различных дефектов: вакансий, внедренных атомов, атомов замещения, тепловых клиньев и клиньев смещения [30].

Образование дефектов того или иного типа определяется видом ядерного излучения, а также физико-химическими свойствами облучаемого материала. При столкновении частиц большой энергии с атомами твердого тела последние могут быть выбиты из занимаемых ими узлов решетки. Энергия такого выбитого атома обычно достаточна для того, чтобы при последующих столкновениях по мере своего движения в решетке провести аналогичные смещения узловых атомов: в результате движения высокоэнергетической частицы в твердом теле образуются первичные и вторичные вакансии.

Смещенные атомы, теряя кинетическую энергию в результате соударения, тормозятся в конечном итоге в неравновесных положениях, т.е. в междоузлиях решетки. Такие внедренные атомы создают дополнительную деформацию кристаллической решетки. В общем случае атомы, расположенные вблизи внедренного атома, несколько раздвигаются, а атомы, расположенные вблизи вакансии, перемещаются в сторону вакансии (в металлах) или в противоположную сторону (в ионных кристаллах). При наличии вакансий и внедренных атомов параметр решетки (α) кристалла должен измениться на величину Δd [31]:

$$\frac{\Delta d}{d} = 4\pi \frac{1 - \sigma_p}{1 + \sigma_p} \cdot \frac{n_i k_i + n_g k_g}{V} \quad (8)$$

где n_i , n_g - число атомов внедрения и вакансий, k_i , k_g - постоянные, характеризующие "силу" соответствующего дефекта, σ_p - коэффициент Пуассона (безразмерный коэффициент, характеризующий упругие свойства кристаллической решетки), V - объем тела.

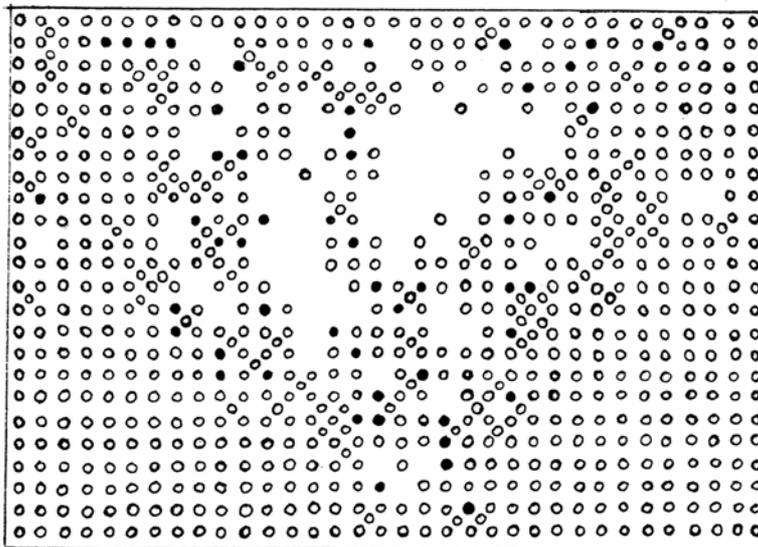
Увеличение параметра решетки наблюдалось для ряда облученных веществ: алмаза, карбида кремния, кварца, циркона, берилла и др. [32].

Результаты расчетов числа смещенных атомов, приходящихся на одну бомбардирующую частицу показали, например, что в случае Al_2O_3 α -частица с энергией 4 МэВ дает 33 смещенных атома, атом отдачи после α -распада - 1370, тогда как количество атомов, смещенных под действием осколков деления ^{235}U , для атомного номера 40, массы 95 при $E=92$ МэВ равно 57000, а для атомного номера 55, массы 137, $E=63$ МэВ - 111500 смещений [33].

Следует также помнить, что при хранении отбомбленных образцов происходит отжиг дефектов, причем различные типы дефектов отжигаются с различной скоростью. Например, после года хранения облученных нейтронами до дозы $3 \cdot 10^{17}$ н/см² монокристаллов KCl, концентрация анионных вакансий в них осталась практически неизменной, тогда как концентрация катионных вакансий уменьшилась примерно на 50%.

В ходе бомбардировки помимо атомов смещения возможно возникновение дефектов типа замещения, когда внедренный атом остается на вакантном месте выбитого им атома. В результате происходит обмен движущихся атомов с атомами решетки. Такой механизм дефектообразования оказывается существенным в многоатомных веществах с упорядоченной решеткой.

В образовании радиационных дефектов участвуют не только отдельные атомы, но и группы атомов. Такая модель радиационных эффектов приводит к представлению о тепловых клиньях. При соударении выбитого атома или первичной ядерной частицы с атомом в узле решетки, последний приобретает энергию возбуждения. Возбужденный атом, совершая интенсивные колебания около положения равновесия, будет передавать избыточную энергию своим ближайшим соседям. Такой процесс лавинообразно распространяется во все стороны от центра возбуждения, быстро затухая. Это явление аналогично нагреву ограниченной области до высокой температуры и носит название теплового клина (рис.6). На некотором этапе замедления упругие



столкновения происходят так часто, что возникающие тепловые клинья перекрываются, и возникает цилиндрическая симметрия тепловых явлений вдоль траектории движения частицы. Энергия, при которой наступает такое положение, тем выше, чем выше атомные номера частиц и атомов решетки.

Рис. 6. Пик смещений в меди, созданный 15 кэВ атомами меди. Пустые кружки означают вакансии, а черные - атомы, испытавшие на себе смещающие соударения.

Изменение температуры вокруг траектории частицы

описывается уравнением:

$$T = T_0 + \frac{Q}{4\pi C_T \rho} \cdot \frac{I}{D_T t} \exp\left(-\frac{r^2}{4D_T t}\right) \quad (9)$$

где T - температура твердого тела на расстоянии r от оси траектории спустя t сек после прохождения частицы, T_0 - начальная температура тела, Q - энергия, освобождающаяся на единице длины траектории, C_T - теплоемкость, ρ - плотность, D_T - коэффициент температуропроводности. В качестве примера укажем, что для двуокиси урана осколок деления с энергией 100 МэВ при длине пробега $4 \cdot 10^{-4}$ см может создать такой нагрев, что через 10^{-11} с после акта деления на

расстоянии 10 \AA от оси траектории создается температура 18000°C , а на расстоянии 100 \AA - 470°C [33].

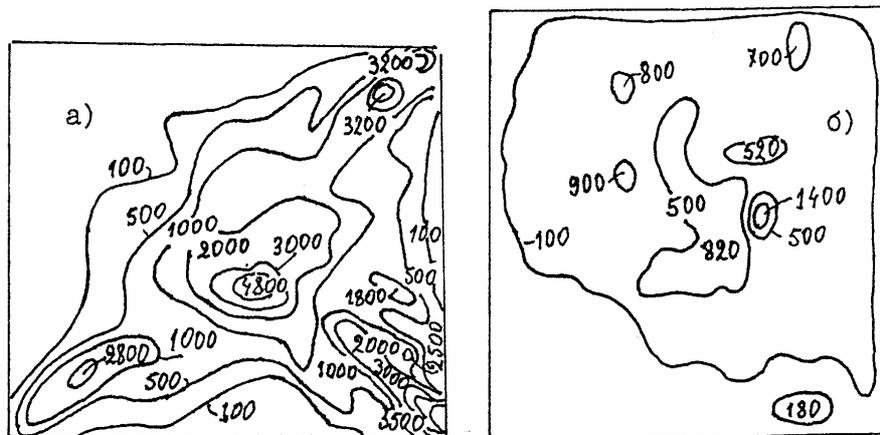
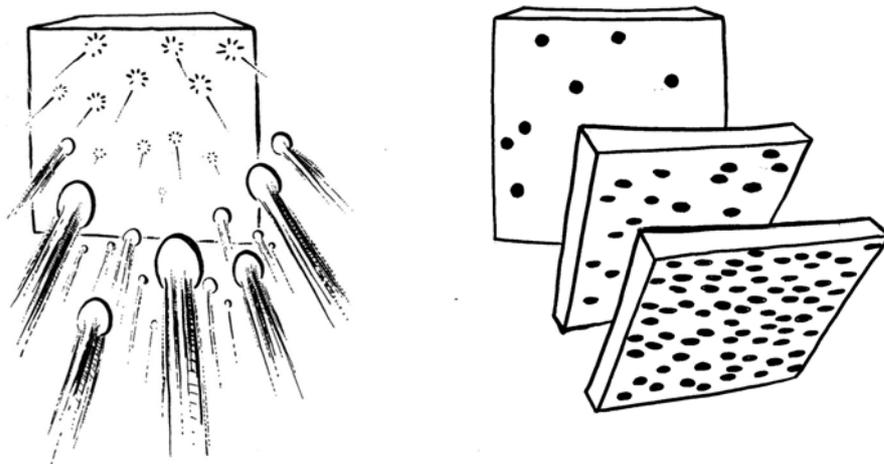


Рис. 7. Типичные изотермы в термическом пике, образовавшиеся после торможения иона с энергией 100 эВ
 а) $3,27 \times 10^{-13}$ с после удара
 б) $9,9 \times 10^{-13}$ с после удара
 Цифры - эффективные температуры

Плотность вторичных смещений становится настолько велика к моменту окончательного замедления частицы, что было бы совершенно неправильно рассматривать каждое вторичное смещение независимо от других [35]. Высокая плотность вторичных смещений приводит к плавлению вещества и возникновению турбулентных потоков в сторону от оси движения первичного атома или частицы. Изображенная на **рис.7** конфигурация теплового поля является неустойчивой: большая часть внедренных атомов и вакансий отжигается. На месте бывшего клина смещения могут остаться разориентированные участки решетки, петлевые дислокации, а также отдельные точечные дефекты.

Все названные выше типы радиационных дефектов образуются динамическим путем в результате смещения атомов при упругом рассеянии движущихся частиц.

В твердых телах возможен также потенциальный механизм образования структурных нарушений за счет энергии возбуждения и ионизации (механизм Варли [36]). При многократной ионизации отрицательный ион может приобрести положительный заряд. Силы кулоновского отталкивания со стороны ближайших (положительных) ионов приводят к выдавливанию перезаряженного иона в междоузлие. Подобные потенциальные смещения атомов могут происходить при облучении низкоэнергетическими частицами и фотонами (с энергией ниже порога упругих смещений).



Ионная бомбардировка приводит к сильным повреждениям структуры приповерхностных слоёв материала и генерации радиационных дефектов. При использовании пучков не сепарированных по энергиям ионов, число дефектом уменьшается при движении от поверхности вглубь образца.

2.2 Твердофазные превращения под действием ядерных облучений и ионной бомбардировки.

В природных минералах наиболее широко исследованы явления, связанные с метамиктизацией их первоначальной структуры. Признаками метамиктного состояния являются отсутствие двойного лучепреломления и рентгеноаморфность (т.е. те же признаки, что и у стеклообразного состояния вещества). Обычно кристаллическая структура таких минералов восстанавливается при нагревании.

Примером различной восприимчивости к радиационным повреждениям могут служить ортосиликатные минералы: циркон ($ZrSiO_4$), торит ($ThSiO_4$), фенакит (Be_2SiO_4) [33]. Циркон становится метамиктным при дозе облучения 3×10^{-4} α -частиц на атом, для торита требуется доза почти в 500 раз большая, в фенаките вообще не удалось обнаружить структурные изменения при облучении α -частицами. Таким образом, особая природа катионов в силикатах в значительной степени определяет их склонность к радиационным повреждениям.

Интересным примером роли стереохимии в радиационной устойчивости минералов является поведение под облучением двух изоморфных модификаций ортосиликата тория ($ThSiO_4$): тетрагонального торита и моноклинного хаттонита. Торит становится метамиктным при дозе 0,13 α -частицы на атом, хаттонит устойчив против метамиктизации.

Существенным фактором, определяющим свойства кристаллической структуры под облучением, является и тип аниона. Так, если для силикатов в большинстве случаев свойственней переход в метамиктное состояние под действием облучения, то минералы класса фосфатов, ванадатов и арсенатов сохраняют свою кристаллическую структуру при облучении очень высокими дозами.

Чувствительность неорганических веществ к радиационным повреждениям связана с возможностью, в них полиморфизма, с молекулярным характером структуры решетки и с наличием анизотропии. Очевидно, анизотропные направления и электрические силы, которые обуславливают неустойчивость решетки, аккумулируют точечные дефекты, особенно дефекты промежуточного характера. Чем тяжелее ион, использованный для ионной бомбардировки, тем сильнее радиационные повреждения [32].

Экспериментальные исследования методом дифракции отраженных электронов обнаружили, что практически все вещества, обладающие кубической упаковкой, высоко устойчивы по отношению к ионной бомбардировке. Анизотропные вещества менее устойчивы: отмечено возникновение разупорядочения решетки в виде образования квазиаморфной, стеклоподобной фазы (метамиктизация). Материалы с кубической структурой решетки не обнаруживают заметного изменения топографии поверхности. Те же материалы, которые показывают структурные повреждения по дифракции отраженных электронов, обнаруживают и сильные изменения в топографии поверхности: после ионной бомбардировки на поверхности появляются грубые неровности [37].

Образовавшаяся под действием ионной бомбардировки аморфная фаза отличается от обычного аморфного состояния того же материала. Например, новая аморфная фаза появлялась как на прокаленном (плавленом) кварце, так и на монокристаллах кварца. Обычно аморфные области, возникающие в ходе бомбардировки, отжигаются при высоких температурах; сначала возникают зародыши кристаллитов, затем они растут (Возникновение принципиально новой аморфной фазы никогда не наблюдалось на поверхности веществ с кубической структурой [37-39]). Следует, однако, отметить, что из данного правила имеются и исключения: известны материалы кубической структуры, достаточно легко подвергающиеся разупорядочению (например, алмаз), и имеются достаточно радиационноустойчивые анизотропные вещества (например, Cr_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2).

Как было показано выше, ионная бомбардировка либо не изменяет кристаллическую структуру твердого тела, либо приводит к аморфизации приповерхностных слоев. Бывают и

обратные ситуации: бомбардировка тяжелыми ионами вызывает полную кристаллизацию аморфного материала. Типичным примером является кристаллизация аморфных пленок ZrO_2 , облученных криптоном с энергией 20 кэВ до дозы 9×10^{15} ион/см² [40].

В работе [41] предложены критерии, позволяющие предсказывать склонность данного вещества к конкретному типу превращения: кристалл-кристалл, кристалл-аморфн., аморфн.-кристалл. С этой целью проанализировано 72 вещества и показано, что при низких дозах $\approx 10^{13}$ ион/см² возникают отдельные дефекты и кластеры дефектов, при промежуточных дозах $\approx 10^{13}$ - 10^{16} ион/см² происходит аморфизация, кристаллизация и изменение стехиометрии, при высоких дозах $\approx 10^{17}$ ион/см² наблюдаются те же эффекты, но появляются и топографические изменения поверхности, такие как образование граней, канавок и ступеней.

Феноменологические критерии, основанные на свойстве термических типов и позволяющие предсказывать тип радиационной чувствительности материалов, оперируют отношением температуры кристаллизации к температуре плавления: если $T_K/T_{пл.} < 0,3$, то при ионной бомбардировке вещество остается кристаллическим, а если $T_K/T_{пл.} > 0,3$, то оно амортизируется. Вторым критерий основан на типе связи в соединении (ионности или степени ковалентности), определяемом уравнением:

ионность = $1 - \exp[-0,25(X_A - X_B)^2]$, где X_A и X_B - электронейтральности атомов А и В [42].

Аморфизация наступает, если ионность $\leq 0,47$. Изменение степени стехиометрии под действием ионной бомбардировки (т.е. потеря того или иного компонента) коррелирует с теплотой атомизации.

Изменение химического состава в результате облучения осколками деления урана наблюдали для ряда соединений: иодата и оксалата урана, иодата калия и др. [43]. Например, в случае нитрата калия выход нитрид ионов составил 10,5 ионов на 100 эВ поглощенной энергии атомов отдачи, образовавшихся при делении урана, что значительно больше по сравнению с облучением другими видами радиации.

Облучение оксидов, галоидов и сульфидов многих металлов ионами аргона (энергия 0,4 - 1 кэВ), криптона и ксенона (энергия 30-40 кэВ) приводит к изменениям стехиометрии, а в некоторых случаях - к восстановлению до металла. Например, $AgBr \rightarrow Ag$; $Ag_2O \rightarrow Ag$; $CsCl \rightarrow Cs$; $CuO \rightarrow Cu$ (или Cu_2O), $CuF_2 \rightarrow C$; $Fe_2O_3 \rightarrow Fe$; $MoS_2 \rightarrow MoS_{0,8}$; $U_3O_8 \rightarrow UO_2$ и др. [41, 44]. При этом окислы типа Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 не меняют химического состава, а лишь переходят из кристаллической структуры в аморфную. Основные изменения стехиометрии идут до глубины 30 Å, а более слабые возможны до 150 Å при одновременном возникновении точечных дефектов (например, кислородных вакансий).

Бомбардировка твердых тел ускоренными ионами приводит к существенным изменениям морфологии поверхности. Например, взаимодействие хорошо сепарированного колиммированного пучка ионов аргона с образцами меди высокой чистоты приводит к покрытию поверхности хорошо образованными пирамидами [45]. Наблюдаемые эффекты в основном определяются кристаллографическим направлением, вдоль которого падает ионный пучок: пирамиды возникают только на поверхности монокристалла меди, расположенной под углом 14° к $\langle 100 \rangle$. Это связано тем, что в данном направлении плотность упаковки выше, пробег ионов короче, энергетические потери значительнее и скорость образования приповерхностных дефектов выше. Ряды пирамид выстраиваются в строго определенных кристаллографических направлениях. Основания пирамид расположены на плоскости (100), являются восьмиугольными в $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ направлениях. Грани пирамид являются низкоиндексными плоскостями, лежащими в $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ зонах.

При больших токах ускоренных ионов начинается интенсивное распыление материала, и происходит травление образца. В результате происходит не только уменьшение толщины образца, но и изменение формы концентрационного профиля газового зонда. Так, в работе [46] было показано, что "узкие" концентрационные профили, получаемые при бомбардировке ионами низких энергий, значительно уширяются из-за диффузии и эрозии.

Хорошо известно, что инертные газы, введенные в твердое тело, стремятся образовать агломераты. Это происходит из-за их чрезвычайно малой растворимости в металлах. При больших количествах введенного газа образуются газовые пузырьки [47], что приводит к набуханию (свелингу), изменению механических свойств, блистерингу и, естественно, к изменению всей картины термодесорбционного спектра [48,49].

Например, было установлено, что высокотемпературное плазменное воздействие ионами гелия меняет дислокационную структуру молибдена на глубину, превышающую длину пробега ионов в тысячи раз. Одновременно образуются газовые пузырьки, причем не только в приповерхностной зоне интенсивного набухания, но и на дислокациях, далеко удаленных от этой зоны. По мере роста газовых пузырьков деформируется приповерхностный слой металла, происходит его разрыв и выброс находившихся в нем газов - блистеринг [50].

В ходе ионной бомбардировки инертными газами в металлах возникают агломераты дефектов: междоузельных атомов или вакансий, характеризующиеся собственной геометрической конфигурацией (сферически анизотропной) и расположенные на сравнительно больших глубинах [51]. Например, при бомбардировке ионами аргона (тлеющий разряд, $E = 1-5$ кэВ, доза $6 \cdot 10^{12}$ ион/см²) меди и золота в них появляются агломераты, расположенные на глубине 200 Å, т.е. на расстояниях, значительно превышающих пробег аргона данной энергии (≈ 30 Å). Функция распределения агломератов (рис.8) зависит от кристаллографического направления.

Подобные агломераты собственных междоузельных атомов образуются путем фокусирующих соударений (на участке пробега аргона зарождаются динамические краудионы).

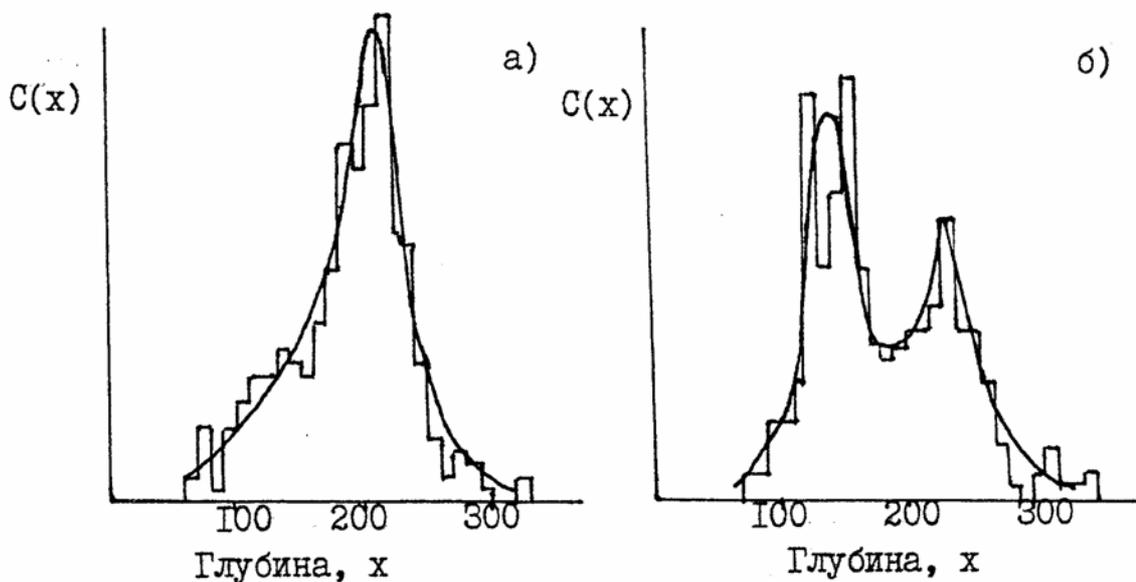


Рис. 8. Распределение агломератов дефектов по глубине медной фольги, облученной при низкой температуре ионами Ag^+ (энергия 5 кэВ, поток $1,6 \cdot 10^{15} Ag^+ / см^2$) а) $\langle 100 \rangle Cu$; б) $\langle 110 \rangle Cu$